

**Beitrag zum Verständnis der Wirkungsweise und
Reaktionsmechanismen von Verstärkerharzen auf Basis von
Resorcin in Polydienen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dorothee Fuchs, M.Sc.

[2020]

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 13.12.2019

„Der höchste Lohn für unsere Bemühungen ist nicht das, was wir dafür bekommen, sondern das, was wir dadurch werden.“

John Ruskin (1819 – 1900)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Mai 2014 bis April 2018 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung Elastomerchemie am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) in Hannover und externe Doktorandin an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich bedanken.

Insbesondere gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. U. Giese für die Übernahme der Betreuung und die Überlassung dieses interessanten Themas. Ich danke Prof. Dr. U. Giese für die kritischen Diskussionen, die hilfreichen Anmerkungen und das Vertrauen, dieses Projekt erfolgreich zu bearbeiten.

Bei Herrn Prof. Dr. J. Caro bedanke ich mich herzlich für die Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. D.W. Bahnemann für die Übernahme des Amtes als Vorsitzender der Promotionskommission.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen des DIK bedanke ich mich für die schönen gemeinsamen Jahre, die vielen fachlichen Diskussionen und die hilfreiche Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Frau Bärbel Schwiedland, Frau Bianca Redmers, Frau Jennifer Görsdorf, und Herrn Viktor Habermehl für die fachliche Unterstützung im Bereich der Chromatographie. Ein besonderer Dank gilt Herrn Tim Giesecke und Herrn Martin Kastl für ihre stetige Unterstützung meiner Arbeit und die bisweilen vergnüglichen Stunden im GC-MS-Auswertungsraum.

Meinen ehemaligen Bürokollegen danke ich für die vielen heiteren Stunden und den immer regen Austausch des Wissens. Im Besonderen danke ich Frau Daniela Henneicke, die mich bereits seit vielen Jahren begleitet und Frau Tatjana Krups, die beide auch in schwierigen Zeiten an mich geglaubt haben.

Herrn Kelim Vano Herrera danke ich für die immer offene Bürotür, die hilfreichen analytischen Diskussionen, das müßige Korrekturlesen dieser Arbeit und für seine Freundschaft.

Herrn Fabian Zimmermann danke ich recht herzlich für die Hilfsbereitschaft und die Unterstützung bei der Durchführung der Raman-Messungen.

Den DIK-Frühstücksmädels danke ich für die kulinarische Ablenkung und die heiteren Stunden in der Küche des DIKs.

Meinen Freunden abseits des DIKs danke ich von Herzen, dass sie in all der Zeit für mich da waren, immer ein offenes Ohr für mich hatten und an mich geglaubt haben, auch und gerade in schwierigen Phasen.

Aus tiefstem Herzen danke ich meinen Eltern und meinen Schwestern. Ohne ihre Unterstützung, ihre Liebe und Wärme und ihre Ehrlichkeit wäre ich nicht die, die ich heute bin und hätte nicht den Mut und die Möglichkeit gehabt, immer wieder neue Wege zu bestreiten. Danke.

Alle, die bisher nicht namentlich erwähnt wurden, können sicher sein, dass auch ihnen meine aufrichtige Dankbarkeit gilt.

Hannover, im September 2019

Dorothee Fuchs

Abstract

Phenolic resins and their derivatives are well known duroplastic polymers which have been widely studied since the beginning of 20th century. By suitable choice of the reaction conditions, they can be synthesized with defined properties. In the rubber industry resins were used to promote the bonding of synthetic fibres or steel cord as reinforcing fillers and rubber compounds. Furthermore, they effect the strength and the stiffness of elastomers. While there are empirical findings on the effect and dosage, as well as suitable processing conditions, there is no systematic knowledge of the reaction mechanism and the enhancing effect in rubber products.

The aim of this work is to obtain systematic insight about the reaction mechanism, formed products and the nature and topography of network structures in polydienes by using low molecular weight model compounds. In addition, the influencing parameters of the resin formation reaction should be identified and characterized and important kinetic parameters, such as the activation energy, should be determined.

Resins were synthesized by varying reaction conditions and technical references were used to develop specific methods for LC-MS, HPLC and Raman-spectroscopy to characterize the progress of the reaction and the formed products. Furthermore, kinetic data should be determined. Low molecular weight model substances for the rubber compound were used to simplify the analytic of the reaction products and to analyse the interaction of resin and rubber compound as well as the structure of the formed network.

The use of DSC, GPC and viscosity measurements allows the qualification of the reaction progress. It was found that the conversion rate depends on time, temperature and molar ratio. By means of LC-MS di-, tri- and oligomeric products could be identified and first conclusions about the mechanistic course could be drawn. The analysis of model compounds by LC-MS gives an initial indication of the network structure in polydienes. Obviously, the interaction of resin and polymer only takes place as a secondary side reaction. Based on the available results one can assume the formation of an interpenetrating network in the rubber matrix. The methods used herein are well suited to analyse the complex and versatile resin reaction and provide a deeper understanding of the reaction in polymers.

Keywords: reinforcing resins, reaction parameter, kinetic, LC-MS, model compound

Zusammenfassung

Phenolharze und deren Derivate sind weit verbreitete, vielfach erforschte duroplastische Polymere, die seit Beginn des 20. Jahrhunderts durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften synthetisiert werden können. In der Kautschukindustrie werden Harze zumeist als Haftvermittler zur Anbindung von textilen Fasern und Stahlcord zur Verstärkung sowie als Vernetzer eingesetzt. Als Verstärkerharze bewirken sie eine Erhöhung der Steifigkeit und der Festigkeit von Elastomeren. Während empirische Kenntnisse über die Wirkung und Dosierung sowie geeignete Verarbeitungsbedingungen vorhanden sind, gibt es keine systematische Kenntnis des Reaktionsmechanismus in Gegenwart von bzw. mit einer Kautschukmatrix sowie der verstärkenden Wirkung in Gummiprodukten.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, systematische Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen, gebildete Produkte und die Art und Topografie von Netzwerkstrukturen in Polydienen zu erhalten. Ferner sollen entscheidende Einflussparameter der Harzbildungsreaktion, wie z. B. Temperatur, stöchiometrisches Verhältnis der Ausgangssubstanzen und Reaktionszeit, identifiziert und charakterisiert sowie wichtige kinetische Parameter, wie z. B. die Aktivierungsenergie, bestimmt werden.

Dafür wurden Phenolharze unter Variation der Reaktionsbedingungen mit Hilfe von polymeren Referenzsubstanzen synthetisiert und spezifische Methoden für LC-MS, HPLC und Raman-Spektroskopie entwickelt, um die erhaltenen Produkte bezüglich Reaktionsfortschritt und Produktstruktur zu charakterisieren und die kinetischen Daten der Reaktion zu bestimmen. Niedermolekulare, kautschukanaloge Modellsubstanzen wurden verwendet, um analytisch zugängliche Systeme zu synthetisieren und die Interaktion zwischen Harz und Kautschuk sowie die Netzwerkstruktur zu untersuchen.

Mittels DSC, GPC und Viskositätsmessungen konnte der Reaktionsfortschritt qualitativ verfolgt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der Umsatz der Reaktion neben der Temperatur und der Reaktionszeit entsprechend der Theorie der Stufenwachstumsreaktion (Polyreaktion) eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten molaren Verhältnis zeigt. Mittels LC-MS konnten di-, tri- und oligomere Produkte identifiziert und erste Rückschlüsse auf den mechanistischen Verlauf gezogen werden. Die Analyse der Modellsubstanzen mittels LC-MS gab erste Hinweise zur Netzwerkstruktur in Polydienen, wobei gezeigt werden konnte, dass die Interaktion von Harz und Kautschukmatrix nur eine untergeordnete Position einnimmt. Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist von der Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerks in der Kautschukmatrix auszugehen. Die hier verwendeten Methoden erwiesen sich als gut geeignet, um die komplexe Harzreaktion zu analysieren und ein tieferes Verständnis der Reaktion in Polymeren zu ermöglichen.

Schlagworte: Verstärkerharze, Reaktionsparameter, Kinetik, LC-MS, Modellsystem



Inhalt

Vorwort	I
Abstract	III
Zusammenfassung	V
Abkürzungsverzeichnis und Symbole	IX
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Stand der Technik	4
2.1 Stufenwachstumspolymerisation.....	4
2.2 Chemie der Phenolharze	7
2.2.1 Resole	9
2.2.2 Novolake.....	13
2.2.3 Anwendung.....	14
2.2.4 Einsatz von Phenolharzen in Elastomeren.....	15
2.3 Synthese und Eigenschaften von Melaminharzen.....	18
2.3.1 Herstellung und Anwendung	19
2.4 Co-Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd	21
2.5 Einführung in die Reaktionskinetik.....	23
3. Analytische Methoden	26
3.1 Thermische Analysenmethoden	26
3.2 Spektroskopische Analysenmethoden	28
3.3 Chromatographische Methoden	29
3.3.1 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie GC-MS	30
3.3.2 Headspace- Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (HS-GC-MS)	31
3.3.3 Hochleistungsflüssigchromatographie	32
3.3.4 Gelpermeationschromatographie	33
3.4 Viskosität	34
4. Eigenschaften und Charakterisierung der verwendeten Rohmaterialien	35
4.1 Resorcin	35
4.2 Hexamethoxymethylmelamin	36
4.3 Analytische Charakterisierung der Rohmaterialien	38
4.3.1 Thermische Analyse	38
4.3.2 Schwingungsspektroskopische Analyse (IR, Raman).....	41
4.3.3 Chromatographische Analyse	46
4.3.4 Lagerungsstabilität von Komelol	59
4.4 Zusammenfassung der Eduktanalyse	60
5. Untersuchung von Einflussparametern der Harzreaktion	61
5.1 Einfluss der Temperatur	61
5.1.1 Harzproben mit HMMM	61
5.1.2 Harzproben mit Komelol.....	64
5.2 Einfluss des molaren Verhältnisses.....	69
5.3 Katalysatoreinfluss auf die Harzbildungsreaktion	71
5.4 Bestimmung der kinetischen Parameter	74
5.4.1 Umsatz, Polymerisationsgrad und Aktivierungsenergie mittels HPLC	75

5.4.2	Aktivierungsenergie mittels DSC, Viskosimetrie und GPC.....	81
5.5	Strukturaufklärung mittels LC-MS	82
6.	Untersuchung der Netzwerkstruktur anhand von polymeren Modellsubstanzen ...	96
6.1	Auswahl der Modellsubstanzen	96
6.1.1	DMB	97
6.1.2	Squalen	98
6.2	Untersuchung der Netzwerkstruktur mit DMB.....	99
6.2.1	Synthese und Analyse mittels GC-MS	99
6.3	Untersuchung der Netzwerkstruktur mit Squalen	102
6.3.1	Synthese und Probenpräparation.....	102
6.3.2	Charakterisierung mittels LC-MS	103
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	114
8.	Experimenteller Teil	117
8.1	Materialien und Chemikalien.....	117
8.2	Probenpräparation	117
8.2.1	Untersuchung der Einflussparameter der Harzreaktion	117
8.2.2	Kinetische Analyse.....	119
8.2.3	Strukturaufklärung der Produkte.....	120
8.3	Verwendete Methoden.....	120
8.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	120
8.3.2	Thermogravimetrische Analyse	121
8.3.3	Raman-Spektroskopie.....	121
8.3.4	Infrarot-Spektroskopie.....	121
8.3.5	Rotationsrheometer	121
8.3.6	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	122
8.3.7	Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung.....	122
8.3.8	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung	123
8.3.9	Headspace-GC-MS.....	123
8.3.10	Gelpermeations-Chromatographie	124
9.	Spektrenanhang.....	125
9.1	Eduktanalyse	125
9.1.1	GC-MS-Analyse von Resorcin, HMMM und Komelol.....	125
9.1.2	GC-MS-Analyse des Durez 37097	128
9.1.3	HS-GC-MS	136
9.1.4	LC-MS	146
9.2	Einflussparameter der Harzreaktion.....	151
9.3	LC-MS-Analyse der Harzprodukte	156
9.4	LC-MS-Analyse des Squalenmodellsystems.....	165
10.	Literatur.....	179
	Abbildungsverzeichnis	193
	Tabellenverzeichnis	201
	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	203
	Lebenslauf.....	204

Abkürzungsverzeichnis und Symbole

2-HMP	2-(Hydroxymethyl)phenol
4-HMP	4-(Hydroxymethyl)phenol
A	Fläche
A	Frequenzfaktor
APCI	chemische Ionisation unter Atmosphärendruck
ATR-FT-IR	Fourier-Transform -Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion
Ba	Barium
Ba(OH) ₂	Bariumhydroxid
BG	Bestimmungsgrenze
BHT	Butylhydroxytoluol
BR	Butylkautschuk
$\dot{\gamma}$	Scherrate
Ca	Calcium
C=C	Kohlenstoff-Kohlenstoff
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil
CH	Kohlenstoff-Wasserstoff
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
C-OH	Kohlenstoff-Sauerstoff
C=N	Kohlenstoff-Stickstoff
c _p	Wärmekapazität
CR	Chloropren-Kautschuk
Cu ₂ O	Kupferoxid
Cu _x S	nichtstöchiometrisches Kupfersulfid
DHMP	Dihydroxymethylphenol
Δm	Masseverlust einer Probe
D	Polydispersitätsindex
d _{ip}	<i>in-plane</i> -Deformationsschwingung
d _{op}	<i>out-of-plane</i> Deformationsschwingungen
DMB	Dimethylbuten
DNNDSS	Dinonylnaphtalendisulfonsäure
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
E _A	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoßionisation
ENBH	2-Ethylidennorbornan
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
ESI	Elektrospray-Ionisation
f _{av}	mittlere Funktionalität aller Monomermoleküle

F	Formaldehyd
<i>F</i>	Kraft
FT-IR	Fourier-Transform Infrarotspektroskopie
f_x	Funktionalität des Monomers X
G	Gibbs-Energie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Monomer von Hexamethoxymethylmelamin (HMMM)
[H]	Konzentration des Monomers H zur Zeit t
[H] ₀	Ausgangskonzentration von HMMM
H ₂ O	Wasser
HMM	Hexamethylolmelamin
HMMM	Hexamethoxymethylmelamin
HMP	Hydroxymethylphenol
HMT	Hexamethylentetramin
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
HS	Headspace
HS-GC-MS	Headspace- Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
IPN	interpenetrierendes Netzwerk
IPPD	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
I-Effekt	induktiver Effekt
IR	Infrarot
<i>IR</i>	Polyisopren
K	Kalium
k	Geschwindigkeitskonstante
k'	neue Geschwindigkeitskonstante
LC-MS	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie
Li	Lithium
LiOH	Lithiumhydroxid
LSIMS	Flüssig-Sekundärionen-Massenspektrometrie
M	Molmasse
MBTS	2,2-Dithiobenzothiazol
M-Effekt	mesomerer Effekt
M-H	ionisiertes Molekülion
[M-H]	Substanzmasse eines ionisierten Molekülions
MeOH	Methanol
Mg	Magnesium

M_i	Molekulargewicht der Moleküle i
\overline{M}_n	mittlere Molmasse (Zahlenmittel)
M_s	Polymerstandard mit bekannter Molmasse
MS	Massenspektrometer
M_w	Molekulargewicht
\overline{M}_w	Mittlere Molmasse (Gewichtsmittel)
M_w	Molgewichtsverteilung
M_w	Gewichtsmittelwert
m/z	Masse/Ladung
n	Mittlerer Methylierungsgrad
η	Viskosität
N_0	Ausgangsmonomermenge
N_{0i}	Ausgangsmoleküle
N_2	Stickstoff
Na	Natrium
NaOH	Natriumhydroxid
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NH_3	Ammoniak
N_i	Anzahl der Moleküle i
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NP	Normalphasen-Chromatographie
NR	Naturkautschuk
N_t	zum Zeitpunkt t noch vorhandene Monomermenge
N_{ti}	zum Zeitpunkt t noch vorhandene Moleküle
NWG	Nachweisgrenze
N_X	Zahl der Moleküle des Monomers X
O_2	Sauerstoff
OH-Gruppe	Hydroxylgruppe
Θ_K	kritischer Winkel
p	Umsatz
P	Phenol
P	polymeres Produkt
$[P]$	Konzentration des polymeren Produkts zur Zeit t
PDA	Photodiodenarray-Detektor
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Phenol-Formaldehyd
p_G	Zum Zeitpunkt der Gelierung erreichter Umsatz
phr	parts per hundred rubber

ppm	Anteil pro Million (engl.: parts per million)
r	Verhältnis von Monomer A zu Monomer B
R	allgemeine Gaskonstante
R	Monomer von Resorcin
[R]	Konzentration des Monomers R zur Zeit t
R ²	Bestimmtheitsmaß
RFL	Resorcin-Formaldehyd-Latex-Haftsystem
RGT-Regel	Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel
RP	Umkehrphasen-Chromatographie
SEC	Size exclusion chromatography
SIM-Modus	Selektierter Ionenmodus (engl.: selected ion monitoring mode)
Smp	Schmelzpunkt
SnCl ₂	Zinnchlorid
Sr	Strontium
s _{x0}	Verfahrensstandardabweichung
t	Zeit
τ	Schubspannung
T	Temperatur
T _g	Glastemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THMP	Trihydroxymethylphenol
TRGS	technische Regeln für Gefahrstoffe
UV	ultraviolett
v	Reaktionsgeschwindigkeit
v	Valenzschwingung
v	Geschwindigkeit
VK	relative Standardabweichung
v _R	Verbrauchsgeschwindigkeit
V _{x0}	Verfahrensvariationskoeffizient
X _n	theoretischer Polymerisationsgrad
\bar{X}_n	mittlerer Polymerisationsgrad
ZnO	Zinkoxid

1. Einleitung und Zielsetzung

Die industrielle Entwicklung technischer Kunststoffe geht zurück bis in das 19. Jahrhundert. Neben Naturkautschuk und Guttapercha wurden zur Herstellung industriell gefertigter plastischer Massen zumeist chemisch modifizierte Naturstoffe auf Cellulosebasis verwendet. Ein reines Naturprodukt mit einem weit verbreiteten Einsatzgebiet war zur damaligen Zeit der aus Südostasien stammende Schellack, welcher zur Herstellung von Dosen oder Schallplatten bis in die 1950er Jahre Anwendung fand und auch heute mit einer Gesamtmenge von etwa 20000 t/Jahr (Stand 2010) als Lack für Musikinstrumente oder aber als Beschichtung in Medikamenten oder Lebensmitteln eingesetzt wird [1]. Gewonnen wird Schellack aus einem abgesonderten Sekret der weiblichen Lackschildläuse, die als Parasiten auf Bäumen leben. Sie ernähren sich hauptsächlich von Pflanzensäften und können so ein harziges Sekret produzieren, welches zum Schutz der Brut abgesondert wird und eine feste Hülle um die entsprechenden Zweige bildet. Nach dem Schlüpfen der Brut kann der als Stocklack bezeichnete Rohstoff geerntet und zum Schellack weiterverarbeitet werden [2]. Die gravierenden Nachteile von Naturprodukten sind Schwankungen in Preis und Qualität, sodass die Industrie bestrebt war, technische Lösungen zu entwickeln, die langfristig die natürlichen Rohstoffe substituieren [3].

Bereits 1872 untersuchte Adolf von Baeyer die Reaktion von Phenol mit Aldehyden in salzsaurer Lösung. Er beobachtete die Bildung eines farblosen Harzes, das jedoch weder destillierbar noch kristallisierbar und deshalb für die damalige Forschung nicht von Interesse war. Nachdem in den Folgejahren ein technisches Herstellungsverfahren für Formaldehyd entwickelt wurde und dieses damit konventionell und kostengünstig herzustellen war, intensivierte sich die Forschung im Bereich der später als Phenolharze bezeichneten Substanzen. Auch die vielfältigen Anwendungsbereiche als Formmassen und Isolatormaterialien eröffneten vielversprechende Möglichkeiten. Wichtige Personen, die zur Entwicklung der Phenolharze und zur Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften beigetragen haben, sind unter anderem Smith, Luft und Henschke [4], [5]. Mit der Entwicklung eines großtechnischen Verfahrens zur Produktion durch Leo Hendrik Baekeland im Jahr 1910 begann der industrielle Siegeszug des unter dem Handelsnamen „Bakelit“ bekannt gewordenen Phenol-Formaldehyd-Kunststoffs [6], [7]. Die als Präpolymere bzw. Reaktionsharze bezeichneten niedermolekularen Reaktionsprodukte können zu engmaschig vernetzten Duromeren weiterverarbeitet werden, die früher vor allem als Gehäusematerial in der Elektroindustrie, als Pressmaterial, aber auch in Haushaltsgeräten, wie z. B. Telefonen, Anwendung fanden [3].

Auch heute werden Phenol-Formaldehyd-Harze (PF-Harze) in großen Mengen produziert (5000000 t/Jahr, 2010) und zur Herstellung von Maschinenbauteilen in der Automobil-, der Luft- und Raumfahrt- sowie der Elektrotechnikindustrie verwendet. Ferner erfolgt der Einsatz als Bindemittel in der Holzverarbeitung sowie bei der Lackherstellung [1]. In der

kautschukverarbeitenden Industrie, insbesondere bei der Reifenherstellung, werden PF-Harze und deren Derivate vielfältig verwendet, unter anderem zur Erhöhung der Klebrigkeit von Kautschuk. In Kombination mit Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) bzw. Hexamethylentetramin (HMT) werden Resorcin-Formaldehydharze und zugehörige Präkondensate als Haftvermittler zur Anbindung von Stahlcord und Textilfasern am Gummi sowie als Additiv zur chemischen Verstärkung von Gummimischungen eingesetzt. Der verstärkende Effekt zeigt sich durch eine erhöhte Festigkeit und Steifigkeit der Elastomere.

Der Einsatz des Phenolderivats Resorcin, welches eine zusätzliche Hydroxylgruppe besitzt, führt zu einer deutlich schnelleren Reaktion mit Formaldehyd, was aus Kostengründen ein Vorteil sein kann [8]. Unter toxikologischen Aspekten ist der Einsatz von Resorcin und Phenol-Formaldehydharzen jedoch kritisch zu betrachten, da während der Reaktion große Mengen des als gesundheitsgefährdend eingestuftes Formaldehyds freigesetzt werden. Laut *EU-Chemikalienverordnung EG Nr. 1272/2008 (CLP)* steht Formaldehyd im Verdacht, mutagene sowie carcinogene Eigenschaften zu haben. Zusätzlich ist es giftig, was beim Verschlucken, bei Hautkontakt oder beim Einatmen zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen kann[9]. Auch Resorcin, welches als phenolische Komponente Anwendung findet, kann zu erheblichen Schäden des Organismus führen, da es bei Hautkontakt Dermatitis auslösen kann und als sehr giftig für Wasserorganismen eingestuft wird [10]. Gerade im Bereich der Kautschukverarbeitung, in welcher während der Vulkanisation bei Temperaturen von mehr als 150 °C gearbeitet wird, gibt es Bestrebungen diese Haft- und Verstärkersysteme durch toxikologisch unkritische Systeme zu ersetzen. Während die Reaktion zwischen Resorcin und Formaldehyd bereits ausführlich untersucht wurde [11]–[13], ist über den Mechanismus und die beeinflussenden Parameter der Reaktion zwischen Resorcin und HMMM wenig bekannt. Es liegen lediglich empirische Kenntnisse zum Effekt und zur Dosierung sowie geeignete Verarbeitungsbedingungen zur Verstärkerwirkung in der Kautschukmatrix vor. Systematische Kenntnisse des Mechanismus, der Strukturen der Reaktionsprodukte und der Interaktion von Harz und Kautschukmatrix, die für eine erfolgreiche Substitution zwingend erforderlich sind, fehlen. Auch die Analytik dieser polymeren Substanzen ist problembehaftet. Die schlechte Löslichkeit und die hohe Viskosität der Harze limitieren die Anzahl der Analysemethoden [14]. Auch die Komplexität und die Molekülgröße der Kautschukmatrix bedarf spezieller Analysetechniken und aufwendiger Probenpräparation, um analytische Informationen zu den Grundzügen der Harz-Kautschuk-Reaktion zu erlangen. Ferner muss eine thermische Labilität der monomeren Edukte ausgeschlossen werden, um vorzeitige Zersetzung oder Selbstkondensation ausschließen zu können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, einen systematischen Beitrag zum Verständnis des Mechanismus und der Wirkungsweise von Verstärkerharzen in Polydienen zu erhalten. Dazu müssen zunächst die monomeren Edukte auf ihre thermische Stabilität untersucht und geeignete Analyseverfahren entwickelt werden, die es ermöglichen den mechanistischen Verlauf

aufzuzeigen. Mit Hilfe von technischen Produkten, die bereits polymere Harz-Strukturelemente enthalten und auch in der Praxis Anwendung finden, sollen ausgehend von Literaturdaten massenselektive Methoden entwickelt und validiert werden, die die Identifizierung von polymeren Strukturelementen ermöglichen. Des Weiteren sollen Einflussparameter der Reaktion, wie Zeit oder Temperatur untersucht und qualifiziert werden, um optimale Synthesebedingungen für die Harzbildungsreaktion zu ermitteln. Durch Anwendung geeigneter Messverfahren kann dann der Fortschritt der Reaktion charakterisiert und wichtige kinetische Parameter, wie die Aktivierungsenergie E_A , bestimmt werden. Nach der Optimierung der Syntheseparameter sollen mit Hilfe der Massenspektrometrie die gebildeten Produkte identifiziert und idealerweise auch quantifiziert werden, um dadurch Rückschlüsse auf den mechanistischen Verlauf der Reaktion außerhalb der Kautschukmatrix ziehen zu können. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines kautschukanalogen Modellsystems, welches analytisch gut zugänglich ist und es ermöglicht, die Wechselwirkungen zwischen Kautschukmatrix und Harzpolymer zu untersuchen. Als Grundlage für die Synthesen und Analysen sollen die vorherigen Ergebnisse des freien Harzsystems dienen. Auch hier sollen verschiedene Parameter der Reaktion und deren Einfluss auf die gebildeten Produkte untersucht werden. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte soll analog über die Massenspektrometrie mit geeigneten Kopplungstechniken erfolgen, um erste Rückschlüsse auf den Mechanismus, die Netzwerkstruktur sowie die Interaktion beider Polymersysteme ziehen zu können. Denn nur durch ein tiefergehendes Verständnis der molekularen Vorgänge, die eine Verstärkung des Gummis bewirken, wird es möglich sein, die toxikologisch kritischen Systeme zeitnah durch unbedenklichere Systeme zu substituieren.

Kurz zusammengefasst lässt sich die vorliegende Arbeit folgendermaßen gliedern: Im Grundlagenteil wird zunächst ein Überblick über die Chemie der Phenol- und Melaminharze und deren Applikationsfelder gegeben (Kapitel 2). Neben den theoretischen Grundlagen von Analyseverfahren für die Harzanalytik wird in Kapitel 3 deren Nutzbarkeit und Aussagekraft für die hier vorliegende Fragestellung zusammengefasst. Anschließend erfolgt die Methodenentwicklung und die Charakterisierung der hier verwendeten Rohmaterialien (Kapitel 4), bevor im folgenden Kapitel 5 die Einflussparameter der Harzreaktion und deren Auswirkung auf die gebildeten Reaktionsprodukte untersucht und diskutiert werden. Anschließend erfolgt die Übertragung der Ergebnisse auf ein eigens entwickeltes Kautschukmodellsystem und damit einhergehend die Analyse der Kautschuk-Harz-Interaktion sowie die Identifizierung der Reaktionsprodukte, die final zur Entwicklung eines Reaktionsmechanismus genutzt werden (Kapitel 6). Abschließend erfolgt die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der hier vorgelegten Dissertation und deren Bedeutung für eine mögliche Substitution des Verstärkersystems in der Reifenindustrie.

2. Stand der Technik

Da über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Reaktion zwischen Resorcin und Hexamethoxymethylmelamin kaum systematische Kenntnisse vorliegen, werden im folgenden Kapitel zunächst die Grundlagen der Phenol- und Melaminharzchemie sowie deren Eigenschaften und die sich daraus ergebenden Applikationsfelder erläutert. Ferner wird ein Überblick über die Mischharzsynthese von Phenol, Formaldehyd und Melamin sowie eine Einführung in die Kinetik gegeben. Da sowohl die Phenol- als auch die Melaminharzsynthese einem Stufenwachstum folgt, werden zunächst die Grundlagen der Stufenwachstumspolymerisation erläutert.

2.1 Stufenwachstumspolymerisation

Bei der Herstellung synthetischer Polymere wird grundsätzlich zwischen zwei Arten von Reaktionen unterschieden. Bei der Kettenwachstumsreaktion, die sowohl anionisch, kationisch als auch radikalisch ablaufen kann, wächst die Polymerkette und damit das Molekulargewicht M_w linear an. Bei der Stufenwachstumsreaktion hingegen, nach deren Mechanismen auch die Bildung von Phenol- und Melaminharzen abläuft, bilden sich zunächst Oligomere, welche erst bei sehr hohen Umsätzen polymerisieren. Dabei wird wiederum zwischen Polykondensation und Polyaddition unterschieden. Bei der Kondensation erfolgt die Verknüpfung der Monomere unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen, wie z.B. Wasser (H_2O). Da beide Reaktionstypen hinsichtlich Kinetik, Umsatz, Molmassenentwicklung und –verhältnis gleiche Merkmale aufweisen, wird hier allgemein die Stufenwachstumsreaktion beschrieben. In Abbildung 1 ist der schematische Verlauf der Polymerisation bei verschiedenen Umsätzen für das Stufenwachstum dargestellt [15].

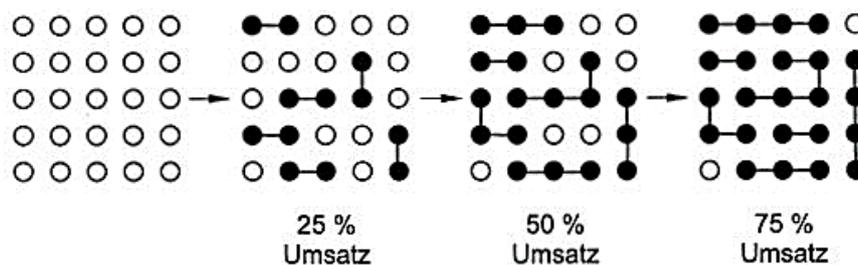


Abbildung 1: Schematischer Verlauf der Stufenwachstumspolymerisation [16]

Auch bei einem Umsatz von 75 % setzt sich das Gemisch nur aus Mono-, Di-, Tri- und Tetrameren zusammen. Es sind demnach sehr hohe Umsätze notwendig, um Polymere mit hohen molaren Massen herzustellen. Die Zusammenhänge zwischen Umsatz p , der über die Ausgangsmonomermenge N_0 und die zum Zeitpunkt t noch vorhandene Monomermenge N_t berechnet werden kann, und dem mittleren Polymerisationsgrad \bar{X}_n wurden von W. H. Carothers beschrieben. Es wird die Reaktion von zwei Monomeren A und B betrachtet,

die mindestens zwei funktionelle Gruppen besitzen. Dabei wird unterschieden zwischen dem sogenannten AB-Typ, bei welchen ein Monomer zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist (z. B. Aminosäuren) und dem AA/BB-Typ, bei dem zwei verschiedene Monomere mit der gleichen funktionellen Gruppe am Ende reagieren (z. B. Polyurethankondensation aus einem Diol und Diisocyanat) [16], [17]. Zu Beginn der Reaktion sind im Reaktionsgemisch N_{A0} Monomermoleküle von A und N_{B0} -Monomermoleküle von B enthalten. Mit jeder geschlossenen Bindung verringert sich die Anzahl der Moleküle um eins, die Zahl der funktionellen Gruppen dagegen um zwei. So ergibt sich für einen beliebigen Zeitpunkt der Umsatz der Reaktion wie folgt.

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} = \frac{(N_{A0} + N_{B0}) - (N_{At} + N_{Bt})}{N_{A0} + N_{B0}} \quad (1)$$

Für stöchiometrische Mengen der eingesetzten Monomere ist der Polymerisationsgrad dann definiert als

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1 - p} \quad (2)$$

Für heterogene Systeme mit zwei nicht äquimolar eingesetzten Monomeren A und B muss zunächst das Verhältnis r von Monomer A zu Monomer B nach Formel 3 berechnet werden, wobei definitionsgemäß gilt $r < 1$

$$r = \frac{\text{Anzahl Monomer 1}}{\text{Anzahl Monomer 2 (Überschuss)}} \quad (3)$$

Dieses kann dann in die Carothers-Gleichung (2) eingesetzt werden, sodass sich der Polymerisationsgrad X_n für nicht stöchiometrische Molverhältnisse ergibt.

$$X_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{(1 + r)}{(1 + r - 2rp)} \quad (4)$$

In Abbildung 2 ist der theoretische Polymerisationsgrad X_n in Abhängigkeit des Umsatzes für verschiedene monomere Verhältnisse dargestellt [18].

Es zeigt sich, dass je weiter r von 1 abweicht, desto geringer ist der Polymerisationsgrad [17]. Umgekehrt bedeutet dies, dass für exakte Stöchiometrie der Polymerisationsgrad bei 100 % Umsatz gegen unendlich strebt. Dies wird in der Praxis jedoch nie erreicht, da es mit zunehmender Reaktion zu einem Anstieg der Viskosität und damit einer erschwerten Reaktionskontrolle kommt [19].

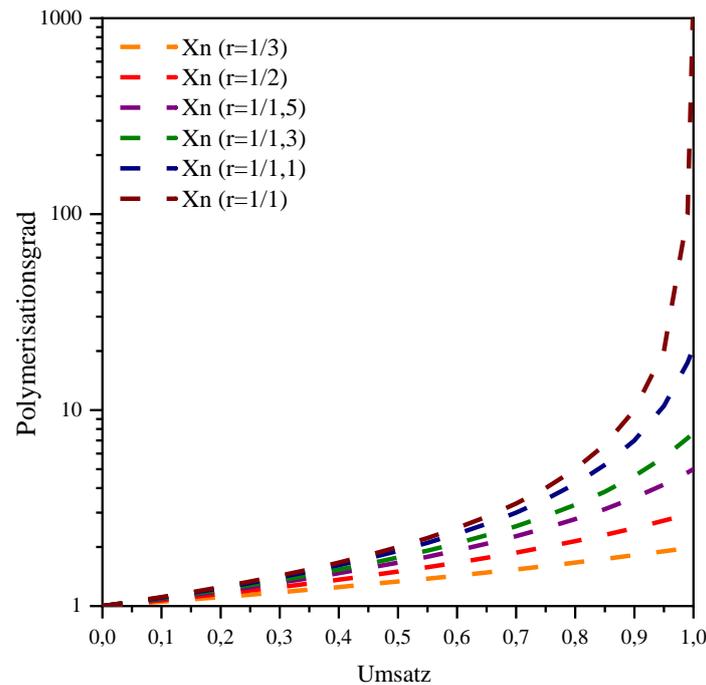


Abbildung 2: Theoretischer Polymerisationsgrad für verschiedene molare Verhältnisse der Monomere

Außerdem ist ein hoher Umsatzgrad mit einer längeren Reaktionszeit und damit auch mit höheren Kosten verknüpft, sodass im technischen Maßstab bis zu Umsätzen von etwa 99,5 % gearbeitet wird [18]. Großtechnisch produzierte Polymere sind das Polyethylenterephthalat (PET) und Polyamid 66, das auch als Nylon bekannt ist [20], [21]. Die hier gezeigten Zusammenhänge bezüglich Umsatz und Polymerisationsgrad gelten für ein lineares Stufenwachstum. Trägt eines der Monomere jedoch mehr als zwei funktionelle Gruppen, tritt nichtlineares Stufenwachstum ein [16]. Bei geringen Umsätzen bilden sich zunächst verzweigte polymere Strukturen, die dann weiter zu dreidimensionalen Netzwerken reagieren [17], [22]. Experimentell ist dies am enormen Anstieg der Viskosität bis zur Gelierung zu verfolgen. Der zum Zeitpunkt der Gelierung erreichte Umsatz p_G wird auch als Gelpunkt bezeichnet und ist für die Reaktionskontrolle eine wichtige Kenngröße. Mithilfe einer modifizierten Carothers-Gleichung kann der Gelpunkt vorausgesagt werden. Dafür muss zunächst die mittlere Funktionalität f_{av} aller Monomermoleküle nach Gleichung (5) bestimmt werden. Dabei ist N_X = Zahl der Moleküle des Monomers X mit der Funktionalität f_X . Die Zahl aller Monomermoleküle ist definitionsgemäß $\sum N_X$

$$f_{av} = \frac{\sum N_X f_X}{\sum N_X} \quad (5)$$

Zu Beginn der Reaktion sind N_{0i} Ausgangsmoleküle mit $N_{0i} f_{av}$ funktionellen Gruppen vorhanden. Zum Zeitpunkt t der Reaktion sind demnach noch N_{ti} Moleküle enthalten. Da auch beim nichtlinearen Wachstum immer zwei funktionelle Gruppen miteinander reagieren müssen, kann die Anzahl der Gruppen, die reagiert haben, als $2(N_0 - N_t)$ definiert werden. Daraus ergibt sich der Umsatz p nach Gleichung (6)

$$p = \frac{2(N_0 N_t)}{N_0 f_{av}} \quad (6)$$

Für den Polymerisationsgrad einer nichtlinearen Stufenwachstumsreaktion folgt daraus mit Gleichung (2):

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p f_{av}} \quad (7)$$

Umformen nach dem Umsatz ergibt Gleichung (8):

$$p = \frac{2}{f_{av}} - \frac{2}{f_{av} \bar{X}_n} \quad (8)$$

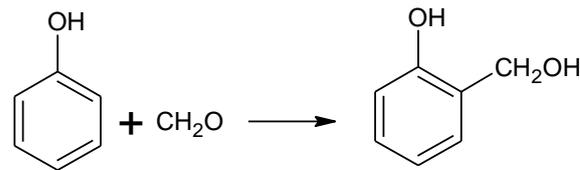
Das Einsetzen der Gelierung ist gleichzusetzen mit dem Erreichen eines vollständigen Umsatzes. Wie bereits zuvor beschrieben, strebt der Polymerisationsgrad hier gegen ∞ , sodass der zweite Term von Gleichung (8) gegen null geht. Daraus folgt für p_G

$$p_G = \frac{2}{f_{av}} \quad (9)$$

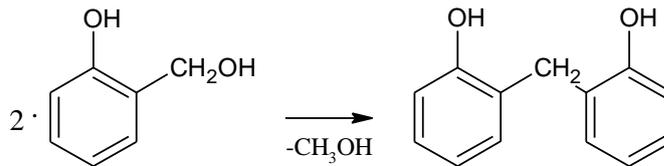
Je höher also die Funktionalität eines Monomers, desto größer der mittlere Polymerisationsgrad. Die modifizierte Carothers-Gleichung gilt jedoch nur für stöchiometrisch zusammengesetzte Systeme, d. h. gleiche Anzahl an funktionellen Gruppen von Monomer A und Monomer B [16], [18].

2.2 Chemie der Phenolharze

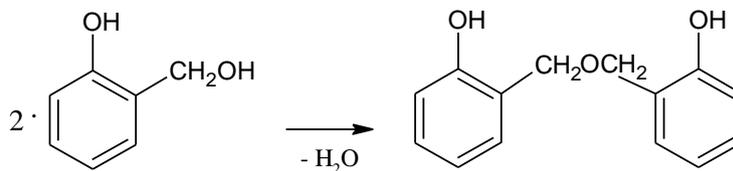
Phenolharze sind bereits seit mehr als 100 Jahren bekannte duroplastische Werkstoffe, die mit definierten Eigenschaften synthetisiert werden können. Im einfachsten Fall erfolgt die Synthese mit Phenol (P) und Formaldehyd (F). Im ersten Schritt der Reaktion wird Formaldehyd an den aromatischen Ring addiert, danach erfolgt die Kondensation zu oligomeren Verbindungen (s. Abbildung 3), und letztendlich die Vernetzung. Es werden je nach gewählten Reaktionsparametern Methylen- oder Methylenetherbrücken gebildet, wobei letztere in einem weiteren Reaktionsschritt unter Abspaltung von Formaldehyd zu Methylenbrücken disproportionieren. Phenol ist dabei trifunktionell und Formaldehyd bifunktionell [8]. Je nach Reaktionsbedingungen können dabei strukturell unterschiedliche Produkte gebildet werden. Unter basischen Bedingungen entstehen dreidimensional vernetzte Resole, wohingegen sich im sauren Bereich lineare Ketten bilden, die als Novolake bezeichnet werden [15]. Neben der Art der Katalyse beeinflusst auch das molare Verhältnis der beiden Edukte die Struktur der Produkte, worauf in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.2 näher eingegangen wird [23].

Schritt 1: Additionsreaktion

Bildung von Methylolgruppen

Schritt 2: Kondensationsreaktion

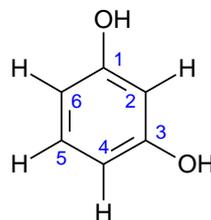
Bildung von Methylenbrücken



Bildung von Methylenetherbrücke

Abbildung 3: Mechanismus der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd zur Synthese von Phenolharzen

Neben Phenol werden auch methylierte und mehrfach substituierte Aromaten, beispielsweise Kresol (Methylphenol), Xylol (Dimethylphenol) oder Resorcin (3-Hydroxyphenol) als Edukte eingesetzt. Letzteres, welches auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde, hat im Vergleich zu Phenol eine weitere Hydroxidgruppe (OH-Gruppe) in *meta*-Position (1,3-substituiert) (s. Abbildung 4). Die aktiven Positionen für eine Reaktion mit Formaldehyd sind demnach 2,4, und 6 [19].

**Abbildung 4: Strukturformel von Resorcin.**

Die mesomeren Grenzformeln des Resorcins in Abbildung 5 zeigen, dass die Elektronendichte im Ring durch die zweite OH-Gruppe zunimmt und die Anordnung der Substituenten zu einer doppelten Aktivierung der reaktiven Positionen führt, da diese drei Positionen von beiden OH-Gruppen aus betrachtet jeweils *ortho*- bzw. *para*-ständig sind [12].

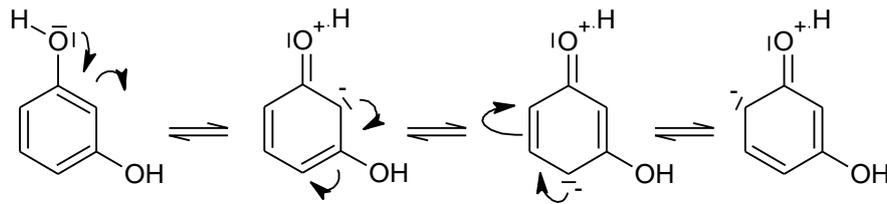


Abbildung 5: Mesomere Grenzformeln des Resorcins und Aktivierung der *ortho*- und *para*-Positionen im aromatischen Ring

Die Reaktion mit Resorcin verläuft also deutlich schneller als mit Phenol. In diversen Studien wurden die Reaktionsraten für verschiedene Phenolderivate und Formaldehyd ermittelt. In Tabelle 1 sind die relativen Reaktionsraten für verschiedene Derivate zusammengefasst [24]–[26].

Es zeigt sich, dass eine Methylgruppe als Zweitsubstituent in *ortho*- oder *para*-Position die Reaktion mit Formaldehyd deutlich verlangsamt, wohingegen ein zusätzlicher Substituent in meta-Position die Reaktion beschleunigt. Ursache dafür sind induktive (I-Effekt) und mesomere (M-Effekt) Effekte der Substituenten. Die Methylgruppe hat einen (+)-I-Effekt und wirkt deshalb leicht aktivierend, da die Elektronendichte im aromatischen Ringsystem erhöht wird und eine Substitution in *ortho* oder *para*-Position begünstigt ist.

Tabelle 1: Vergleich der relativen Reaktionsraten verschiedener Phenolderivate bei der Reaktion mit Formaldehyd [8]

Phenolderivat	Relative Reaktionsrate
Phenol	1
p-Methylphenol	0,35
o-Methylphenol	0,26
m-Kresol	2,88
3,5-Dimethylphenol	7,75
Resorcin	12,2

Im Vergleich zur Methylgruppe hat die OH-Gruppe einen (-I)-Effekt, jedoch durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff auch einen (+)-M-Effekt [27]. Dieser überwiegt und erhöht die Elektronendichte des Rings um ein Vielfaches, sodass die Reaktion mit Formaldehyd deutlich schneller ist, verglichen mit Phenol. So kann die Polymerisation mit Resorcin bereits bei Raumtemperatur und ohne Zugabe eines Katalysators erfolgen [26].

2.2.1 Resole

Wie bereits zuvor beschrieben, können bei der Phenolharzsynthese je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Strukturen ausgebildet werden. Unter basischen Bedingungen und einem Überschuss an Formaldehyd (≥ 1 mol auf 1 mol Phenol) werden die

sogenannten Resole gebildet. Im ersten Schritt der Reaktion wird durch das Hydroxid-Ion zunächst ein Proton der phenolischen OH-Gruppe abstrahiert, was zur Bildung eines Phenolat-Ions führt. Durch mesomere Stabilisierung wird der aromatische Ring in *ortho*- und *para*-Position aktiviert (s. Abbildung 6), sodass Formaldehyd dort bevorzugt angelagert und Hydroxymethylphenol (HMP) gebildet wird.

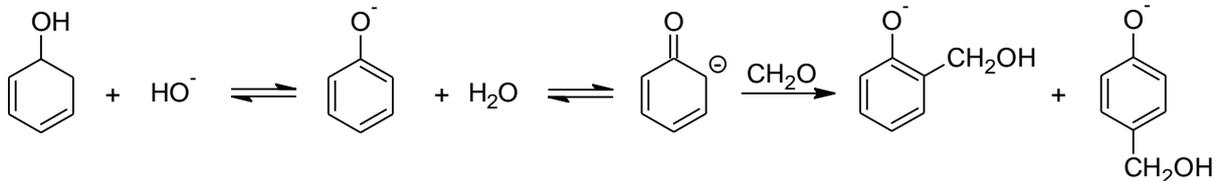


Abbildung 6: Bildung von Hydroxymethylphenolen im basischen Medium.

Wie Abbildung 7 zeigt, werden durch weitere Reaktion mit Formaldehyd auch Di- und Trihydroxymethylphenole (DHMP und THMP) gebildet, da die Additionsreaktion unter basischen Bedingungen schneller abläuft als die Kondensation zu mehrkernigen Phenolen [28].

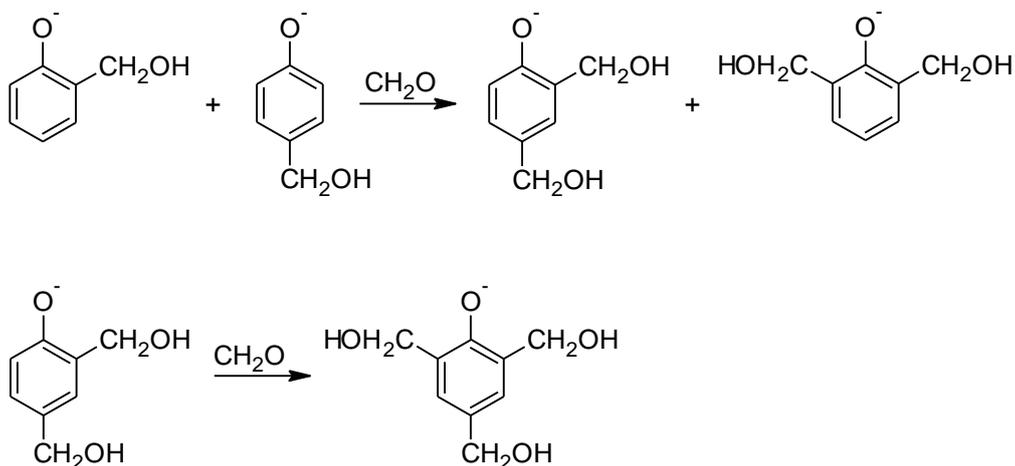


Abbildung 7: Bildung von Di- und Trihydroxymethylphenolen durch Addition von Formaldehyd.

Durch geeignete Wahl des Katalysators kann die Addition in eine Vorzugsposition gelenkt werden. Grenier-Loustalot et al. [29] haben gezeigt, dass die *ortho*-dirigierende Wirkung von Metallhydroxiden in folgender Reihe zunimmt:



So hat Natriumhydroxid (NaOH) als Katalysator eher *para*-dirigierende Eigenschaften, wohingegen die Verwendung von Bariumhydroxid (Ba(OH)₂) zu *ortho*-substituierten Produkten führt. Dieser Effekt wird maßgeblich durch den Ionenradius und die Ladung des hydratisierten Metallkations beeinflusst. Auch der Kondensationsgrad ist abhängig vom verwendeten Katalysator. So führt der Einsatz von Lithiumhydroxid (LiOH) und Ba(OH)₂ eher zu Kondensationsprodukten, wohingegen mit Kalium- und Natriumhydroxid vermehrt Additionsprodukte detektiert werden. Trialkylammoniumhydroxide und Triethylamin, die ebenfalls als Katalysatoren eingesetzt werden, zeigen eine etwas geringere Aktivität, verglichen

mit NaOH, und eher *ortho*-dirigierende Tendenzen. Daraus resultieren eine verlängerte Gelierungszeit sowie bessere Hydrolysebeständigkeit der gebildeten Harzprodukte, was für den Transport und die Lagerung vorteilhaft sein kann [30]–[32].

Im zweiten Schritt der Phenolharzsynthese erfolgt die Kondensation der substituierten Phenole zu methylen- oder methylenetherverbrückten Dimeren bzw. Oligomeren (s. Abbildung 8). Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten der Methylolphenole entstehen verschiedene Strukturisomere, wobei *ortho*-HMP ausschließlich mit *para*-Substituenten reagiert. *Para*-HMP hingegen reagiert sowohl mit *ortho*- als auch mit *para*-substituierten Kernen, wobei die Reaktion mit letzteren bevorzugt ist [33]–[36]. Auch hier beeinflusst der Katalysator den Verlauf der Reaktion. Mit steigendem Gehalt von Triethylamin steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsfortschritt, wohingegen die Kondensationszeit abnimmt [23].

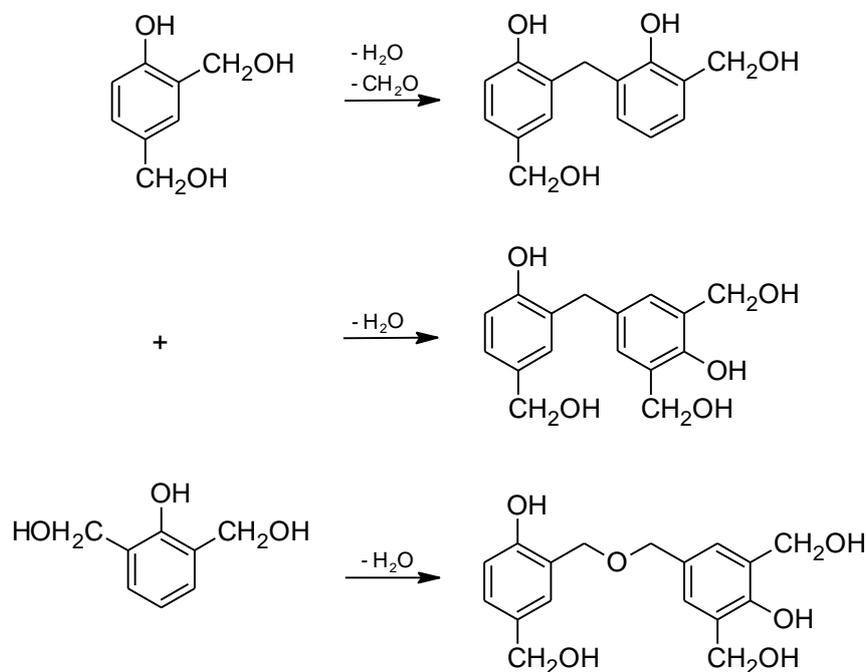


Abbildung 8: Kondensationsreaktion von Methylolphenolen zu präpolymeren Verbindungen während der Phenolharzsynthese

Für die Verwendung von Alkali- und Erdalkalihydroxiden als Katalysatoren wird ein Einfluss vom Ionenradius der entsprechenden hydratisierten Kationen beobachtet. Neben der Kinetik ändert sich auch der Mechanismus [29]. Das eingesetzte Molverhältnis von Phenol und Formaldehyd ändert die Zusammensetzung des gebildeten Phenolharzes. Äquimolare Mengen ($F/P \approx 1$) haben einen hohen Restgehalt von Phenol zur Folge, Formaldehyd hingegen wird fast vollständig verbraucht. Bei einem deutlichen Überschuss von Formaldehyd ($F/P \approx 3$) werden umgekehrte Restmonomerverhältnisse beobachtet [37]. Insgesamt verläuft die Kondensationsreaktion umso schneller, je mehr Substituenten am Phenolring gebunden sind [35]. Die Struktur der gebildeten Brücken hängt stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Bei gemäßigten Temperaturen und in einem neutralen pH-Bereich

werden Methylenetherbrücken gebildet, die bei höheren Temperaturen zu Methylenbrücken disproportionieren (s. Abbildung 9).

Schritt 3: Disproportionierungsreaktion

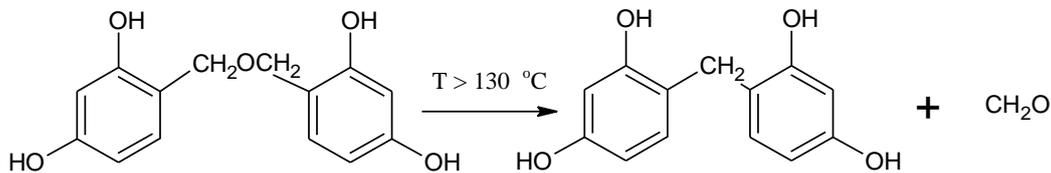


Abbildung 9: Umlagerung von Methylenetherbrücken zu Methylenbrücken unter Abspaltung von Formaldehyd bei erhöhten Temperaturen

Bei Temperaturen oberhalb von 130 °C werden bevorzugt Methylenbrücken und Chinonmethidstrukturen gebildet, welche laut Autoren Hultsch und Euler für die Farbänderung verantwortlich sind [38].

Aufgrund der freien Hydroxymethylgruppen sind Resole reaktiv sowie selbstvernetzend bzw. selbsthärtend. Bei erhöhten Temperaturen werden verschieden Zustände, welche mit A, B und C gekennzeichnet werden, durchlaufen. In Abbildung 10 ist der Verlauf der Polykondensation von Resolen schematisch zusammengefasst.

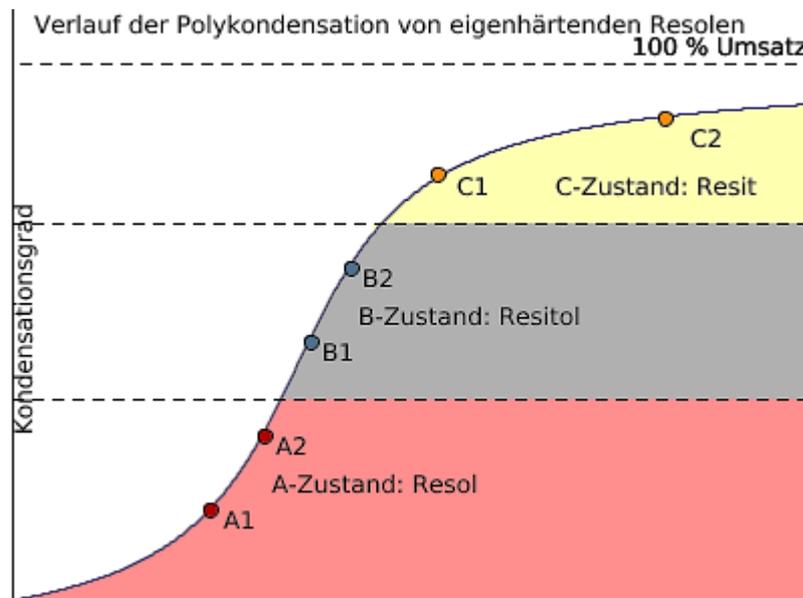


Abbildung 10: Schematischer Verlauf der Polykondensation von Resolen zu vollständig ausgehärteten Harzen [40].

Zunächst ist das Resol flüssig, löslich und/oder schmelzbar (A-Zustand). Durch Voranschreiten der Kondensationsreaktion erreicht das Harz den B-Zustand, in welchem die Produkte auch als Resitole bezeichnet werden. Die Produkte sind zu diesem Zeitpunkt noch schmelzbar, quellbar und wärmeformbar, jedoch nicht mehr löslich. Die letzte Reaktionsstufe entspricht der vollständigen Aushärtung der Phenolharze, bei welchem es räumlich vernetzt wird. Die als Resite bezeichneten Produkte sind unlöslich und auch nicht mehr schmelzbar [19], [38], [39].

Ein Umsatz von 100 % kann aufgrund der steigenden Viskosität des Harzes nicht erreicht werden. Die Reaktion ist demnach selbstregulierend. Neben einem merklichen Anstieg der Viskosität kann der Reaktionsfortschritt auch aufgrund von Farbänderungen beobachtet werden. Sind Resole noch farblos bzw. leicht gelb verfärbt, ändert sich die Farbe mit steigendem Kondensationsgrad über rötlich bis zu dunkelbraun [41].

Zusammenfassend handelt es sich bei der Resolharzsynthese um einen komplexen Mechanismus, der entscheidend von Faktoren wie dem Molverhältnis, dem pH-Wert, der Temperatur und dem verwendeten Katalysator abhängt. Je nach gewählten Bedingungen werden unterschiedliche Strukturelemente bevorzugt gebildet, was die gezielte Herstellung von Produkten mit speziellen Eigenschaften möglich macht.

2.2.2 Novolake

Im Gegensatz zu den Resolen werden Novolake unter stark sauren Bedingungen mit einem Überschuss der phenolischen Komponente synthetisiert. Typische Molverhältnisse liegen bei $P/F \approx 1:0,75 - 0,85$ [18]. Als Katalysatoren werden häufig Mineralsäuren oder organische Säuren, wie Oxal- oder p-Toluolsulfonsäure, verwendet. Aufgrund des Formaldehydmangels besitzen Novolake keine reaktiven Hydroxymethylgruppen, sodass für die Vernetzung die Zugabe eines Härterers notwendig ist. Häufig wird dafür Hexamethylentetramin eingesetzt. Außerdem haben die Harze eine lineare Struktur und sind ausschließlich über Methylenbrücken verknüpft. Die Molmassen liegen zwischen 500 – 5000 g/mol (vor der Härtung) [8], [42], [43].

In Anwesenheit eines sauren Katalysators erfolgt sowohl die Protonierung der phenolischen Komponente als auch des Formaldehyds (Abbildung 11).

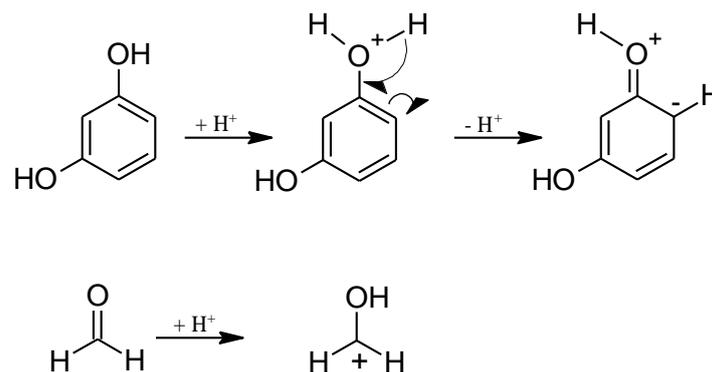


Abbildung 11: Protonierung von Resorcin und Formaldehyd bei der säurekatalysierten Phenolharzsynthese [8]

Das protonierte Formaldehyd-Molekül reagiert nun mit dem ebenfalls protonierten Resorcin zum wenig stabilen Hydroxymethyl-Intermediat, welches schnell zu einem Benzyl-Carbeniumion und Wasser zerfällt. Durch Reaktion mit einem weiteren Resorcin-Kern und Freisetzung des Katalysator-Protons bildet sich das methylenverbrückte Dimer (s. Abbildung 12). Kernresonanz-Spektroskopie (*engl.: nuclear magnetic resonance*, kurz: NMR) -Studien

haben gezeigt, dass die *para*-Position im aromatischen Ring bevorzugt ist, sodass überwiegend *para/para*- und *ortho/para*-Verknüpfungen nachgewiesen wurden [44]–[46]. Um sogenannte „high-ortho“-Novolake zu synthetisieren, muss die Reaktion im schwach sauren Milieu ($\text{pH} \approx 4\text{--}6$) mit bivalenten Metallsalzen, wie Zinkacetat, als Katalysator durchgeführt werden. Neben Zink können auch andere Übergangsmetalle wie Eisen, Cobalt, Nickel, Chrom, Kupfer oder Mangan eingesetzt werden [47].

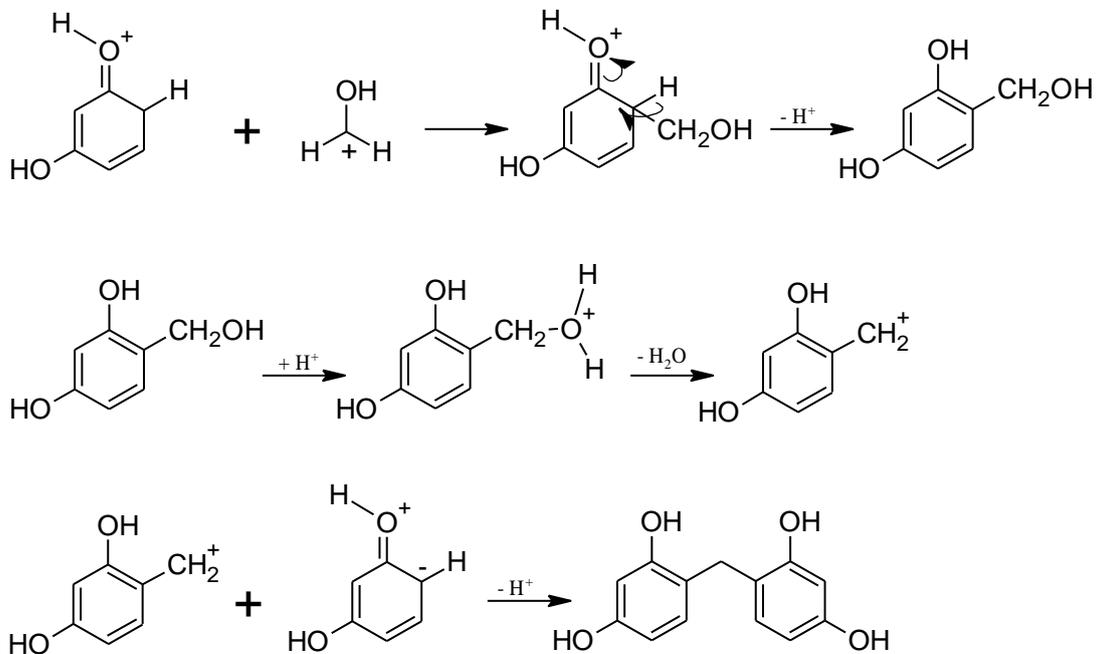


Abbildung 12: Mechanismus der säurekatalysierten Novolak-Synthese [8]

2.2.3 Anwendung

Nachdem in früheren Zeiten Phenolharze vielfach zur Herstellung von Haushaltswaren, wie Lichtschaltern, Telefonen oder Haartrocknern, eingesetzt wurden, beschränkt sich die heutige Verwendung auf den technischen Bereich [4]. Besonders in der Holzverarbeitung und Herstellung von Holzwerkstoffen werden die Phenolharze noch vielfach eingesetzt. Dazu zählen die Herstellung von Span- und Faserplatten, aber auch Sperrholz oder Presslagenplatten. Dabei werden Holzspäne bzw. Holzschichten beleimt und anschließend unter hohem Druck und hohen Temperaturen verpresst. Im Holzleimbau werden schnellhärtende Leime eingesetzt, um Bretter zu dickeren Balken zu verkleben. Diese sogenannten Holzleimträger weisen im Vergleich zu Vollholzbalken eine deutlich erhöhte Belastbarkeit als auch eine verbesserte Lebensdauer auf. Insbesondere für die Außenanwendung mit wechselnden Witterungsbedingungen haben sich die sehr wasser- und witterungsbeständigen Phenolharze als Leime durchgesetzt [48]. Als Imprägnierstoff für Kraftpapiere, die bei der Herstellung von Laminaten Anwendung finden, werden überwiegend flüssige Resole eingesetzt. Aufgrund der leichten Verfärbung durch das Einwirken von ultraviolettem (UV) Licht, Hitze oder Sauerstoff müssen die imprägnierten Papiere mit einer farbstabilen Auflage verpresst werden. Die so hergestellten

Dekore werden in Verbindung mit einer entsprechenden Unterlage als Zieroberflächen für Arbeitsplatten oder Fußbodenbeläge eingesetzt [49]. Ein stetig wachsendes Anwendungsgebiet ist die Produktion von Wärmedämm- und Schallschutzmatten auf Basis von Mineralwolle. Die Harze dienen dabei als Bindemittel zur Mattenherstellung aus Fasern. Durch anschließendes Verdichten und Aushärten entstehen die isolierenden Eigenschaften. Verwendet man statt Mineralwolle PF-Schäume, können zusätzlich die Brandeigenschaften verbessert werden [50]. Weitere Anwendungsgebiete sind feuerfeste Materialien, Schleifmittel und Reibbeläge. In der Lackindustrie werden Phenolharze zusammen mit anderen Bindemitteln verstreckt und als Einbrennlacke für die Innenbeschichtung von Dosen verwendet [39], [51], [52]. 2010 lag die Weltproduktion bei etwa 5 t/Jahr, wobei der größte Teil für die Herstellung von duroplastischen Formmassen für die Anwendung von temperaturbeständigen Isolier- und Werkstoffen für die Automobil- und Maschinenbaubranche verwendet wurde [1], [4], [45].

2.2.4 Einsatz von Phenolharzen in Elastomeren

In der Gummiindustrie werden Phenolharze je nach Eigenschaften vielfältig eingesetzt. Die sogenannten „Tackifier-Harze“ werden verwendet, um die Adhäsionscharakter, sprich die Klebrigkeit der Rohmischung, zu erhöhen. Vereinfacht gesagt wird unter dem Begriff „tack“ die Fähigkeit von zwei unvulkanisierten Kautschukoberflächen verstanden, die zusammengehalten werden, nachdem sie unter mäßigen Druck zusammengedrückt wurden [53]. Dies ist besonders bei der Konstruktion von Reifen ein wichtiger Faktor, da dieser aus vielen verschiedenen Bauteilen besteht, die zunächst zu einem unvulkanisierten Reifenrohling, dem sogenannten „green tire“, zusammengesetzt werden. Dieser wird dann unter erhöhtem Druck und Temperatur zum Produkt gefertigt. Da heutzutage für die Reifenmischungen vermehrt synthetische Polymere eingesetzt werden, deren Grundklebrigkeit deutlich geringer ist als die von Naturkautschuk (NR), werden alkylierte Novolak-Phenolharze zugesetzt, um eben diese zu erhöhen [54]. Die Grundlagen des Klebmechanismus sind jedoch bis heute nicht vollständig verstanden. In der Literatur werden zwei verschiedene Theorien vertreten. Die Diffusionstheorie nimmt an, dass es an der Grenzphase zur Selbstdiffusion der Polymermoleküle kommt, was zur Autohäsion (bei gleichen Polymeren) bzw. Heterohäsion (bei verschiedenen Polymeren) der beiden Oberflächen führt. Die Stärke dieser Bindung hängt demnach von der Fähigkeit der molekularen Teilchenbewegung auf der Oberfläche ab, und damit auch von der Mikrostruktur, der Viskosität und der Mischbarkeit der Polymere [55]. Eine Studie von Bhowmick et al., in der die Adhäsion zwischen Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und verschiedenen Polymeren untersucht wurde, konnte zeigen, dass die Klebrigkeit von EPDM und NR durch Zugabe von Phenolharzen signifikant gesteigert wurde. Ferner hängt die Klebrigkeit von der Kontaktzeit und vom Molekulargewicht des NR ab [56]. Im Gegensatz dazu geht die Adsorptionstheorie davon aus, dass entlang der Grenzfläche intermolekulare Kräfte, z. B. van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen, wirken, die zur Haftung zwischen den Oberflächen führen. Daraus ergeben sich verschiedene Einflussfaktoren

für die Stärke der Haftvermittlerfunktion der Harze. Eine Erhöhung der Klebkraft ist demnach abhängig von der molekularen Struktur sowie von der Löslichkeit des Harzes in der Gummiphase [57]. Choi und Jang konnten zeigen, dass die Interaktion von para-Octylphenolharz mit unpolaren Kautschuken wie Polyisopren und Polybutadien durch den Alkylrest bestimmt wird, und dass die Stärke der Wechselwirkung, hier van-der-Waals-Kräfte, auch von der Größe des Harzligomeren abhängt [58]. Eine maximale Autohäsion wird demnach durch ein Molekulargewicht von 2095 g/mol des Harzes erreicht [59]. Aufgrund der vielfältigen strukturellen Unterschiede der verschiedenen Polymere muss davon ausgegangen werden, dass der zugrunde liegende Mechanismus variiert und ebenfalls von Mischungsbestandteilen, der Art und der Größe des Haftvermittlers sowie der Polarität abhängen [60]–[64].

Ein weiteres Einsatzgebiet der Phenolharze als Haftvermittler ist die Anbringung von Festigkeitsträgern in Elastomerverbunden. So werden bei der Reifenherstellung beispielsweise Textil- oder Stahlfasern zur Verstärkung der Produkte verwendet. Dabei ist es wichtig, eine stabile chemische Bindung oder eine starke Adsorption zwischen Kautschukmatrix und Faser zu erzeugen [65], [66]. Da keine direkte Reaktion zwischen Faser und Elastomer stattfindet, werden Haftsysteeme benötigt, welche mit beiden Verbundstoffen reagieren können. Für textile Festigkeitsträger haben sich wässrige Resorcin-Formaldehyd-Latex-Haftsysteeme (RFL) durchgesetzt. Die anzubringenden Fasern werden durch tauchen in der Lösung benetzt und anschließend bei 100 – 130 °C vorgetrocknet. Bei Temperaturen oberhalb von 150 °C reagiert die Methylolgruppe der vorkondensierten Harze sowohl mit der Faser als auch mit der Kautschukkomponente des Latex, wodurch eine chemische Bindung zwischen beiden entsteht. Bei der nachfolgenden Vulkanisation wird auch der an die Fasern gebundene Kautschuk vernetzt und es bildet sich ein sekundäres Netzwerk aus [67], [68], [69].

Der Einsatz von Stahlcordfestigkeitsträgern nimmt bei der Herstellung von Radialreifen eine wichtige Rolle ein. Für eine lange Lebensdauer und eine gute Leistungsfähigkeit muss deshalb eine exzellente Haftung zwischen Gummi und Metall gewährleistet sein, was aufgrund von Oxidation an der Drahtoberfläche nicht ohne weiteres möglich ist. Zur Unterbindung der Oberflächenreaktionen wird bereits bei der Drahtherstellung eine Passivierungsschicht angebracht, wobei sich Zink und Messing als besonders vorteilhaft erweisen, da mit ihnen auch eine gute Gummi-Metallhaftung erreicht wird [67]. Van Ooij hat gezeigt, dass die Messingoberfläche aus verschiedenen Schichten Zinkoxid (ZnO), Kupfer und Kupferoxid (Cu₂O) aufgebaut ist. Während der Schwefelvulkanisation bilden sich dann die entsprechenden nichtstöchiometrische Kupfersulfide (Cu_xS), die dendritische Strukturen ausbilden und gewissermaßen in die Gummimatrix hineinwachsen [70]. Zwar ist der Haftungsmechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt, jedoch findet sich in der Literatur ein postulierter 5-stufiger Mechanismus. Es wird davon ausgegangen, dass insbesondere die Vulkanisationsbeschleuniger einen signifikanten Einfluss haben. Im ersten Schritt wechselwirken diese mit der

Kautschukmatrix und bilden 2,2-Dithiobenzothiazol (MBTS) als aktives Zwischenprodukt, welches wiederum mit Zink-Ionen zu einem sulfurierenden Komplex reagiert. Durch die in der Mischung enthaltene Stearinsäure wird im zweiten Schritt die Metalloberfläche aktiviert und die zuvor gebildeten Beschleuniger-Komplexe können auf der Oberfläche adsorbiert werden. Dort kommt es dann zur Reaktion mit Schwefel und zur Ausbildung der Kupfersulfid-Schicht. Bis zur vollständigen Vernetzung des Kautschuks wachsen die Sulfidstrukturen in diesen hinein und sorgen für eine hohe Vernetzungsdichte an der rauen Kupfersulfidschicht [63], [65], [71], [72]. Der bestimmende Schritt der Haftung zwischen Gummi und Metall ist folglich die Ausbildung der Kupfersulfidschicht. Diese wird durch die Diffusion von Zink an die Metalloberfläche und die dort stattfindende Bildung von Zinksulfid gestört, was zu einer schlechteren Haftung führt. Zur Unterdrückung dieses Prozesses werden zusätzliche Haftvermittler bzw. -beschleuniger in Form von Cobaltsalzen oder Phenolharzen zugesetzt. Letztere werden als vorkondensierte Di- oder Trimere eingesetzt. Durch Zugabe von Hexamethoxymethylmelamin als in situ Formaldehyd-Spender kann die Kondensation innerhalb der Grenzschicht fortschreiten und bildet eine stabilisierende Schutzschicht zwischen Gummi und Metall während der Vulkanisation [73]. Durch die Zersetzung der Beschleuniger-Chemikalien werden Amine freigesetzt, von denen bekannt ist, dass sie in die Haftschicht diffundieren und dort zu einer Verstärkung von spannungsinduzierten Brüchen führen, was die Haftung verschlechtert. HMMM agiert zusätzlich als Aminfänger und kann die Konzentration an schädlichen Aminen deutlich reduzieren, was zu einer Verbesserung der Stabilität führt [62], [74], [75]. Die Zugabe von Cobaltsalzen hingegen führt zu einer Minimierung der Diffusionsrate der Zink-Ionen, was wiederum die Ausbildung der Cu_xS -Schicht verbessert [62], [71]. Als positiver Nebeneffekt wird das Alterungsverhalten der Zwischenschicht durch Cobalt verbessert [76]. Die Kombination von Cobalt und Harz als Haftvermittler bewirkt einen synergistischen Effekt und damit eine deutliche Verbesserung der Haftung zwischen Stahlcord und Gummi [77].

Neben dem Einsatz zur Stahlcord-Adhäsion, die letztendlich zu einer Verstärkung des Gummi-Compounds führt, können die Phenolharze zusätzlich als separate chemische Verstärkermaterialien eingesetzt werden. Ein Material wird als verstärkend bezeichnet, wenn durch dessen Zugabe ein Anstieg der Härte, des Elastizitäts- und Viskositätsmoduls sowie der Zugspannung erfolgt. Bekannte Beispiele dafür sind aktive Füllstoffe, wie z. B. Ruß, durch dessen Zugabe die Vernetzungsdichte und damit einhergehend die Steifigkeit und die Härte, die Abriebfestigkeit und die Bruchdehnung von Gummiprodukten erhöht wird. Aber auch die Verwendung von Phenolharzen bewirkt eine deutliche Verbesserung dieser Eigenschaften. Zusätzlich wird die Beständigkeit gegen Wärme, Lösemittel und Oxidation verbessert [78]. Bereits in den 1940er Jahren wurden Harze des Novolak-Typs eingesetzt, wobei Hexamethylentetramin als Härter bzw. Vernetzter verwendet wurde. Heutzutage wird letzteres vielfach durch HMMM ersetzt. Eine Vernetzung von Harz und Kautschuk findet dabei vermutlich nicht statt. Vielmehr bilden sich zwei unabhängige Netzwerke, die sich gegenseitig

durchdringen [79], [80]. Neben Phenolharzen werden heutzutage aus hygienischen und optischen Gründen auch verbreitet Melaminharze verwendet. Für Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) wurden verschiedenen Studien zum Verstärkungseffekt durch Phenolharze durchgeführt. Borowitz und Kosfeld [79] untersuchten die Morphologie dieses Systems durch Herstellung von Blends mit unterschiedlichem Verhältnis von NBR und Phenolharz. Sie konnten zeigen, dass die Kautschukphase hauptverantwortlich ist für die mechanischen Eigenschaften des Compounds. Durch die in situ Polymerisation von Phenolharzen bei der Vulkanisation zeigten Ye und Zhang [81], [82], dass Phenolharze sowohl in NBR, als auch in Chloropren-Kautschuk (CR) und EPDM eine verstärkende Wirkung haben, wobei ebenfalls Silica als verstärkender Füllstoff verwendet wurde. Für NBR postulieren sie optimierte mechanische Eigenschaften bei Verwendung von 15 phr (parts per hundred rubber) Phenolharz. In CR und NBR konnte die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks nachgewiesen werden, wohingegen im EPDM eher eine faserartige Struktur ausgebildet wird. Abhängig von der Morphologie werden die mechanischen Eigenschaften unterschiedlich stark beeinflusst. Durch Zusatz von 10 phr Phenolharz kann für EPDM ein signifikant positiver Effekt für alle mechanischen Eigenschaften beobachtet werden. Bei CR werden lediglich eine Verbesserung von Zug- und Reißfestigkeit, Dehnung und vom Modul beobachtet. Die Verstärkung von unpolaren Kautschuken wie NR gelingt durch Funktionalisierung der Phenolharze mit ungesättigten Alkylseitenketten, die aus der Schale der Cashewnuss gewonnen werden. Dabei wird eine Verbesserung der Härte, der Zugfestigkeit, des Moduls und der Abriebfestigkeit beobachtet. Durch die lange und unpolare Seitenkette wird die Mischbarkeit von Polymer und Harz verbessert, ebenso wie die Dispersion von anderen Füllstoffen [83]. Der Einsatz von sogenannten Hybridfüllstoffsystemen hat sich für den Praxisgebrauch als sinnvoll erwiesen, da dieses die größtmögliche Verbesserung der Compound-Eigenschaften bewirkt. Sowohl die Kombination von Ruß und Harz als auch von Silica und Harz führt zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, einer Reduzierung der Alterungsanfälligkeit und zu verbesserten Medienbeständigkeiten [84]. Insgesamt muss aber je nach Anwendungsfall entschieden werden, welches Verstärkersystem am besten geeignet ist.

2.3 Synthese und Eigenschaften von Melaminharzen

Die Melaminharze stellen neben den Phenolharzen und den Harnstoffharzen eine dritte große Substanzklasse dar, die vielfachen Einsatz als technischer Werkstoff findet. Die Basis dieser Harze ist das 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin, das von Justus von Liebig im 19. Jahrhundert entdeckt wurde und den Namen Melamin erhielt [39]. Es handelt sich dabei um ein geruchloses weißes Pulver mit einer Molmasse von 126,12 g/mol, einer Dichte von 1,574 g/cm³ und einer Zersetzungstemperatur von mehr als 300 °C, das toxikologisch als unbedenklich eingestuft wird [85], [86]. In Abbildung 13 ist die chemische Struktur des Melamins dargestellt.

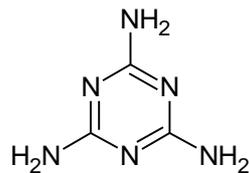


Abbildung 13: Strukturformel von Melamin

Die großtechnische Herstellung erfolgt heutzutage überwiegend durch Cyclisierung von Harnstoff bei Temperaturen zwischen 300 – 500 °C. Dabei wird entweder unter hohem Druck von einigen MPa (Hochdruckverfahren) oder durch Einsatz von Katalysatoren unter Atmosphärendruck (Niederdruckverfahren) gearbeitet. Beiden Verfahren gemeinsam ist die Freisetzung von Ammoniak (NH₃) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) [87]. Durch die basischen Amingruppen sind zahlreiche Reaktionen möglich. So wird durch Umsetzung mit Cyanursäure das als Flammenschutzmittel eingesetzte Melamincyanurat gebildet [88]. Die häufigste auch technische Umsetzung erfolgt jedoch mit Aldehyden, vornehmlich mit Formaldehyd, zu Alkylolmelaminen, welche dann zu den Melaminharzen umgesetzt werden, was im Folgenden näher erläutert wird [89].

2.3.1 Herstellung und Anwendung

Die Synthese der Melaminharze erfolgt analog zu den Phenolharzen in einem zweistufigen Prozess. Im ersten Schritt der Reaktion, der Addition, werden im schwach sauren bis alkalischen Milieu zunächst bis zu 6 Moleküle Formaldehyd über die Carbonylgruppe an die basische Aminogruppe addiert und es bilden sich Methylolmelamine, die gut wasserlöslich und sehr reaktiv sind (s. Abbildung 14) [90].

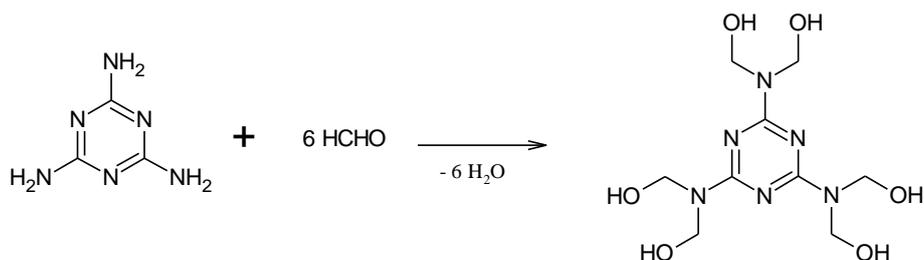


Abbildung 14: Additionsreaktion des Formaldehyds bei der Melaminharzesynthese

Abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen (Molverhältnis, Temperatur, Zeit, etc.) entstehen dabei Di- bis Hexamethylolmelamine, wobei letztere die größte Stabilität besitzen und als einziges Produkt in Reinform dargestellt werden können [91]. Wird die Reaktion in Anwesenheit von Säuren, welche katalytische Eigenschaften haben, durchgeführt, erfolgt simultan die Kondensationsreaktion zu entsprechenden Oligomeren. Die Umsetzung der Methylolmelamine zu den entsprechenden Harzen erfolgt folglich auch im sauren pH-Wert-Bereich. Dabei können zwei verschiedene Reaktionswege beobachtet werden. Erfolgt die Kondensation zwischen zwei Methylolen, werden, unter Abspaltung von H₂O Etherbrücken gebildet, wie in Abbildung 15a dargestellt ist. Reagiert eine Methylolgruppe hingegen mit

einem nicht formylierten Melaminmolekül, werden die thermodynamisch stabileren Methylenbrücken gebildet (Abbildung 15b).

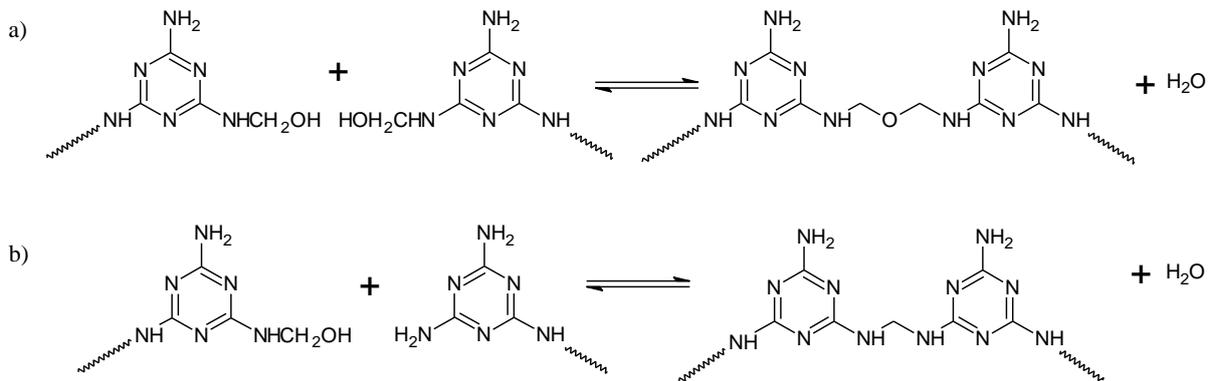


Abbildung 15: Kondensationsreaktionen bei der Melaminharzsynthese

Die Etherbrücken, deren Stabilität zwischen den Methylolgruppen und den Methylenbrücken liegt, lagern sich daher über längere Zeit oder bei erhöhten Temperaturen unter Abspaltung von Formaldehyd zu letzteren um (s. Abbildung 16) [92].

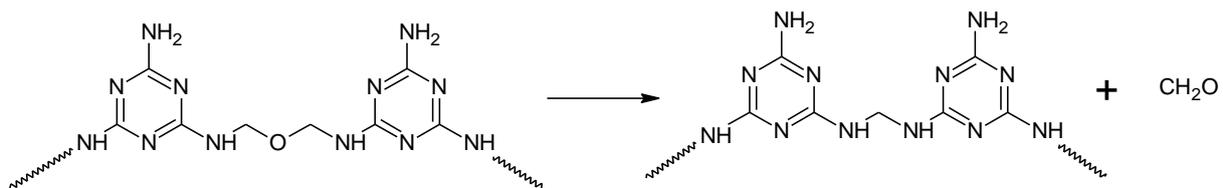


Abbildung 16: Umlagerungsreaktion von Methylenetherbrücken zu stabilen Methylenbrücken

Über die weiteren enthaltenen reaktiven Methylolgruppen werden dann schlussendlich dreidimensional vernetzte Polykondensate gebildet, die dann als Melaminharze bezeichnet werden. Der Grad der Verzweigung und die Art der Brückenstruktur hängt dabei vom anfangs eingesetzten Molverhältnis von Melamin und Formaldehyd ab. Ebdon et al. konnten zeigen, dass ein höherer Anteil an Formaldehyd zu einer stärkeren Verzweigung führt. Außerdem wird die Bildung von Methylenetherbrücken begünstigt [93]. Bei der Härtingsreaktion bzw. der Kondensation werden analog zu den Phenolharzen unterschiedliche Reaktionsstadien durchlaufen, die ebenfalls mit A-, B- und C-Zustand bezeichnet werden [90]. Im C-Zustand sind die Harze dann vollständig ausgehärtet, unschmelzbar und unlöslich [94]. Um die Abspaltung des als toxisch eingestuftes Formaldehyds zu vermeiden [9], wird die Härtingsreaktion heutzutage überwiegend bei Temperaturen oberhalb von 100 °C durchgeführt [94]. Für eine verbesserte Kontrolle der Eigenschaften der späteren Produkte werden die im ersten Schritt gebildeten Methylolmelamine häufig funktionalisiert, bevor die Kondensation zu den Harzen durchgeführt wird. Die gängigste Methode ist dabei die Veretherung mit Alkoholen. Diese gelingt sehr leicht, wenn die Reaktion statt in wässrigem Medium in einer entsprechenden alkoholischen Lösung durchgeführt wird [95], [96]. Auf gleichem Wege wird auch das hier verwendete Hexamethoxymethylmelamin synthetisiert (s. dazu Kapitel 4.2). Eine solche Funktionalisierung erweist sich in zweierlei Hinsicht als vorteilhaft. Einerseits sind die

veretherten Gruppen deutlich weniger reaktiv als die entsprechenden Methylolgruppen, was zu einer Stabilisierung der jeweiligen Produkte führt, zum Anderen führt es zu einer verbesserten Löslichkeit der Vorkondensate, sowohl in organischen Lösemitteln als auch in Wasser [90], [96].

Die zur Klasse der Duroplasten gehörenden Melaminharze zeigen typische Eigenschaften, wie eine hohe mechanische Festigkeit, gute thermische Stabilität und eine große Härte. Außerdem sind sie beständig gegen Feuchte und Chemikalien und besitzen eine hohe Flammwidrigkeit. Ihre Oberflächen zeigen gute Abrieb- und Kratzfestigkeit sowie einen hohen Glanz. Zusätzlich zeichnet sie eine hohe optische Transparenz und eine neutrale Färbung aus, was sich als vorteilhaft für bestimmte Anwendungen erweist, im Vergleich zu den entsprechenden Phenol- und Harnstoffharzen [19], [92], [97]. Nachteilig dagegen sind die geringe Lagerungsstabilität und die Neigung zur Selbstkondensation, die von Jahromi beschrieben wurde [98], [99]. Die Anwendungsbereiche der Melaminharze unterscheiden sich nicht signifikant von denen der Phenolharze. Auch sie werden in der Holzverarbeitung als Leime und Kleber eingesetzt und dienen als Beschichtungsmaterial für Holzwerkstoffe, wie Möbel oder Fußbodenbeläge. Aufgrund ihrer Wasserundurchlässigkeit finden sie weiterhin Anwendung als Imprägnierstoffe für Textilien, als Formpressmassen für Schalter, Griffe und Geschirr sowie bei der Lackherstellung [89], [94], [97]. Das Zwischenprodukt Hexamethoxymethylmelamin wird ferner als Härter in der Phenolharzsynthese eingesetzt [74].

2.4 Co-Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd

Um die jeweiligen Vor- und Nachteile der verschiedenen Kunststoffe auszugleichen, werden seit den 50er Jahren in Deutschland auch Co-Kondensate produziert, die sich durch die Verbesserung von mechanischen, chemischen und optischen Eigenschaften auszeichnen [100]. Die Synthese kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Einerseits durch direkte Kondensation der drei Komponenten und andererseits durch Mischen von separat vorkondensierten Phenol- und Melaminharzen [101], [102]. Ob es dabei jedoch tatsächlich zu einer Co-Kondensation von Melamin und Phenol mit Formaldehyd kommt, ist fraglich und wird in der Literatur kritisch diskutiert. Braun und Krause bzw. Braun und Ritzert untersuchten die gemeinsame Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd mit Modellsubstanzen sowie den jeweiligen Reinsubstanzen bei variierenden Reaktionsbedingungen und analysierten die Produkte u.a. mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) und Kernresonanzspektroskopie. Sie kamen zu dem Schluss, dass keine Co-Kondensation stattfindet. Vielmehr liegen zwei separate Harznetzwerke vor, die sich jedoch gegenseitig durchdringen. In Abhängigkeit des pH-Wertes der Reaktionsmischungen variieren die Anteile an Phenol- und Melaminharz [103]–[106]. Die starke Abhängigkeit der Reaktion vom pH-Wert wurde ebenfalls von Tomita und Matsuzaki beobachtet. Sie konnten mittels NMR-Spektroskopie ein Schlüsselsignal festlegen, dessen Auftreten bewies, dass Co-kondensierte Strukturelemente in

der Reaktionsmischung enthalten sind, was jedoch nur für pH-Werte unterhalb von 7 beobachtet wurde [107]. Ferner zeigten sie, dass es bei der Umsetzung von Methylolmelamin mit Phenol zu keiner gemeinsamen Kondensation kommt, wohingegen die Umsetzung von Methylolphenol mit Methylolmelamin ebenfalls Co-Kondensate formt. Sie schlossen daraus, dass die gemeinsame Kondensation von Melamin, Phenol und Formaldehyd durch die Bildung von Methylolphenolen induziert wird, was durch Higuchi bestätigt wurde [102], [108]. Dabei können sich sowohl Methylenbrücken als auch Methylenetherbrücken ausbilden. Für die Härtingsreaktion konnte gezeigt werden, dass im Säuren (pH = 5) die Geschwindigkeit der Melaminharzhärtung überwiegt, wohingegen bei einem pH-Wert von 10 die Phenolharzreaktion schneller verläuft. Im schwach alkalischen Bereich (pH = 8,5) verlaufen beide Reaktionen in etwa gleich schnell, sodass hier ebenfalls der Nachweis von Co-Kondensaten gelang. Ähnliche Resultate wurden auch von Roh et al. postuliert [109]–[111]. Maciejewski et al. synthetisierten zunächst Methylolmelamin mit einem mittleren Methylolierungsgrad von $n = 4,69$ und mischten dieses mit einer äquimolaren Menge an Salzsäure und einem Überschuss an Phenol, da so die schnelle Selbstkondensation der Methylolmelamine unterdrückt wird. Es bildete sich ein gelblich brauner Feststoff, der anschließend hitzegehärtet wurde. Mittels Flüssig-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *Liquid Ion Mass Spectrometry*, kurz: LSIMS) gelang der Nachweis von stark verzweigten Melamin-Phenol-Novolak-Strukturen, die über Methylenbrücken verknüpft sind (s. Abbildung 17) [112].

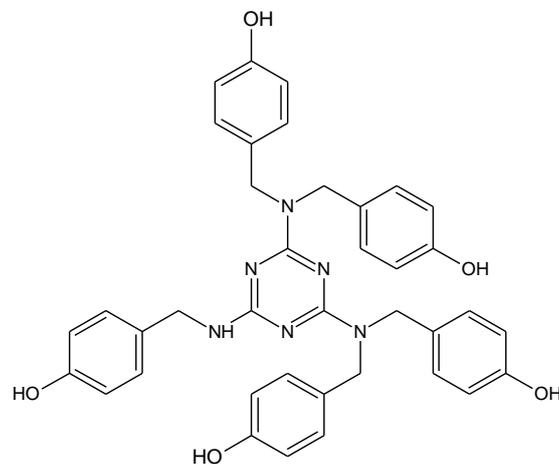


Abbildung 17: Postulierte Struktur von einem Phenol-Melamin-Novolak-Mischharz [112]

Anders als reine Phenol-Novolake sind die dort hergestellten Produkte selbsthärtend, was sie zu interessanten Werkstoffen macht. Die Arbeitsgruppe um Subrayan und Jones verwendete HMMM als eine Modellschubstanz für Melaminformaldehydharze und untersuchte die Kondensation mit o,p,- und p-substituierten Phenolen mit Dinonylnaphtalendisulfonsäure (DNNDSS) als Katalysator. Über NMR und hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) konnten sie die Ausbildung von 1,3-Benzoxazin Strukturelementen nachweisen. Eine von ihnen postulierte allgemeine Struktur ist in Abbildung 18 dargestellt [113].

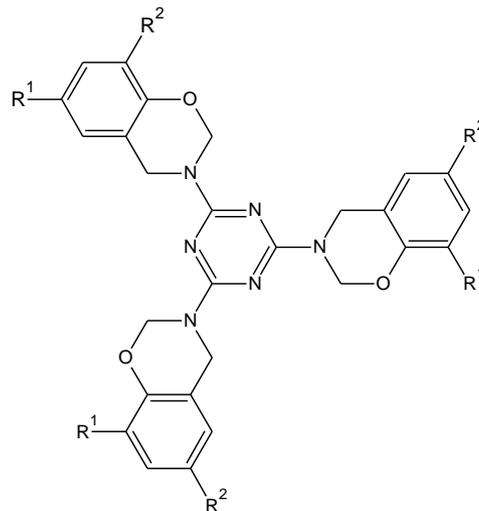


Abbildung 18: Kondensationsprodukt von HMMM und substituierten Phenolen unter saurer Katalyse

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, kurz DSC) Untersuchungen konnten sie ebenfalls zeigen, dass bei erhöhter Temperatur eine Vernetzung der Produkte mit einem Substituenten in para-Position stattfindet. Sie gehen davon aus, dass es zu einer Ringöffnung kommt und die polymeren Strukturen über Aminomethylbrücken verknüpft werden (s. Abbildung 19)

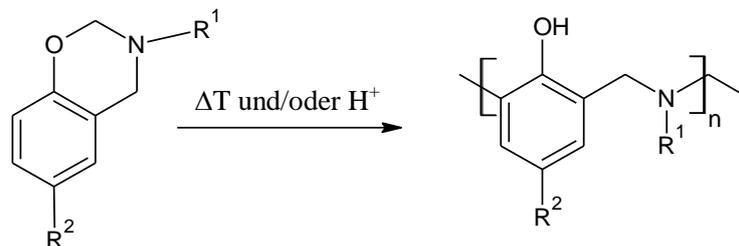


Abbildung 19: Vernetzungsreaktion von 1,3-Benzoxazin zu Polyphenolderivaten [113]

Parallel dazu laufen weitere Nebenreaktion, wie die Zersetzung, ab. Ähnliche Reaktionen wurden auch an anderer Stelle beschrieben [114], [115]. Die so erhaltenen Polymere zählen zu der relativ jungen Klasse der hochverzweigten Polymere (engl.: *hyperbranched polymers*), die in den letzten 30 Jahren Gegenstand der Forschung waren. Es wurden über die Jahre Synthesestrategien und optimierte Reaktionsparameter entwickelt, um die Eigenschaften der Produkte stetig zu verbessern. Eine Gesamtübersicht findet sich bei Gao und Yan [116] sowie Yates und Hayes [117].

2.5 Einführung in die Reaktionskinetik

In Kapitel 2.1 wurden bereits die theoretischen Grundlagen der Stufenwachstumspolymerisation sowie die Zusammenhänge zwischen Molverhältnis, Umsatz und Polymerisationsgrad beschrieben. Die Kinetik einer Reaktion kann zusätzlich Informationen über die Reaktionsgeschwindigkeit v und die Aktivierungsenergie E_A liefern. Für die exakte Bestimmung der kinetischen Parameter ist die Äquivalenz der funktionellen Gruppen der

Monomere und der Ausschluss von ablaufenden störenden Nebenreaktionen eine zwingende Voraussetzung. Resorcin verfügt über drei reaktive Positionen. HMMM trägt hingegen theoretisch sechs funktionelle Gruppen pro Molekül, wobei nicht bekannt ist, ob diese tatsächlich vollständig reagieren. Auch Nebenreaktionen in Form von Ringschlüssen können nicht ausgeschlossen werden (s. Kapitel 2.4), sodass hier lediglich eine formalkinetische Betrachtung der Reaktion erfolgen kann. Vereinfacht wird angenommen, dass es zur Reaktion des Monomers R, im vorliegenden Fall das Resorcin, und des Monomers H (HMMM) zum polymeren Produkt P kommt.



Die Konzentrationen der beteiligten Substanzen zu einer beliebigen Zeit t während der Reaktion sind entsprechende $[R]$, $[H]$ und $[P]$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stets abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur des Gemisches, sodass die Geschwindigkeit als Verbrauchsgeschwindigkeit einer Eduktkomponente (R oder H) definiert werden kann. Die Verbrauchsgeschwindigkeit v_R des Resorcins ist demnach definiert als:

$$v_R = -\frac{d[R]}{dt} \quad (10)$$

Aus der oben gezeigten allgemeinen Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass die Bildung des polymeren Produkts sowohl von der Konzentration des Resorcins als auch von der Konzentration des HMMMs abhängt. Daraus ergibt sich das durch Formel 11 beschriebene Geschwindigkeitsgesetz mit der Geschwindigkeitskonstanten k .

$$v = -\frac{d[R]}{dt} = -\frac{d[H]}{dt} = k[R][H] \quad (11)$$

Aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung ergibt sich die Ordnung einer Reaktion. Die Gesamtordnung ist definiert als die Summe der Ordnungen aller beteiligten Reaktanden. Im hier betrachteten Fall haben die beiden Eduktkomponenten jeweils die Ordnung 1, da jeweils ein Molekül Resorcin und ein Molekül HMMM zum polymeren Produkt P reagieren. Die Gesamtordnung der Reaktion ist folglich 2. Das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz wird als ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezeichnet. Da das HMMM jedoch doppelt so viele reaktive Stellen im Vergleich zum Resorcin aufweist und bei der späteren Synthese in einem deutlichen molaren Überschuss eingesetzt wird, kann angenommen werden, dass sich die Konzentration von $[H]$ während der Reaktion nicht verändert und zu einem beliebigen Zeitpunkt stets $[H]_0$ beträgt.

$$v = k[R][H]_0 \quad (12)$$

Durch Zusammenfassung von $k[H]_0$ zur neuen Geschwindigkeitskonstante k' vereinfacht sich Gleichung 12 zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung und hängt nur noch von der Konzentration des Resorcins ab.

$$v = k'[R] \quad (13)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung 11 und Gleichung 13 ergibt sich der folgende Ausdruck.

$$\frac{d[R]}{dt} = -k'[R] \quad (14)$$

Nach Integration und Umformung von Gleichung 14 folgt ein Ausdruck, der die Form einer allgemeinen Geradengleichung $y = mx+b$ hat (Gleichung 15)

$$\ln[R] = -k't + \ln[R]_0 \quad (15)$$

Durch graphisches Auftragen von $\ln([R]/[R]_0)$ über t kann die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion aus der Steigung der Geraden somit einfach experimentell ermittelt werden [118].

Die zweite wichtige Größe der Kinetik ist die Aktivierungsenergie E_A einer Reaktion, welche die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante beschreibt. Für eine Vielzahl an Reaktionen folgt die Abhängigkeit der Temperatur der von Arrhenius beschriebenen Gleichung 16.

$$k = A \cdot e^{E_A/RT} \quad (16)$$

mit

- k = Geschwindigkeitskonstante
- A = Frequenzfaktor
- E_A = Aktivierungsenergie
- R = allg. Gaskonstante
- T = Temperatur

Die Annahmen von Arrhenius basieren auf der Stoßtheorie, die vereinfacht zusammengefasst besagt, dass eine Reaktion nur stattfindet, wenn es zu ausreichend heftigen Stößen zwischen zwei Reaktanden kommt. Die Gesamtzahl aller Stöße wird dabei durch den Frequenzfaktor A wiedergegeben. Der Exponentialfaktor in Gleichung 16 hingegen gibt den Bruchteil aller Stöße an, deren Energie größer als E_A ist und somit tatsächlich zur Reaktion führen [118]. Durch Logarithmieren und Umformen von Gleichung 16 ergibt sich der nachfolgende Ausdruck.

$$\ln(k) = -\frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) - \ln(A) \quad (17)$$

Auch Gleichung 17 hat die Form einer allgemeinen Geradengleichung, sodass E_A durch graphisches Auftragen von $\ln(k)$ über $1/T$ ermittelt werden kann [119].

3. Analytische Methoden

Für die Analyse der Harzreaktionen sind bereits zahlreiche sowohl qualitative und quantitative Methoden in der Literatur beschrieben [14], [120]–[127] u. A. Sie können grob in thermische, spektroskopische und chromatographische Methoden unterteilt werden. Während letztere hauptsächlich zur Strukturaufklärung verwendet werden und damit auch Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen ermöglichen, dienen thermische Methoden wie die dynamische Differenzkalorimetrie zur Materialcharakterisierung bzw. zur Ermittlung des Reaktionsfortschrittes. Die spektroskopischen Methoden können sowohl zur Strukturaufklärung als auch zur Ermittlung des Reaktionsfortschritts eingesetzt werden indem produktspezifische Banden während der Reaktion gebildet werden. In den folgenden Abschnitten werden daher kurz die Funktionsprinzipien der hier angewendeten Methoden und die analytischen Informationen, die daraus ermittelt werden können, erläutert. Eine Übersicht der gewählten Messparameter für die jeweiligen Methoden finden sich in Kapitel 8.3.

3.1 Thermische Analysenmethoden

Zu den wichtigsten thermischen Analysenverfahren in der Polymerchemie gehören die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und die thermogravimetrische Analyse (TGA). Beide werden heutzutage als Routinemethoden der Materialcharakterisierung verwendet [128], [129].

Differenzthermoanalyse:

Die DSC ist eine Methode, mit welcher die Änderung der Wärmekapazität einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wird. Dadurch lassen sich Phasenübergänge (endo – und exotherm), wie Schmelzen, Verdampfen, Glasübergänge und Strukturumlagerungen, aber auch der Reinheitsgrad einer Substanz untersuchen [130]. Die Probe, die sich in einem Tiegel befindet, wird gemeinsam mit einem Referenztiegel in einer adiabatischen Messzelle positioniert und anschließend mit einer konstanten Heizrate (typisch 10 K/min) langsam erwärmt (s. Abbildung 20). Schmilzt die Probe, ändert sich auch der Wärmestrom, sodass eine Differenz zur Referenz in Form eines endothermen Peaks detektiert wird. In Abbildung 20 ist beispielhaft der Verlauf eine DSC-Kurve dargestellt, in welcher typische Umwandlungen, wie Glasübergang und Schmelzen, detektiert wurden. Der Glasübergang, eine für amorphe und teilkristalline Polymere und Kunststoffe wichtige Kenngröße, beschreibt den Übergang vom gummielastischen, flexiblen Zustand in den glasartigen spröden Zustand. Er gibt also Aufschluss über die Formbeständigkeit bei Wärmeeinwirkung [131].

Durch die physikalischen Größen wie Schmelzpunkt (Smp) oder Zersetzungstemperatur lassen sich Rückschlüsse auf die Stabilität eines Stoffes ziehen. Dies ist besonders für die Synthese bei erhöhten Temperaturen wichtig, da diese nur erfolgen kann, wenn sich die Edukte nicht vorher schon zersetzen. Auch chemische Reaktionen wie Oxidations-, Umlagerungs- oder

Eigenkondensationsreaktionen müssen zuerst ausgeschlossen werden, um eine spätere Beeinflussung der hier durchgeführten Synthesen und unerwünschte Nebenprodukte zu vermeiden.

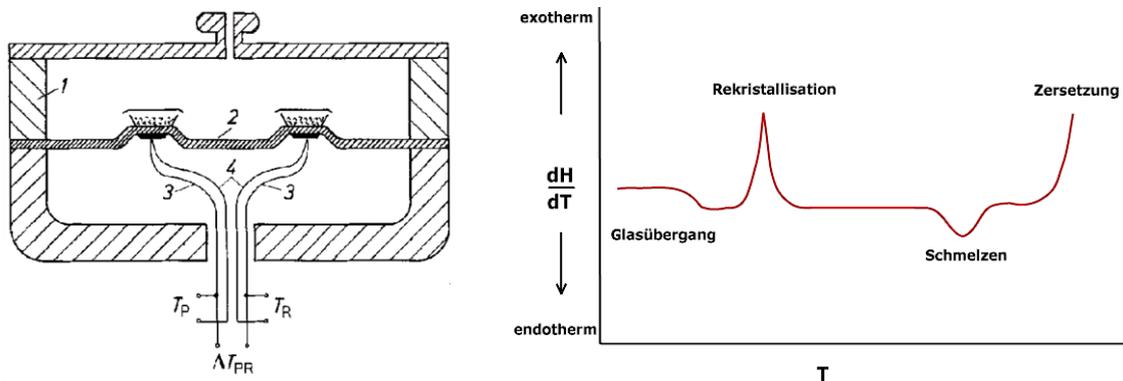


Abbildung 20: links: Schematischer Aufbau einer DSC-Messzelle (1. Ofen, 2. Messzelle, 3/4. Thermoelemente von Referenz (T_R) und Probe (T_P)) [132], rechts: Beispielhafter Verlauf einer DSC-Kurve mit polymertypischen Phasenumwandlungen [133]

Eine weitere wichtige Größe ist der bereits o.a. Glasübergang von Polymeren, welcher ebenfalls mit DSC bestimmt werden kann. Thermodynamisch betrachtet handelt es sich beim Glasübergang um eine Umwandlung 2. Ordnung. Diese ist definiert als ein Sprung der zweiten Ableitung der Gibbs-Energie G . Dabei wird eine Änderung der Wärmekapazität c_p , der isothermen Kompressibilität κ oder des Ausdehnungskoeffizienten α beobachtet [16].

$$c_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p$$

Die Lage des Glasübergangs wird im Wesentlichen von der Struktur des Polymers bestimmt. Je nach Beweglichkeit der Hauptkette oder der chemischen Struktur der Substituenten wird die Bindungsrotation des Polymers beeinflusst. Je geringer diese ist, desto höher ist die Glastemperatur T_g . Auch die Molmasse und der Grad der Vernetzung bestimmen die Lage von T_g . Durch eine zunehmende Vernetzung nimmt die freie Drehbarkeit ab, was zu einem Anstieg des Glasübergangs führt. Ähnlich verhält es sich beim Anstieg der Molmasse M , die während der Polymerisation beobachtet werden kann. Je höher M , desto höher ist auch T_g , sodass die DSC eine geeignete Methode darstellt, um den Reaktionsfortschritt der Harzreaktion zu detektieren. Weitere Vorteile sind der geringe Zeitaufwand und die einfache Probenpräparation [130], [134]–[136].

Thermogravimetrie:

Die thermogravimetrische Analyse ermöglicht die Messung einer Masseänderung in Abhängigkeit der Temperatur und/oder Zeit. Das Material wird dazu in einem inerten Tiegel aus Platin unter definierten Bedingungen zersetzt. Mit einer im Ofen positionierten Mikrowaage wird der Masseverlust der Probe Δm gemessen. Typischerweise wird die Probe zunächst zur Unterdrückung von Oxidationsprozessen unter Inertgas mit einer konstanten

Heizrate (10 K/min) aufgeheizt. Abbildung 21 zeigt einen schematischen Messaufbau der TGA sowie ein typisches Thermogramm.

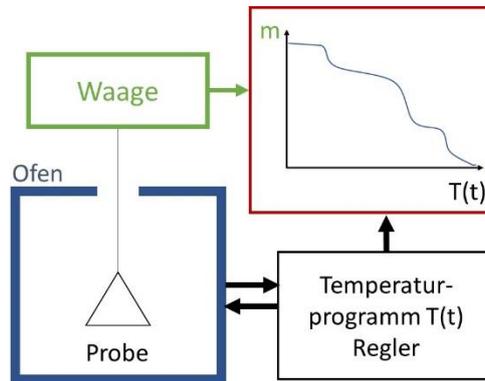


Abbildung 21: Schematischer Aufbau und Messkurvenverlauf der Thermogravimetrischen Analyse

Die detektierten Massenverluste, welche auf physikalischen Prozessen, Zersetzung oder chemischen Reaktionen beruhen, können charakteristisch für Polymere sein und ermöglichen daher Rückschlüsse auf die Struktur bzw. die chemische Zusammensetzung einer Probe [137]. Außerdem kann die thermische Stabilität untersucht werden, welche insbesondere bei anwendungstechnischen Fragestellungen von enormer Bedeutung ist [138].

3.2 Spektroskopische Analysemethoden

Die beiden wichtigsten Methoden in der Schwingungsspektroskopie sind die Infrarot (IR)-Spektroskopie und die Ramanspektroskopie. Beide Methoden ermöglichen es, schnell Informationen über Struktur und Verbindungsklassen der zu analysierenden Proben zu erhalten. Sie zeichnen sich durch einfache Gerätetechnik, geringen Zeitaufwand bei Probenpräparation und Messung sowie einem minimalen Probenverbrauch aus. Zwar bedarf es zur Auswertung der Spektren einiger Übung, jedoch ist diese verglichen mit z. B. der Massenspektrometrie verhältnismäßig einfach. Für die spätere Analyse der Harze können beide Methoden nützlich sein, um den Umsatz bzw. den Reaktionsfortschritt zu charakterisieren. Es ist davon auszugehen, dass sich die aromatischen Strukturen der Edukte aufgrund ihrer Stabilität während der Polymerisation bzw. Vernetzung nicht ändern werden, sodass die zugehörigen IR-/Raman-Banden als Referenzen verwendet werden können. Über das Bandenverhältnis von Referenz zur Variablen kann der Fortschritt der Reaktion semiquantitativ bestimmt und möglicherweise Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf von gebildeten Zwischenprodukten gezogen werden. Das Prinzip beider Methoden beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im IR-Bereich (10^{12} - 10^{14} Hz), was zur Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen führt.

IR-Spektroskopie:

Bei der IR-Spektroskopie wird direkt die Absorption gemessen. Durch Anregung charakteristischer Schwingungen von funktionellen Gruppen können im spektralen Bereich von

400 – 4000 cm^{-1} Absorptionsbanden detektiert werden, die es ermöglichen Substanzklassen eindeutig zu identifizieren [139]. Die hier verwendete Technik zur Analyse der Edukte ist die Fourier-Transform -Infrarot-Spektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR), die die Oberflächenanalyse von festen oder flüssigen Proben ermöglicht. Dazu muss die Probe mit der Oberfläche eines IR-durchlässigen Kristalls mit hohem Brechungsindex (z. B. Germanium, Diamant) in Kontakt stehen. Tritt die IR-Strahlung nun unter einem bestimmten Winkel Θ_E , welcher größer als der kritische Winkel Θ_K ist, ab dem Totalreflexion stattfindet, in den Kristall ein, kommt es zu Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Probe. Die Strahlung dringt geringfügig in die Oberfläche der Probe ein, was eine Abschwächung ebendieser bewirkt. Je nach Durchlässigkeit des verwendeten Diamanten unterscheidet sich auch der detektierbare spektrale Bereich [140].

Raman-Spektroskopie:

Im Vergleich dazu werden Molekülschwingungen in der Raman-Spektroskopie indirekt als Streustrahlung detektiert. Bei Anregung mit monochromatischem Licht wird ein geringer Teil (etwa 10^{-6}) in alle Raumrichtungen unelastisch gestreut, wobei es durch Wechselwirkungen des eingestrahlten Lichts mit der Probe zu einer Frequenzverschiebung kommt [141]. Diese Verschiebung wird als Raman-Effekt bezeichnet und entspricht charakteristischen Energien von Rotations – und Schwingungszuständen. Genau wie die IR-Spektroskopie kann mit Hilfe der Raman-Spektroskopie die Struktur bzw. die Substanzklasse einer Probe schnell und einfach bestimmt werden. Ein Vorteil letzterer ist dabei, dass die gemessene Intensität direkt proportional zur Konzentration in der Probe ist, sodass auch eine quantitative Auswertung ohne großen Aufwand möglich ist [142].

3.3 Chromatographische Methoden

Allgemein versteht man unter Chromatographie physikalisch-chemische Analyseverfahren, die eine Auftrennung von Substanzgemischen in einzelne Komponenten ermöglichen. Grundlage dafür ist die unterschiedliche Verteilung der Substanzen zwischen einer immobilen stationären Phase, die in einer Säule fixiert ist, und einer mobilen Phase. Die zu analysierenden bzw. aufzutrennenden Probenkomponenten befinden sich in der mobilen Phase und werden so durch die Säule transportiert. Innerhalb dieser erfahren die einzelnen Bestandteile unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit der stationären Phase, sodass sich Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen einstellen und Substanzen unterschiedlich stark retardiert werden. Komponenten, die starke Wechselwirkungen erfahren, verbleiben länger an der stationären Phase als Komponenten mit nur schwachen Wechselwirkungen, wodurch eine Auftrennung des Probengemisches erreicht wird. Je nach Aggregatzustand der mobilen Phase wird zwischen Gas- und Flüssigchromatographie unterschieden [140], [143]. Ein weiteres wichtiges Merkmal der Chromatographie ist die Variabilität des Detektionssystems. Je nach Fragestellung und Analyt können die Detektoren

selektiv ausgewählt und so die Analyse optimiert werden. Die wichtigsten Kriterien, welche dabei erfüllt werden sollten, sind ein möglichst großer linearer Messbereich, eine geringe Nachweisgrenze, hohe Selektivität sowie eine hohe Robustheit. Verbreitete Detektionssysteme sind UV-, Brechungsindex-, Fluoreszenz-, Lichtstreu- und Leitfähigkeitsdetektoren. Zur Identifizierung möglicher Reaktionsprodukte sowie Aufklärung von Strukturen und Mechanismen ist die Kopplung des Chromatographie-Systems mit einem massenselektiven Detektor besonders nützlich. Dieser ionisiert und fragmentiert die einzelnen Komponenten und selektiert sie anschließend nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z -Verhältnis). Dieses ist charakteristisch für die jeweilige Substanz, sodass eine Identifizierung durch Vergleich mit Datenbankspektren einfach gelingt [144]. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene chromatographische Methoden verwendet, deren Funktionsweise und analytische Nutzbarkeit im Folgenden genauer beschrieben wird.

3.3.1 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie GC-MS

Wie aus dem Namen direkt ableitbar, handelt es sich bei der Gaschromatographie um ein Trennverfahren mit einer gasförmigen mobilen Phase. Die Probe, die vor Auftrag auf die Säule im Injektionssystem verdampft wird, wird durch ein Trägergas, z. B. Helium oder Stickstoff, durch die Säule transportiert und wechselwirkt mit der stationären Phase, wodurch es zur Verteilung des Analyten zwischen beiden Phasen kommt, und damit auch zur Auftrennung der einzelnen Bestandteile. Zur Untersuchung von komplexen Substanzgemischen werden heutzutage fast ausschließlich sogenannte Kapillarsäulen als stationäre Phase verwendet, die einen Innendurchmesser von 100 – 800 μm und eine Länge von bis zu 100 m aufweisen können. Sie haben im Vergleich zu den klassischen gepackten Säulen eine erhöhte Trennleistung [145]. Durch Anlegen eines Temperaturgradienten kann die Retentionszeit verkürzt und auch die Peakbreite deutlich verringert werden. Aufgrund des geringen Trägergasflusses in Kapillarsäulen ist eine direkte Kopplung mit einem Massenspektrometer MS möglich. Die aufgetrennte Probe wird über eine beheizte Transfer-Kapillare in das MS überführt, um eine Kondensation der Probe zu vermeiden. In einer Ionenquelle wird die Probe dann ionisiert und anschließend in einem Massenanalysator gemäß ihrem m/z -Verhältnisses aufgetrennt. In der GC-MS wird meist die energiereiche Elektronenstoßionisation (EI) mit 70 eV verwendet. Diese führt neben der Ionisation auch zur Fragmentierung der Probe, was zu substanzspezifischen Massenspektren führt. Durch Vergleich mit Datenbankspektren kann eine nahezu eindeutige Identifizierung erfolgen. Neben der qualitativen Analyse und den daraus erhaltenen Strukturinformationen können viele Substanzen auch quantifiziert werden, was die GC-MS-Analyse für viele Bereiche unverzichtbar macht. Die Nachteile dieser Methode liegen darin, dass lediglich 20 % der bekannten organischen Substanzen mittels GC-MS analysiert werden können, da nur sie die Voraussetzungen der zersetzungsfreien Verdampfung erfüllen. Es können demnach nur Molekülmassen bis ca. 500 g/mol detektiert werden [146], [147]. Für die Analyse der hier synthetisierten Phenol/Melaminharze ist die GC-MS daher nur bedingt

geeignet, da bereits die Reaktion von jeweils einem Molekül Resorcin ($M = 110 \text{ g/mol}$) mit einem Molekül HMMM ($M = 390 \text{ g/mol}$) zu Massen im Bereich von 500 g/mol führt und höher kondensierte Produkte daher nur schwer verdampfbar sind. Unter dem Aspekt des Arbeitsschutzes kann eine Analyse mittels GC-MS jedoch sinnvoll sein, um die Freisetzung von möglichen Gefahrstoffen während des Produktionsprozesses zu kontrollieren. Durch Analyse der Harze können niedermolekulare Bestandteile detektiert werden, die auch während der Produktion bzw. der Verarbeitung freigesetzt werden und damit potenzielle Gefahren für die Arbeiter darstellen.

3.3.2 Headspace- Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (HS-GC-MS)

Die Headspace (HS)-Technik, auch als Dampfphaseanalyse bezeichnet, ist ein spezielles Probenaufgabesystem, bei dem leichtflüchtige Substanzen von der Matrix getrennt werden und dann direkt in das gaschromatographische System injiziert werden. Feste oder flüssige Proben werden dafür in speziellen gasdicht verschlossenen Headspace-Gefäßen einer Temperaturbehandlung unterzogen, bei der leichtflüchtige Bestandteile verdampfen. So stellt sich ein Gleichgewicht zwischen schwerflüchtiger Probenmatrix und der Gasphase ein (s. Abbildung 22a), wobei die dafür benötigte Zeit stark vom Analyten und dessen Matrix abhängig ist.

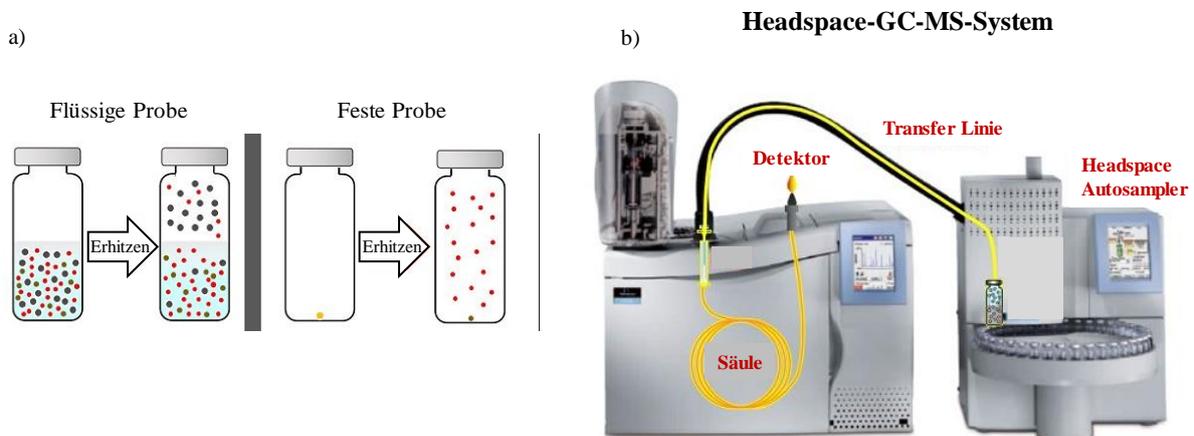


Abbildung 22: a) Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und Gasphase, b) schematischer Aufbau eines HS-GC-MS-Systems [148]

Die Probe für die chromatographische Analyse wird anschließend aus der Gasphase entnommen, über eine beheizte Transfer-Linie auf die Säule injiziert und dann entsprechend aufgetrennt. Diese Art der Probenaufgabe wird auch als statische Headspace-Variante bezeichnet. Im Gegensatz dazu wird bei der sogenannten dynamischen Headspace-Technik kontinuierlich ein Gasstrom über die Probe geleitet und mit Probekomponenten auf eine gekühlte Vorsäule oder Adsorbens geleitet. So wird der Analyt angereichert und anschließend durch schnelles Erhitzen injiziert. Der Vorteil der Headspace-Technik liegt in der weitgehenden Eliminierung von Matrixeffekten bzw. -beeinflussungen der Analyse. Sie wird deshalb häufig

für die Spurenanalyse zur Identifizierung von Brandbeschleunigern, der Abwasseranalytik oder auch in der pharmazeutischen und der lebensmitteltechnischen Analyse eingesetzt. Das ursprüngliche Anwendungsfeld ist jedoch die Analyse von Alkohol in Blut. Im Bereich der Elastomeranalytik ist die HS-GC-MS geeignet, um meistens geruchsintensive Zersetzungsprodukte von Vernetzungschemikalien oder auch Lösemittelreste sowie Restgehalte an Monomeren zu bestimmen [146], [149], [150].

3.3.3 Hochleistungsflüssigchromatographie

Anders als bei der Gaschromatographie können mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: *high performance liquid chromatography*, kurz: HPLC) auch hochmolekulare Substanzen detektiert werden. Als mobile Phase werden hier zumeist Lösemittelgemische wie Methanol/Wasser (MeOH/H₂O) oder Acetonitril/Wasser eingesetzt. Das Trennprinzip der HPLC beruht in der Regel auf Adsorption an der stationären Phase. Bei der sogenannten Normalphasen-Chromatographie (NP) ist die stationäre Phase polarer als die mobile Phase. Bei der Umkehrphasen-Chromatographie (engl.: *reversed phase*, kurz: RP) wird die Säulenoberfläche mit unpolaren Substanzen, wie C8 oder C18- Alkanen, modifiziert, und als Elutionsmittel werden polare Lösemittel verwendet. Hierbei stellen sich zwischen mobiler und stationärer Phase dynamische Verteilungsgleichgewichte ein, die dazu führen, dass die verschiedenen Substanzen unterschiedlich schnell durch die Säule transportiert werden. Heutzutage werden ca. 70-80 % aller HPLC-Analysen mit der RP-Technik durchgeführt [151]. Im Gegensatz zur Gaschromatographie (GC) haben die Säulen hier nur eine Länge von 12,5 – 30 cm mit Porengrößen von wenigen µm. Aufgrund der höheren Viskositäten von Flüssigkeiten verglichen mit Gasen, können bei der HPLC nur geringere Flussraten eingestellt werden. Auch die Peakbreite ist bei der HPLC aufgrund der geringeren Diffusionskoeffizienten deutlich erhöht, was insgesamt zu einer schlechteren Auflösung verglichen mit der GC führt [149], [151]. Zur Trennung von Substanzen mit deutlich unterschiedlichen Polaritäten mit adäquaten Trennzeiten wird die Gradientenelution eingesetzt. Dabei wird die Zusammensetzung der mobilen Phase kontinuierlich verändert, was zur Änderung der Elutionskraft und damit auch zur schnelleren Desorption der Analyten von der stationären Phase führt. Am Ende der Trennung wird die Zusammensetzung der mobilen Phase detektiert [140], [143]. Am häufigsten wird dazu ein UV-Detektor verwendet. Die Identifikation der Substanzen erfolgt dabei über die Retentionszeit von entsprechenden Referenzmaterialien. Um Informationen über die Strukturen von z. B. Polymeren oder, wie in dieser Arbeit, von Harzen zu erhalten, eignet sich eine Kopplung von Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS). Ähnlich wie bei der GC-MS gelangt die Probe nach der chromatographischen Trennung in eine Ionenquelle, wobei hier jedoch „weiche“ Ionisierungstechniken, wie die Elektrospray-

Ionisation (ESI) oder die chemische Ionisation unter Atmosphärendruck (APCI), verwendet werden. So kommt es nur zu geringen Fragmentierungen der Probenbestandteile. Die ionisierten Analyten werden dann analog zur GC-MS gemäß ihrem m/z -Verhältnis aufgetrennt. Anders als bei der GC-MS erfolgt die Auswertung der Spektren nur selten über Datenbanken, da je nach Analyten, Ionenquelle und Ionisationsparametern deutlich verschiedene Massenspektren detektiert werden. Die Auswertung dieser Methode bedarf daher einiger Erfahrung und zahlreicher Referenzen. Insgesamt kann sie aber sehr nützlich sein, um Reaktionsprodukte zu identifizieren und Rückschlüsse auf mechanistische Verläufe der Harzbildungsreaktion zu ziehen [152].

3.3.4 Gelpermeationschromatographie

Durch das Wachstum der Polymerketten steigt auch das Molgewicht der Probe an. Dieser Anstieg kann experimentell ermittelt werden durch die Analyse mit der Gelpermeationschromatographie. Es handelt sich dabei apparativ um eine besondere Form der HPLC, wobei es jedoch zu keiner Wechselwirkung mit der stationären Phase kommt, sondern die Trennung durch Ausschluss bestimmter Molekülgrößen erfolgt. Als stationäre Phase werden Säulen mit poröser Gelmatrix verwendet, deren Porengrößen variieren. Die sogenannten Mixed-Bed-Säulen besitzen Porengrößen, die bereits einen großen Molmassenbereich abdecken [153]. Da reale Polymere jedoch oftmals eine breite Verteilung der Molmasse besitzen, werden für eine verbesserte Trennung 2-3 Trennsäulen mit unterschiedlichen Porengrößen kombiniert [154]. Je nach Molekülgröße können die Probenbestandteile unterschiedlich tief in die Poren eindringen, wodurch sie unterschiedlich lange retardiert werden. Mittels UV- oder Brechungsindex-Detektoren wird letztendlich eine Spannungsdifferenz in Abhängigkeit des Elutionsvolumens aufgezeichnet. Durch Kalibration des Systems mit Polymerstandards bekannter Molmasse M_S und ähnlicher Molekülstruktur kann das Elutionsvolumen mit der mittleren Molmassen \overline{M}_n (Zahl) und \overline{M}_w (Gewicht) relativ korreliert werden.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (18)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (19)$$

mit N_i = Anzahl der Moleküle i mit dem Molekulargewicht M_i

Eine weitere wichtige Größe ist der Polydispersitätsindex D , der ein Maß für die Uneinheitlichkeit des betreffenden Polymers ist (Gleichung 20). Er ist im Idealfall 1, d.h. alle Polymerketten haben die gleiche Länge. Je uneinheitlicher das betreffende Polymer ist, desto mehr weicht D von 1 ab [155].

$$D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (20)$$

Da die Kalibration des Systems hier mit Polystyrolstandards erfolgte, ist die Messung systematisch fehlerbehaftet und die berechneten Gewichtsmittel entsprechen nicht den tatsächlichen Molekülgrößen. Für qualitativ vergleichende Aussagen zum Reaktionsfortschritt eignet sich die GPC jedoch sehr gut.

3.4 Viskosität

Die Viskosität η ist ein Maß für die Fließfähigkeit oder Zähigkeit bzw. für den inneren Widerstand gegen das Fließen. Sie ist definiert als Quotient von Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (21)$$

Befindet sich eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten der Fläche A , die im Abstand d parallel zueinander angeordnet sind, so haftet die Flüssigkeiten an beiden Platten. Es wird angenommen, dass die Flüssigkeit in einzelne Schichten unterteilt ist. Wird nun die obere Platte mit einer Geschwindigkeit v bewegt, bewegt sich die direkt an der Platte befindliche Schicht ebenfalls mit der Geschwindigkeit v . Von dieser geht eine Tangentialkraft auf die darunter liegende Schicht aus, die sich dadurch mit der Geschwindigkeit v_1 bewegt. Innerhalb der Flüssigkeitsschichten entsteht so ein Geschwindigkeitsgradient, die sogenannte Scherrate $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad (22)$$

Sie gibt an, wie schnell sich die unterschiedlichen Schichten relativ zueinander bewegen. Die Schubspannung τ ist definiert als Kraft F pro Fläche A

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (23)$$

Sie gibt an, welche Kraft aufgewendet werden muss, um die obere Platte zu bewegen. Je viskoser, desto zähflüssiger ist eine Flüssigkeit und desto größer ist die Kraft, die aufgebracht werden muss.

Experimentell wird die Viskosität mit einem Rotationsrheometer mit einer Platte-Platte-Geometrie bestimmt. Hier befindet sich die Probe zwischen zwei Platten in einem definierten Abstand, wobei die obere Platte rotiert. Die Rotation wird durch die Drehzahl geregelt (Drehzahlrampe) und die Scherrate so entsprechend festgelegt. Gemessen wird die Schubspannung bei Raumtemperatur, woraus dann direkt die Viskosität der Probe berechnet werden kann. Da die Viskosität abhängig von der Scherrate ist, muss die Auswertung bei einer definierten Scherrate erfolgen, um sinnvolle Rückschlüsse auf den Reaktionsfortschritt ziehen zu können [39], [156].

4. Eigenschaften und Charakterisierung der verwendeten Rohmaterialien

Um Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen von phenolischen Harzen in einer Kautschukmatrix zu erlangen, ist es notwendig im ersten Schritt die eingesetzten Rohmaterialien zu charakterisieren. Einerseits dient dies zur Auswahl der richtigen Reaktionsbedingungen, andererseits können so Vergleichsspektren erstellt werden, welche später zur Identifizierung und Analyse der Produkte herangezogen werden können. Im Folgenden werden die Rohmaterialien Resorcin und Hexamethoxymethylmelamin daher auf ihre Reaktivität, ihre Stabilität und ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht. Ein weiteres Ziel ist es, die zu nutzenden Methoden für die spätere Harzanalytik zu ermitteln und zu optimieren, um dadurch ein tiefergehendes Verständnis der Vorgänge in einer Kautschukmatrix zu erlangen.

4.1 Resorcin

Das zur Gruppe der Hydroxyphenole gehörende Resorcin ist als kristalliner Feststoff mit einer Reinheit von 99 % erhältlich. Es hat eine Molmasse von 110,11 g/mol und einen unangenehmen Geruch [10]. Toxikologisch ist das sehr gut in Wasser lösliche Resorcin kritisch zu betrachten. Zwar wirkt es in stark verdünnten Lösungen als Antiseptikum und wird in vielen Salben und Haarwässern eingesetzt, jedoch zeigt es in konzentrierter Form hohes Reizpotenzial für Haut, Augen und Schleimhäute sowie eine wassergefährdende Wirkung [157]. Aufgrund seiner hautresorptiven Wirkung kann Resorcin bei längerem Hautkontakt Dermatitis und Gewebenekrosen auslösen und zu akuten toxischen Symptomen, wie Schwindel, Erbrechen, Atemnot und Bewusstlosigkeit führen [157], [158]. Ursache dafür ist die Bildung von Methämoglobin, ein Hämoglobinderivat, dass durch Autooxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) in den Erythrozyten entsteht [159]. Anders als Hämoglobin kann Methämoglobin den in der Lunge aufgenommenen Sauerstoff nicht wieder abgeben. Bei einer akuten Intoxikation steigt der Methämoglobinwert im Körper stark an, was zu Sauerstoffmangel im Gewebe und damit zu den entsprechenden Vergiftungserscheinungen führt [160]. Die chronische Toxizität von Resorcin zeigt bei beruflich exponierten Personen einen signifikanten Anstieg von Hauterkrankungen, wie die oben genannte Dermatitis, ist insgesamt aber weniger kritisch einzustufen als Phenol [161], [162]. Laut den technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) 900 liegt der Arbeitsplatzgrenzwert bei 4 mL/m³, jedoch kann der gemessene Kurzzeitwert deutlich schwanken [163]. Auch ist es möglich, dass trotz Einhaltung der festgelegten Arbeitsplatzgrenzwerte allergische Reaktion beobachtet werden [164].

Wie bereits oben beschrieben, wird Resorcin zur Herstellung von Phenolformaldehydharzen und anderen Phenoplasten verwendet. Auch bei der Synthese von Farbstoffen, wie Fluorescein oder Eosin spielt Resorcin eine wichtige Rolle. Fluorescein entsteht durch die säurekatalysierte Kondensation von Resorcin und Phtalsäureanhydrid und wird in der Medizin und in der analytischen Chemie als Indikator sowie als Fluoreszenzfarbstoff eingesetzt [165]. Durch

Reaktion von Resorcin und Natriumnitrit in Wasser bildet sich das ebenfalls als Indikator verwendete Lacmoid, ein schwarzviolettes Pulver, das in wässriger Lösung eine Blaufärbung hervorruft. Durch Zugabe von Säuren kommt es zu einem roten Farbumschlag [166]. In der Sprengstoffindustrie wird das Bleisalz von 2,4,6-Trinitroresorcin als Initialzündler verwendet [167]. Hauptanwendungsgebiet von Resorcin bzw. seiner Reaktionsprodukte bleibt aber die Haftvermittlung zwischen Gewebefasern und Gummi in der Reifenindustrie.

Um einen Bezug zur industriellen Praxis herzustellen, wurde für die Untersuchungen neben der Reinsubstanz Resorcin auch ein bereits vorkondensiertes Präpolymer des Resorcins eingesetzt. Es handelt sich dabei um ein unter dem Handelsnamen Durez[®] 37097 bekanntes Phenolharz der Firma Sumitomo Bakelite Europe. Laut der technischen Produktspezifikation handelt es sich dabei um ein thermoplastisches Resorcin-Formaldehyd-Harz mit 16 % freiem Resorcin und einem Erweichungspunkt von 108 °C [168]. Im Folgenden werden die rötlich braunen Pastillen nur als Durez bezeichnet.

4.2 Hexamethoxymethylmelamin

Die zweite Komponente, die zur Synthese der Harze verwendet wurde, ist das Melaminderivat Hexamethoxymethylmelamin. Es handelt sich dabei um einen kristallinen Feststoff mit einem Molgewicht von 390,44 g/mol. Vom Hersteller ist ein Schmelzpunkt von 52 °C und eine Reinheit von min 98 % angegeben [169]. Die Synthese erfolgt in einem zweistufigen Prozess. Durch Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd addiert letzteres an den Ring. Durch einen Überschuss an Formaldehyd kann unter neutralen oder schwach alkalischen Bedingungen leicht das Hexamethylolmelamin (HMM) gebildet werden. In Abbildung 23 sind schematisch die Additionsschritte bis zum stabilsten Endprodukt HMM dargestellt. Die reaktiven Methylolgruppen können anschließend mit den entsprechenden Alkoholen verethert werden. Unter schwach sauren Bedingungen und einem Überschuss an Alkohol, hier Methanol, wird nach Destillation und Trocknung ein kristalliner Feststoff erhalten (s. Abbildung 24) [90].

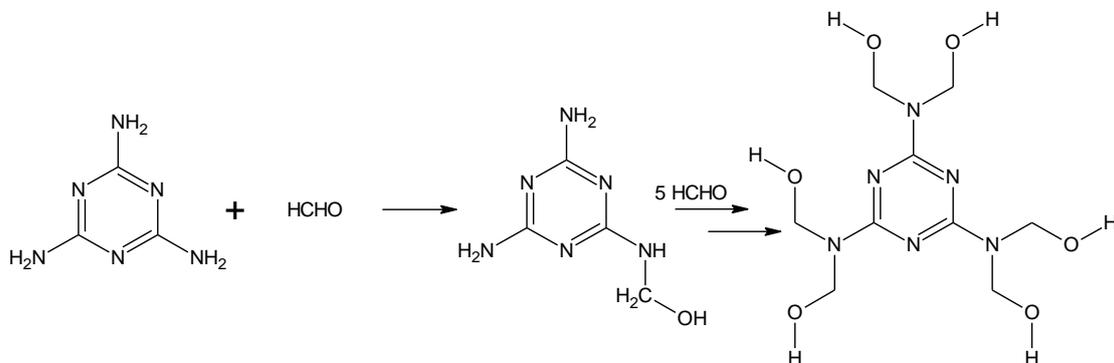


Abbildung 23: Additionsreaktion von Formaldehyd an den Melaminring unter Bildung von Mono- bis zu Hexamethylolmelamin [91]

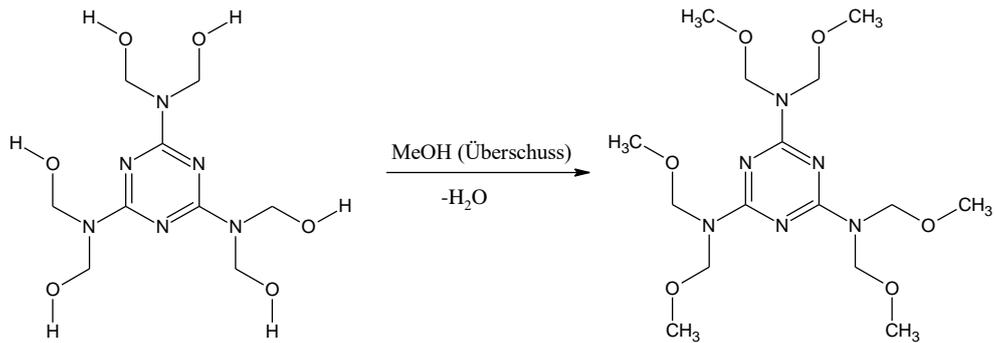


Abbildung 24: Veretherung von Hexamethylmelamin zu HMMM

Neben der vollmethylierten hochreinen Variante wird in der Industrie aus Kostengründen ein Gemisch aus verschiedenen stark methylierten Methoxymethylderivaten eingesetzt. Um auch hier einen Praxisbezug herzustellen, wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ein technisches Produkt untersucht. Das unter dem Handelsnamen Komelol MM GE/90 (im Folgenden nur noch als Komelol bezeichnet) vertriebene Produkt der Firma Melamin d.d. Kočevje ist laut Herstellerinformationen eine flüssige Variante von HMMM mit einem Siedepunkt von $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, einer Molmasse von 380 g/mol und einem mittleren Methylierungsgrad von $5,3$ [170], [171]. Daraus lässt sich ableiten, dass der überwiegende Teil des Gemisches vollständig methyliert vorliegen muss und nur zu geringen Teilen Methylolgruppen vorhanden sind. In Abbildung 25 sind die drei Strukturelemente, die am wahrscheinlichsten im Komelol vorliegen, dargestellt.

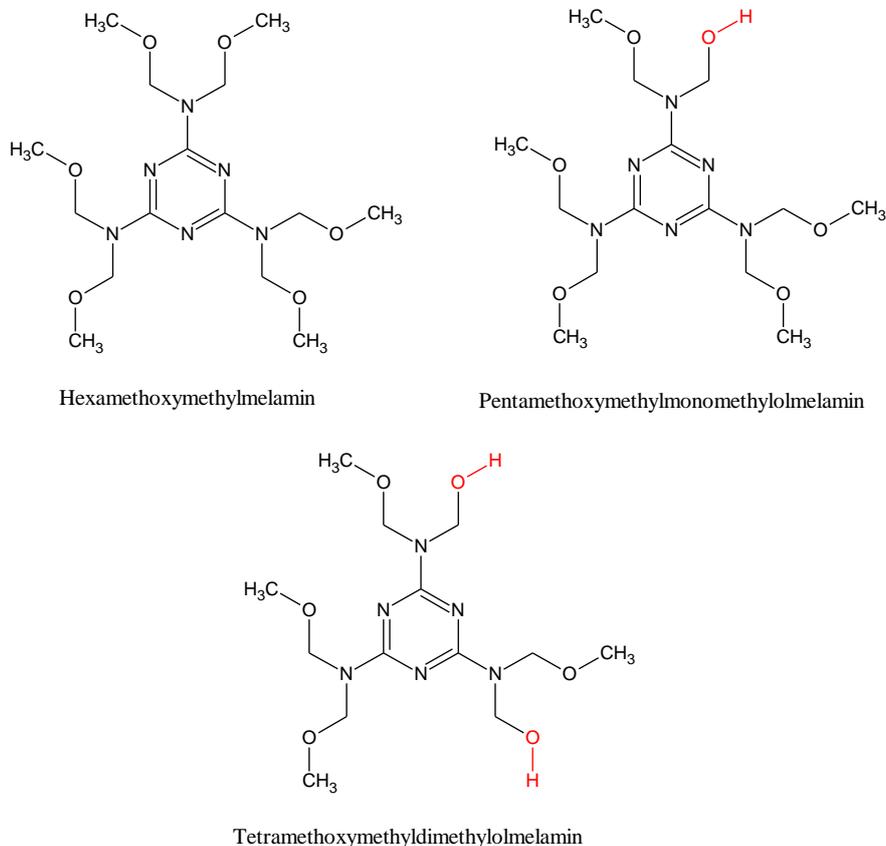


Abbildung 25: Angenommenes Strukturgemisch von Komelol

Der Vorteil dieser sogenannten Vorkondensate besteht in ihrer deutlich verbesserten Stabilität gegenüber Methylolmelaminen sowie einer verbesserten Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Bei Verwendung von Methanol als Reaktant sind die gebildeten Methoxymethylmelamine auch noch wasserlöslich, was für mögliche spätere Anwendungsgebiete eine wichtige Rolle spielen kann [172].

4.3 Analytische Charakterisierung der Rohmaterialien

Wie bereits oben kurz erwähnt, sollen die später bei der Harzsynthese als Edukte eingesetzten Chemikalien zuvor analysiert bzw. charakterisiert werden. Ziel ist es, die physikalischen Eigenschaften, die Stabilität und die Reaktivität der Substanzen zu prüfen. Gleichzeitig können durch die Analyse des Präpolymers Durez bestimmte Methoden auf ihre Eignung für die spätere Harzanalytik geprüft werden, da davon ausgegangen wird, dass bei der hier durchgeführten Synthese strukturell ähnliche Produkte gebildet werden. Die verwendeten Methoden und deren Funktionsprinzipien wurden zuvor in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

4.3.1 Thermische Analyse

Die beiden thermischen Analysenmethoden DSC und TGA eignen sich in vielerlei Hinsicht besonders gut für die Materialuntersuchung. Zum einen können charakteristische Kennwerte, wie Glas- oder Schmelzpunkt, bestimmt werden. Zum anderen liefern sie Informationen bezüglich der Temperaturstabilität sowie der Reaktivität.

Die DSC-Messungen der Rohmaterialien wurden in einem Temperaturbereich von – 100 bis 300 °C gemessen. Die Proben wurden manuell mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und dann mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt (Abbildung 26).

Die DSC-Kurve des Resorcins (lila) zeigt drei intensive Signale. Bei 109,4 °C wird ein deutlicher Schmelzpeak detektiert, welcher gut mit den Angaben des Sicherheitsdatenblattes übereinstimmt. Zuvor wird bereits bei ca. 100 °C das Verdampfen von Wasser beobachtet. Im Temperaturbereich von 170 – 250 °C und ab etwa 275 °C werden zusätzlich endotherme Peaks beobachtet, wobei letzterer nicht mehr vollständig detektiert wird. Im Sicherheitsdatenblatt wird ein Siedepunkt von 281,4 °C angegeben, welcher dem hier nicht mehr vollständig detektierten Signal zugeordnet werden kann [10]. Ein direkter Vergleich mit dem präkondensierten Produkt Durez (türkis) zeigt deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf. Bei 59,5 °C wird der Glasübergang des Polymers detektiert. Mit einem Restgehalt an Resorcin von 16 % konnte erwartet werden, dass im Bereich um 110 °C ein eindeutiger Schmelzpeak detektiert werden kann, was jedoch nicht der Fall ist. Erst ab einer Temperatur oberhalb von 200 °C wird ein weiterer intensiver Peak detektiert, bei dem es sich möglicherweise um den Schmelzpeak des Harzes handelt. Für eindeutige Aussagen sind weitere Analysen notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurden, da die Lage des vermeintlichen

Schmelzpeaks außerhalb des späteren Synthesebereiches der Harze liegt. Dieser wurde in Anlehnung an die industrielle Praxis auf maximal 150 °C begrenzt, da es sich dabei um eine typische Vulkanisationstemperatur von Kautschuk handelt. Die DSC-Analysen von Resorcin und Durez zeigen, dass mit Ausnahme des Schmelzens von Resorcin keine signifikanten Reaktionen bzw. Zersetzungen der Substanzen zu beobachten sind, sodass im hier gewählten Temperaturbereich bis maximal 150 °C keine Beeinflussungen zu erwarten sind.

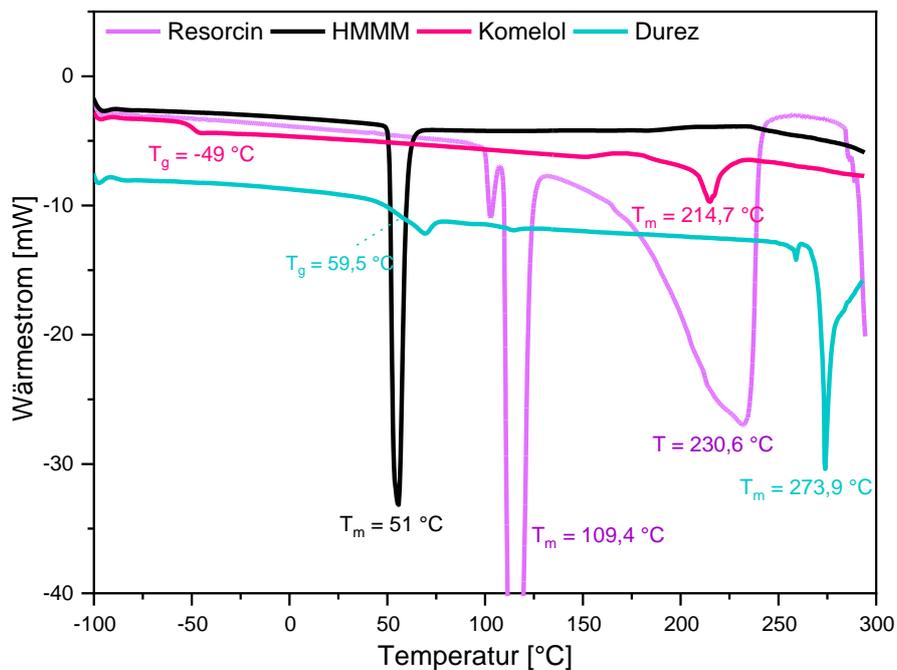


Abbildung 26: DSC – Kurven der Rohmaterialien im Temperaturbereich von -100 bis 300 °C

Die DSC Kurve des HMMMs zeigt über den gesamten Temperaturbereich lediglich einen intensiven Peak bei 51 °C, der das Schmelzen der Substanz anzeigt. Ab einer Temperatur von etwa 230 °C beginnt die Zersetzung des HMMM, wie sich am aufgezeichneten Abfall des Wärmestromsignals erkennen lässt. Insgesamt ist das Hexamethoxymethylmelamin aber eine stabile und nicht reaktive Substanz, sodass anzunehmen ist, dass es während der Harzsynthese keine Beeinflussung durch ungewünschte Nebenprodukte geben wird. Für das technische Produkt Komelol hingegen, das bereits als viskose, farblose Flüssigkeit vorliegt, wird ein Glasübergang bei einer Temperatur von – 49 °C detektiert. Da der T_g eine charakteristische Größe von polymeren Materialien ist, resultiert daraus, dass es sich bei Komelol um ein präkondensiertes polymeres amorphes Produkt handeln muss oder aber ein polymeres Trägermaterial zugesetzt wurde, welches den beobachteten T_g zeigt. Zur weiteren Aufklärung wurden die Materialien daher thermogravimetrisch untersucht.

In Abbildung 27 sind die entsprechenden Thermogramme der vier Ausgangssubstanzen dargestellt. Daraus lässt sich erkennen, dass alle Materialien bis zu Temperaturen von mindestens 150 °C thermisch stabil sind und erst oberhalb dieser Temperaturen zerfallen. Die hochreinen, kristallinen Edukte Resorcin und HMMM zeigen dabei eine stufenlose Zersetzung

unterhalb von 300 °C, was mit den Herstellerangaben übereinstimmt [10], [169]. Für die beiden technischen Produkte Komelol und Durez wird hingegen ein mehrstufiger Prozess beobachtet. Ebenso erfolgt die vollständige Zersetzung erst oberhalb von 650 °C unter Sauerstoff-Atmosphäre. Dies bedeutet, dass hochmolekulare Verbindungen enthalten sind, die erst bei höheren Temperaturen vollständig verbrannt werden. Ob es sich dabei jedoch um Kondensationsprodukte, ein Trägermaterial oder um Verunreinigungen handelt, kann an dieser Stelle nicht festgestellt werden. Zumindest für Durez ist anzunehmen, dass hochmolekulare Bestandteile enthalten sind. Zur weiteren Klärung der genauen Zusammensetzung wurden die Produkte massenspektrometrisch untersucht (s. Kapitel 4.3.3)

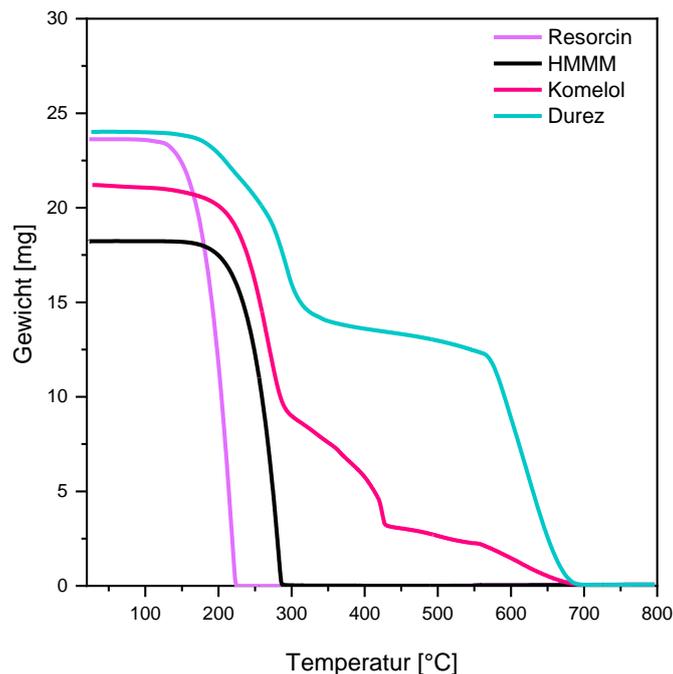


Abbildung 27: TGA-Messung der Rohmaterialien unter N₂ (bis 550 °C) und Sauerstoff (550 – 800 °C), Heizrate 10 K/min

Insgesamt ergibt die eingesetzte thermische Analyse (DSC, TGA) wertvolle Informationen über die Stabilität und die Reaktivität der Ausgangsmaterialien. Sowohl DSC als auch TGA stellen hier eine schnelle und einfache Möglichkeit dar, um mit geringem Aufwand bei der Probenpräparation thermische Informationen der Probe zu erhalten. Konkret konnte für die untersuchten Materialien festgestellt werden, dass sich keine der Substanzen unterhalb von 150 °C zersetzt, noch dass Umlagerungsreaktion oder Eigenkondensation bis zu dieser Temperatur T stattfinden. Die Durchführung der Synthese bei Temperaturen bis 150 °C sollte daher möglich sein, ohne dass störende Nebenreaktionen die Produktanalyse der Harze erschweren. Der Einfluss des technischen Reinheitsgrades des Komelols muss jedoch stets berücksichtigt werden, da die weiteren Bestandteile die späteren Messungen beeinflussen könnten. Ebenso gelang die Bestimmung des Glaspunktes für das vorkondensierte Phenolharz. Für den Fortschritt der Harzbildungsreaktion wird ein Anstieg des Molgewichts und der Vernetzungsdichte erwartet, was durch einen Anstieg des Glaspunktes experimentell verfolgt

werden kann. Mit der DSC ist daher eine einfache Messmethode vorhanden, die nur eine geringe Probenpräparation verlangt und schnell verwertbare Ergebnisse liefert.

4.3.2 Schwingungsspektroskopische Analyse (IR, Raman)

In Abbildung 28 sind die detektierten IR-Spektren der Reinsubstanzen dargestellt, welche teilweise mit Referenzspektren einer in der Software des Messgerätes integrierten Datenbank verglichen und dadurch eindeutig identifiziert wurden.

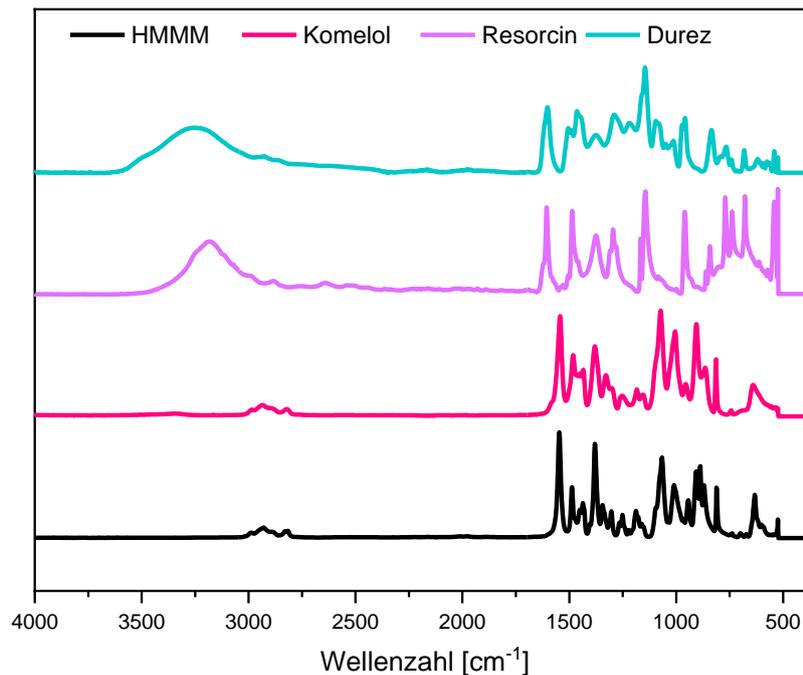


Abbildung 28 ATR-FTIR-Spektren der Reinsubstanzen (Messparameter s. 8.3.4).

Resorcin zeigt eine breite Bande zwischen $3300 - 2900 \text{ cm}^{-1}$. Es handelt sich dabei um die überlagerten charakteristischen Wellenzahlen der OH- und Kohlenstoff-Wasserstoff-(CH-) Valenzschwingung ν . Im Bereich von $1600 - 1480 \text{ cm}^{-1}$ wurden die typischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-(C=C-) Streckschwingungen von Aromaten detektiert. Die *in-plane*-Deformationsschwingung d_{ip} der C-H-Bindung kann bei 1375 cm^{-1} identifiziert werden. Die Banden bei zwischen 861 und 739 cm^{-1} können den C-H *out-of-plane* Deformationsschwingungen d_{op} zugeordnet werden und zeigen den Substitutionsgrad des aromatischen Rings an. Es handelt sich dabei um charakteristische Banden von 1,3-meta-substituierten Aromaten [173]. Ebenfalls typisch sind die C=C-Deformationsschwingungen des aromatischen Ringsystems im fingerprint-Bereich und die Kohlenstoff-Sauerstoff-(C-OH-) Valenzschwingung (s. Tabelle 2). Ein Vergleich der IR-Spektren vom reinen HMMM und dem technischen Analogon Komelol zeigt, dass das Bandenmuster für beide Substanzen nahezu identisch ist. In Tabelle 3 sind die anhand von Literaturdaten ermittelten Banden zusammengefasst.

Tabelle 2: Identifikation der IR-Banden von Resorcin [139], [173]–[176]

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung	Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
3180	$\nu(\text{OH}) / \nu(\text{CH})$	960	Fingerprint-Signal
2642	$\nu(\text{CH})$ aromatisch	861	$d_{\text{op}}(\text{CH})$ aromatisch
1606	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatisch	842	1,3-substituierter Aromat
1487	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatisch	771	1,3-substituierter Aromat
1375	$d_{\text{ip}}(\text{CH})$	739	1,3-substituierter Aromat
1295	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	679	$d(\text{CH})$ aromatisch
1166	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	543	$d(\text{CC})$ aromatisch
1144	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	-	-

Tabelle 3: Bandenzuordnung von HMMM anhand von Literaturdaten [173], [177]–[179]

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung	Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
2930	$-\text{CH}_2(\text{sym.})$	1188	$\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$
2815	$-\text{CH}_2(\text{asym.})$	1067	$d_{\text{ip}}(\text{C}-\text{H})$
1547	$d_{\text{ip}}(\text{C}=\text{N})$ Triazin	1010	$d_{\text{ip}}(\text{C}-\text{H})$
1488	$\nu(\text{C}=\text{N})$ Triazin	944	$d_{\text{ip}}(\text{C}-\text{H})$
1437	$\nu(\text{C}=\text{N})$ Triazin	907	$d(-\text{CH}_2\text{OCH}_3)$
1380	$\nu(\text{C}-\text{H})$	888	$d_{\text{op}}(\text{C}-\text{N}-\text{C})$ Triazin
1345	$\nu(\text{C}-\text{N})$	870	$d_{\text{op}}(\text{C}-\text{N}-\text{C})$ Triazin
1303	$\nu(\text{C}-\text{N})$	811	$d_{\text{op}}(\text{C}-\text{N}-\text{C})$ Triazin
1251	$d_{\text{ip}}(\text{C}-\text{H})$	633	-

Anhand von Tabelle 2 und 3 zeigt sich, dass alle Verbindungen zahlreiche charakteristische Gerüstschwingungen im Bereich von $1600 - 600 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, die teilweise stark überlagert sind. Ein Vergleich mit dem konventionell erhältlichen Phenolharz Durez (s. Abbildung 28) zeigt, dass sich die Interpretation der Spektren schwierig gestalten könnte, da auch Durez charakteristische Signale im Bereich von $1600 - 600 \text{ cm}^{-1}$ zeigt. So hat die Methylenbrücke zwischen zwei phenolischen Kernen eine Bande um 1475 cm^{-1} , die Deformationsschwingung der Hydroxymethylgruppe hingegen bei etwa 1020 cm^{-1} . Im gleichen Frequenzbereich liegen die $\text{C}=\text{C}$ - bzw. die Kohlenstoff-Stickstoff- $(\text{C}=\text{N}-)$ Gerüstschwingungen der aromatischen Ringe, von denen angenommen wird, dass sie sich während der Reaktion nicht ändern [180]–[182]. Aufgrund der hohen Anzahl an reaktiven Stellen in den Eduktmolekülen (drei beim Resorcin und sechs bei HMMM) können im Laufe der Reaktion sehr vielfältige Produktstrukturen mit ähnlichen funktionellen Gruppen gebildet werden, was dazu führt, dass

ihre charakteristischen Banden im selben Frequenzbereich liegen und somit zu breiten, stark überlagerten Signalen führen und eine eindeutige Zuordnung unmöglich machen [127].

Als ein komplementäres Messverfahren zur IR-Spektroskopie hat sich die Raman-Spektroskopie in den letzten Jahrzehnten stark entwickelt. Durch stetigen Fortschritt der Laserentwicklung und verbesserte Detektionssysteme, wie dem CCD-Detektor (Ladungsgekoppeltes Bauteil, engl.: *charge-coupled device*), konnten die Analysenzeiten deutlich verkürzt werden, was zu einer verstärkten Anwendung in der Strukturaufklärung von Molekülen bzw. allgemein in der chemischen Analytik geführt hat [141], [142]. Es wurden daher Ramanspektren der Edukte angefertigt (s. Abbildung 29). Ein Ramanspektrum des Feststoffs Durez konnte nicht aufgezeichnet werden. Grund dafür ist die dunkelbraune Farbe der Pellets, die das eingestrahelte Laserlicht vermutlich vollständig absorbieren. Auch Änderungen der Messparameter oder Pulverisierung der Pellets führten zu keiner Verbesserung.

Die Raman-Spektren der drei anderen Substanzen zeigen, wie erwartet, insgesamt deutlich weniger Signale als bei der IR-Spektroskopie. Resorcin weist drei charakteristische Raman-Banden bei 1084, 999 und 741 cm^{-1} auf. Es handelt sich dabei um typische Signale von 1,3-disubstituierten Aromaten, die anhand von Literaturdaten identifiziert wurden [174], [183].

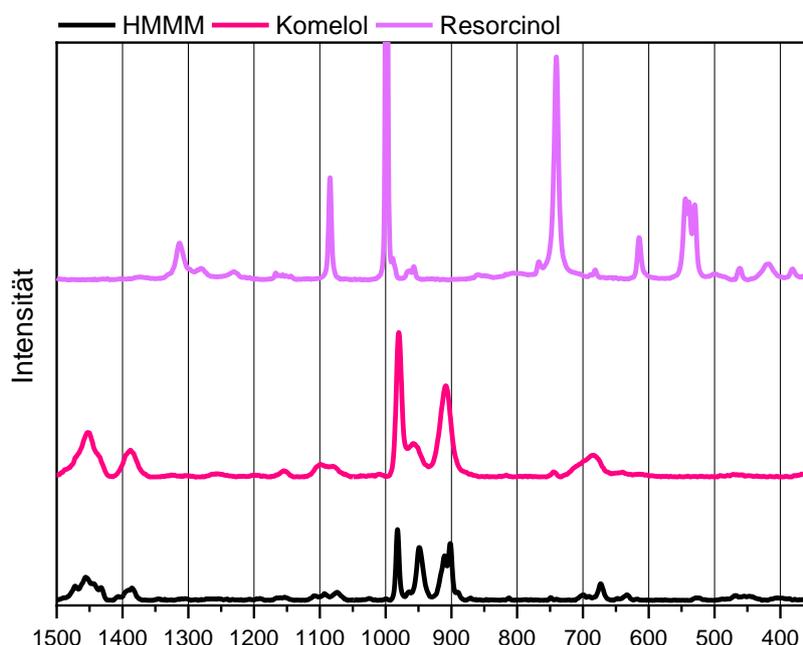


Abbildung 29: Ramanspektren der verwendeten Edukte (Messparameter s. 8.3.3)

Für HMMM und Komelol werden jeweils mehrere Banden im Bereich von 1000 - 900 cm^{-1} detektiert. Das Schwingungssignal bei 980 cm^{-1} kann der Ringschwingung des dreifach substituierten Triazinrings zugeordnet werden, wobei beim technischen Produkt eine Überlagerung mit einem weiteren Signal bei 958 cm^{-1} beobachtet wird. HMMM hingegen hat eine Bande, die leicht verschoben bei 949 cm^{-1} liegt. Eine genaue Zuordnung dieses Signals

war nicht möglich, jedoch können die beiden Substanzen so differenziert werden. Im Bereich um 910 cm^{-1} wurden in beiden Melaminkomponenten weitere Banden detektiert, die der C-O-C-Deformationsschwingung der Seitenkette zugeordnet werden können [184]. Weitere Erkenntnisse über strukturelle Unterschiede von HMMM und Komelol konnten hier aufgrund der geringen Zahl an detektierten Signalen nicht gewonnen werden. Die in Kapitel 2 beschriebene Reaktion von Resorcin und HMMM zeigt jedoch, dass es vermutlich zu keiner direkten Reaktion am Triazinring kommt. Die Intensität der Bande bei 980 cm^{-1} wird sich folglich während der Reaktion nicht ändern, sodass sie als Referenzbande für eine semiquantitative Auswertung des Reaktionsfortschritts herangezogen werden kann.

Um zusätzlich strukturelle Informationen über die synthetisierten Produkte zu erhalten, müssen geeignete Referenzmaterialien verwendet werden. Aufgrund der eingeschränkten stereochemischen Kontrolle der Harzreaktion kann im ersten Additionsschritt die Methylierung sowohl in *ortho*- als auch in *para*-Position erfolgen. Als Referenzsubstanzen wurden deshalb 2-(Hydroxymethyl)phenol (2-HMP) und 4-(Hydroxymethyl)phenol (4-HMP) sowie die über eine Methylenbrücke verknüpften Dimere Bis-(2-hydroxyphenyl)methan und Bis-(4-hydroxyphenyl)methan verwendet. In Abbildung 30 sind die Strukturen der Referenzmaterialien dargestellt. Abbildung 31 zeigt die detektierten Ramanspektren der *ortho*-Referenzmaterialien und Abbildung 32 die jeweiligen *para*-Referenzen.

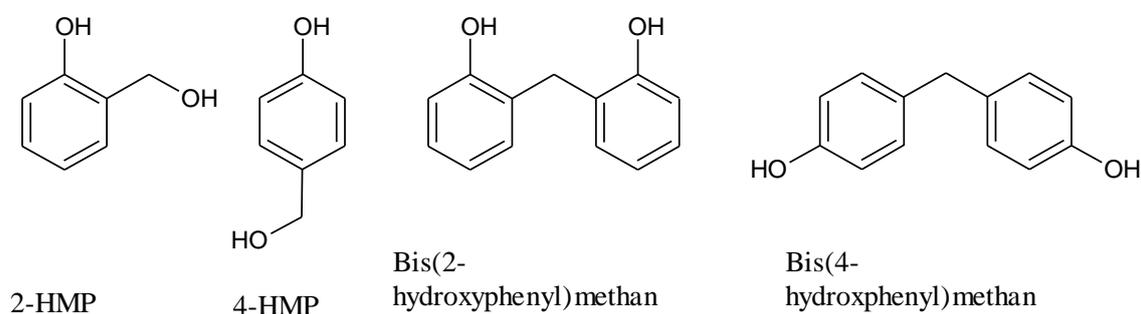


Abbildung 30: Strukturformeln der verwendeten Referenzmaterialien zur Strukturaufklärung in der Raman-Spektroskopie

Die Zuordnung der einzelnen Banden wurde in der Literatur bereits ausführlich beschrieben [183], [185], sodass hier nur die wichtigen Banden zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts bzw. der Polymerisation erläutert werden. Ein Vergleich der Monomere zeigt, dass beide Substanzen eine schwache Bande bei etwa 1480 cm^{-1} besitzen. Diese kann mit Hilfe der Literatur der CH₂-Gruppe der Methylierungsgruppe zugeordnet werden [174]. Die dimeren Referenzmaterialien zeigen dagegen bei 1450 cm^{-1} bzw. 1425 cm^{-1} jeweils ein schwaches Signal, welches von der verbrückenden aliphatischen CH₂-Gruppe herrührt. Im Bereich um 1000 cm^{-1} zeigen sowohl 2-HMP, 4-HMP als auch Resorcin eine intensive Ringvibration, die in den Dimeren nicht mehr beobachtet werden kann. Genauso wie bei der IR-Spektroskopie kann auch hier unterhalb von 1000 cm^{-1} das Substitutionsmuster des aromatischen Rings

ermittelt werden. Besonders deutlich zeigt sich dies für die *para*-substituierten Produkte. Sowohl Monomer als auch Dimer zeigen zwei intensive Banden bei 825 cm^{-1} und 855 cm^{-1} .

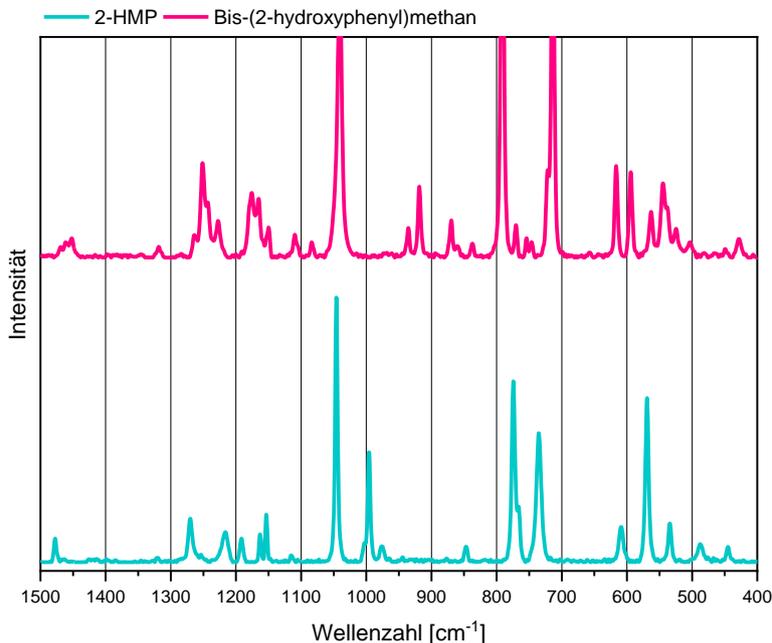


Abbildung 31: Raman-Spektren der *ortho*-Referenzsubstanzen zur Identifizierung charakteristischer Additions- und Kondensationsprodukte (Messparameter s. 8.3.3)

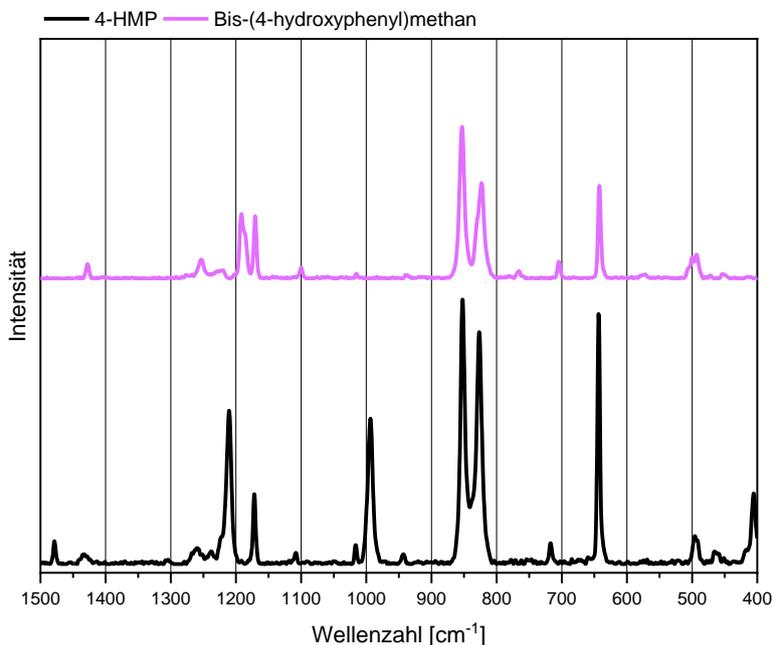


Abbildung 32: Raman-Spektren der *para*-Referenzsubstanzen zur Identifizierung charakteristischer Additions- und Kondensationsprodukte (Messparameter s. 8.3.3)

Für 2-HMP und sein dimeres Analogon können die entsprechenden Banden im Bereich zwischen $775 - 700\text{ cm}^{-1}$ detektiert werden. Sollten also bei der späteren Produktanalyse Änderungen dieser Banden aufgezeichnet werden, ermöglicht dies Rückschlüsse auf deren chemische Strukturen.

4.3.3 Chromatographische Analyse

Zur Identifizierung möglicher Reaktionsprodukte und Aufklärung von Strukturen und Mechanismen ist die Chromatographie unverzichtbar. Besonders die mit Massenspektrometrie gekoppelten Methoden eignen sich dafür besonders gut. Mittels Gelpermeationschromatographie kann der Anstieg der Molgewichtsverteilung M_w während der Polymerisation verfolgt werden, was Auskunft über den Fortschritt der späteren Reaktion geben kann [186]. Im Folgenden sind jedoch zunächst die Chromatogramme der GC-MS-Messung der Edukte dargestellt (Abbildung 33). Die zugehörigen Massenspektren sind im Kapitel 9.1ff. im Anhang zusammengefasst.

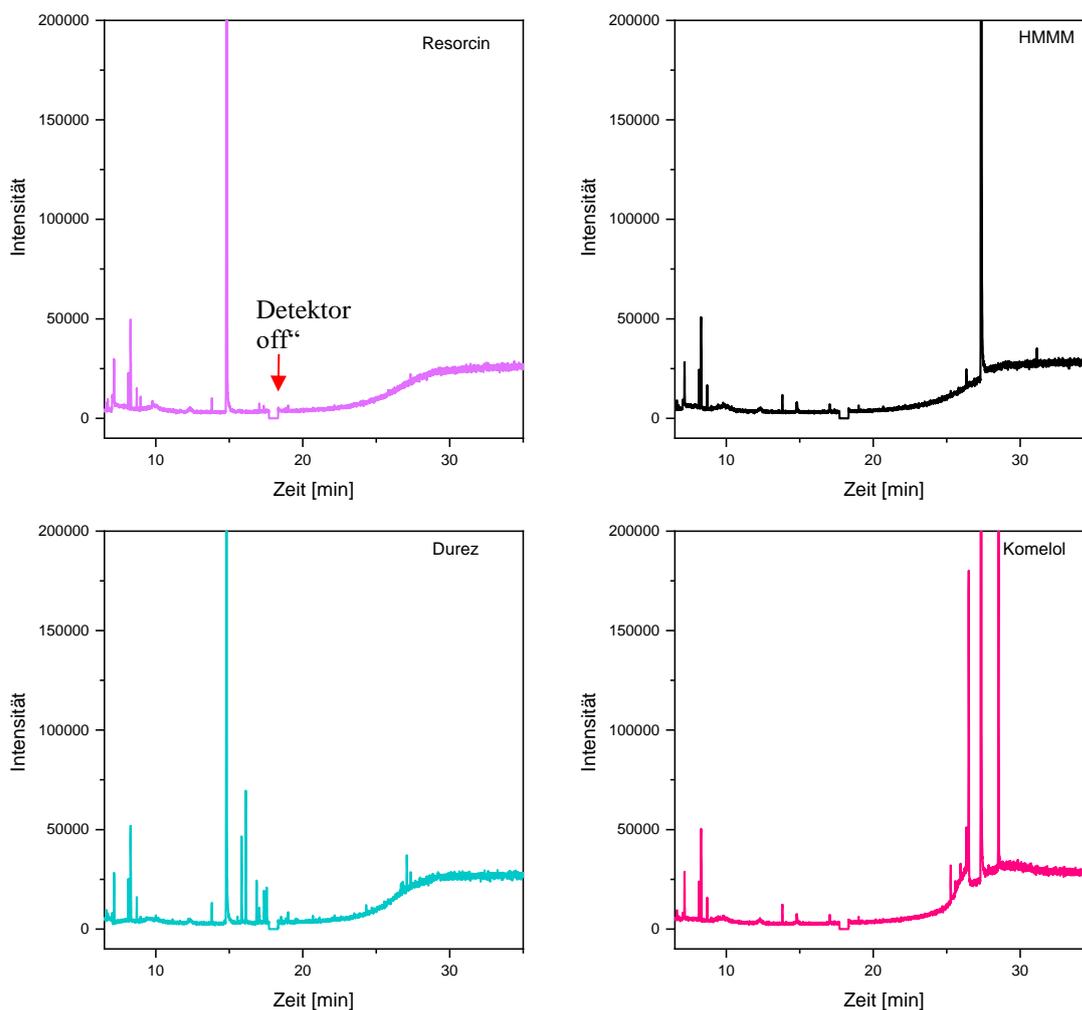


Abbildung 33: GC-MS Analyse der Edukte im Retentionsbereich von 5-35 min.

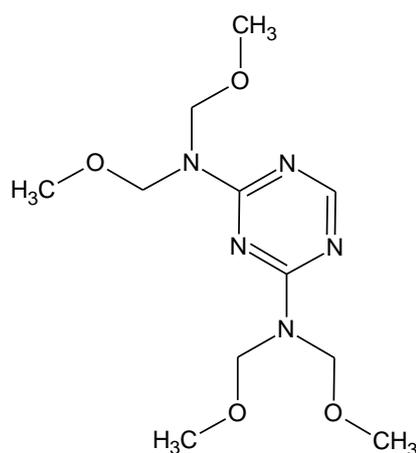
Insbesondere die Analyse des Durez ist dabei von großem Interesse, da bereits di- bzw. oligomere Strukturen enthalten sind, mit denen einerseits die Nutzbarkeit der Methode untersucht werden kann und zusätzlich Referenzspektren für die spätere Analyse erhalten werden. Für die Analyse wurden alle Substanzen in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf Massenkonzentration von 1 mg/mL bzw. 500 μ g/mL (Durez) verdünnt. Aus Übersichtsgründen wurde der Retentionsbereich auf 5 - 35 min reduziert, da oberhalb dessen keine weiteren Peaks

detektiert wurden. Außerdem wurde der Detektor bei ca. 18 min für 60 s ausgeschaltet, da in diesem Bereich ein starkes Signal von Butylhydroxytoluol (BHT) detektiert wird, welches dem THF in geringen Mengen (250 parts per million: ppm) zu Stabilisierungszwecken zugesetzt wird. Im Retentionsbereich von 5 – 14 min werden weitere Verunreinigungen des Lösemittels detektiert, die mittels NIST (National Institute of Standards and Technology) - Datenbankspektren identifiziert wurden und nachfolgend in Tabelle 4 zusammengefasst sind. Die beiden Reinsubstanzen Resorcin und HMMM zeigen neben diesen Verunreinigungen jeweils nur einen intensiven Peak bei 14,8 min (Resorcin) bzw. 28,3 min (HMMM). Die detektierten Massenspektren der Resorcin- und der HMMM-Probe im Vergleich zu den NIST-Datenbankspektren, anhand dessen die Substanzen eindeutig identifiziert werden konnten, sind aus Übersichtsgründen in Abbildung 102 und Abbildung 103 im Anhang dargestellt. Das Chromatogramm des Komelols zeigt zusätzlich zwei Peaks bei 26,3 und 29,5 min.

Tabelle 4: Verunreinigungen der Eduktanalyse mittels GC-MS durch das verwendete Lösemittel THF

Retentionszeit / min	Substanz (NIST)	Retentionszeit / min	Substanz (NIST)
6,7	Toluol	8,3	m-Xylol
7,2	Essigsäurebutylester	8,7	o-Xylol
8,2	p-Xylol	13,8	2-Propylheptan-1-ol

Die zugehörigen Massenspektren sind ebenfalls im Anhang (s. Kapitel 9.1.1) zusammengefasst. Es zeigt sich, dass es sich bei dem Signal bei 29,5 min um eine Verschleppung des HMMM handelt. Der Peak bei 26,3 min ergab keinen sinnvollen Vorschlag bei der Datenbanksuche. Möglicherweise handelt es sich aber um ein Spaltprodukt des HMMM. Für die molare Masse konnte eine Struktur ermittelt werden, bei der bereits zwei Seitenketten des Triazinrings vollständig abgespalten wurden (s. Abbildung 34).



$$M = 287,3 \text{ g/mol}$$

Abbildung 34: Mögliche Struktur eines Zerfallsproduktes von Komelol, detektiert mittels GC-MS

Die weiteren Fragmente haben dann jeweils einen Masseverlust von 32 g/mol bzw. 30 g/mol, was der Abspaltung von Formaldehyd ($M = 30$) und Methanol ($M = 32$) entspricht. Die Detektion von Bestandteilen mit unterschiedlichen Methylolierungsgrad oder von bereits enthaltenen Oligomeren gelang jedoch nicht, was sich unter anderem durch die nicht mehr gegebene Verdampfbarkeit der Bestandteile und damit einhergehend die Beschränkung des detektierbaren Massenbereichs von ca. 500 g/mol erklären lässt. Das Chromatogramm des Durez zeigt zwischen 14,83 min (Resorcin-Peak) und 20 min Retentionszeit weitere Signale, die wiederum mit der NIST Datenbank identifiziert wurden. Die Ergebnisse fasst Tabelle 5 zusammen. Die detektierten Massenspektren und die Datenbankvergleiche sind im Anhang zu finden (s. Kapitel 9.1ff.).

Tabelle 5: Identifizierte Probenbestandteile des Phenolharz Durez mittels GC-MS

Retentionszeit / min	Substanz (NIST)	Retentionszeit / min	Substanz (NIST)
14,83	Resorcinol	16,90	2,5-Dimethylhydroquinone
15,87	2-Methylresorcinol	17,41	3,4-Dimethylresorcinol
16,17	3-Methylresorcinol	17,58	2,6-Dimethylhydroquinone

Der intensivste Peak im Chromatogramm ist der des Resorcins. Die weiteren Signale konnten als mono- und dimethylierte Resorcinderivate identifiziert werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass Durez mindestens trimere Strukturelemente enthält, die unter den Messbedingungen bei der Injektion (280 °C) bereits fragmentiert werden. Die energetisch am wenigsten stabilste Stelle ist die Methylenbrücke, an der die Spaltung dann erfolgt. Dies führt zur Bildung von Resorcin und Methyl- bzw. Dimethylresorcinen (s. Abbildung 35). So kann auch der sehr intensive Peak des Resorcins erklärt werden, der aufgrund der Herstellerangaben (Resorcingehalt: 16 %) [168] so nicht erwartet wurde.

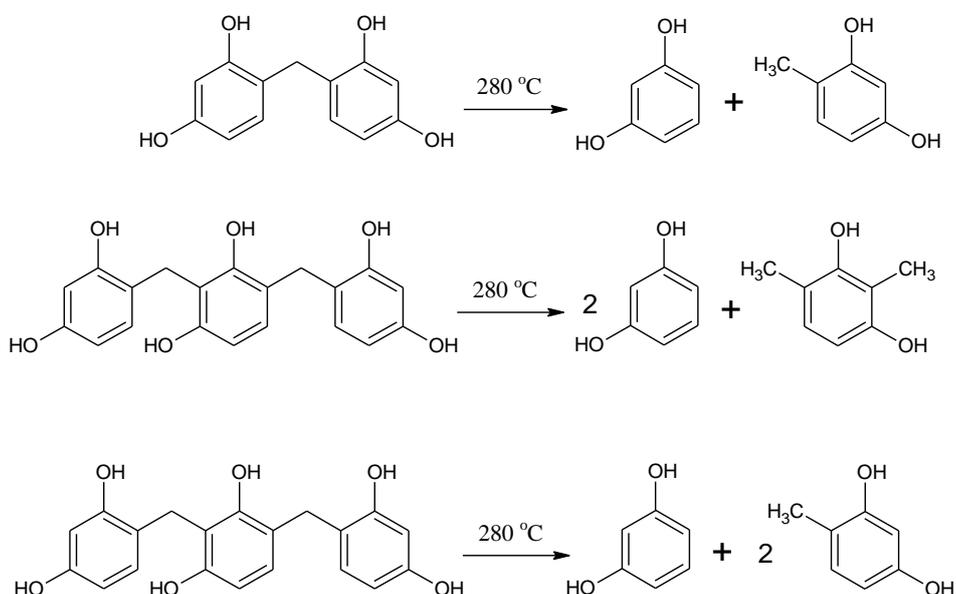


Abbildung 35: Zerfall von di- und trimeren Strukturen des Resorcins während der GC-MS-Analyse

Die Headspace-GC-MS ermöglicht es, Informationen über leichtflüchtige Bestandteile einer Probe zu bekommen. Im Fall von Komelol bzw. HMMM ist es interessant zu wissen, ab welcher Temperatur Formaldehyd abgespalten wird, bzw. ab welcher Temperatur sich die Probe verändert und möglicherweise polymerisiert. Dafür wurden die Reinsubstanzen zwei verschiedenen Temperatur-Zeit-Programmen unterworfen. Zur Untersuchung der Formaldehydfreisetzung wurden die Proben jeweils für 30 min auf Temperaturen zwischen 30-100 °C erhitzt. Anschließend erfolgte die Analyse mittels GC-MS. Die entsprechenden Chromatogramme sind in Abbildung 36 dargestellt.

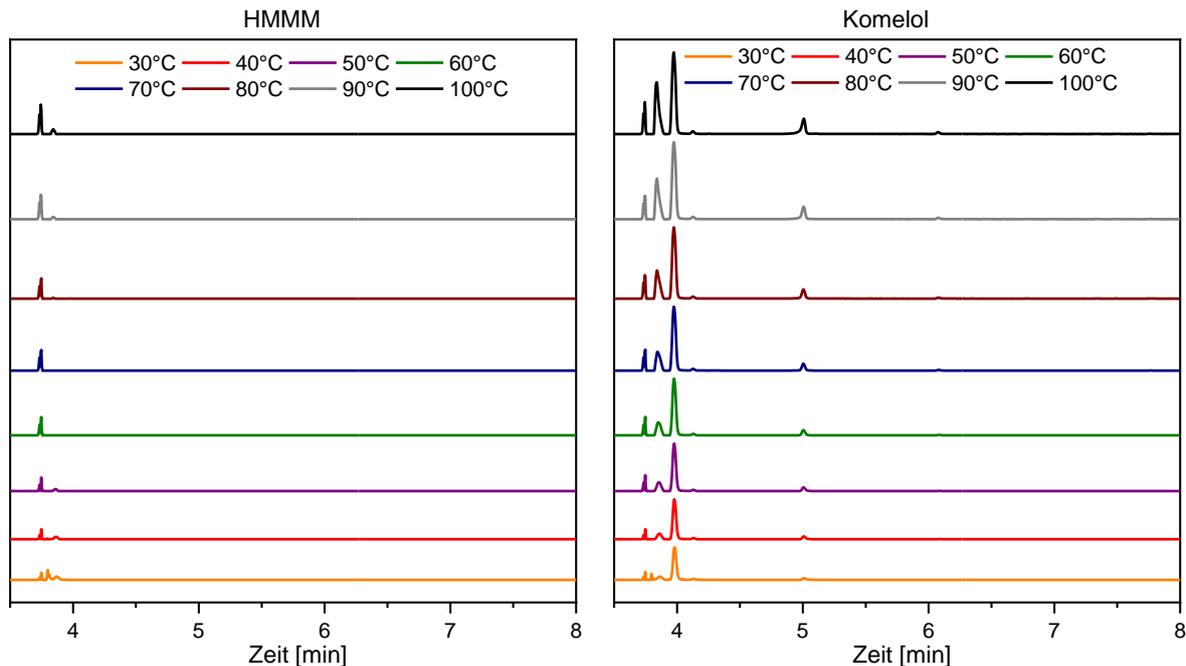


Abbildung 36: Headspace-GC-MS-Analyse zur Bestimmung der Formaldehydfreisetzung von HMMM (links) und Komelol (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur.

Es zeigen sich deutlich Unterschiede für beide Stoffe. Während für das vollmethylierte HMMM lediglich ein Luftpeak, bedingt durch die Injektion, detektiert wird, zeigt Komelol zusätzlich ein Formaldehyd-Signal bei 3,8 min und ein Methanol-Signal bei etwa 4 min. Der Intensitätsanstieg dieser Signale bei erhöhter Temperatur ist begründet durch die Verschiebung des Partialdruckgleichgewichts. Die beobachteten Unterschiede im Peakmuster beider Substanzen deuten jedoch auf unterschiedliche Stabilitäten von HMMM und Komelol hin. Es lässt sich daher vermuten, dass eine vollständige Methylierung zu einer höheren Stabilität des Moleküls führt und damit einhergehend die Reaktivität vermindert wird. Ursache dafür sind induktive bzw. mesomere Effekte der Substituenten. Die Hydroxylgruppe hat einen mesomeren Effekt und wirkt elektronenschiebend. Zwar weist auch die Methoxygruppe einen elektronenschiebenden induktiven Effekt auf, jedoch ist dieser bei weitem nicht so stark wie der mesomere Effekt der OH-Gruppe. Um verlässliche Aussagen zur Konzentration der einzelnen Probenbestandteile machen zu können, ist die Verwendung eines internen Standards notwendig, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden konnte.

Zur Simulation des Vulkanisationsprozesses wurden die Substanzen jeweils auf 150 °C erhitzt und verschiedene Verweilzeiten getestet (Abbildung 37 und Abbildung 38). Resorcin zeigt lediglich ein einzelnes Signal bei etwa 18 min, welches mittels Datenbank identifiziert werden konnte. Mit zunehmender Zeit ist kein signifikanter Anstieg der Peakflächen zu beobachten, sodass anzunehmen ist, dass sich bereits ein Gleichgewicht zwischen Gasraum und Probe eingestellt hat.

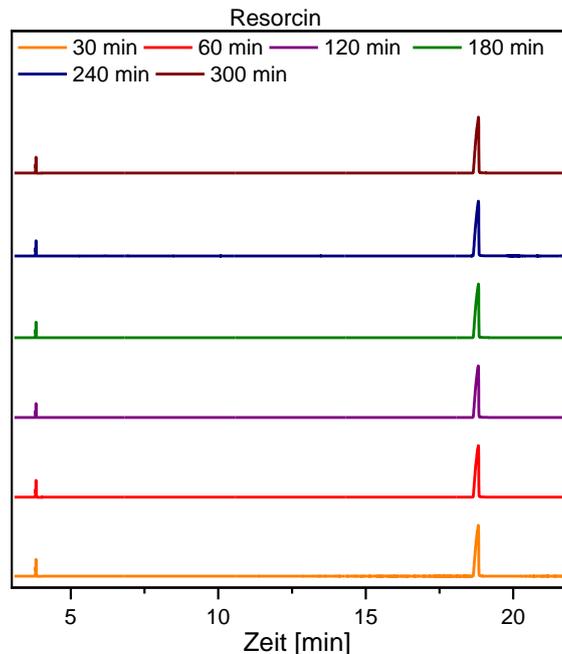


Abbildung 37: Zeitabhängige Gasphasenanalyse von Resorcin mittels Headspace-GC-MS bei 150 °C

Anders verhält es sich bei beiden Melaminkomponenten. Sowohl HMMM als auch Komelol zeigen deutlich Anstiege der Peakintensitäten mit steigender Verweilzeit. Bei 3,91 min wird Formaldehyd detektiert, dessen Intensität nur geringfügig ansteigt. Für die nachfolgenden Signale von Methanol (4,06 min), Ameisensäuremethylester (4,18 min), Ameisensäure (4,53 min), Ameisensäureethylester (4,72 min) sowie 1,3,5-Trioxan (5,13 min) und HMMM selbst (32,12 min) können hingegen bei längerer Verweilzeit Intensitätsanstiege beobachtet werden (Massenspektren s. Anhang Kapitel 9.1). Für Komelol wird dabei eine Überlagerung der Signale im Bereich von 3,5-4,5 min beobachtet, was auf eine Überladung der chromatographischen Säule hindeutet. Die Menge an freigesetzten leichtflüchtigen Substanzen ist im Komelol also deutlich erhöht im Vergleich zu HMMM, was die Synthese der Harze vermutlich deutlich beeinflussen wird.

Für Durez wurden zusätzlich zu den 150 °C-Messungen noch Temperaturen von 70 und 120 °C (Abbildung 39) untersucht. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Zusammensetzung der Gasphase mit steigender Temperatur und Zeit stark verändert. Je höher die Temperatur, desto höher die Anzahl an Peaks, was sich aus dem Siedeverhalten der Einzelstoffe erklärt, auch wenn chemische Reaktionen nicht grundsätzlich auszuschließen sind. Die Substanzen, die mit GC-MS identifiziert werden konnten, sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

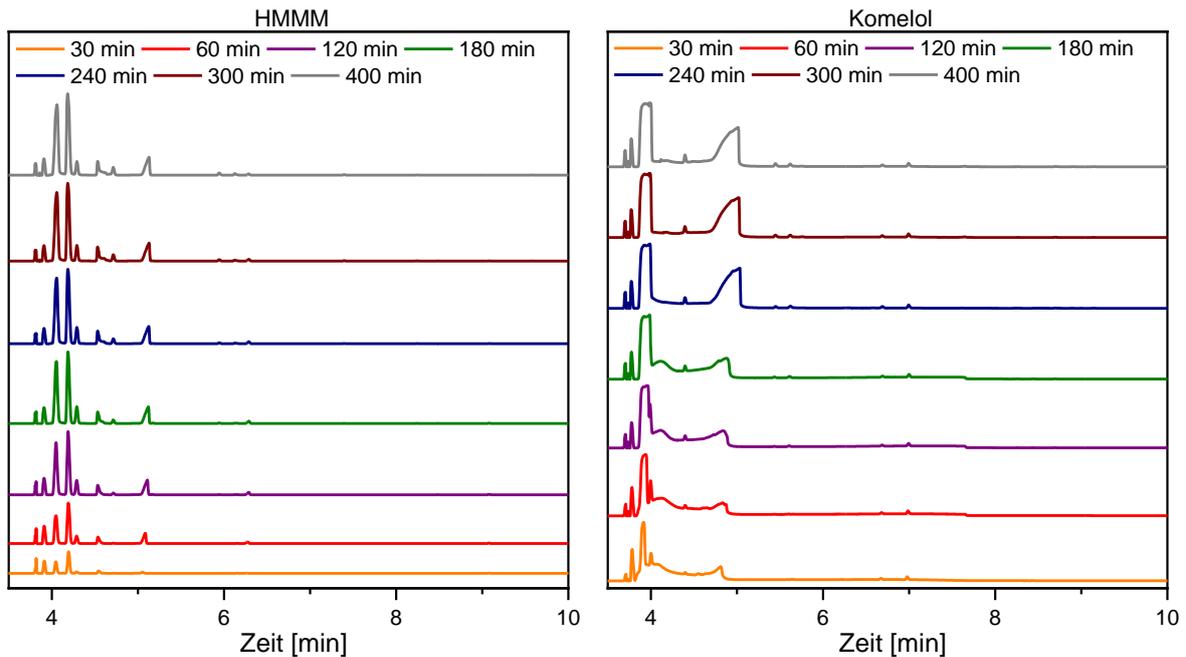


Abbildung 38: Zeitabhängige Gasphasenanalyse von Hexamethoxymethylmelamin (links) und Komelol (rechts) mittels Headspace-GC-MS bei 150 °C

Neben einigen Verunreinigungen aufgrund des technischen Reinheitsgrads, z. B. Phenol oder Hydroquinon, finden sich hauptsächlich alkylierte phenolische Substanzen, die Zerfallsprodukte von di- und trimeren Strukturen sind. Die entsprechenden Massenspektren sind aus Übersichtsgründen im Anhang (Kapitel 9.1.3) zusammengefasst.

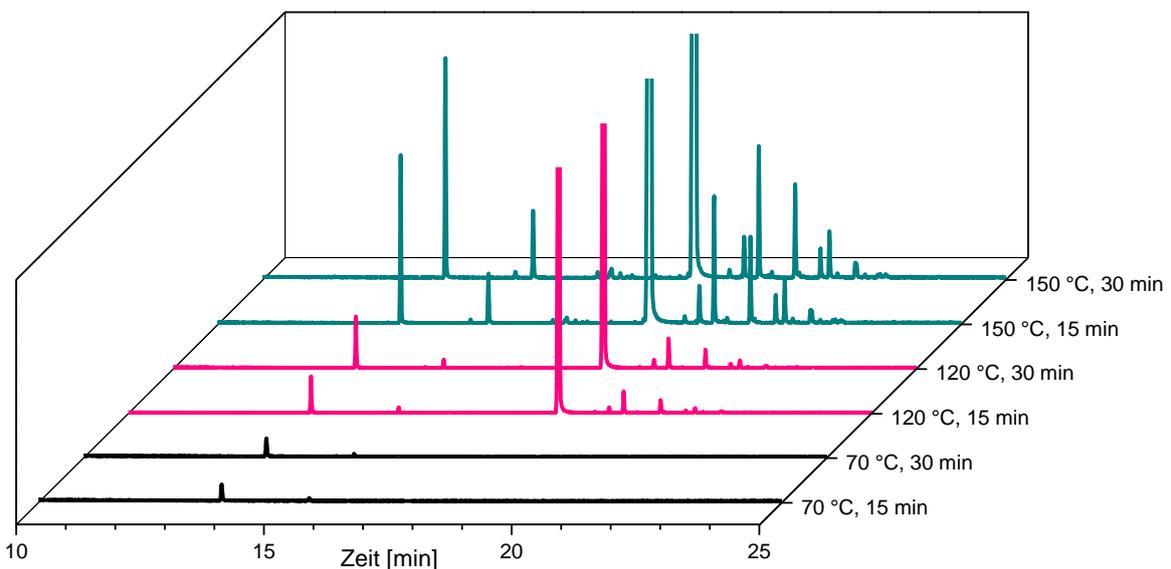


Abbildung 39: Zeit- und temperaturabhängige Analyse von Durez mittels Headspace-GC-MS

Die Analyse mittels GC-MS, vor allem aber mittels HS-GC-MS, ermöglichte wichtige Rückschlüsse auf die Stabilität, wie auch auf die Reaktivität der Edukte. Es konnte gezeigt werden, dass es deutliche Unterschiede zwischen der Reinsubstanz HMMM und dem technischen Produkt Komelol gibt, welche die spätere Synthese bezüglich Geschwindigkeit,

Umsatz / Polymerisationsgrad-Verhältnis und Produktzusammensetzung deutlich beeinflussen können. Außerdem werden beim Erhitzen dieser Substanzen erhöhte Mengen Formaldehyd und Methanol freigesetzt, die beide als gesundheitsgefährdend eingestuft sind [169], [171]. Die Synthese sollte daher auf jeden Fall im geschlossenen System durchgeführt werden.

Tabelle 6: Identifizierte Probenbestandteile der HS-GC-MS-Analyse von Durez bei Temperaturen von 70 - 150 °C

Probe	Identifizierte Probenbestandteile
70 °C, 15 min	Phenol, 3-Methylphenol
70 °C, 30 min	Phenol, 3-Methylphenol
120 °C, 15 min	Phenol, 3-Methylphenol, Resorcin, 5-Methylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 4- Ethylresorcin, 2-Methoxy-4-ethylphenol
120 °C, 30 min	Phenol, 3-Methylphenol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 4- Ethylresorcin, 2-Methoxy-4-ethylphenol, Trimethylhydroquinon,
150 °C, 15 min 150 °C, 30 min	Phenol, 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, 2,5-Dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2,3-Dimethylphenol, 4-Ethylphenol, Resorcin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 3,5-Dimethylhydroquinon, 4- Ethylresorcin, Trimethylhydroquinon,

Um die Molekulargewichtsverteilungen der Substanzen zu ermitteln, wurde die Gelpermeationschromatographie verwendet. Dafür wurden die Substanzen in THF gelöst und eine Massenkonzentration von 2 mg/mL eingestellt. In Abbildung 40 sind die Chromatogramme der Edukte mit den Gewichtsmittelwerten M_w dargestellt. Wie erwartet, zeigt sich eine schmale Molmassenverteilung für die beiden hochreinen Stoffe Resorcin ($M_w = 180$ g/mol) und HMMM ($M_w = 296$ g/mol). Der angegebene Absolutwert darf aufgrund der Messunsicherheit der Methode, der sich aus den strukturell abweichenden Polystyrolstandards ergibt, nicht als tatsächliches Gewicht der Probe interpretiert werden, sondern stellt lediglich eine Näherung dar. Die mittlere Molmasse des Durez liegt oberhalb von 1000 g/mol, sodass das Vorliegen von polymeren Bestandteilen auch mittels GPC bestätigt werden kann. Die Verteilung von Komelol ist deutlich breiter als die des vollmethylolierten HMMM, doch auch hier kann nicht genau identifiziert werden, ob es sich dabei um Verunreinigungen oder um bereits vorkondensierte Produkte handelt.

Insgesamt kann die GPC für die qualitative Analyse der späteren Produkte genutzt werden, da mit steigendem Kondensationsgrad auch ein Anstieg des mittleren Molgewichts zu erwarten ist. Jedoch sind die absolut ermittelten Werte für M_w aufgrund der Kalibrierung systematisch fehlerbehaftet, was berücksichtigt werden muss.

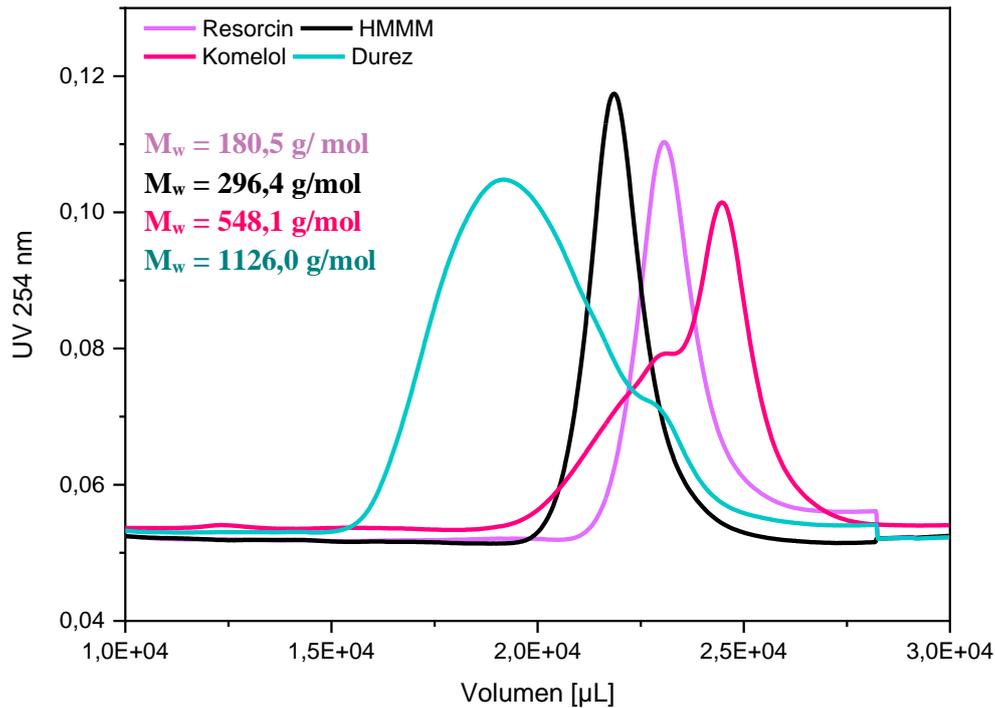


Abbildung 40: GPC-Analyse der Edukte in THF (Messparameter s. 8.3.10)

Um Informationen zur Struktur der Substanzen bzw. der weiteren Bestandteile zu erhalten, ist die Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie am besten geeignet. Sie trennt die Substanzen nach ihrer Polarität auf und detektiert dann zu jedem Zeitpunkt die Masse/Ladungs-Verhältnisse, über welche die einzelnen Substanzen identifiziert werden können. Zur Entwicklung einer geeigneten Messmethode wurde eine konzentrierte Lösung von Durez in THF (500 $\mu\text{g/mL}$) hergestellt und analysiert. Ausgehend von Literaturangaben [42], [120], [187], [188] wurden die Messparameter und der Lösemittelgradient optimiert. Der final eingesetzte Gradient ist in Tabelle 7 zusammengefasst. Zur Verbesserung der Sensitivität des Massenspektrometers für kleinere Molmassen wurde das Gerät mit einem Resorcinstandard auf die Masse 110 „getuned“. Abbildung 41 zeigt die Chromatogramme der UV-Detektion sowie der massenspektrometrischen Detektion der LC-MS-Messung von Durez über 90 min.

Tabelle 7: Elutionsgradient für die LC-MS Analyse der Edukte

Zeit / min	Flussrate / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Wasser / %	Methanol / %
0	0,9	70	30
20	0,9	70	30
60	0,9	10	90
80	0,9	1	99
90	0,9	70	30

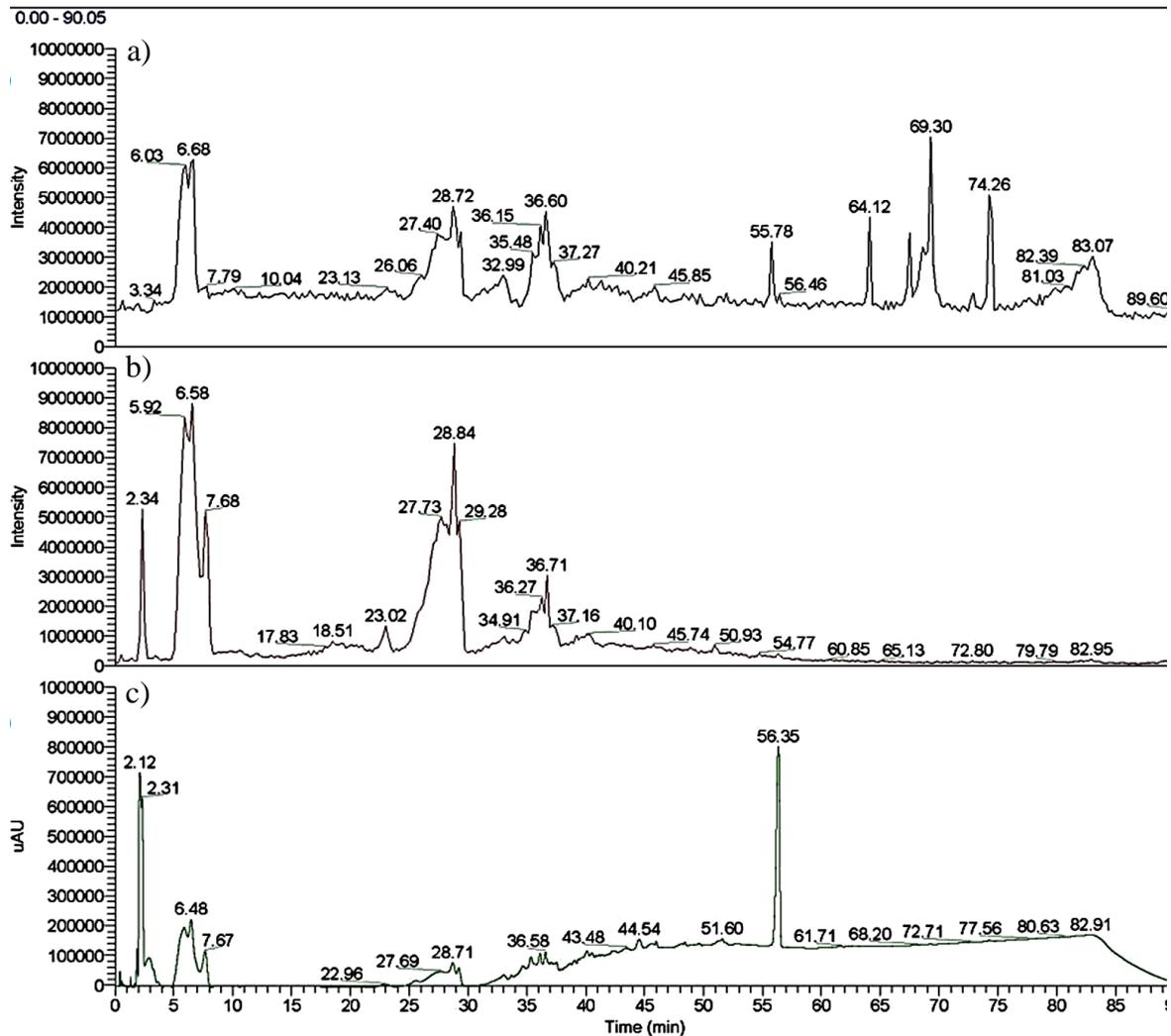


Abbildung 41: LC-MS Analyse von Durez a) positiver Ionenmodus, b) negativer Ionen, c) UV-Detektor

Aufgrund ihrer Hydroxylgruppen werden bei der Ionisierung Protonen leicht abgespalten, sodass das analoge Molekülion negativ geladen ist. Daher erfolgte die Auswertung der Messung anhand des Chromatogramms b). Die ionisierten Molekülionen $M-H$ weisen daher alle das m/z -Verhältnis der Substanzmasse $[M-H]$ auf. Im Fall des Resorcins wird also $m/z = 109$ detektiert. Ein weiterer Vorteil der Messung im negativen Bereich liegt darin, dass das BHT aus dem Lösemittel nicht detektiert wird und somit auch keine möglichen Substanzmoleküle überlagert. Die identifizierten Bestandteile sind tabellarisch zusammengefasst (Tabelle 8), die entsprechenden Massenspektren sind in Kapitel 9.1.4 im Anhang beigefügt. Viele der Signale im Chromatogramm sind deutlich überlagert, was einerseits auf den technischen Reinheitsgrad von Durez zurückzuführen ist. Andererseits liegen in der Probe vermutlich Strukturisomere vor, die sich in ihrer Polarität nur marginal unterscheiden und deshalb nicht sauber getrennt werden können. Neben dem Monomer Resorcin (2,34 min) werden auch Signale von di-, tri- und tetrameren Strukturelementen detektiert. Niedermolekulare phenolische Bestandteile, wie sie bei GC-MS detektiert wurden, sind hier aufgrund des Messbereiches nicht nachzuweisen.

Tabelle 8: Detektierte m/z-Verhältnisse des Durez

Retentionszeit / min	Detektionsmodus	m/z-Verhältnis
2,34	neg	109, 218 (Resorcin)
6,58	neg	231 (Dimer)
7,68	neg	231 (Dimer)
28,84	neg	353 (Trimer)
36,71	neg	475 (Tetramer)

In Abbildung 42 sind die entsprechenden Molekülstrukturen dargestellt, ohne jedoch zu berücksichtigen, dass verschiedene Strukturisomere vorliegen könnten. Um diese sicher zu identifizieren, wäre es zum einen notwendig, die Methode weiter zu optimieren, um eine bessere Auflösung zu bekommen. Dies könnte durch eine Anpassung des Gradienten und/oder eine Verlängerung der Trennzeit erreicht werden. Außerdem könnte die massenspektrometrische Analyse im sogenannten SIM-Modus (*engl.:selected ion mass*) durchgeführt werden, sodass nur die m/z-Verhältnisse der Produkte detektiert werden. Andererseits werden entsprechende Referenzmaterialien benötigt, da ein großer Nachteil dieser Methode das Fehlen von Datenbankspektren ist. Für die spätere Produktidentifizierung können ggf. die hier erzeugten Spektren eingesetzt werden.

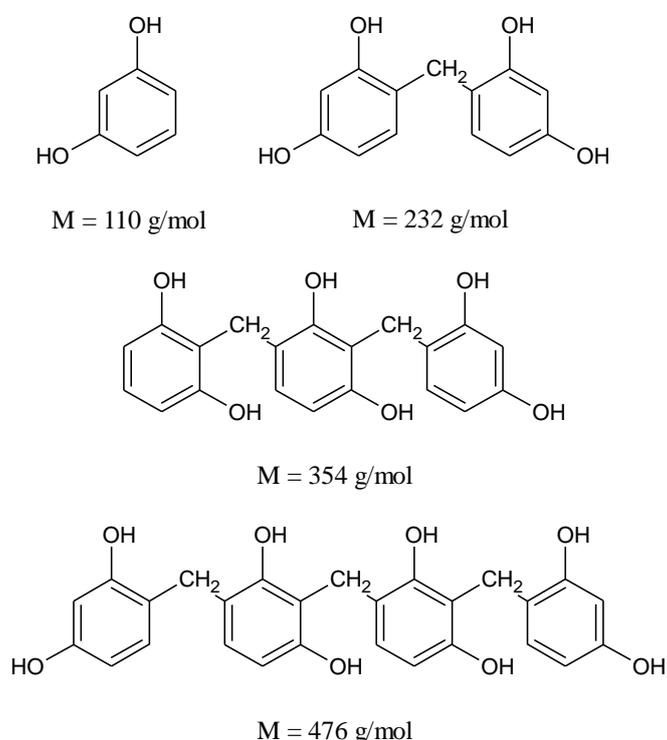


Abbildung 42: Molekülstrukturen und -massen der detektierten Bestandteile von Durez mittels LC-MS

Die beiden Melamin-Komponenten und das reine Resorcin wurden ebenfalls mit der neu entwickelten Methode untersucht. Dafür wurden die Proben jeweils in THF verdünnt. In Abbildung 43 sind die Chromatogramme des negativen Ionisationsmodus aller Substanzen

dargestellt. Die Lage des Resorcinpeaks wurde bereits bei der Analyse des Durez beschrieben. Hier werden die vorherigen Ergebnisse bestätigt, was für die Reproduzierbarkeit der Methode spricht.

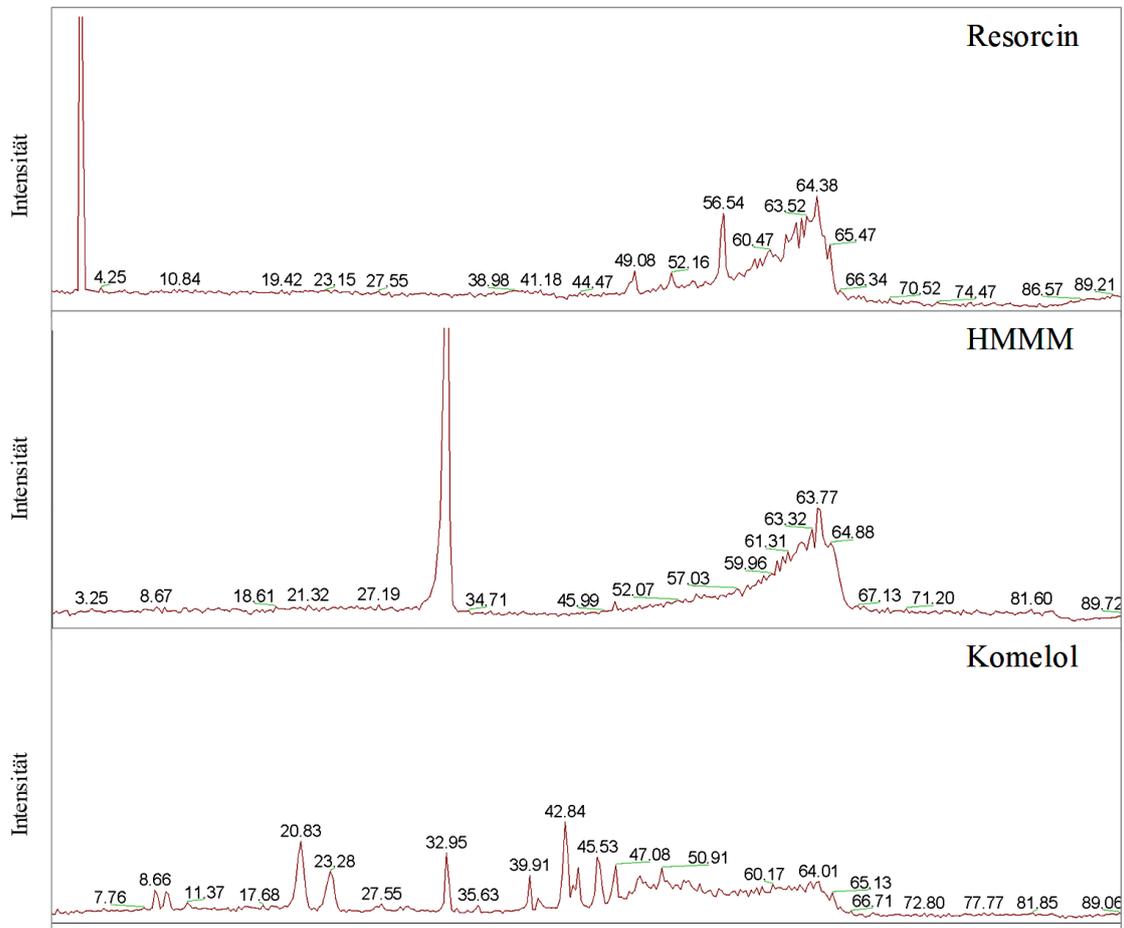


Abbildung 43: LC-MS Messung der Edukte, negativer Ionenmodus

Beim Vergleich von HMMM und Komelol werden signifikante Unterschiede beobachtet. HMMM zeigt lediglich einen einzelnen Peak bei ca. 33 min. Das zugehörige m/z -Verhältnis liegt bei 389, was exakt der Molmasse des HMMM entspricht. Das Chromatogramm des Komelol weist neben dem Peak bei 33 min des HMMMs viele weitere kleine Signale auf, deren detektierte m/z -Verhältnisse in Tabelle 9 zusammengefasst sind. Die hervorgehobenen Massen entsprechen dabei den intensivsten Peaks, die im Massenspektrum detektiert wurden. Im Retentionsbereich bis 35 min werden ausschließlich Massen detektiert, die kleiner als 390 g/mol sind. Es könnte sich dabei um Spaltprodukte bzw. Derivate des HMMM handeln. In Abbildung 44 sind mögliche Strukturen dieser Bestandteile aufgezeigt. Zwar kann deren Existenz aufgrund von fehlenden Referenzmaterialien zum Vergleich nicht mit absoluter Sicherheit bewiesen werden, jedoch handelt es sich bei Komelol um ein Produkt mit technischem Reinheitsgrad, bei welchem solche Verunreinigungen als sehr wahrscheinlich angenommen werden können.

Tabelle 9: Detektierte Massen des Komelols mittels LC-MS

Retentionszeit / min	detektierte m/z-Verhältnisse	Retentionszeit / min	detektierte m/z-Verhältnisse
8,66	301; 269; 213	35,63	331; 301
9,67	684; 331; 301; 269; 213	42,84	689; 615; 583
20,83	345; 301; 213	45,53	691; 659
23,28	345; 301; 213	47,08	989; 929; 659; 345; 301

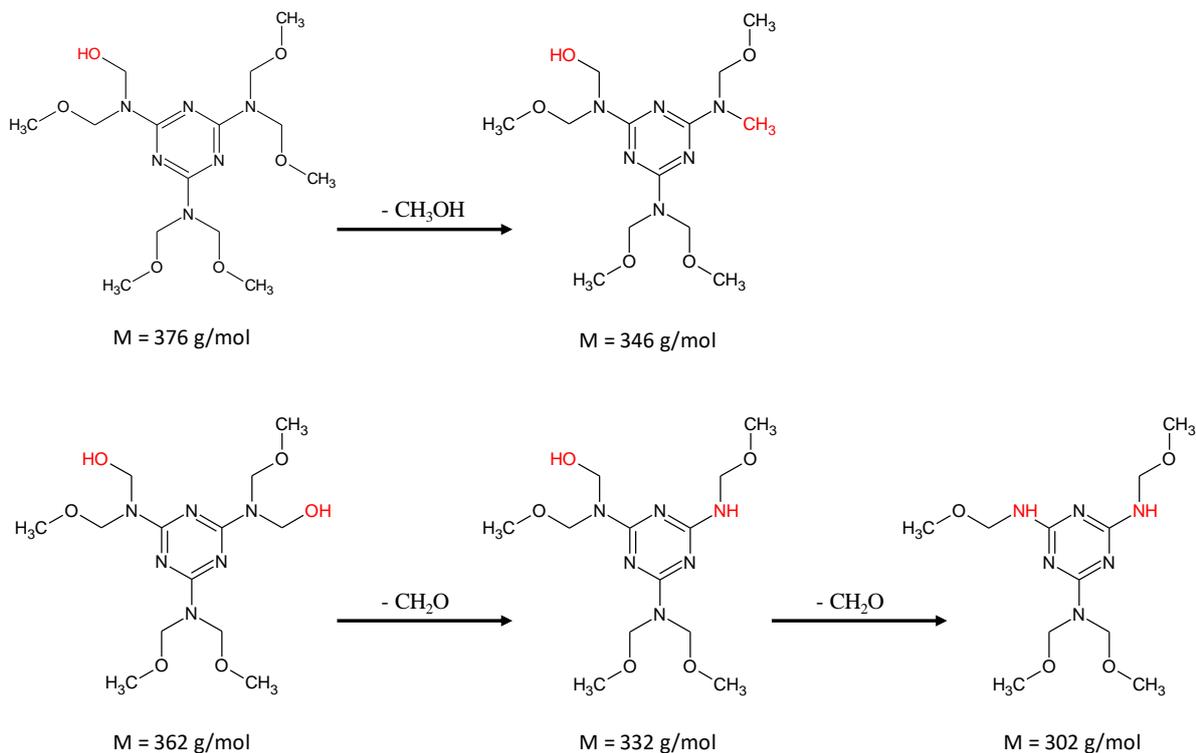


Abbildung 44: Strukturen möglicher niedermolekularen Bestandteile in Komelol

Bei Retentionszeiten von 42,84 min, 45,53 min und 47,08 min werden deutlich höhere Massen detektiert, was einerseits auf Polymerisationsprodukte des HMMM hindeuten kann, andererseits könnte es sich auch um ein höhermolekulares Trägermaterial handeln. In Abbildung 45 & Abbildung 46 sind theoretische Strukturen von Di- und Trimeren des HMMM dargestellt.

Es zeigt sich eine gute Korrelation von detektierten und berechneten Massen, was vermuten lässt, dass es sich beim Komelol um ein vorkondensiertes Produkt handelt. Jedoch widersprechen diese Ergebnisse den vom Hersteller gemachten Angaben bezüglich der Molmasse, die von diesem auf 380 g/mol beziffert wurde. Gleichzeitig zeigten die eigens durchgeführten GPC Messungen einen Gewichtsmittelwert von 548 g/mol, welcher ebenfalls deutlich über den Herstellerangaben lag.

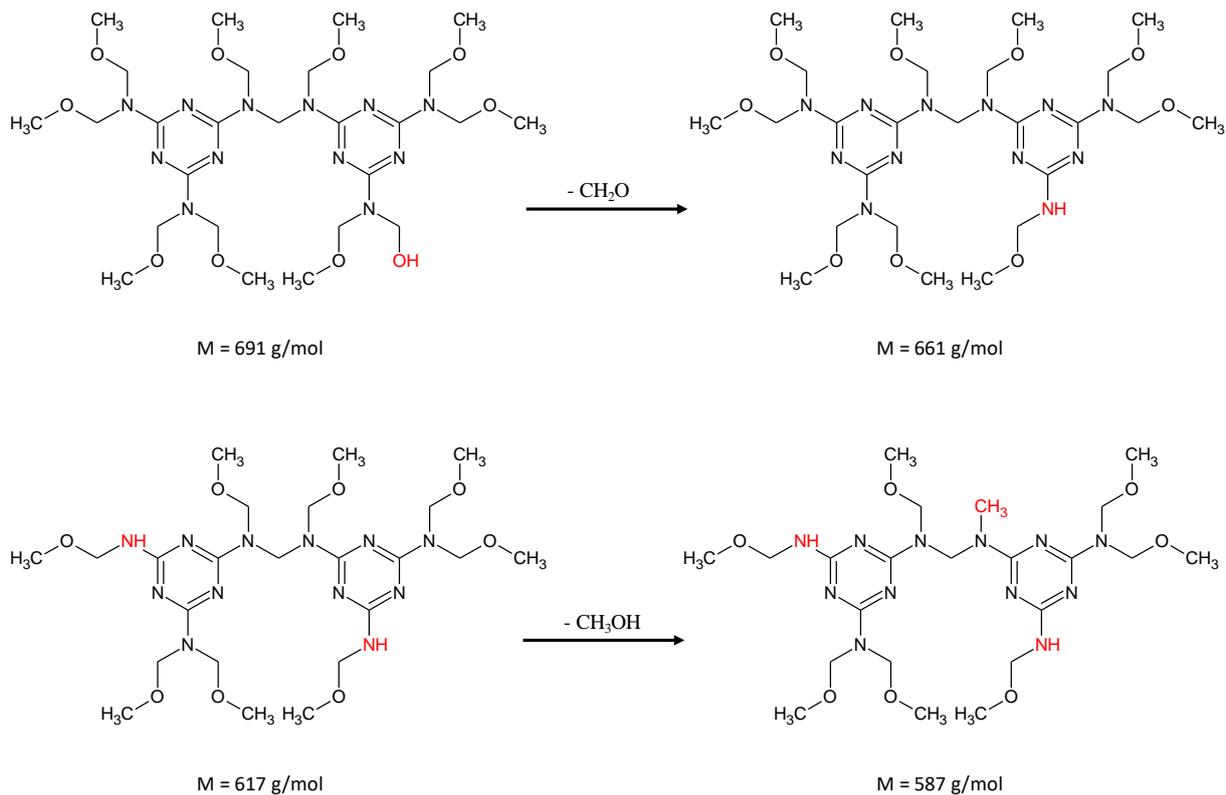


Abbildung 45: Mögliche dimere Kondensationsprodukte von HMMM

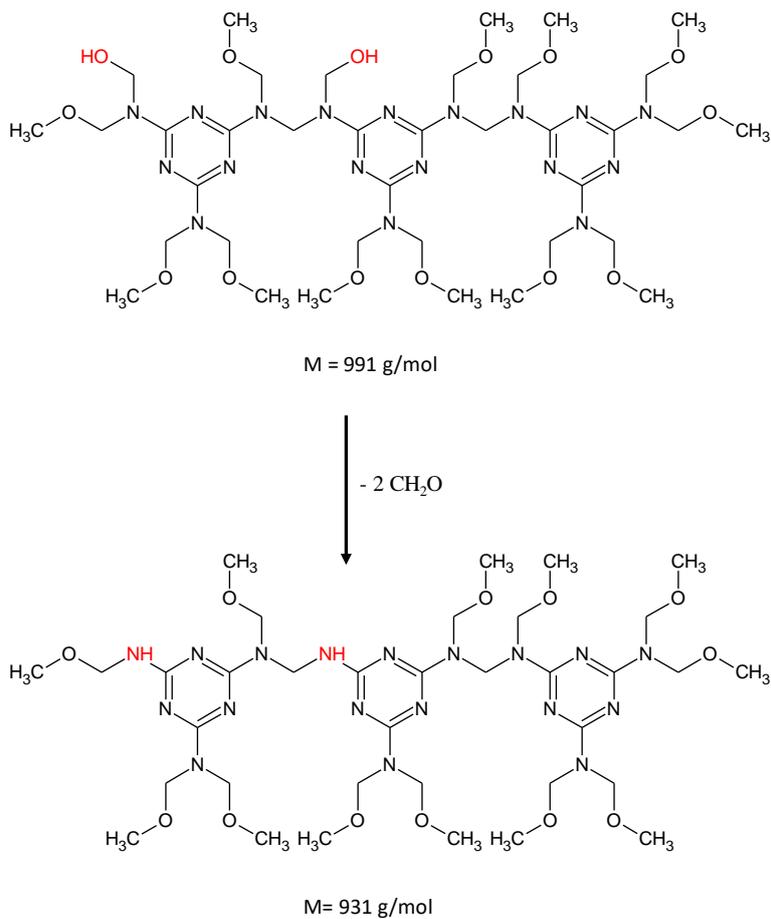


Abbildung 46: Mögliche trimere Kondensationsprodukte von HMMM

Dabei muss zwar berücksichtigt werden, dass die Messung systematisch fehlerhaft ist, jedoch wurde für die Reinsubstanz HMMM (96 % Reinheit) ein Gewichtsmittel von 296 g/mol bestimmt, was zu der Annahme führt, dass die tatsächliche Molmasse des Komelols noch etwas höher ist, als die experimentell ermittelte. Ergänzend zu den Erkenntnissen der LC-MS und der GPC Analyse konnte mittels DSC ein T_g von etwa 50 °C bestimmt werden, was ebenfalls das Vorhandensein von polymeren Strukturen bestätigt. Da außerdem keine Informationen über den Herstellungsprozess des Komelols bekannt sind, kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es dort technisch bedingt bereits in geringem Ausmaß zu einer Kondensationsreaktion kommt. Insgesamt muss deshalb festgestellt werden, dass das Komelol höhermolekulare Bestandteile aufweist, deren chemische Struktur und Herkunft abschließend nicht vollständig geklärt werden kann. Folglich muss für die spätere Synthese berücksichtigt werden, dass es bezüglich der Reaktionsparameter, aber auch bei möglichen Reaktionsprodukten und der Reaktionsgeschwindigkeit sowie dem Polymerisationsgrad/Umsatz-Verhältnis zu deutlichen Unterschieden kommen kann, abhängig davon, welches der beiden Melaminderivate verwendet wird.

4.3.4 Lagerungsstabilität von Komelol

Aus den zuvor erhaltenen Ergebnissen über polymere Bestandteile im Komelol ergibt sich die Frage nach der Langzeitstabilität von ebendiesem. Es gilt daher auszuschließen, dass sich das Produkt während der Lagerung verändert und somit die Reaktion störend beeinflussen könnte. Dazu wurden jeweils 0,8 g Komelol in speziellen luftdichten Gefäßen bei 70 °C bis zu 20 Wochen gelagert. Anschließend wurden die Viskosität und der T_g bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 47 zusammengefasst.

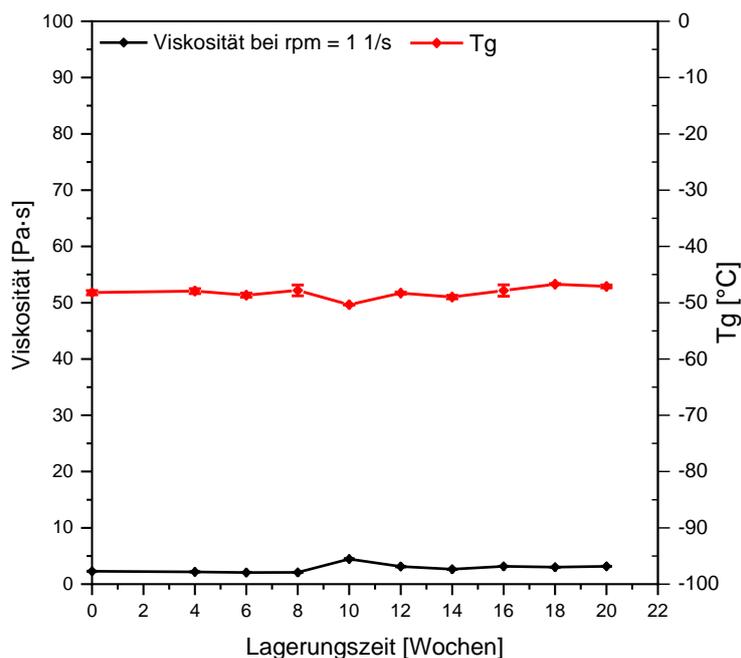


Abbildung 47: Analyse der Stabilität von Komelol nach zeitabhängiger Lagerung bei 70 °C

Der T_g von Komelol im ungelagerten Zustand liegt bei ca. $-47,9\text{ }^\circ\text{C}$. Der gemessene Wert nach 20 Wochen Lagerung bei erhöhter Temperatur liegt bei $-47,1\text{ }^\circ\text{C}$. Ähnliche geringe Unterschiede werden auch bei der Messung der Viskosität beobachtet, deren Werte bei $2,4\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (ungelagert) bzw. $3,0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (20 Wochen Lagerung) liegen. Folglich kann Komelol als stabil eingestuft werden, sodass nicht erwartet wird, dass Präkondensationsreaktionen die hier durchgeführten Studien beeinflussen. Aufgrund der guten Korrelation der Ergebnisse beider Methoden wurden keine weiteren Testmethoden eingesetzt, um die Stabilität von Komelol zu prüfen.

4.4 Zusammenfassung der Eduktanalyse

Zusammenfassend konnten die Edukte mit verschiedenen Methoden erfolgreich analysiert und charakterisiert werden. Ziel war es, Erkenntnisse über die Stabilität und die Reaktivität der einzelnen Komponenten zu erlangen. Es konnte gezeigt werden, dass keines der Edukte unter den gewählten Reaktionsparametern zur Eigenkondensation neigt, was einen erheblichen Einfluss bei der Synthese verursacht hätte. Die Analyse mit dem bereits vorkondensierten Phenolharz Durez wurde verwendet, um die zu nutzenden Methoden für die spätere Harzanalytik festzulegen bzw. zu optimieren. So konnte für LC-MS eine Methode entwickelt werden, die es ermöglicht oligomere Harzpolymere zu trennen und anhand von ihrem m/z -Verhältnis zu identifizieren. Auch die Gaschromatographie konnte erfolgreich für die Analyse von niedermolekularen Harzkomponenten genutzt werden. Durch die Verwendung der speziellen Headspace-Injektionstechnik konnten die beiden Melaminderivate bezüglich ihrer thermischen Stabilität und ihrer Reaktivität untersucht werden. Die Messungen zeigten eine deutlich erhöhte Reaktivität des technischen Produkts Komelol, was bei der späteren Synthese berücksichtigt werden muss. Außerdem wurde festgestellt, dass das Komelol bereits höhermolekulare Bestandteile enthält, welche ebenfalls einen Einfluss haben können. Eine Veränderung von Komelol durch diese polymeren Bestandteile konnte bei der Lagerung nicht festgestellt werden.

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie, der DSC, der GPC sowie Viskositätsmessungen ist es möglich, den Reaktionsfortschritt qualitativ zu charakterisieren. Die Strukturen der gebildeten Produkte können mittels LC-MS und je nach Molekülgröße auch mittels GC-MS identifiziert werden. Letztere hätte den Vorteil von einer Vielzahl an verfügbaren Datenbankspektren (z. B. NIST) zum Vergleich. Durch Messung der Reinsubstanzen konnten für die verschiedenen Methoden jeweils zusätzlich Referenzdaten erzeugt werden, welche für die spätere Analyse ebenfalls nützlich sein können.

5. Untersuchung von Einflussparametern der Harzreaktion

Wie bereits zuvor in Kapitel 2.2 beschrieben, wird die Harzbildungsreaktion von verschiedenen Faktoren, wie Temperatur, Zeit, Molverhältnis und pH-Wert deutlich beeinflusst. Wie sich die Änderungen dieser auf den Reaktionsfortschritt auswirken, soll daher im folgenden Kapitel untersucht werden. Im Falle der Harzreaktion ist der Begriff des Reaktionsfortschritts gleichbedeutend mit einem Fortschritt der Polymerisation, der sich visuell anhand einer Farbänderung von farblos bis zu tiefrot sowie an einem deutlichen Anstieg der Viskosität beobachten lässt. Ziel war es daher, den Fortschritt in Abhängigkeit der einzelnen Parameter zu untersuchen, um genaue Kenntnis über den Grad der Beeinflussung jedes einzelnen Parameters zu erlangen. Die geeigneten analytischen Methoden zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts wurden bereits zuvor vorgestellt. Des Weiteren sollen die kinetischen Parameter der Harzreaktion, wie z. B. der Umsatz und die Aktivierungsenergie, ermittelt und die Strukturen der gebildeten Produkte identifiziert werden.

5.1 Einfluss der Temperatur

Vereinfacht betrachtet wird der Einfluss der Temperatur durch die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel (RGT-Regel) nach van't Hoff beschrieben. Sie besagt, dass bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zwei- bis Vierfache ansteigt. Jedoch gilt dies nur in einem sehr engen Temperaturbereich [189]. Der Einfluss der Temperatur wurde jeweils für Produkte mit der Reinsubstanz HMMM und dem technischen Produkt Komelol durchgeführt. Die Synthesebedingungen für beide Systeme sind in Kapitel 8.2 tabellarisch zusammengefasst. Der Reaktionsverlauf ist stark exotherm, sodass das Probengemisch nach gewisser Zeit glasartig erstarrt. Aufgrund dieser Erfahrung wurde die maximale Reaktionszeit auf 120 min festgelegt und die höchste Reaktionstemperatur lag bei 120 °C, um sicherzustellen, dass auf Grund des so begrenzten Reaktionsfortschritts die synthetisierten Proben analytisch noch zugänglich sind.

5.1.1 Harzproben mit HMMM

Aufgrund seines höheren Reinheitsgrades und damit der vermeintlich einfacheren Analyse wurden zunächst Harze aus den kristallinen Feststoffen Resorcin und HMMM synthetisiert. Abbildung 48 zeigt die entnommenen Proben bei 80, 100 und 120 °C Reaktionstemperatur. Die Proben bei 80 und 100 °C waren während der Entnahme klare Flüssigkeiten von geringer Viskosität. Nach Abkühlung erstarrten sie und waren milchig trüb. Bei einer Synthesetemperatur von 120 °C bildeten sich viskose Flüssigkeiten, die sich mit steigender Reaktionszeit leicht verfärbten, woraus sich schließen lässt, dass es zu einer Polymerisation kommt.



Abbildung 48: Synthetisierte Harze aus Resorcin und HMMM im Molverhältnis 1:1,5 bei a) 80 °C, b) 100 °C und c) 120 °C

Zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts wurden der T_g mit DSC und das Molgewicht mit GPC bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 zusammengefasst dargestellt. Es zeigt sich, dass sich keine der beiden Messgrößen signifikant ändert, was zu der Annahme führt, dass eine Polymerisationsreaktion mit HMMM unterhalb von 120 °C nicht bzw. nur der erste in der Literatur beschriebene Reaktionsschritt, nämlich die Addition von Formaldehyd am aromatischen Ring, stattfindet.

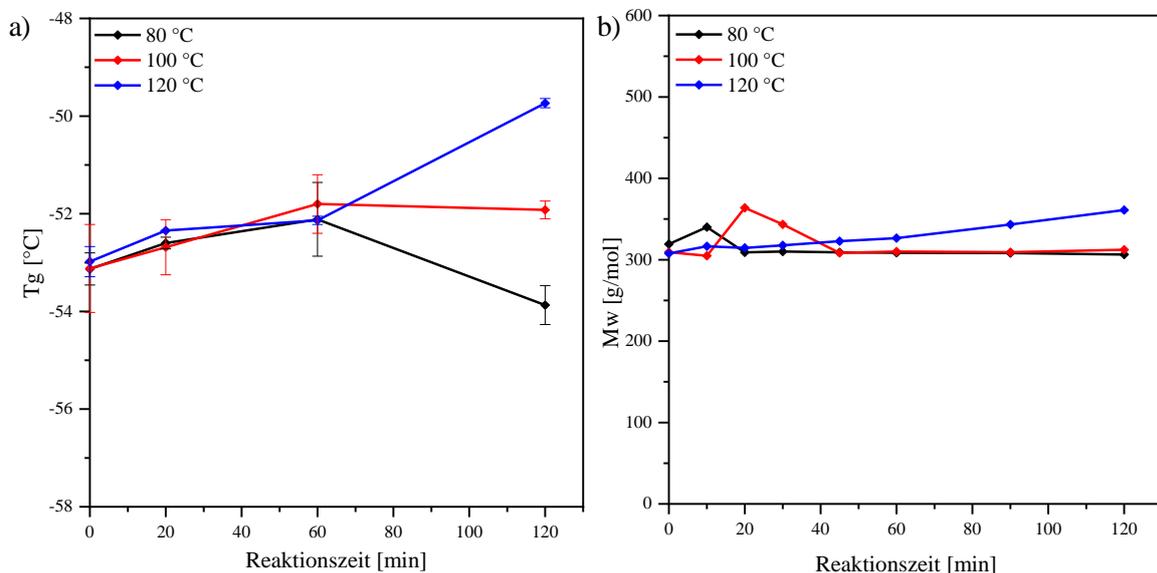


Abbildung 49: Temperaturabhängige Messungen der Glasübergangstemperatur(a) und der Molgewichtsverteilung (c) der synthetisierten Harze mit HMMM

Die dabei gebildeten Mono- bis Trimethylolresorcine haben Molmassen von 140, 170 und 200 g/mol und liegen damit zwischen den Molmassen der Eduktsubstanzen, was erklären könnte, warum es keine detektierbaren Unterschiede gibt. Zur weiteren Charakterisierung des Reaktionsfortschritts wurden von allen Proben Ramanspektren aufgenommen und die Viskosität mit dem Rotationsrheometer bestimmt. Abbildung 50 zeigt einen Ausschnitt der

detektierten Spektren ($1100 - 700 \text{ cm}^{-1}$) von zeitabhängig synthetisierten Proben bei einer Reaktionstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die temperaturabhängige Messung der Viskosität. Die Gesamttramanspektren finden sich im Anhang (s. Kapitel 9.2)

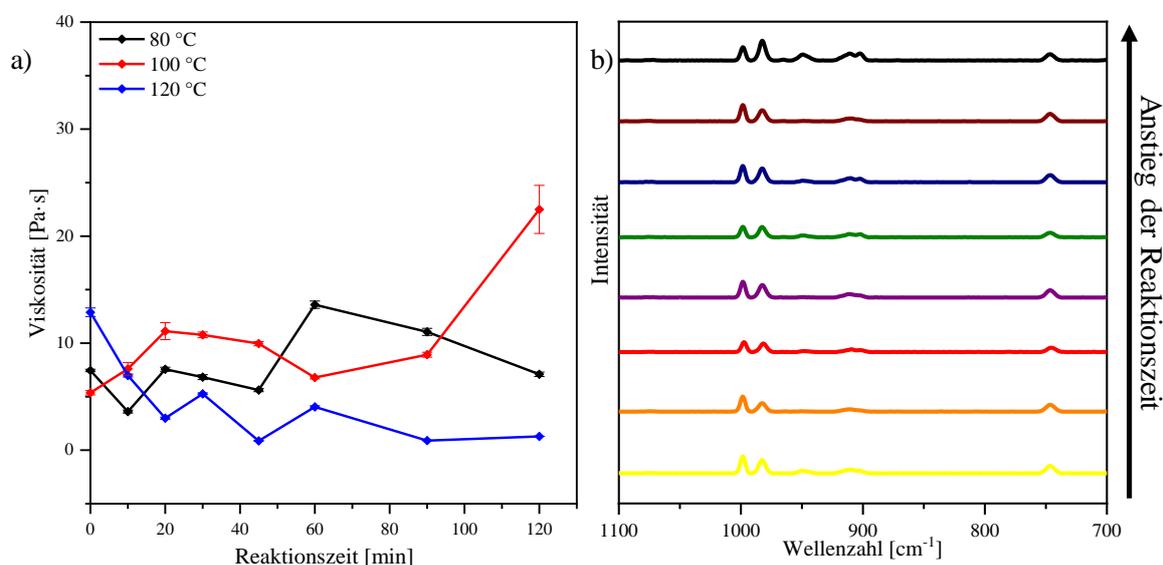


Abbildung 50: a) Temperaturabhängige Messungen der Viskosität b) Ramanspektren der bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ synthetisierten Harzproben mit HMMM,

Die Viskositätsmessungen bestätigen die zuvor gemachten Beobachtungen für T_g -Anstieg und Molgewichtszunahme. Auch hier kann kein signifikanter Anstieg und damit ein Fortschritt der Reaktion beobachtet werden. Bei der Eduktanalyse mittels Raman-Spektroskopie wurden die Banden bei 999 cm^{-1} sowie bei etwa 745 cm^{-1} als charakteristische Banden des 1,3-disubstituierten Aromaten identifiziert. Sollte also eine Reaktion an letzterem stattfinden, egal ob durch Additions- oder Kondensationsreaktionen, müssen die Intensitäten dieser Banden mit steigendem Reaktionsfortschritt abnehmen. Als Referenz wird die Ringvibration des Triazinrings bei 980 cm^{-1} verwendet, da diese sich, wie für aromatische Systeme charakteristisch, während der Reaktion nicht ändert und deshalb als konstant angenommen werden kann. Die aus diesen Daten berechneten Bandenverhältnisse in Abhängigkeit der Zeit für die verschiedenen Reaktionstemperaturen sind in Abbildung 51 dargestellt.

Es zeigen sich deutliche Schwankungen innerhalb der jeweiligen Temperaturbereiche, wobei nur bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ eine leichte Abnahme des Verhältnisses bis zu 60 min beobachtet wird. Anschließend steigt dieser Wert jedoch wieder leicht an, sodass angenommen wird, dass es sich um Messschwankungen handelt und es zu keinem Anstieg des Reaktionsfortschrittes kommt. Insgesamt führen alle angewendeten Methoden zu identischen Ergebnissen, was die Erkenntnisse über die Nutzbarkeit durch die zuvor beschriebene Eduktanalyse bestätigt. Für die Bildung von Phenolharzen mit reinem HMMM konnte gezeigt werden, dass die Reaktion deutlich höhere Temperaturen als die hier gewählten $120 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigt. Es konnte weder visuell, durch einen Farbumschlag zu rot, noch messtechnisch eine Polymerisation beobachtet werden.

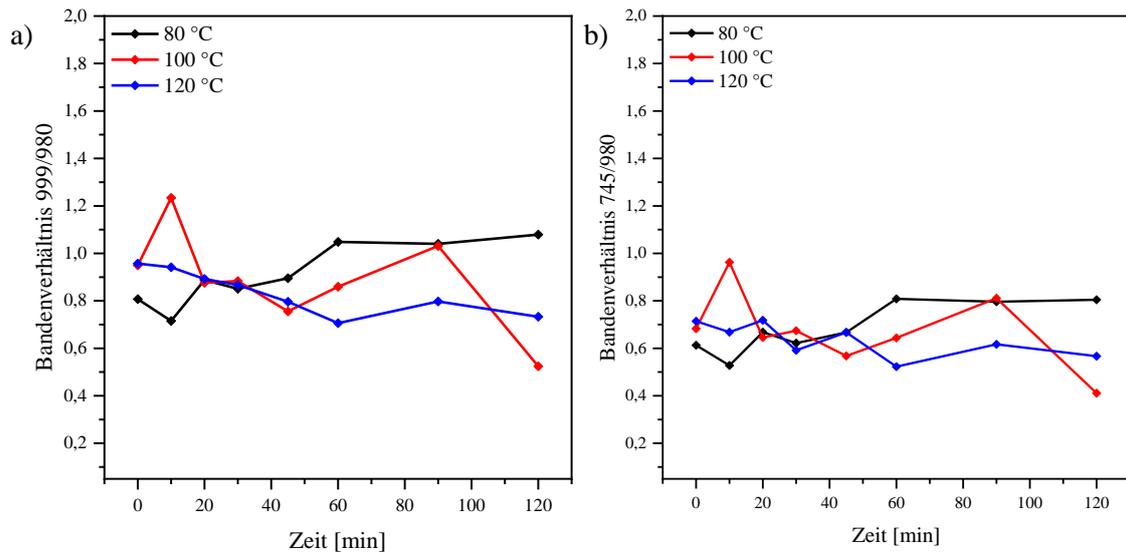


Abbildung 51: Berechnete Bandenverhältnisse aus Raman-Daten der HMMM-Proben zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts

Im Vergleich dazu wurde die Synthese und Analyse ebenfalls mit Komelol als Edukt durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Folgenden Kapitel vorgestellt.

5.1.2 Harzproben mit Komelol

Die Synthese der Harzproben erfolgte analog zur Synthese mit HMMM, wobei zusätzlich Reaktionstemperaturen von 90 und 110 °C untersucht wurden. In Abbildung 52 sind die hergestellten Proben gezeigt. Es lassen sich bereits deutliche optische Unterschiede zu den Proben mit HMMM feststellen. Neben einer Farbänderung von farblos zu rot/orange ändert sich auch die Viskosität mit steigender Temperatur, wie es ebenfalls von Wermann beobachtet wurde [190]. Erwartungsgemäß wird dies auch innerhalb einer Temperaturreihe beobachtet. Neben dem Anstieg der Viskosität nimmt auch die Klebrigkeit der Proben deutlich zu. Bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einer Reaktionszeit von 120 min ist die Probe bereits vollständig ausgehärtet, was die chromatographische Analyse erschweren kann, da eine vollständige Lösung der Probe eventuell nicht mehr möglich ist. Zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts wurden die Proben mit den zuvor beschriebenen Methoden analysiert.

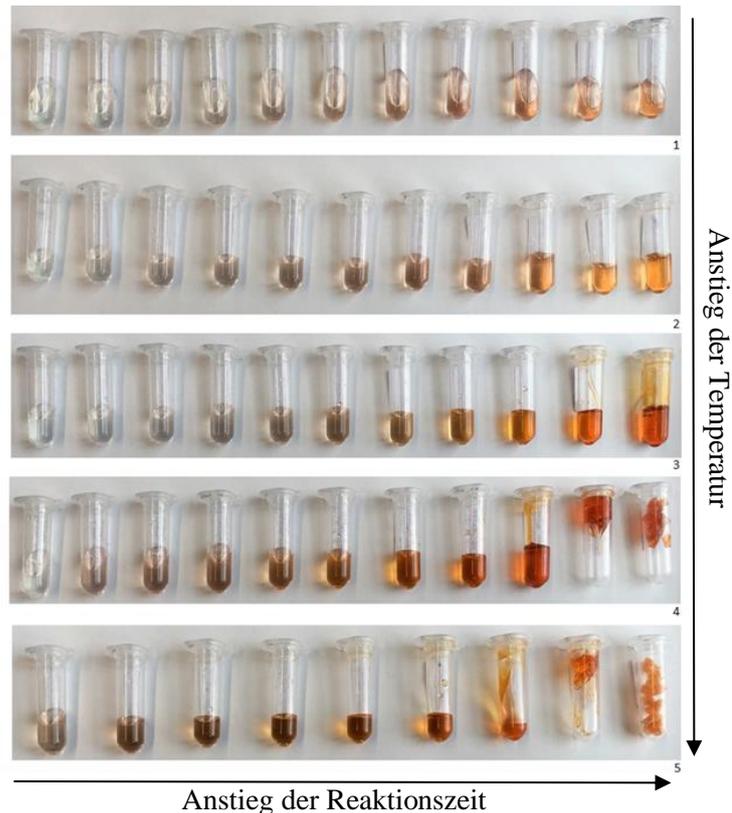


Abbildung 52: Synthetisierte Proben bei (1): 80 °C, (2): 90 °C, (3): 100 °C, (4): 110 °C & (5): 120 °C

In Abbildung 53 sind die Ergebnisse der Viskositäts-, DSC- und GPC-Messungen gezeigt. Insgesamt zeigen alle drei Methoden einen deutlichen Anstieg des Reaktionsfortschrittes, wobei die Zunahme innerhalb einer Temperaturreihe bei 120 °C am stärksten ist. Dieser Verlauf war zu erwarten, jedoch zeigen alle Methoden erst oberhalb von 90 °C einen signifikanten Anstieg der jeweiligen Messgröße. Dies lässt vermuten, dass es sich bei dieser Temperatur um eine Schwellentemperatur handelt. Erst oberhalb von 90 °C ist die Energie groß genug, sodass die Reaktion startet. Bei der GPC liegt zwischen dem anfänglichen Molgewicht bei 120 °C von 500 g/mol und dem gemessenen Wert nach 120 min etwa der Faktor 14. Das bedeutet, dass es zu einem deutlichen Fortschritt der Polymerisation innerhalb dieser Reihe kommt. Ob parallel auch eine Vernetzung stattfindet, kann mit den hier angewendeten Methoden nicht geklärt werden. Im Vergleich dazu zeigen die Proben bei 80 °C keine Veränderung des mittleren Molgewichts oder der Viskosität, was darauf schließen lässt, dass die Polymerisation bei dieser Temperatur gar nicht bzw. nur in sehr geringem Ausmaß stattfindet.

Die leichte Färbung, die auch bei dieser geringen Temperatur bereits zu beobachten ist, hat Hultsch mit der Bildung von Chinonmethid-Strukturen erklärt [38], [191], [192]. Sie bilden sich durch intramolekulare Wasserabspaltung der Methylol-phenole, die im ersten Schritt der Harzreaktion gebildet werden. Aufgrund ihrer π -Elektronenverteilung (s. Abbildung 54) sind sie besonders reaktiv und bilden dimere oder höhere Strukturen aus, die für den Farbumschlag verantwortlich sind [193].

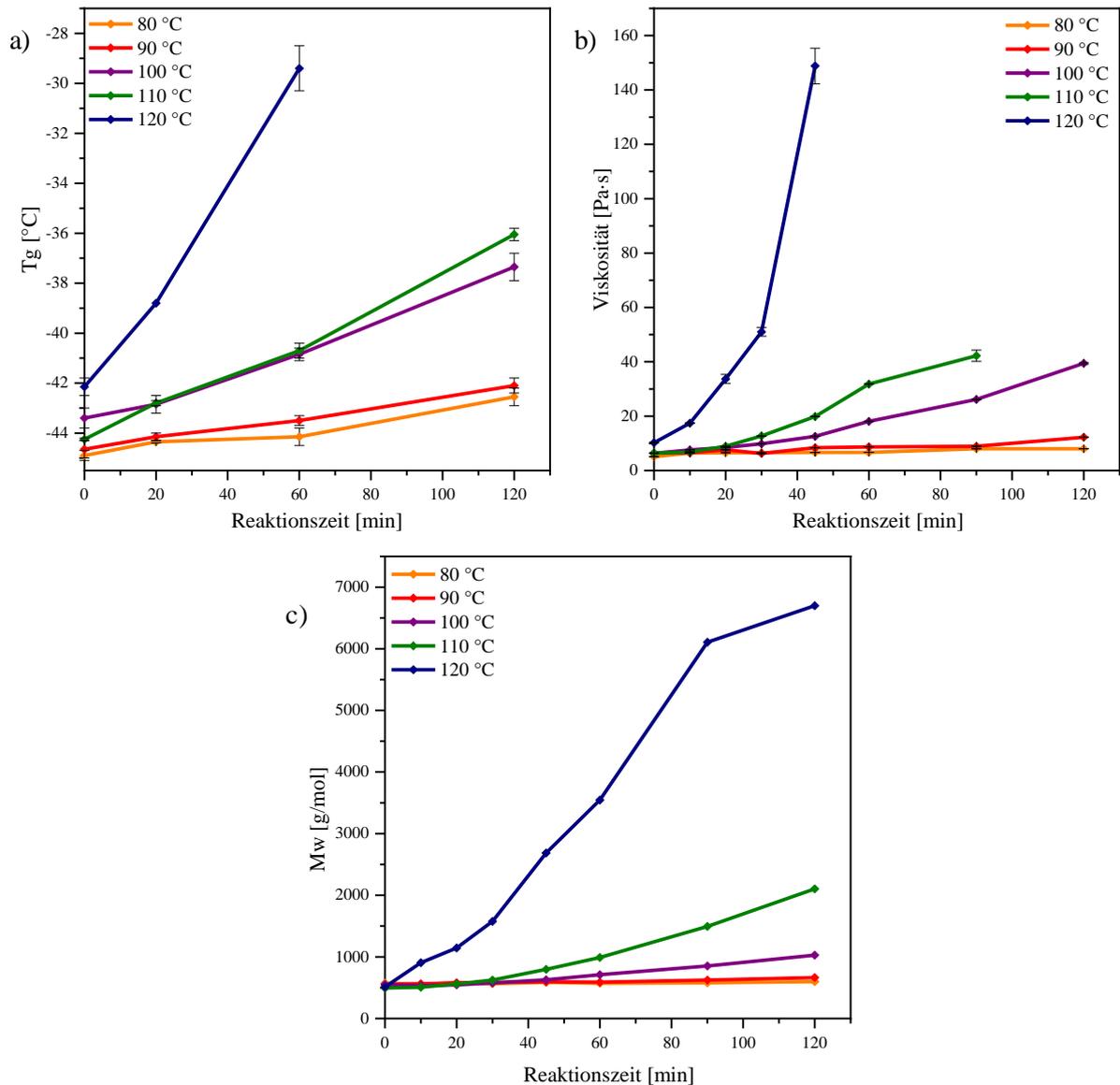


Abbildung 53: Temperaturabhängige Messungen der Glasübergangstemperatur(a), der Viskosität(b) und der Molgewichtsverteilung (c) der synthetisierten Harze mit Komelol

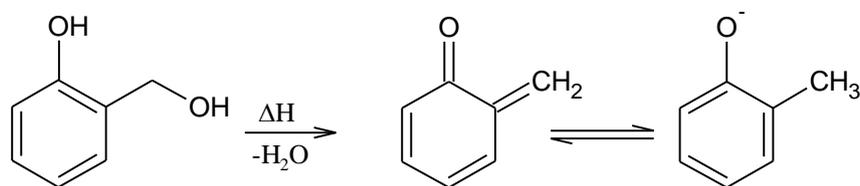


Abbildung 54: Bildung der Chinonmethidstrukturen durch intramolekulare Wasserabspaltung

Analog zur Analyse der Harzproben mit HMMM wurden auch für die Komelolproben jeweils Ramanspektren aufgezeichnet. Diese sind in Abbildung 55 für Reaktionstemperaturen von 80, 100 und 120 °C zusammengefasst.

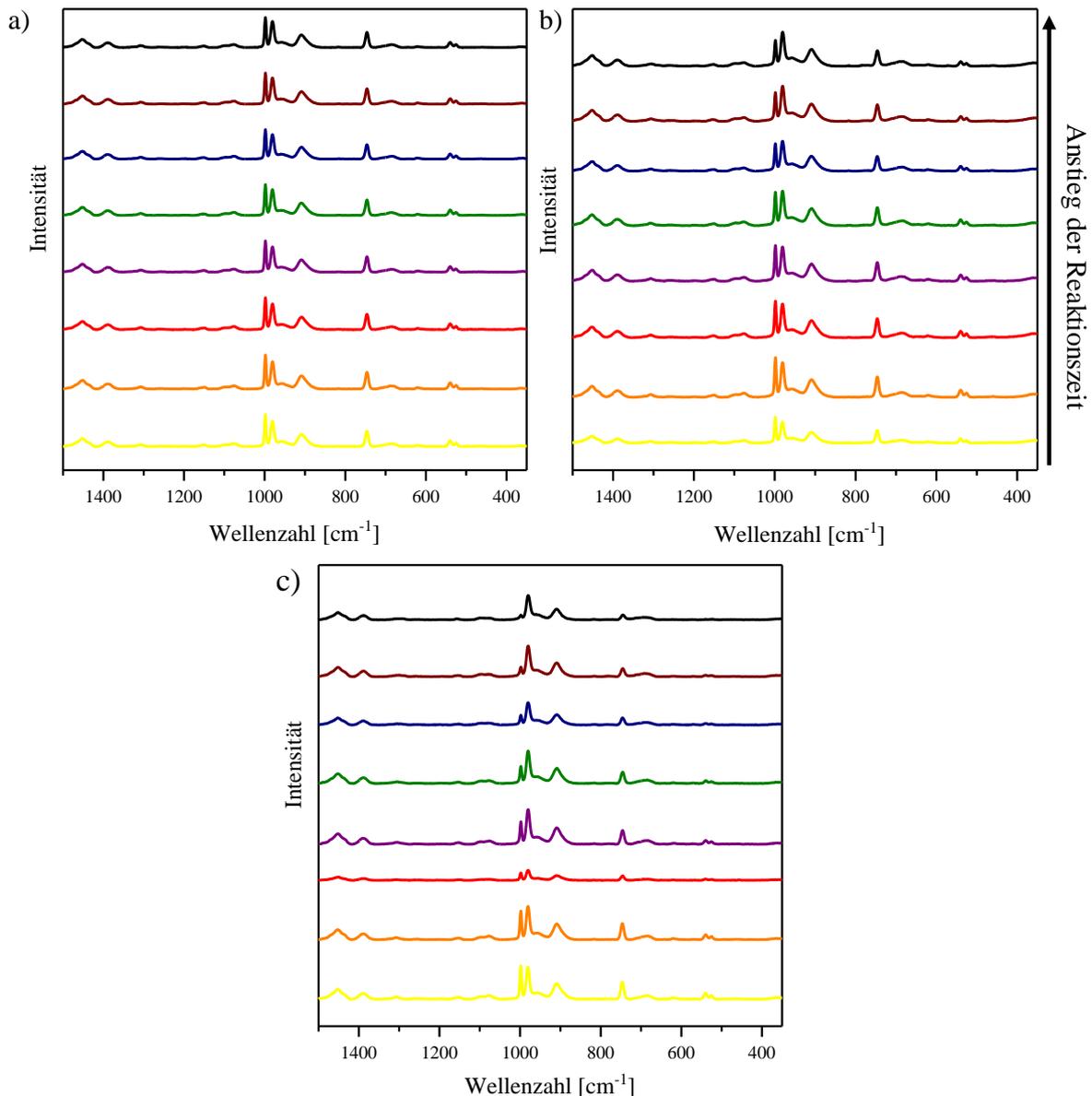


Abbildung 55: Ramanspektren der temperaturabhängig synthetisierten Harze bei a) 80 °C, b) 100 °C und c) 120 °C

Es zeigt sich, dass bei einer niedrigen Reaktionstemperatur von 80 °C keine Veränderungen in den Spektren zu beobachten sind. Dies bestätigt den geringen Fortschritt der Polymerisation, der auch schon bei der Analyse mittels DSC, GPC sowie der Viskositätsmessung beobachtet wurde. Für höhere Temperaturen wird mit fortschreitender Reaktionszeit eine deutliche Abnahme der Resorcinbande beobachtet. Bei einer Reaktionszeit von 120 min bei 120 °C ist diese nicht mehr detektierbar, was bedeutet, dass das Resorcin bereits vollständig reagiert hat.

Um den Reaktionsfortschritt semiquantitativ zu bestimmen, wurden auch hier die jeweiligen Bandenverhältnisse ermittelt (s. Abbildung 56). Bei einer Temperatur von 80 °C ändert sich das Verhältnis nur geringfügig, was im Einklang mit den vorherigen Messergebnissen steht. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur sinkt das Verhältnis stark ab, was bedeutet, dass Resorcin verbraucht wird. Die beobachtete Abnahme ist bei Reaktionszeiten bis zu 45 min

deutlich stärker, was sich einerseits auf den Anstieg der Viskosität und die Einschränkungen der Teilchenbeweglichkeit und andererseits auf die insgesamt geringere Anzahl an Resorcinmolekülen im Reaktionsgemisch zurückführen lässt.

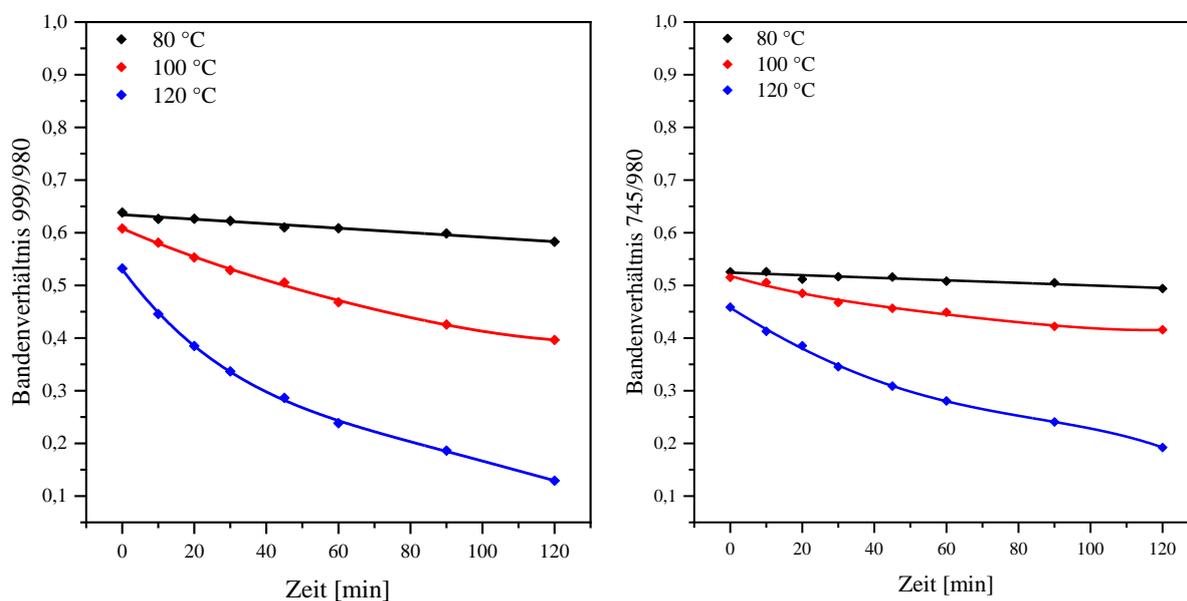


Abbildung 56: Abnahme des Bandenverhältnisses der charakteristischen Resorcinbanden in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Ein Vergleich der beiden Systeme (HMMM/Komelol) zeigt, dass die Reaktion mit Komelol deutlich schneller verläuft und bereits bei Temperaturen oberhalb von 90 °C eine Polymerisation stattfindet. Für HMMM hingegen sind Temperaturen von mehr als 120 °C notwendig, um polymere Produkte zu synthetisieren. Chemisch unterscheiden sich die beiden Edukte nur durch das Vorhandensein von OH-Gruppen im Komelol. Diese haben demnach enormen Einfluss auf die Reaktivität der Melaminkomponente und beeinflussen entscheidend die Synthese. Grund dafür ist der starke mesomere Effekt der OH-Gruppe, der elektronschiebend wirkt und die Elektronendichte im aromatischen Ring erhöht. Folglich wird die Abspaltung von Formaldehyd erleichtert, sodass die Reaktion bereits bei geringeren Temperaturen ablaufen kann. Von Gams wurde berichtet, dass die Stabilität von Hexamethylolmelamin im Vergleich zu niedriger funktionalisierten Methylolmelaminen deutlich erhöht ist. Die hier gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, dass auch die vollständige Veretherung zu einer Stabilisierung des Moleküls führt, was sich durch die hohen Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Moleküle erklären lässt [90]. Kučera und Spousta [194] zeigten außerdem den Einfluss kleinster Verunreinigung auf die Polymerisation von Trioxan, sodass auch hier nicht ausgeschlossen werden kann, dass die deutlich erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit durch die im Komelol enthaltenen Verunreinigungen bedingt sind. Bei einer in der Literatur beschriebenen Synthese von Resorcin und HMMM konnte im Vergleich zu den hier durchgeführten Experimenten bereits bei 80 °C ein deutlicher Reaktionsfortschritt beobachtet werden, der durch eine tiefrote Verfärbung des Gemisches und einen Anstieg der Viskosität sichtbar wurde. Mittels NMR-Spektroskopie wurden anschließend

polymere Strukturelemente nachgewiesen [8]. Anders als in den hier durchgeführten Experimenten wurde dort jedoch ein extremer Überschuss an Resorcin und Natronlauge als Katalysator verwendet, was offenbar dazu führt, dass die Reaktion beschleunigt wird. Hier konnte gezeigt werden, dass alle durchgeführten Messungen vergleichbare Ergebnisse liefern, wobei jedoch nicht zwischen beiden Reaktionsschritten (Polymerisation/Vernetzung) unterschieden werden kann. Die Verwendung der Melaminkomponente im Überschuss führt offensichtlich zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit, was der Vergleich mit Literaturdaten zeigte. Für reines HMMM konnte unter den hier gewählten Parametern keine signifikante Reaktion beobachtet werden. Auch wenn Komelol als Melaminkomponente verwendet wird, werden mehr als 90 °C benötigt, um Änderungen detektieren zu können.

5.2 Einfluss des molaren Verhältnisses

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, kann das gewählte molare Verhältnis einen erheblichen Einfluss auf den Umsatz und damit auch auf den Fortschritt einer Reaktion haben. In diesem Zusammenhang wurden deshalb sieben verschiedene Molverhältnisse bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C in Abhängigkeit der Reaktionszeit untersucht (s. Tabelle 26, Kap. 8, experimenteller Teil). In Abbildung 57 sind beispielhaft einige Proben der unterschiedlichen molaren Verhältnisse gezeigt.



Abbildung 57: Synthetisierte Proben zur Untersuchung des Einflusses des molaren Verhältnisses (Komelol:Resorcin) bei 100 °C

Es zeigen sich optisch bereits eindeutige Unterschiede, sowohl in der Färbung als auch in der Viskosität der Proben. Während die Proben mit einem deutlichen Überschuss an Komelol (2. und 3. Reihe in Abbildung 57) flüssig und von niedriger Viskosität sind, zeigen die Proben mit molaren Verhältnissen von 1:1 und 1:3,5 eine feste honigartige Konsistenz. Zur genaueren

Analyse wurden die Proben analog zu den Messungen des Temperatureinflusses untersucht. Die Ergebnisse der Viskositäts-, DSC-, GPC- und Raman-Messungen (Bandenverhältnisse) sind in Abbildung 58 und Abbildung 59 zusammengefasst. Die detektierten Raman-Spektren sind dem Anhang beigefügt (s. Kapitel 9.2).

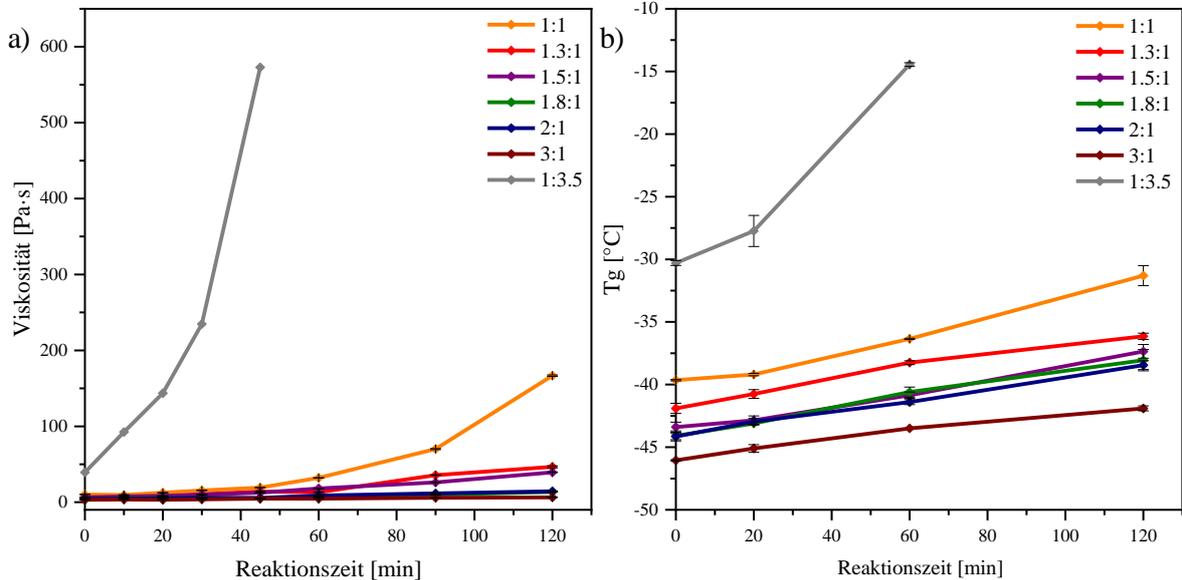


Abbildung 58: Einfluss des molaren Verhältnisses auf die Harzbildungsreaktion durch Untersuchung von a) Viskosität und b) Glasübergang

Aus allen Messungen ist ersichtlich, dass mit steigender Reaktionszeit ein Fortschreiten der Reaktion zu beobachten ist. Sowohl der Glasübergang als auch das Molgewicht und die Viskosität aller Proben nehmen mit der Zeit zu.

Das Molverhältnis mit einem Überschuss an Resorcin (3,5fache Menge) zeigt dabei den größten Anstieg. So ist die gemessene Viskosität nach 10 min Reaktionszeit bereits um den Faktor 10 größer als für ein äquimolares Verhältnis von 1:1. Ein Vergleich der Verhältnisse mit einem Überschuss von Komelol zeigt, je größer das Verhältnis, desto geringer die Änderungen mit zunehmender Reaktionszeit. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den von Carothers postulierten Zusammenhängen für Stufenwachstumsreaktionen, die in Kapitel 2.1 beschrieben sind. Sie zeigen, dass je weiter das Verhältnis von 1 abweicht, umso geringer sind der Umsatz und damit auch der Polymerisationsgrad. Zusätzlich wird angenommen, dass das Komelol, welches als viskose Flüssigkeit vorliegt, einen verdünnenden Effekt auf die Viskositätsmessungen hat und die messbaren Unterschiede daher sehr gering sind. Weiterhin ergibt sich eine starke Beeinflussung der Reaktion durch die eingesetzte Menge Resorcin, wie sie bereits zuvor bei Durairaj beobachtet wurde [8].

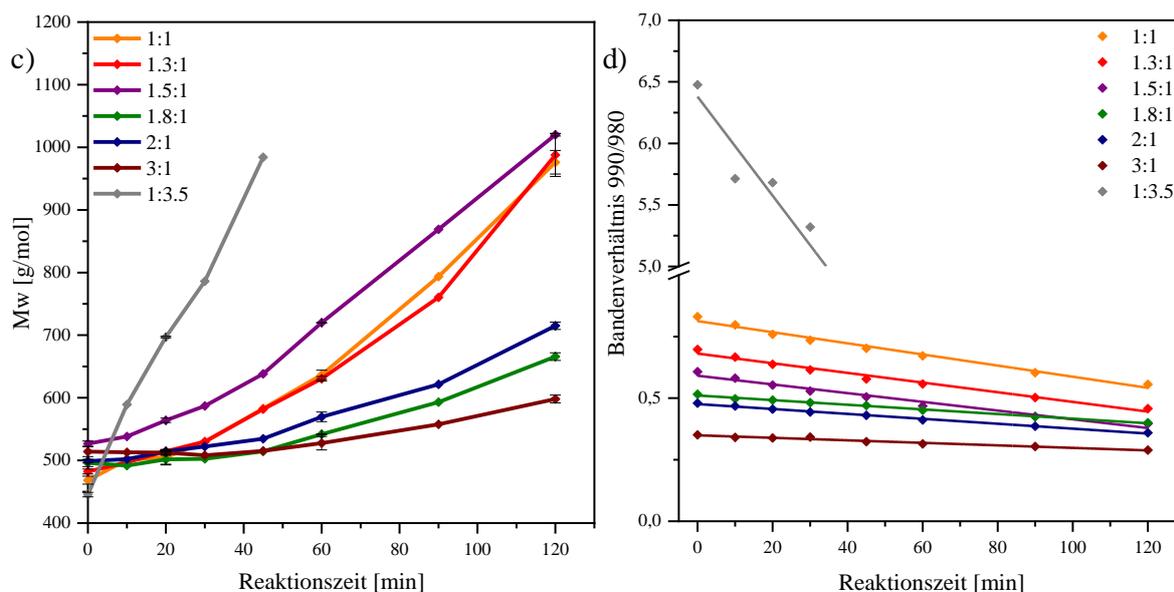


Abbildung 59: Einfluss des molaren Verhältnisses auf die Harzbildungsreaktion durch Untersuchung von c) Molgewicht und d) Änderung des Bandenverhältnisses bei der Ramanspektroskopie.

Je größer der Anteil an Resorcin, desto schneller verläuft die Reaktion, wobei zusätzlich Unterschiede in der Probenfärbung beobachtet wurden. Ein Überschuss an Resorcin zeigt eine eher gelbliche Färbung der Proben, wohingegen sich die Proben mit einem Überschuss an Komelol rötlich/braun verfärben. Möglicherweise unterscheiden sich die gebildeten Produkte also auch in ihren Strukturen, was eine Erklärung für die verschiedenen Farbverläufe sein könnte, da je nach Delokalisation des π -Elektronensystems unterschiedliche Absorptionsmaxima erreicht werden [195]. Die genaue Aufklärung der Strukturen erfolgt jedoch zu einem späteren Zeitpunkt (s. Kapitel 5.5).

5.3 Katalysatoreinfluss auf die Harzbildungsreaktion

Als letzte Einflussgröße wird die Verwendung eines Katalysators untersucht. Dazu wurde den Proben, die analog zum Temperatureinfluss hergestellt wurden, jeweils 0,1 mol Natriumhydroxid hinzugefügt. Da durch die Verwendung eines Katalysators die benötigte Aktivierungsenergie herabgesetzt wird und davon ausgegangen werden musste, dass die Reaktion deutlich schneller verläuft, wurden für die Synthese lediglich Temperaturen von 80 und 90 °C untersucht. In Abbildung 60 sind jeweils die bei 80 °C hergestellten Proben mit und ohne Katalysator gezeigt. Augenscheinlich unterscheiden sich die beiden Systeme deutlich in Viskosität und Farbe. Die Proben ohne Katalysator zeigen lediglich eine blass orange Verfärbung, wohingegen die Proben mit Katalysator bereits nach 30 min dunkelbräunlich verfärbt sind. Zusätzlich zeigen letztere auch nach längerem Liegen kein Fließen mehr, was auf eine stark erhöhte Viskosität hinweist. Ein Vergleich der Analyseergebnisse der Proben mit Katalysator im Vergleich zu den unkatalysierten Proben zeigt den erwarteten stärkeren Anstieg für die Proben mit Katalysator (s. Abbildung 61).

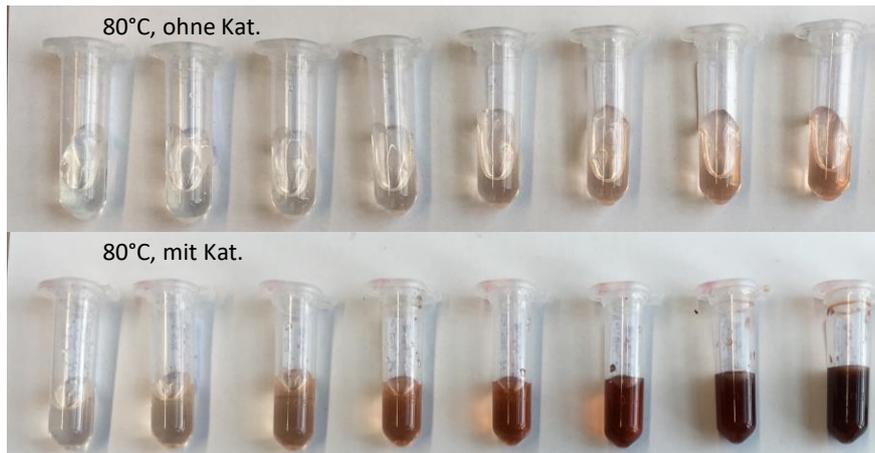


Abbildung 60: Vergleich der synthetisierten Proben bei 80 °C mit und ohne Katalysator (Molverhältnis 1:1,5)

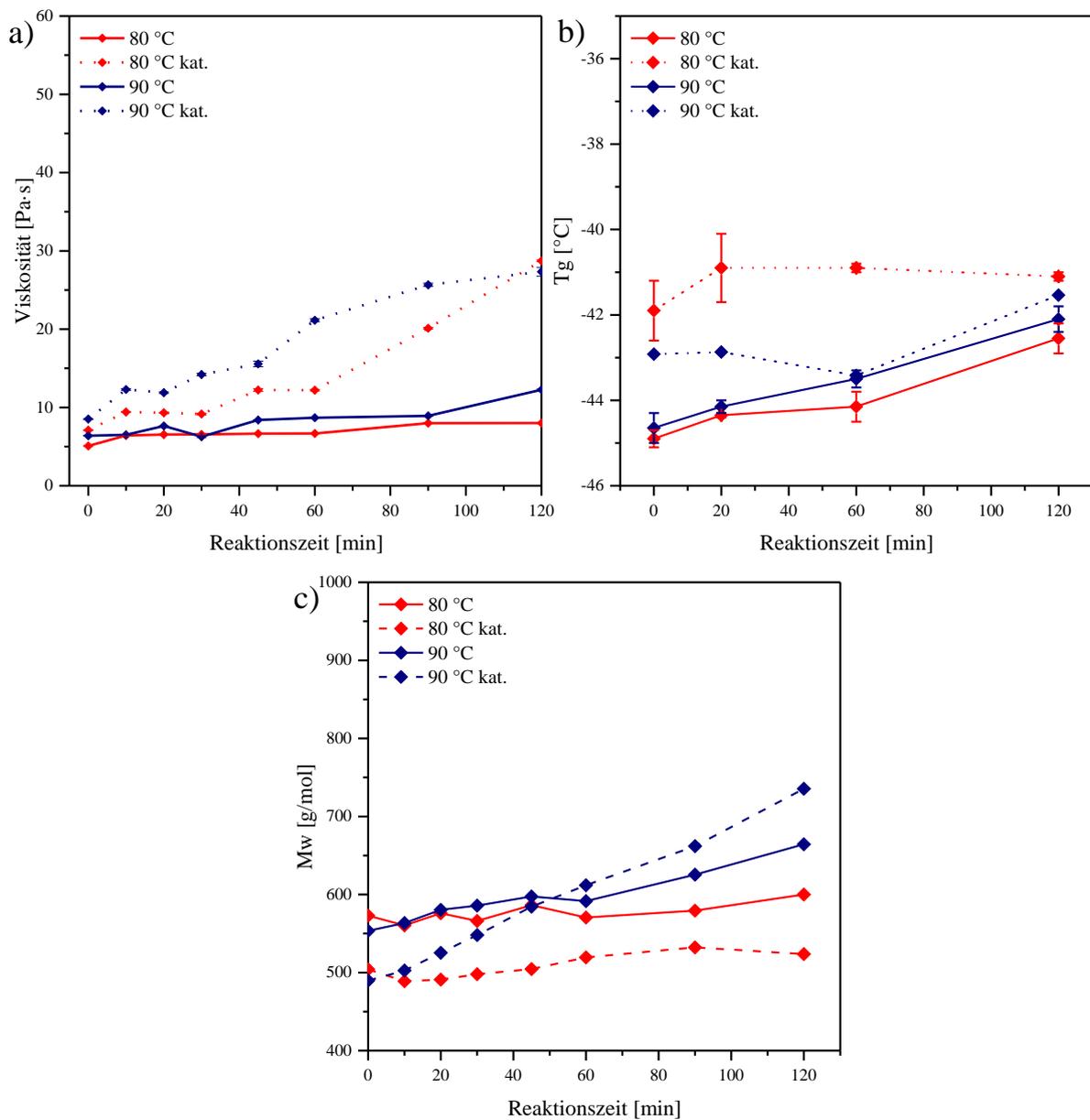


Abbildung 61: Untersuchung des Katalysatoreinflusses auf die Harzbildung mittels a) Rotationsrheometer, b) DSC- und c) GPC-Messungen

Die Messung der Molgewichtsverteilung hingegen unterliegt deutlich Schwankungen. Dies zeigt sich insbesondere an den unterschiedlichen mittleren Molmassen, die für eine Reaktionszeit von 0 min detektiert wurden. Die Proben ohne Katalysator weisen hier ein höheres Molgewicht auf als die Proben mit Katalysator, was im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den anderen hier verwendeten Methoden steht.

Auch die Raman-Messungen (s. Abbildung 62) bestätigen die schnellere Reaktion mit Katalysator, da sich das Verhältnis der beiden Banden 999 cm^{-1} und 980 cm^{-1} bereits nach 30 min umgekehrt hat. Für die Proben ohne NaOH wird hingegen auch nach 120 min Reaktionszeit nur eine minimale Veränderung des Bandenverhältnisses beobachtet. Die widersprüchlichen Ergebnisse der GPC-Analyse lassen sich durch die bereits zuvor beschriebene größere Unsicherheit der Methode, welche sich aus der aufwendigeren Probenpräparation sowie der Methode selbst ergibt, erklären. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass die GPC Methode für die hier durchgeführten Analysen zu stark fehlerbehaftet ist und keine sinnvollen Messergebnisse liefert. Möglicherweise auch, weil die messbaren Unterschiede bei den vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 80 °C bzw. 90 °C zu gering sind und die Auflösung der Methode nicht ausreichend hoch ist.

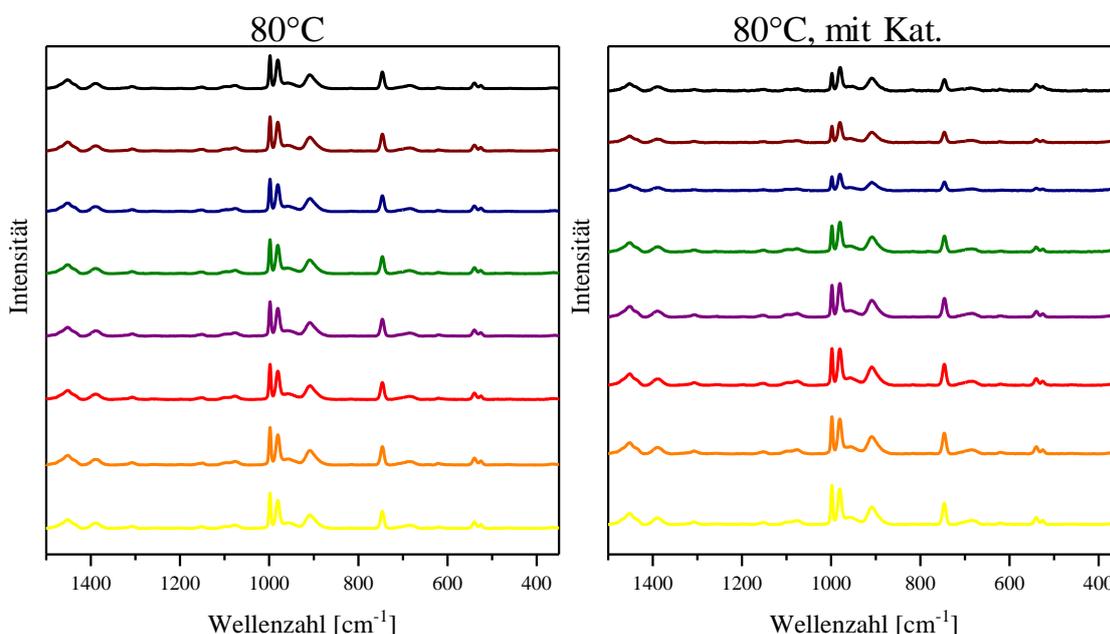


Abbildung 62: Vergleich der Ramanspektren mit und ohne Katalysator für eine Reaktionstemperatur von 80 °C in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Insgesamt ist jedoch ein klarer Einfluss des Katalysators zu beobachten. Sowohl in der optischen Beschaffenheit als auch bei der Viskosität unterscheiden sich die Proben deutlich bei gleicher Reaktionstemperatur und gleichem molaren Verhältnis. Durch Einsatz eines Katalysators kann folglich auch schon bei niedrigen Temperaturen eine Polymerisation beobachtet werden. Letzteres wird, wie u.a. von Peer [196] und de Jong & de Jonge [197] beschrieben, auf die Ausbildung von Chelatkomplexen der gebildeten Methylolphenole mit

dem Katalysatorkation (s. Abbildung 63) zurückgeführt, welches im unkatalysierten Reaktionsgemisch fehlt.

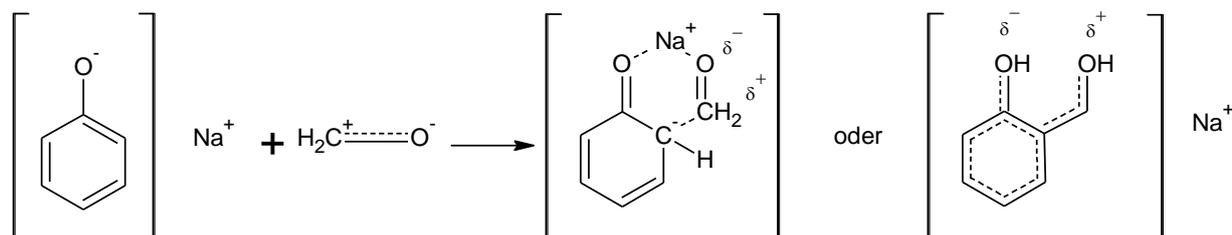


Abbildung 63: Postulierte Chelatbildungsmechanismus bei Verwendung von NaOH als Katalysator [29]

Doch auch bei den unkatalysierten Proben wurde mit steigender Temperatur und Reaktionszeit ein eindeutiger Farbumschlag beobachtet. Hultsch u. a. erklärten dies mit der Ausbildung von Chinonmethid-Strukturen (s. Kapitel 5.1), die aufgrund der Delokalisation von π -Elektronen im aromatischen System zur Verschiebung von Absorptionsmaxima und damit zu einer Farbänderung führen [195]. Die Verwendung von NaOH als Katalysator führt demnach nicht nur zu einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie und damit einhergehend zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, sondern beeinflusst offensichtlich auch den mechanistischen Verlauf.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Harzbildungsreaktion von allen hier untersuchten Parametern stark beeinflusst wird. Qualitativ wurde mit verschiedenen Methoden (DSC, GPC, Viskositätsmessungen) festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation stark von der Temperatur und dem zu Beginn eingesetzten Molverhältnis abhängt. Je höher die Menge an Resorcin, desto schneller verläuft die Reaktion. Der Einsatz von einem Überschuss des Komelols wirkte sich dagegen negativ auf die Geschwindigkeit aus. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie ist es möglich, den Reaktionsfortschritt semiquantitativ zu ermitteln. Durch Ermittlung des Bandenverhältnisses der charakteristischen Resorcinbande bei 999 cm^{-1} und einer Referenzbande bei 980 cm^{-1} konnte gezeigt werden, dass Resorcin während der Reaktion verbraucht wird und bei Verwendung von Komelol als Melaminkomponente bereits nach 120 min bei 120 °C nicht mehr nachweisbar ist. Der Einsatz eines Katalysators führt zu einer Beschleunigung der Reaktion, aber möglicherweise auch zur Bildung von stark gefärbten Chelatkomplexen, die den mechanistischen Verlauf der Reaktion möglicherweise verändern. Weiterhin wurde beobachtet, dass der Methylierungsgrad der Melaminkomponente ebenfalls einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion hat. Der Einsatz der vollmethylierten Reinsubstanz HMMM führte, im Gegensatz zum Produkt mit geringerer Anzahl an veretherten Seitenketten, zu keinem signifikanten Fortschritt der Polymerisation.

5.4 Bestimmung der kinetischen Parameter

Wie bereits zuvor kurz erläutert, ist die Aktivierungsenergie einer Reaktion ein bestimmender Faktor. Sie kann vereinfacht als eine energetische Barriere angenommen werden, die

überwunden werden muss, damit eine Reaktion stattfinden kann. In diesem Zusammenhang werden nachfolgend auch der Umsatz, der Polymerisationsgrad und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ermittelt.

In Anlehnung an den in Kapitel 2 beschriebenen Mechanismus der Phenolharzsynthese wird angenommen, dass es sich um eine Reaktion pseudo 1. Ordnung handelt, da das Komelol in deutlichem Überschuss eingesetzt wird und deshalb davon ausgegangen wird, dass sich die Konzentration während der Reaktion nicht ändert. Die theoretisch zugrunde liegenden Zusammenhänge zwischen Geschwindigkeit, kinetischer Konstante und Aktivierungsenergie wurden zuvor bereits erläutert (s. Kapitel 2.5).

5.4.1 Umsatz, Polymerisationsgrad und Aktivierungsenergie mittels HPLC

Aufgrund der hohen Produktvielfalt und der schwierigen Reaktionskontrolle bei der Harzsynthese ist die direkte Quantifizierung zeitabhängig gebildeter Produkte kaum möglich. Eine alternative Methode stellt aber die Bestimmung des Restgehalts der Eduktkomponente Resorcin dar, da diese, wie bereits zuvor mittels Raman-Spektroskopie gezeigt, im Verlauf der Reaktion verbraucht wird. Mit der HPLC mit UV-Detektion steht außerdem eine robuste und nachweisstarke Methode für aromatische Systeme zur Verfügung, die auch in der Analyse von Phenolharzen bereits breite Anwendung gefunden hat [14], [42], [198]. In Anlehnung an die vorhandene Literatur bzw. der zuvor ermittelten Methode für LC-MS (s. Kapitel 4.3.3) war das Ziel, eine schnelle und robuste Analysenmethode zu entwickeln, um den Restgehalt des Resorcins bestimmen zu können und daraus die kinetischen Parameter der Reaktion zu ermitteln.

5.4.1.1 Methodenentwicklung zur Quantifizierung des Resorcin-Restgehalts

Mit der zuvor eigens entwickelten Methode für die Strukturaufklärung mittels LC-MS, welche auch den Nachweis von Resorcin ermöglichte, ist bereits eine Basis vorhanden, die für weitere Optimierungen herangezogen werden kann. Die dort verwendete Trennzeit ist mit 90 min allerdings recht lang und deshalb für eine schnelle und kostengünstige Analyse nicht geeignet. Durch Änderung des Gradienten kann die Trennzeit jedoch deutlich verkürzt werden. Analog zu den zuvor gewählten Mischungsverhältnissen der Elutionsmittel wurde der in Tabelle 10 zusammengefasste Testgradient verwendet, der die Trennzeit der Analyse halbiert. Zur Eignungsprüfung der Methode wurde eine Referenzlösung mit Methanol hergestellt, die neben 100 µg/mL Resorcin auch deuteriertes Phenol (Phenol-d5) als internen Standard in gleicher Konzentration enthält. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit eignet sich Phenol besonders gut als Vergleichssubstanz. Außerdem kann durch die Verwendung eines internen Standards später auch die Stabilität des Messsystems überprüft werden.

Tabelle 10: Testgradient 1 zur Optimierung der HPLC-Methode für die kinetische Analyse

Zeit / min	Flussrate / mL·min ⁻¹	H ₂ O / %	MeOH / %
0	0,9	70	30
3	0,9	70	30
25	0,9	10	90
30	0,9	1	99
35	0,9	1	99
40	0,9	70	30
45	0,9	70	30

Tabelle 11: Testgradient 2 zur Optimierung der HPLC-Methode für die kinetische Analyse

Zeit / min	Flussrate / mL·min ⁻¹	H ₂ O / %	MeOH / %
0	0,9	60	40
3	0,9	60	40
25	0,9	10	90
30	0,9	1	99
35	0,9	1	99
40	0,9	60	40
45	0,9	60	40

In Abbildung 64a ist das aufgezeichnete Chromatogramm der Referenzlösung bei einer Wellenlänge des UV-Detektors von 220 nm dargestellt. Es werden für beide Substanzen zwei intensive Peaks bei 2,42 (Resorcin) und 4,79 min (Phenol-d5) detektiert. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte zuvor über die Reaktionszeiten, indem die Komponenten jeweils separat analysiert wurden. Die beiden Peaks sind ferner basisliniengetrennt, was für eine gute Auflösung der Methode spricht. Einzig die Lage der Peaks bei sehr kurzen Retentionszeiten könnte später bei den Kinetikproben zu Überlagerungen mit dem immer detektierten Injektionspeak führen. Eine kurze Retentionszeit bedeutet geringe Wechselwirkung mit der unpolaren Säule und gute Löslichkeit im Laufmittel. Um die Polarität des Laufmittels zu ändern, muss das anfängliche Mischungsverhältnis geändert werden. Je höher der Anteil von Wasser, desto polarer ist die mobile Phase. Deshalb wurde der Anteil an Wasser von 70 % auf 60 % reduziert (s. Tabelle 11), die entsprechenden Chromatogramme sind in Abbildung 64 gezeigt.

Durch die Änderungen des Gradienten konnte weder eine Verbesserung der Trennung noch eine Verschiebung zu höheren Retentionszeiten erreicht werden. Es kam stattdessen zu einer weiteren Verkürzung der Retentionszeit. Deshalb wurde ein dritter Gradient mit einem erhöhten Anteil an Wasser (95 %) und nur 5 % MeOH zu Beginn der Trennung getestet. Dieser Ansatz erwies sich als erfolgreich, sodass die Methode bezüglich Auflösung, Präzision und Schnelligkeit verbessert werden konnte. Der final angewendete Gradient, der dann auch zur Analyse der Kinetikproben eingesetzt wurde, ist Tabelle 12 zusammengefasst.

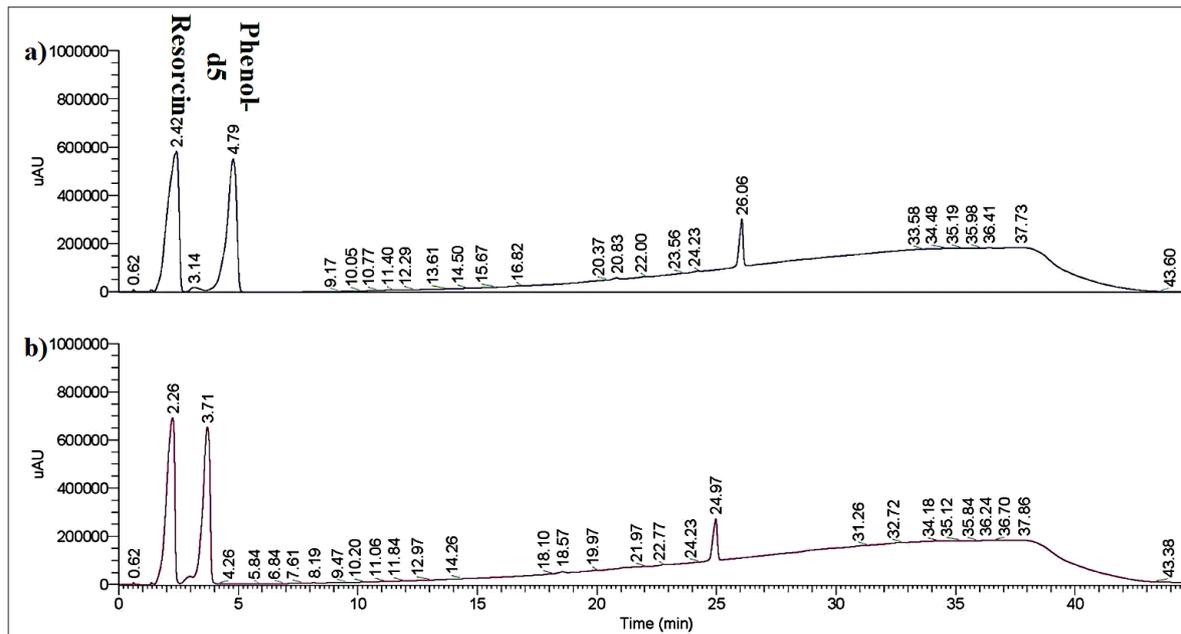


Abbildung 64: UV-Chromatogramm der Referenzlösung mit a) Testgradienten 1 und b) Testgradient 2

Neben Methanol wurde auch THF als Lösemittel für die Proben getestet (s. Anhang, Kapitel 9.2). Dies führte jedoch zu einer starken Überlagerung aller Peaks, sodass die Kalibrationslösungen und auch die Proben ausschließlich mit Methanol verdünnt wurden. Als geeigneter Kalibrationsbereich für die Analyse wurden Konzentrationen von 1-10 $\mu\text{g/mL}$ festgelegt. Die Kalibrierlösungen enthielten neben der entsprechenden Menge Resorcin (1, 2, 4, 6, 8 und 10 $\mu\text{g/mL}$) auch 5 $\mu\text{g/mL}$ Phenol-d5 als internen Standard. Abbildung 65 zeigt beispielhaft das Chromatogramm einer Kalibrierlösung (a), aus dem sich die verbesserten Trennparameter erkennen lassen und die ermittelte Kalibrierfunktion (b) aus der Messung der sechs Kalibrierlösungen. Der Responsefaktor R_f beträgt 2,2.

Tabelle 12: Optimierter Gradient für die Kinetikanalyse

Zeit / min	Flussrate / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	H ₂ O / %	MeOH / %
0	0,9	95	5
3	0,9	95	5
17	0,9	10	90
19	0,9	10	90
22	0,9	95	5
25	0,9	95	5

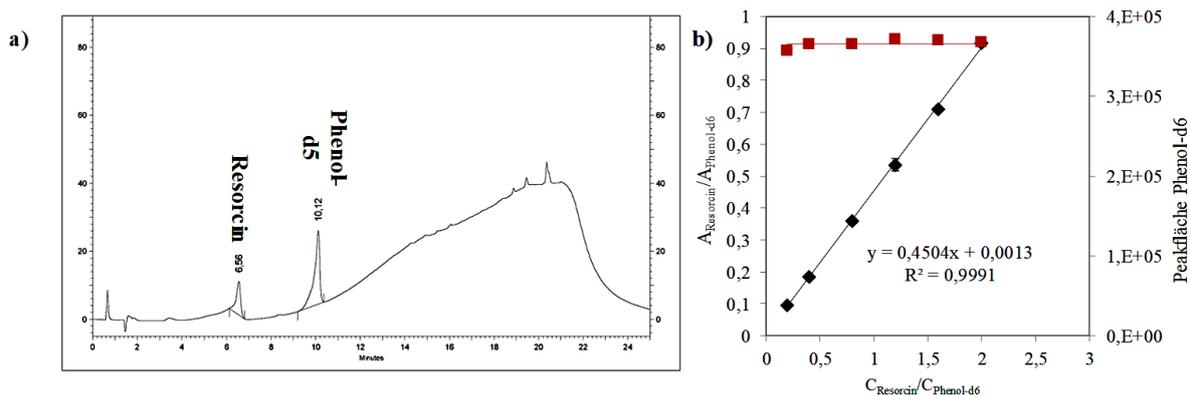


Abbildung 65: a) Chromatogramm der Kalibrierlösung 3 (4 µg/mL Resorcin+IS), b) ermittelte Kalibrierfunktion für die kinetische Analyse (schwarz) sowie detektierte Peakfläche des internen Standards in den Kalibrierlösungen (rot)

Die Nachweisgrenze liegt mit 1 µg/mL am unteren Rand der Kalibrierung. Der Verfahrensvariationskoeffizient ist ein Maß für die relative Präzision eines Analysenverfahrens, kann zur Bestimmung der Robustheit herangezogen werden und ermöglicht es, verschiedene Verfahren zu vergleichen. Er liegt für die hier entwickelte Methode unter 5 %, was die Eignung für die kinetische Analyse bestätigt.

Tabelle 13: Validierungskennndaten der HPLC-Methode zur Quantifizierung des Resorcin-Restgehalts.

Resorcin	
Kalibrierfunktion	linear
Bestimmtheitsmaß R^2	0,999
Nachweisgrenze*	1 µg/mL
Bestimmungsgrenze*	4 µg/mL
Verfahrensstandardabweichung s_{x0}	0,2 µg/mL
Relative Standardabweichung VK (4 µg/mL)	0,7 %
Verfahrensvariationskoeffizient V_{x0}	4,8 %

* Berechnung nach DIN 32645

Nach der erfolgreichen Methodenentwicklung und – validierung soll nun im Folgenden der Restgehalt an Resorcin ermittelt werden, um daraus die wichtigsten kinetischen Parameter der Harzreaktion zu ermitteln.

5.4.1.2 Bestimmung des Resorcin-Restgehalts

Für die kinetische Analyse und die damit einhergehende Bestimmung des Resorcin-Restgehalts bedarf es einer speziellen Synthesestrategie. Zwar wurden die Reaktionsbedingungen analog zu den vorherigen Synthesen gewählt, jedoch muss jede Probe einzeln synthetisiert werden, um den exakten Gehalt an verbliebenem Resorcin bestimmen zu können (vgl. Kapitel 8.2.1 und

8.2.2). In Abbildung 66 ist beispielhaft das Chromatogramm einer Harzprobe mit den integrierten Peaks von Resorcin und dem internen Standard gezeigt sowie die nach Gleichung (1) aus den Restgehalten berechneten Umsätze in Abhängigkeit der Zeit und der Temperatur. Wie erwartet zeigt sich, dass dieser umso größer ist, je höher die Temperatur und die Reaktionszeit sind. Für eine Temperatur von 80 °C werden, genau wie zuvor, nur geringe Änderungen mit der Zeit beobachtet. Auch unterliegen die Messergebnisse deutlichen Schwankungen.

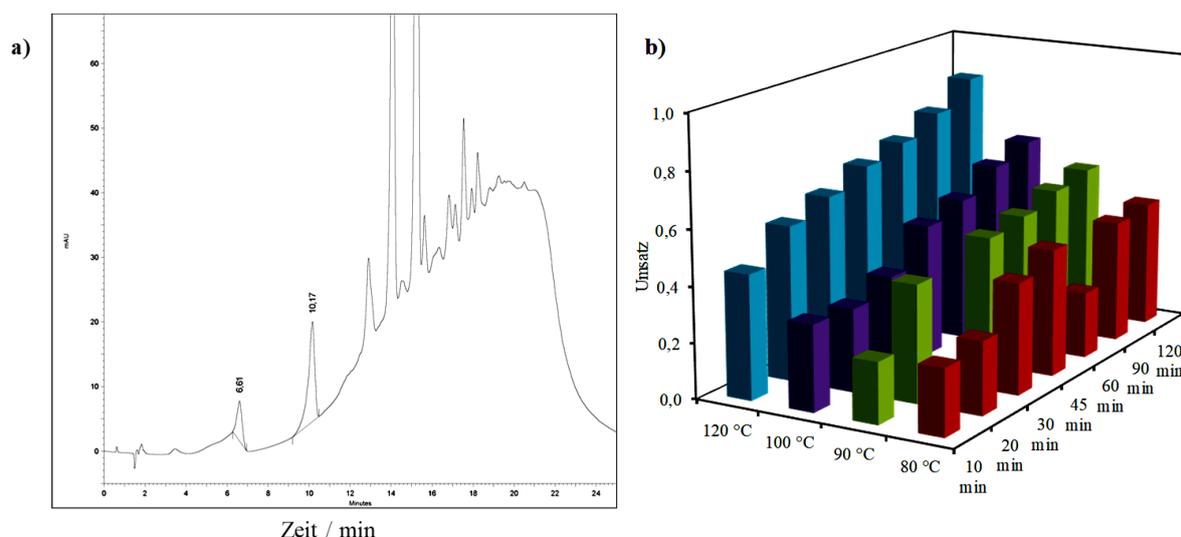


Abbildung 66: a) Chromatogramm einer Harzprobe (80 °C, 30 min) und b) berechneter Umsatz der Harzbildungsreaktion in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit

Die kinetischen Daten werden nach den in Kapitel 2.5 beschriebenen theoretischen Zusammenhängen berechnet. Durch Logarithmieren der ermittelten Restgehalte und Auftragung gegen die Zeit ergibt sich ein linearer Zusammenhang (s. Abbildung 67, links). Aus der Steigung dieser Geraden kann die Geschwindigkeitskonstante k für jede Temperatur ermittelt werden. Die Temperaturabhängigkeit in Form von Aktivierungsenergien kann nun graphisch aus den Geschwindigkeitskonstanten ausgewertet werden (s. Abbildung 67, rechts).

Durch die Auftragung von $\ln(k)$ gegen die reziproke Temperatur, die hier in Kelvin angegeben wurde, da die benötigte allgemeine Gaskonstante R die Einheit $\text{J/mol}\cdot\text{K}$ hat und sich so später keine Komplikationen bei der Umrechnung ergeben, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Nach Gleichung (17) ergibt die Steigung dieser Geraden $-E_A/R$. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt demnach $42,9 \text{ kJ/mol}$. Tabelle 14 fasst die ermittelten Parameter der allgemeinen Geradengleichung zusammen. In einer Wiederholung der gesamten Studie wurde eine Aktivierungsenergie von $62,2 \text{ kJ/mol}$ ermittelt, was einer relativen Abweichung von etwa 18 % entspricht. Diese lässt sich einerseits durch die schlechte Durchmischung der Proben erklären, da während der Synthese im Heizblock kein Rühren möglich war, andererseits mussten die Proben aufwendig präpariert und für die HPLC-Analyse mehrfach verdünnt werden, sodass es zu Verlusten durch die Aufarbeitung gekommen sein kann.

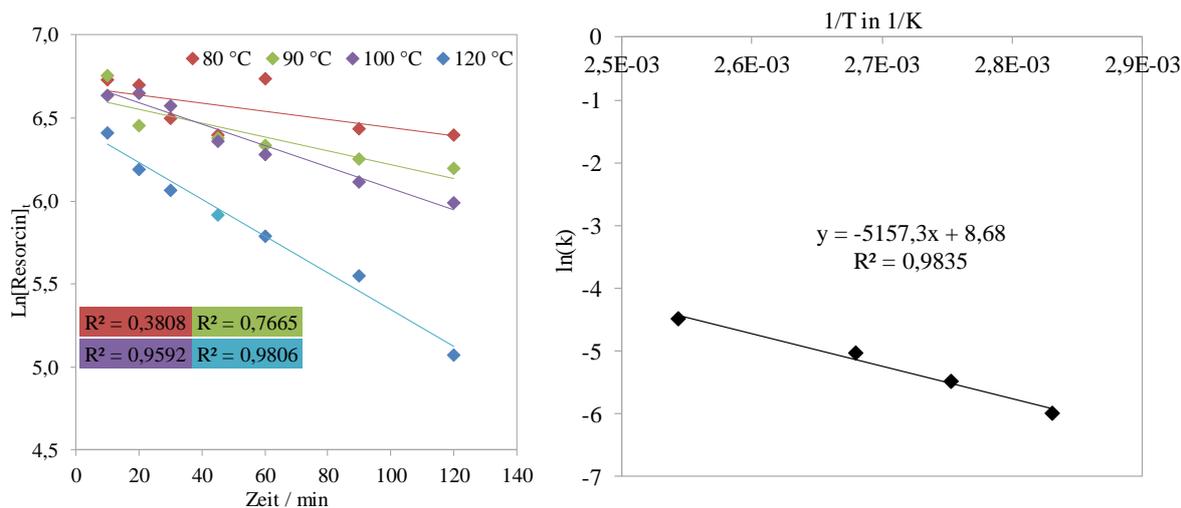


Abbildung 67: links: Ermittlung der kinetischen Konstanten bei variierenden Temperaturen unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung, rechts: Ermittlung der Aktivierungsenergie der Harzbildungsreaktion

Tabelle 14: Graphisch ermittelte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten der Harzreaktion

T / K	m=-k	b	R ²
353,15	-0,0025	6,69	0,38
363,15	-0,0041	6,63	0,77
373,15	-0,0065	6,72	0,96
393,15	-0,0111	6,45	0,98

Vergleichbare Literatur zur Aktivierungsenergie der hier beschriebenen Reaktion sind nicht vorhanden, jedoch haben Raff und Silverman bereits in den 1950er Jahren die unkatalysierte Reaktion von Resorcin und Formaldehyd in Lösung untersucht. Sie ermittelten für ein Molverhältnis von 1:1,5 eine Aktivierungsenergie von umgerechnet 83 kJ/kg. Lewicki et al ermittelten mit der Niedrigfeld-NMR-Spektroskopie eine Aktivierungsenergie von 49 kJ/mol für die Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd, was in einem ähnlichen Bereich liegt [11]. Für die Reaktion von Phenol mit Formaldehyd wurden diverse Studien durchgeführt. He und Riedl [200] zeigten die Beeinflussung von E_A durch den pH-Wert. Eine Erhöhung von letzterem um 1 führte zu einer Abnahme der Aktivierungsenergie um 31 kJ/mol von 89 kJ/mol auf 58 kJ/mol. Auch hier zeigt sich der starke Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter. Riccardi et al [201] und Poljansek et al [202] hingegen studierten nur den ersten Schritt der Reaktion, die Addition, und verwendeten kinetische Modelle für die Auswertung. Die ermittelten Aktivierungsenergien lagen in Bereichen zwischen 70-100 kJ/mol, was im Vergleich zu den anderen Resultaten etwas höher liegt. Eine von Carotenuto und Nicolais [203] mittels IR-Spektroskopie bestimmte Aktivierungsenergie von 49,6 kJ/mol liegt im gleichen Bereich, wie die vorliegenden Ergebnisse und bestätigen diese. Typische Werte der Aktivierungsenergien von Melamin-Formaldehydharzen bewegen sich ebenfalls in Bereichen von 70-80 kJ/mol [204], was in guter Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Resultaten ist, wobei jedoch stets

berücksichtigt werden muss, dass es sich hier lediglich um eine formalkinetische Betrachtung der Reaktion handelt und starke Vereinfachungen bei der Annahme des Reaktionsverlaufs gemacht wurden, die nicht den realen Verhältnissen entsprechen.

5.4.2 Aktivierungsenergie mittels DSC, Viskosimetrie und GPC

Zum Vergleich der obigen Ergebnisse mittels HPLC wurde die Aktivierungsenergie ebenfalls semiquantitativ anhand der temperaturabhängigen Messungen aus Kapitel 5.1 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Übersicht der mit verschiedenen Methoden ermittelten Aktivierungsenergien der Harzreaktion

Methode	Aktivierungsenergie in kJ/mol
Viskositätsmessung	94,9
DSC	94,1
GPC	106
HPLC*	52,6

* Mittelwert aus zwei Studien

Die berechneten Werte aus DSC und Viskositätsmessung stimmen sehr gut überein. Beide Methoden beschreiben das Verhalten der Produkte. Allerdings liegen die Werte deutlich oberhalb der mittels HPLC ermittelten Werte. Die DSC ist eine vielfach angewendete Methode, um die Härtungsreaktion bzw. die Vernetzung von Phenolharzen zu untersuchen. Zahlreiche Arbeitsgruppen haben mittels DSC die Aktivierungsenergie der Harzbildungsreaktion zwischen Phenol und Formaldehyd untersucht [204]–[207]. Sowohl Wang [208] als auch Lei [209] postulieren Werte von 80 kJ/mol, wohingegen die Aktivierungsenergien mit 99,8 kJ/mol bei Pizzi [206] und sogar 131,5 kJ/mol bei Dominguez [205] leicht höher liegen. Die hier ermittelten Werte liegen in guter Übereinstimmung genau zwischen den Literaturdaten. Geringe Unterschiede lassen sich durch Variationen in den Reaktionsparametern, wie auch durch die unterschiedlich eingesetzten Edukte erklären. Der erhöhte Wert der GPC-Messung im Vergleich zu den anderen hier verwendeten Methoden ist bedingt durch eine größere Messunsicherheit der GPC-Methode aufgrund der verwendeten Polystyrol-Referenzmaterialien. Innerhalb der Messreihen unterliegen alle Proben einer vergleichbaren Messunsicherheit, sodass die qualitative Betrachtung der Ergebnisse unproblematisch ist. Jedoch sind die ermittelten Molmassen und die daraus berechnete Aktivierungsenergie stark fehlerbehaftet und führen zu Absolutwerten, die vom wahren Wert deutlich abweichen. Die signifikanten Unterschiede zwischen den HPLC-Ergebnissen und den anderen Messmethoden lassen sich einerseits durch den größeren Aufwand bei der Probenpräparation und damit einhergehend auch eine größere Fehleranfälligkeit erklären. Während sowohl bei der DSC als auch bei den Viskositätsmessungen die Harze direkt analysierbar sind, bedürfen die chromatographischen Methoden einer Lösung der Proben sowie

einer Verdünnung, teilweise in mehreren Schritten, mit einem geeigneten Lösemittel (hier Methanol). Insgesamt betrachtet sind die angewendeten Methoden jedoch sehr gut geeignet, um die Kinetik der Reaktion zu untersuchen, wobei berücksichtigt werden muss, dass es sich dabei um eine stark vereinfachte formal kinetische Betrachtung handelt. Ziel war es, eine Methode für die HPLC zu entwickeln, mit der schnell, präzise und reproduzierbar der Restgehalt des Resorcins bestimmt werden kann. Mit 25 min Trennzeit und einer guten Auflösung erfüllt die neu entwickelte Methode diese Anforderungen sehr gut. Durch Ermittlung von wichtigen Validierungskennwerten wurde die Eignung der Methode bestätigt und die Messparameter statistisch abgesichert. Anschließend konnten der Umsatz und die Aktivierungsenergie bestimmt werden, welche in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten sind. Neben der HPLC konnte die Aktivierungsenergie aus weiteren Messergebnissen semiquantitativ berechnet und zu Vergleichen herangezogen werden. Neben den einflussnehmenden Parametern der Reaktion konnte nun auch die Kinetik bestimmt werden, sodass im Folgenden die Strukturen der Produkte identifiziert werden sollen, um tiefere Einblicke in den mechanistischen Verlauf der Reaktion zu erhalten.

5.5 Strukturaufklärung mittels LC-MS

Aufgrund der zuvor beschriebenen Schwierigkeiten mit dem technischen Produkt Komelol, mit welchem bei der LC-MS Analyse eine Vielzahl an Signalen detektiert wurden, deren Herkunft nicht vollständig aufgeklärt werden konnte, wurden für die Strukturaufklärung drei Harzproben mit der Reinsubstanz HMMM synthetisiert, wobei die Reaktionsparameter im Vergleich zu Kapitel 5.1.1 modifiziert wurden (s. Tabelle 29, Kap. 8), um die Trennzeiten und damit die Wirtschaftlichkeit der Analyse zu verbessern. Dabei lassen sich bei verschiedenen Molverhältnissen, wie in Abbildung 68 gezeigt, bereits deutliche Unterschiede bei Viskosität und Farbe der Proben feststellen. Um die Effizienz der LC-MS-Messung zu steigern, wurde abweichend zur Eduktcharakterisierung die in Tabelle 16 gezeigte Gradientenelution verwendet.



Abbildung 68: Harzproben mit HMMM zur Strukturaufklärung

Tabelle 16: Modifizierter Gradient zur LC-MS-Strukturanalyse

Zeit / min	Flussrate / mL·min ⁻¹	H ₂ O / %	MeOH / %
0	0,9	50	50
25	0,9	0	100
35	0,9	0	100
40	0,9	50	50
45	0,9	50	50

Durch Auswahl anderer Startbedingungen bei der Trennung (vgl. Tabelle 7) konnte die benötigte Trennzeit halbiert werden. Außerdem erfolgte die massenspektrometrische Analyse in einem Massenbereich zwischen $m/z = 400-750$ und $800-1150$. So wurden nur ausgewählte m/z -Verhältnisse detektiert und die Empfindlichkeit der Methode konnte deutlich gesteigert werden.

In Abbildung 69 sind die Chromatogramme der drei synthetisierten Proben mit HMMM dargestellt (positiver Ionenmodus). Für die Molverhältnisse von 1:1, wie auch 1:1,5 werden im Bereich von 5-13 min intensive Signale und bis zu 22 min einige sehr schwache Signale detektiert. Außerdem werden bei allen drei Messungen zwei Peaks bei 29 und 33 min detektiert. Letztere haben eine Masse von 647 bzw. 663 g/mol. Es handelt sich dabei um eine Kontamination des Geräts durch das Alterungsschutzmittel N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD) und dessen Oxidationsprodukt. Bei einem Molverhältnis von 3,5:1 können keine weiteren Signale detektiert werden, da die Probe zu schnell reagiert hat. Es war nicht mehr möglich, die Probe zu lösen und somit analytisch zugänglich zu machen. Die detektierten Massen sind für beide Proben identisch und die Peaks unterscheiden sich nur in den Intensitäten voneinander.

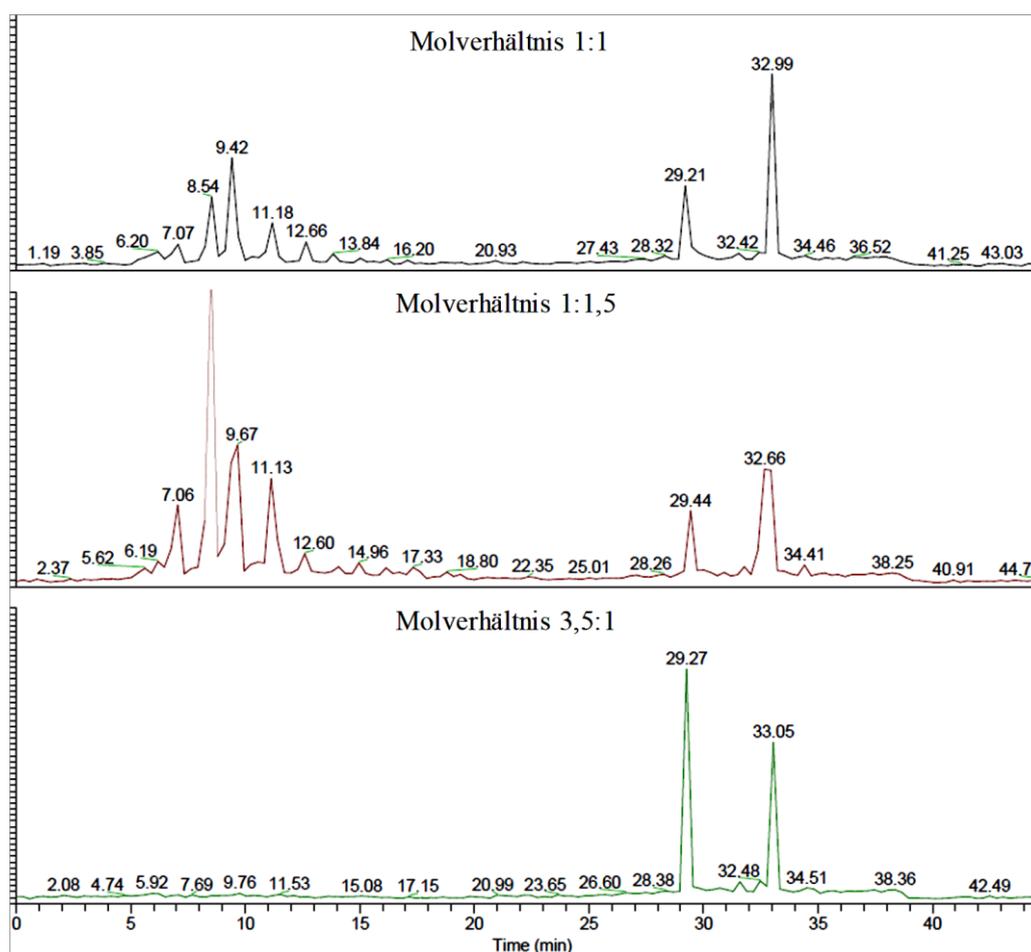


Abbildung 69: LC-MS-Messungen der Harzproben mit HMMM zur Strukturaufklärung der gebildeten Produkte

In Tabelle 17 sind daher die detektierten Massen für die Harzprobe mit einem Molverhältnis von 1:1,5 zusammengefasst. Die zugehörigen Massenspektren sind aus Gründen der Übersicht im Anhang (Kapitel 9.3) zusammengefasst.

Tabelle 17: Detektierte Masse/Ladungsverhältnisse der Harzprobe mit einem Molverhältnis 1:1,5 (Resorcin:HMMM)

Retentionszeit / min	detektierte m/z-Verhältnisse	Retentionszeit / min	detektierte m/z-Verhältnisse
5,62	424, 447	13,84	436, 468, 482, 706
6,19	412, 424	14,96	436, 482, 706, 826, 904
7,06	424, 436, 468, 490	17,33	579, 687, 748, 808, 840, 872
8,52	436, 468	18,80	686, 716, 748, 808, 840,
9,67	436, 468, 546	29,44	663
11,13	436, 482, 514	32,66	647
12,60	436, 482, 514		

Es lassen sich zahlreiche Kondensationsprodukte identifizieren. Neben dimeren Strukturen aus je einem Molekül HMMM und einem Molekül Resorcin (s. Abbildung 70) können auch höher kondensierte Produkte identifiziert werden, deren molare Massen zwischen 468 und 826 g/mol liegen (Abbildung 71 und Abbildung 72).

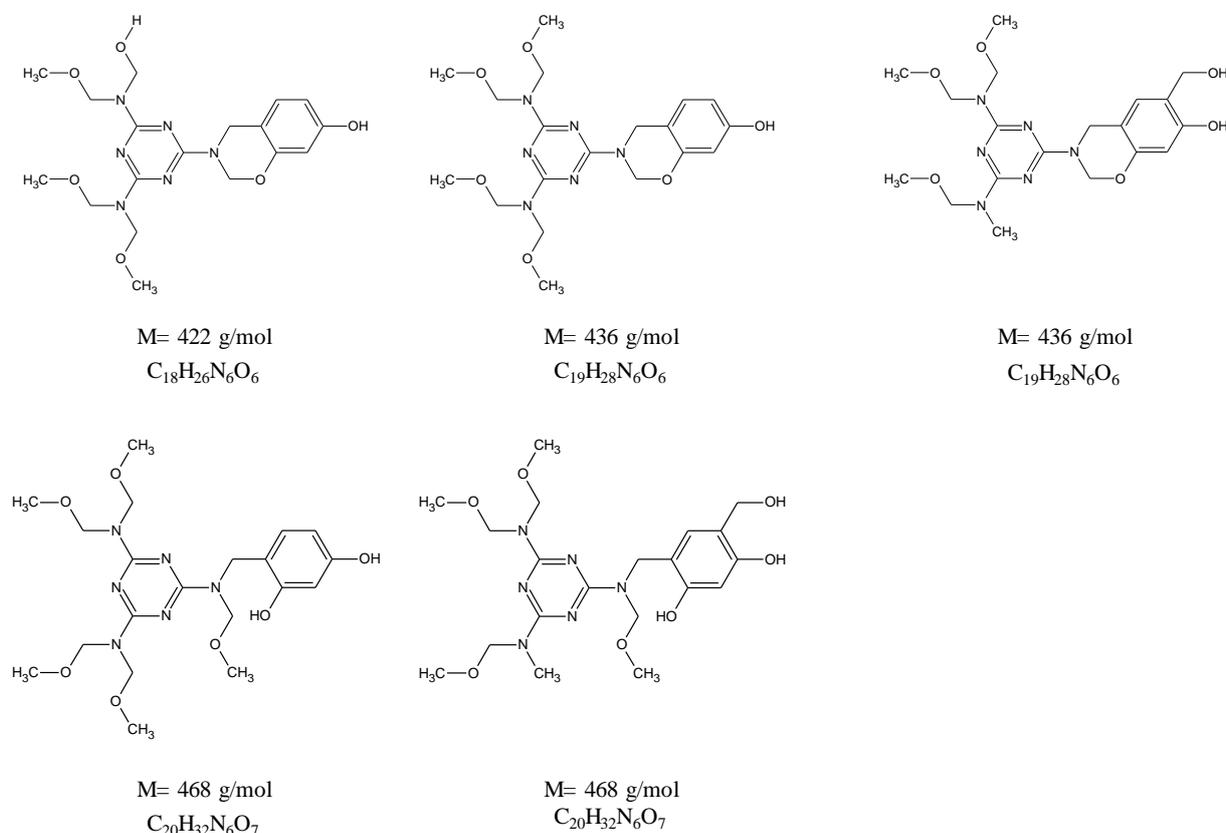


Abbildung 70: Identifizierte Reaktionsprodukte aus je einem Molekül Resorcin und HMMM

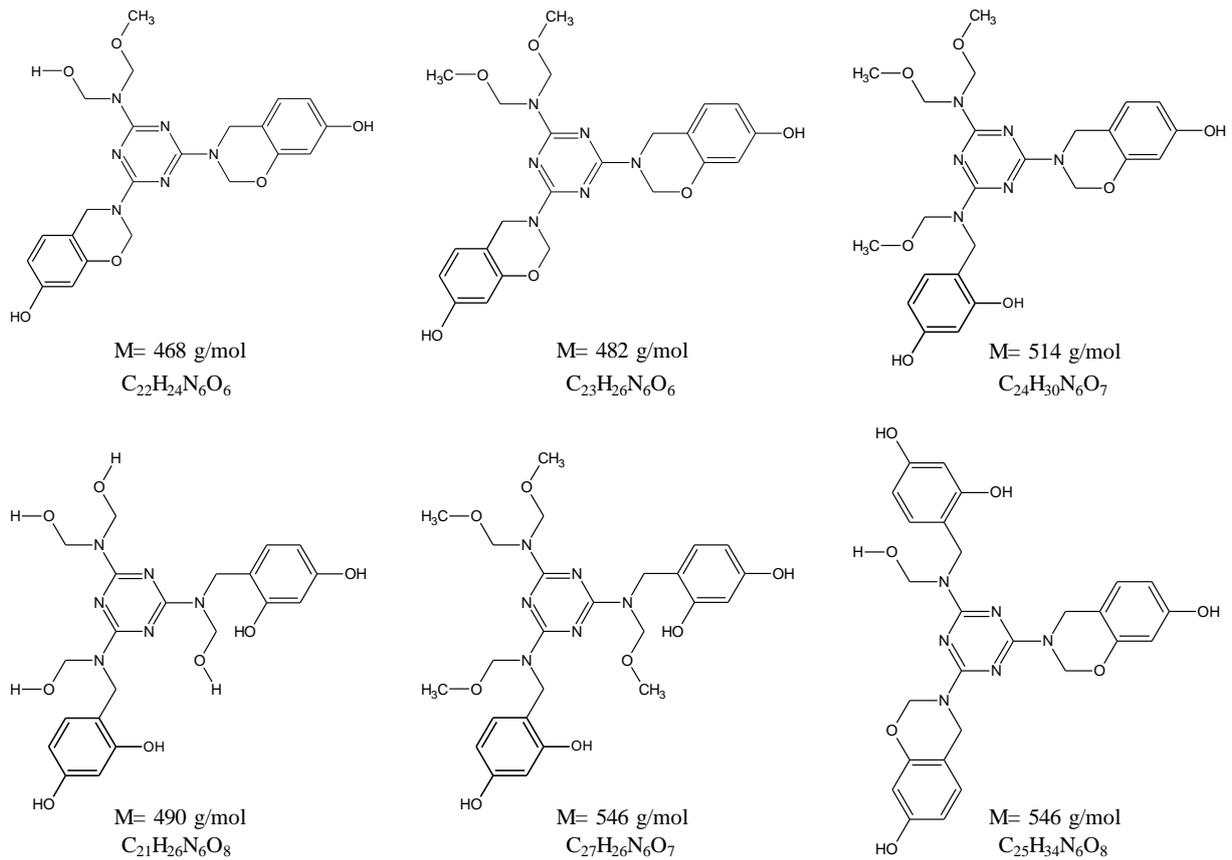


Abbildung 71: Identifizierte Reaktionsprodukte aus zwei/drei Molekülen Resorcin und einem Molekül HMMM

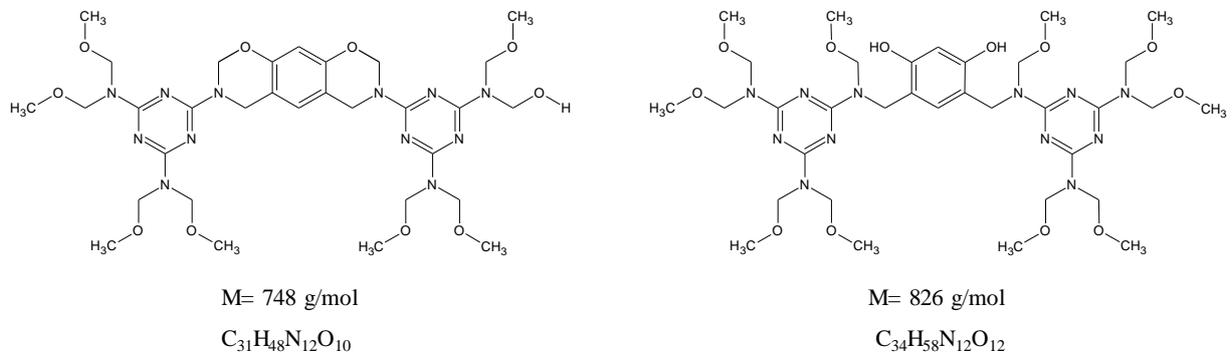


Abbildung 72: Identifizierte Reaktionsprodukte aus einem Molekül Resorcin und zwei Molekülen HMMM

Die Masse 468 g/mol kann sowohl einem Di- als auch einem Trimeren zugeordnet werden, was die eindeutige Identifizierung der Produkte erschwert. Im Retentionsbereich ab 14,96 min konnten Molmassen < 800 g/mol detektiert werden, welche tetrameren Kondensationsprodukten zugeordnet werden können. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 73 dargestellt.

Der erste Kondensationsschritt zwischen HMMM und Resorcin sowie der anschließende Ringschluss wurden bereits von Durairaj [8] bei der Stahlcord-Adhäsion in einer Kautschukmatrix angenommen, wobei er sich auf den Nachweis von Hydroxyphenylmethylmelamin-Strukturen von Maciejewski et. al. [112] beruft, dem es gelang,

unter Verwendung von Phenol im Überschuss und einer äquimolar zugesetzten Menge Salzsäure Melamin-Phenol-Novolak-Harze mit dendritischen Strukturen zu synthetisieren. In weiteren Studien konnte jedoch gezeigt werden, dass bei der Reaktion von Resorcin und HMMM nur phenolkernige Kondensate gebildet werden [8].

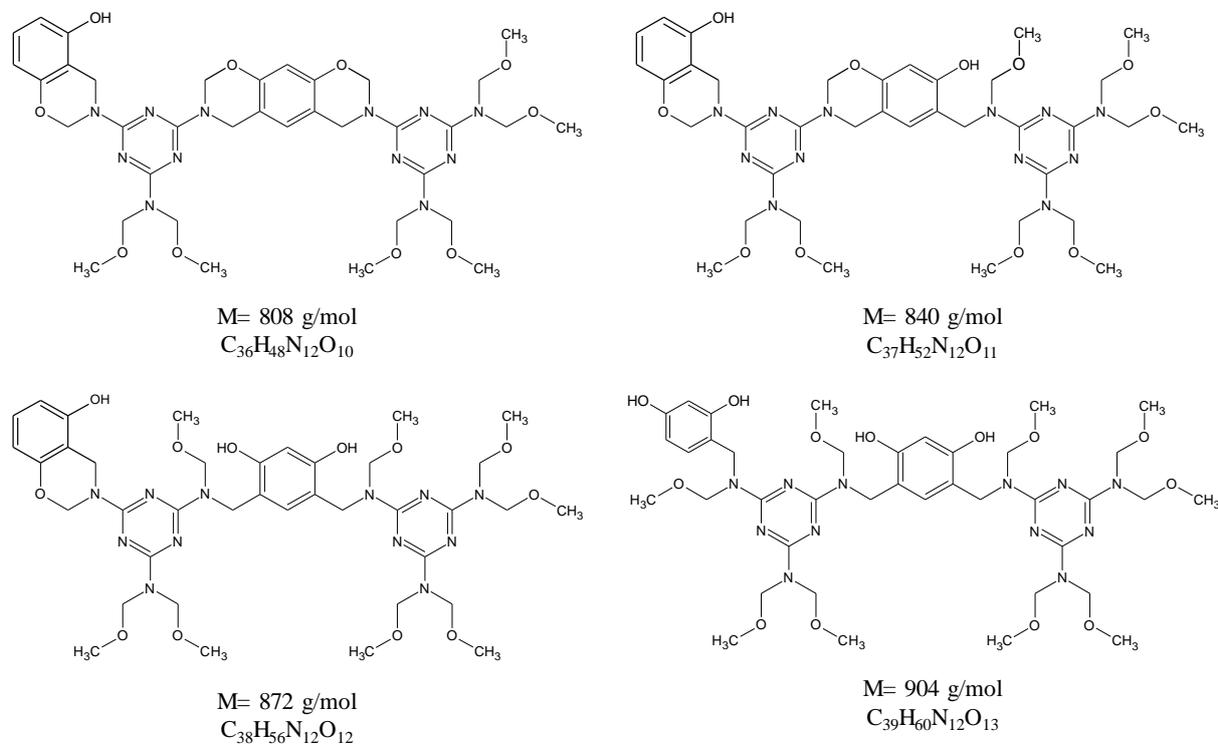


Abbildung 73: Identifizierte Reaktionsprodukte aus zwei Molekülen Resorcin und zwei Molekülen HMMM

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten LC-MS-Analysen konnten die Annahmen von Durairaj bestätigen. Neben den beiden bereits beschriebenen Strukturelementen, mit den Molmassen 468 g/mol und 436 g/mol, konnten hier auch Strukturen von höher kondensierten Produkten identifiziert werden, wobei sowohl tri- als auch tetramere Strukturen gefunden wurden. Diese unterscheiden sich einerseits in der Anzahl an enthaltenen Resorcin- und HMMM-Molekülen und andererseits in der Zahl der zusätzlichen Ringschlüsse. Anders als in der Literatur beschrieben (s. Kapitel 2.4), konnte hier eine Kondensationsreaktion von Resorcin und HMMM ohne Zugabe eines Katalysators oder Einstellung eines expliziten pH-Wert-Bereiches beobachtet werden. Schlussfolgerten Tomita und Matsuzaki [108] als auch Higuchi [102], dass das Vorhandensein von Methylolphenolen notwendig ist, damit es zur Co-Kondensation von Phenol und Melamin kommt, die Umsetzung folglich ohne vorheriger Funktionalisierung nicht möglich ist, konnten hier Co-Kondensate ohne Methylierung des Resorcins nachgewiesen werden. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass sich diese in situ bilden und damit erst zum Start der Co-Kondensation führen. Des Weiteren wurden auch Produkte gefunden, die statt der ursprünglich vorhandenen Methoxymethylgruppe nun eine Methylolgruppe aufweisen, sodass zu vermuten ist, dass es unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen auch zu einer Hydrolyse der Seitenketten kommt. Anhand dieser

Messungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Reaktionsprodukte in adäquater Messzeit von 45 min zu trennen und zu identifizieren, sodass nun auch die Syntheseprodukte mit Komelol mittels LC-MS untersucht wurden.

In Abbildung 74 sind beispielhaft die Chromatogramme von reinem Komelol und einer Harzprobe gezeigt. Darüber hinaus wurde aus diesen beiden ein Differenzchromatogramm gebildet, welches ebenfalls dargestellt ist. Im Vergleich zu den Proben mit HMMM sind hier deutlich mehr und deutlich intensivere Signale detektiert worden. Ein Vergleich des Chromatogramms der Harzprobe mit reinem Komelol zeigt identische Peakmuster und Masse/Ladungsverhältnisse, die detektiert wurden (s. Tabelle 18).

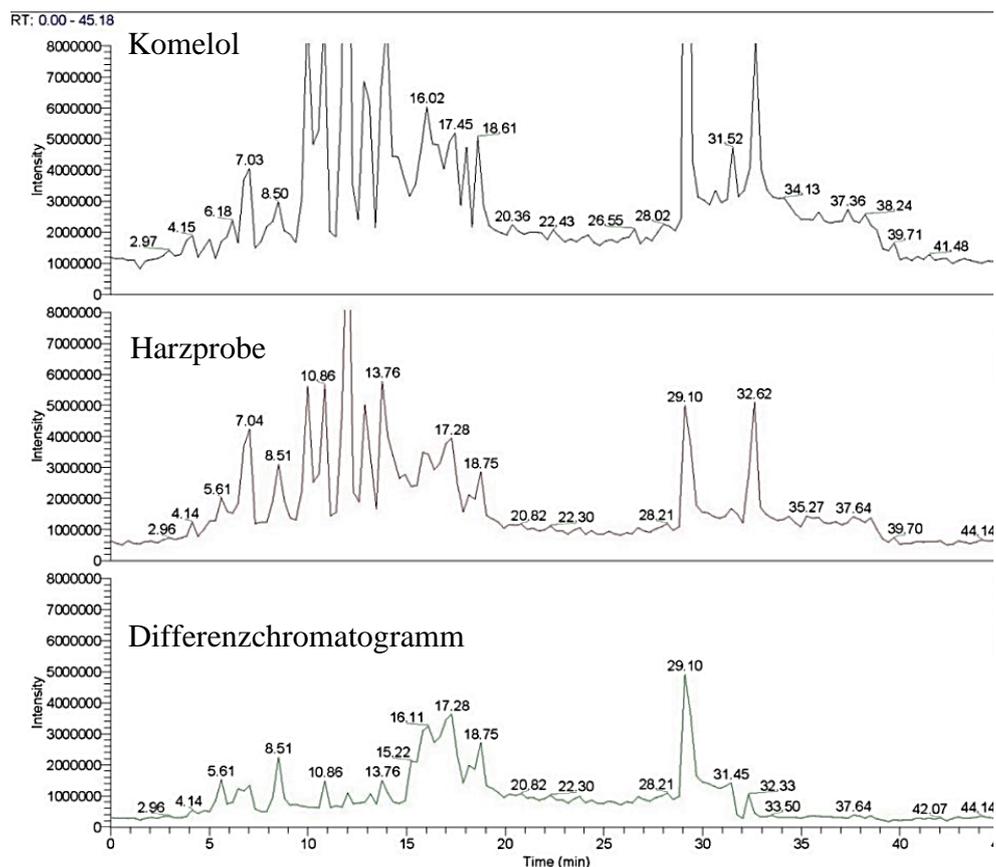


Abbildung 74: Vergleich der LC-MS-Analyse von reinem Komelol mit einer Harzprobe (Ratio 1:1,5; 100 °C, 60 min)

Besonders im Retentionsbereich von 7-19 min werden eine Vielzahl an Peaks detektiert, die teilweise überlagert sind. Insgesamt wird in diesem Bereich ein hohes Untergrundsignal gemessen, was zu einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis führt und möglicherweise Peaks mit geringer Signalintensität nicht detektierbar sind. Und gerade in diesem Bereich sind mögliche Produktsignale zu erwarten, wie die vorherige Analyse mit reinem HMMM gezeigt hat. Die LC-MS-Analyse ist folglich durch das technische Produkt Komelol gestört. Um dieses Problem zu lösen, kann das Chromatogramm des reinen Komelols als Background abgezogen werden. Das Differenzchromatogramm in Abbildung 74 zeigt eine reduzierte Anzahl an Peaks mit deutlich geringeren Intensitäten.

Tabelle 18: Detektierte m/z-Verhältnisse von reinem Komelol und einer Harzprobe

Retentionszeit / min	detektierte m/z - Verhältnisse	Retentionszeit / min	detektierte m/z - Verhältnisse
4,14	663, 714, 744	13,76	659, 663, 673, 691, 704, 727, 738, 887, 943, 974, 1013
5,61	424, 663, 802	14,87	843, 855, 887, 929, 961, 1002, 1057
7,04	420, 424, 468, 663, 802	15,84	855, 887, 899, 931, 973, 1005, 1019, 1078, 1101, 1012
8,51	437, 468, 490, 572, 615, 647, 663	17,28	854, 867, 899, 931, 943, 974, 1016, 1048, 1071, 1125
9,79	436, 573, 616, 647, 659, 691, 720	18,75	585, 616, 660, 663, 811, 855, 899, 931, 943, 974, 987, 1004, 1125
10,86	585, 616, 647, 691, 721	29,10	663
11,98	616, 629, 660, 691, 720, 734	31,47	530, 647, 663, 703
12,88	616, 629, 660, 734	32,62	529, 565, 647, 663

Die detektierten m/z-Verhältnisse nach Abzug sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Detektierte m/z-Verhältnisse nach Abzug des Untergrundsignals von Komelol.

Retentionszeit / min	detektierte m/z - Verhältnisse	Retentionszeit / min	detektierte m/z - Verhältnisse
4,14	422, 468, 613 714 , 746	13,13	617, 694, 707, 738 , 812, 854, 885
5,61	424	13,76	534, 659, 690, 705 , 738
6,51	424 , 454, 468	15,22	812, 843, 855, 887, 899, 928, 960 , 974, 1004, 1057
6,77	424 , 436, 454, 469	16,11	854, 887, 899, 917, 928, 941, 960, 973 , 987, 1004, 1019, 1078, 1101
7,09	424, 436, 468 , 862	17,28	584, 616, 663, 855, 867, 899 , 931, 943, 974, 1004, 1017, 1048, 1071
8,51	436, 468 , 490, 546, 615, 645 669	18,15	911, 943, 975 ,
10,86	584, 639, 660, 690 , 720	18,75	887, 899, 911, 929, 943 , 960, 974 , 987, 997, 1004, 1018, 1041, 1125
11,98	446, 468, 544, 583, 630, 676, 694, 706, 733, 737	32,32	565 , 647

Es zeigt sich, dass die gebildeten Harzprodukte durch die Signale des Komelols überlagert werden und daher ohne Differenzbildung nicht detektierbar sind. Ein Vergleich der Molekülmassen zwischen den Proben mit HMMM und Komelol zeigt, dass mit letzterem, trotz niedrigerer Reaktionstemperatur (150 °C vs. 100 °C), höher kondensierte Produkte gebildet werden. Es wurden maximale Molmassen um 1000 g/mol detektiert, sodass von einem messbaren Fortschritt der Reaktion ausgegangen werden kann. Die entsprechenden Strukturen sind in Abbildung 75 dargestellt.

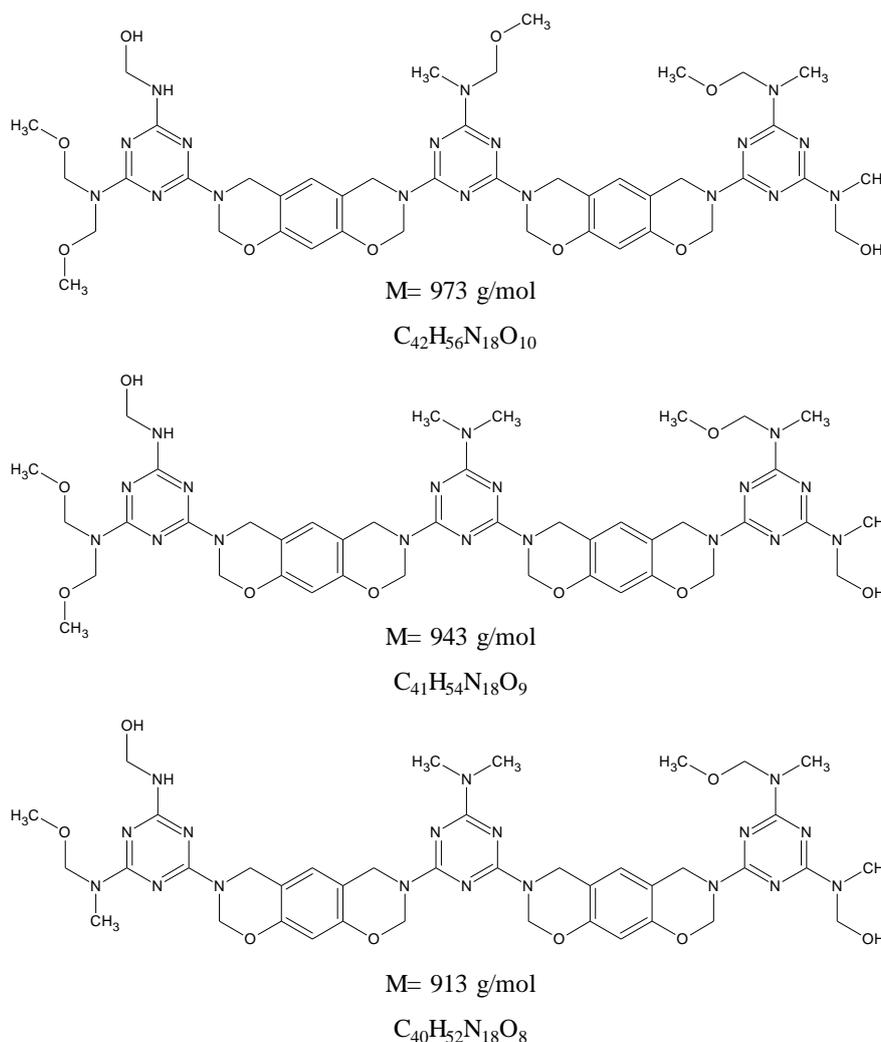


Abbildung 75: Pentamere Strukturen des Mischharzes aus Komelol und Resorcin

Sie unterscheiden sich jeweils um die Masse 30 g/mol, was eindeutig der Abspaltung von Formaldehyd zugeordnet werden kann. Trotz Subtraktion des reinen Komelols werden weiterhin charakteristische Massen von diesem mitdetektiert. Bei 11,98 min beispielsweise wurden vor Abzug des Untergrundsignals nur Massen > 600 g/mol detektiert, die dem Komelol zugeordnet werden müssen. Nun werden zusätzlich niedere, bereits zuvor identifizierte, Produkte detektiert, wobei auch weiterhin Massen < 600 g/mol detektiert werden und weiterhin von einer Beeinflussung der Messung, bedingt durch den technischen Reinheitsgrad des Komelols, ausgegangen werden muss. Da die hier durchgeführten Messungen jedoch

ausschließlich qualitativ ausgewertet werden, sind die nach Untergrundabzug erhaltenen Daten von akzeptabler Qualität. In Abbildung 76 sind mögliche Strukturen von reinen Melamin-Kondensationsprodukte dargestellt, die den zuvor detektierten Massen zugeordnet werden können.

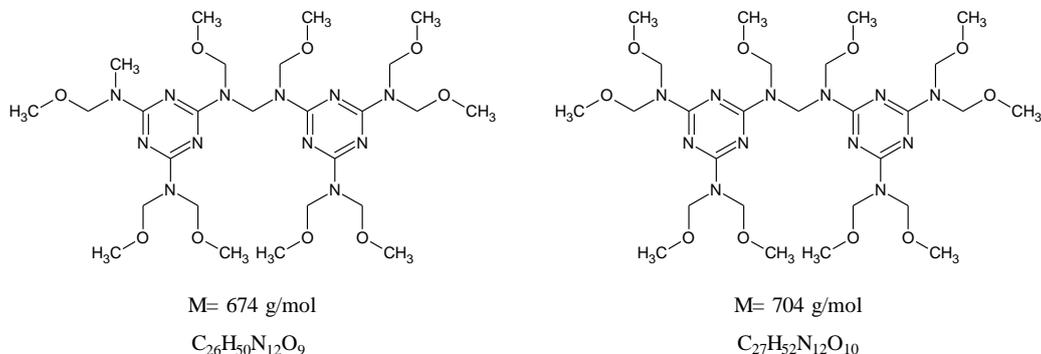


Abbildung 76: Mögliche Strukturen von Melamin-Kondensationsprodukten

In Abbildung 77 sind weitere mögliche Strukturen von Kondensationsprodukten gezeigt.

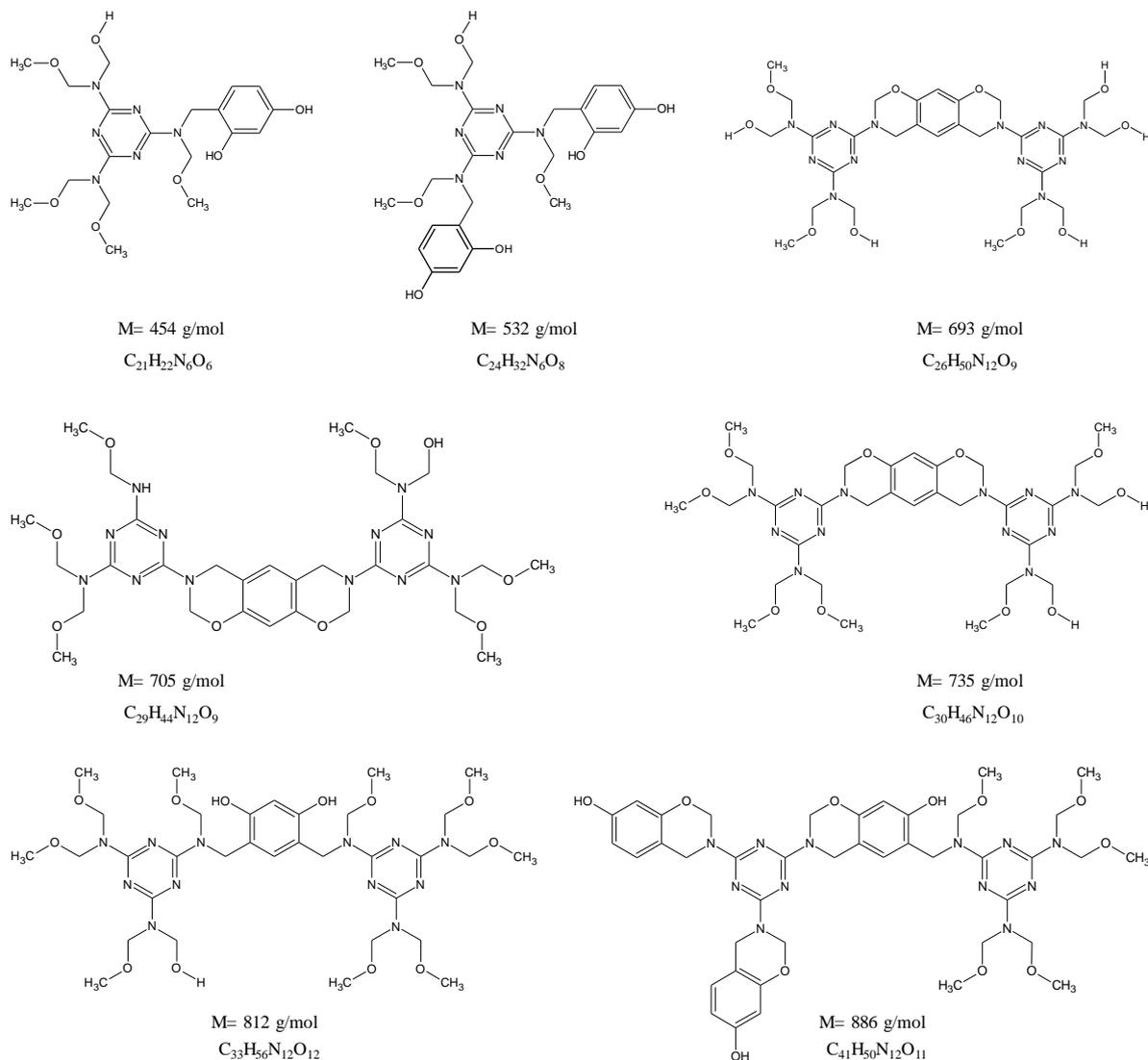


Abbildung 77: Mögliche polymere Harzstrukturen aus der Reaktion von Komelol mit Resorcin

Sie könnten durch eine stetige Wiederholung der in der Literatur beschriebenen Kondensationsschritte gebildet werden. Der sichere Nachweis mittels LC-MS kann jedoch nur durch einen Vergleich mit Referenzmaterialien erfolgen, die nicht erhältlich sind. Alternativ können die Proben mittels NMR-Spektroskopie weiter untersucht werden, die ebenfalls gut geeignet ist, um Strukturen von Phenolharzen zu identifizieren und sogar zu quantifizieren [33], [124], [127] u. a.. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine NMR-Untersuchungen durchgeführt.

Insgesamt lassen sich aus diesen Strukturen bereits Rückschlüsse auf den mechanistischen Verlauf der Harzbildungsreaktion ziehen. Nach der ersten Ringschlussreaktion kann sowohl ein weiteres Molekül HMMM als auch ein weiteres Molekül Resorcin angelagert werden, wobei jeweils Methanol abgespalten wird (vgl. Abbildung 78).

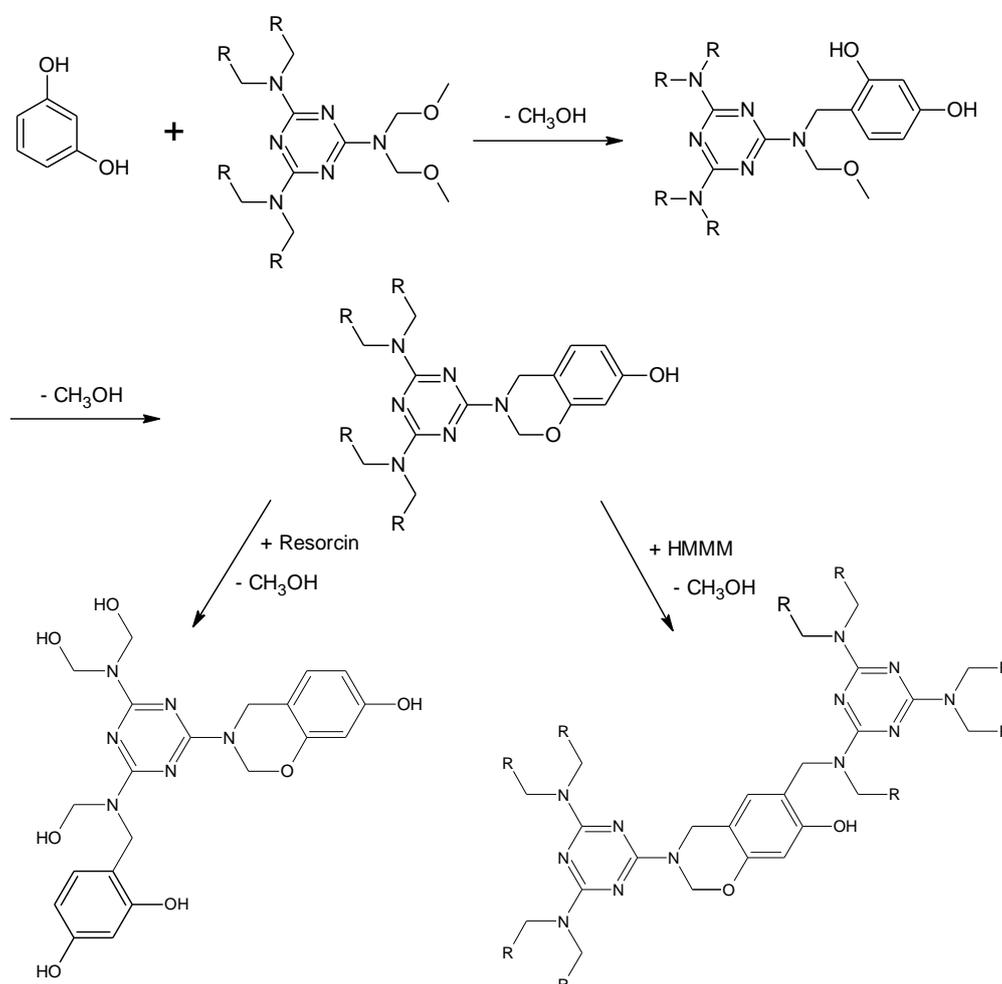


Abbildung 78: Möglicher Verlauf des Reaktionsmechanismus von Komelol/HMMM und Resorcin bei erhöhten Temperaturen

Es ist davon auszugehen, dass beide Reaktionen parallel ablaufen, was die Vielzahl an verschiedenen Produkten erklärt. Diese Vielfalt macht es jedoch schwierig, einen exakten Verlauf der Reaktion zu ermitteln. Erschwerend kommt hinzu, dass verschiedene Reaktionspfade am Ende zu identischen Produkten führen können.

In Abbildung 79 sind beispielhaft zwei Reaktionswege gezeigt, die am Ende zur Bildung des gleichen Tetramers führen.

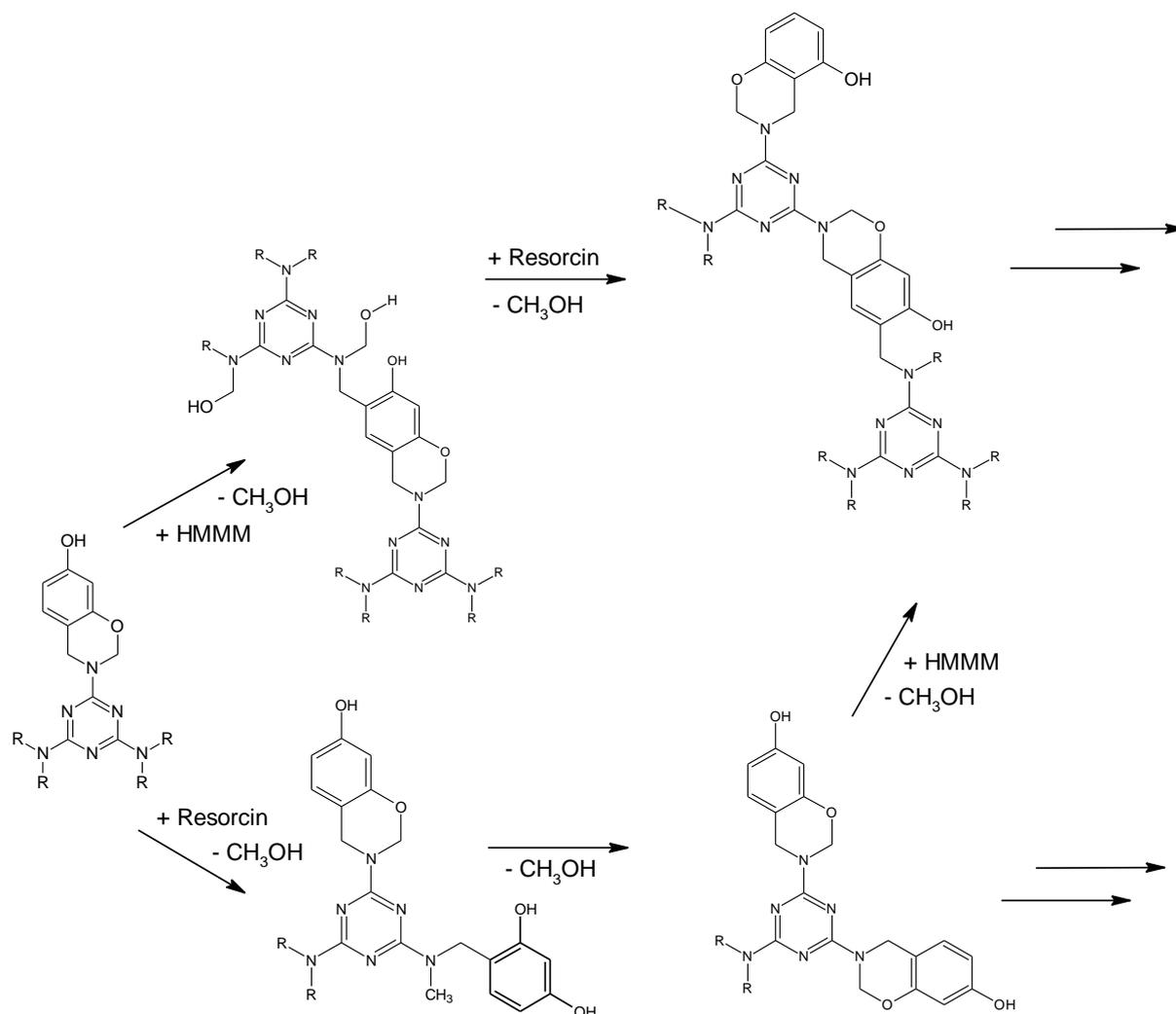


Abbildung 79: Mögliche Reaktionspfade, die zur Bildung von tetrameren Strukturelementen führen

Ein Vergleich der Chromatogramme der Proben, die bei variierenden Temperaturen hergestellt wurden, zeigt, dass die Peakintensitäten zwischen 4-10 min Retentionszeit mit steigender Temperatur deutlich zunehmen (Abbildung 80), folglich eine größere Menge an Produkten gebildet wird. Zudem werden zusätzliche Signale im Chromatogramm mit einer Temperatur von 120 °C bei 9,40 und 18,74 min beobachtet. Letzteres war zuvor deutlich überlagert mit den Peaks bei 17,25 min und 16,66 min bzw. 16,11 min. Die zugehörigen detektierten m/z-Verhältnisse sind 436, 469 bzw. 975, 943 und 911. Die entsprechenden Strukturen wurden bereits in den vorherigen Abbildungen (70-73, 75 und 77) gezeigt. Außerdem kommt es im Bereich von 10 – 18 min zu einer Überlagerung der Peaks, was darauf hindeutet, dass die Säule überladen ist und die Substanzen nicht mehr sauber getrennt werden können. Ursächlich dafür kann einerseits eine falsche Verdünnung der Proben sein, aber wahrscheinlicher ist, dass bei erhöhten Temperaturen die Kondensationsgeschwindigkeit stark ansteigt und es daher zur

Bildung von diversen Strukturisomeren kommt, die sich in ihrer Polarität nur geringfügig unterscheiden und deshalb nicht mehr sauber getrennt werden können.

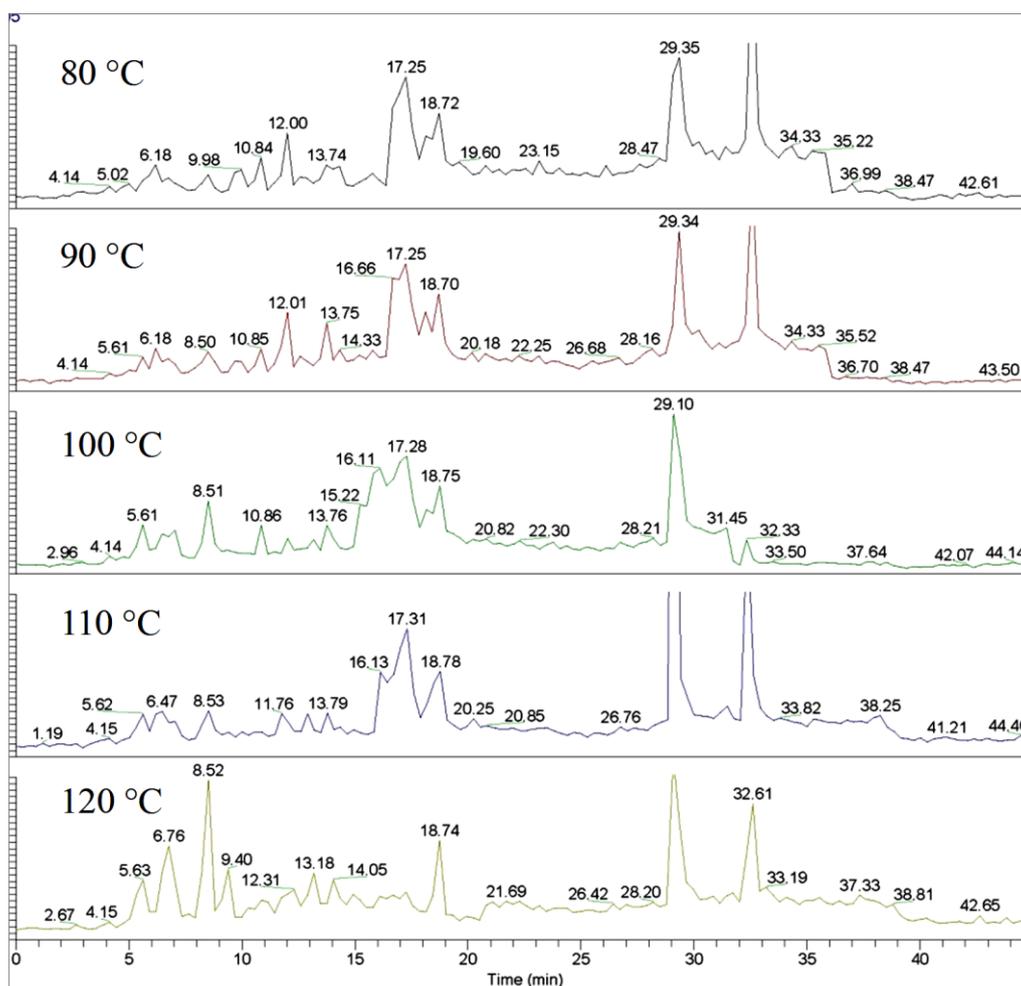


Abbildung 80: LC-MS-Analyse zur Untersuchung des Temperatureinflusses nach Abzug des Chromatogramms von reinem Komelol (Verhältnis 1:1,5, Zeit 60 min)

Nach erfolgreicher Methodenoptimierung und Identifizierung von möglichen Reaktionsprodukten wurden ebenfalls die Einflüsse vom Katalysator und vom molaren Verhältnis auf die Produktbildung untersucht. In Abbildung 81 und Abbildung 82 sind die jeweiligen Chromatogramme nach 60 min Reaktionszeit dargestellt. Die Proben mit Katalysator zeigen insgesamt weniger Signale, woraus zu schließen ist, dass die Reaktion deutlich schneller abläuft und die Proben aufgrund von erhöhter Viskosität und höherer Molmasse nicht mehr so gut löslich sind. Möglicherweise sind die molaren Massen der Produkte auch außerhalb des eingestellten Massebereiches und werden deshalb nicht detektiert. Die Beobachtungen bestätigen die vorherigen Messergebnisse zur Untersuchung des Katalysatoreinflusses. Der Nachweis von Unterschieden im mechanistischen Verlauf, wie er von Grenier-Loustalot et. al. [29] bei Verwendung von Katalysatoren beschrieben wurde, kann hier nicht festgestellt werden, was einerseits an der verwendeten Methode liegt, andererseits an der Komplexität der gebildeten Produkte.

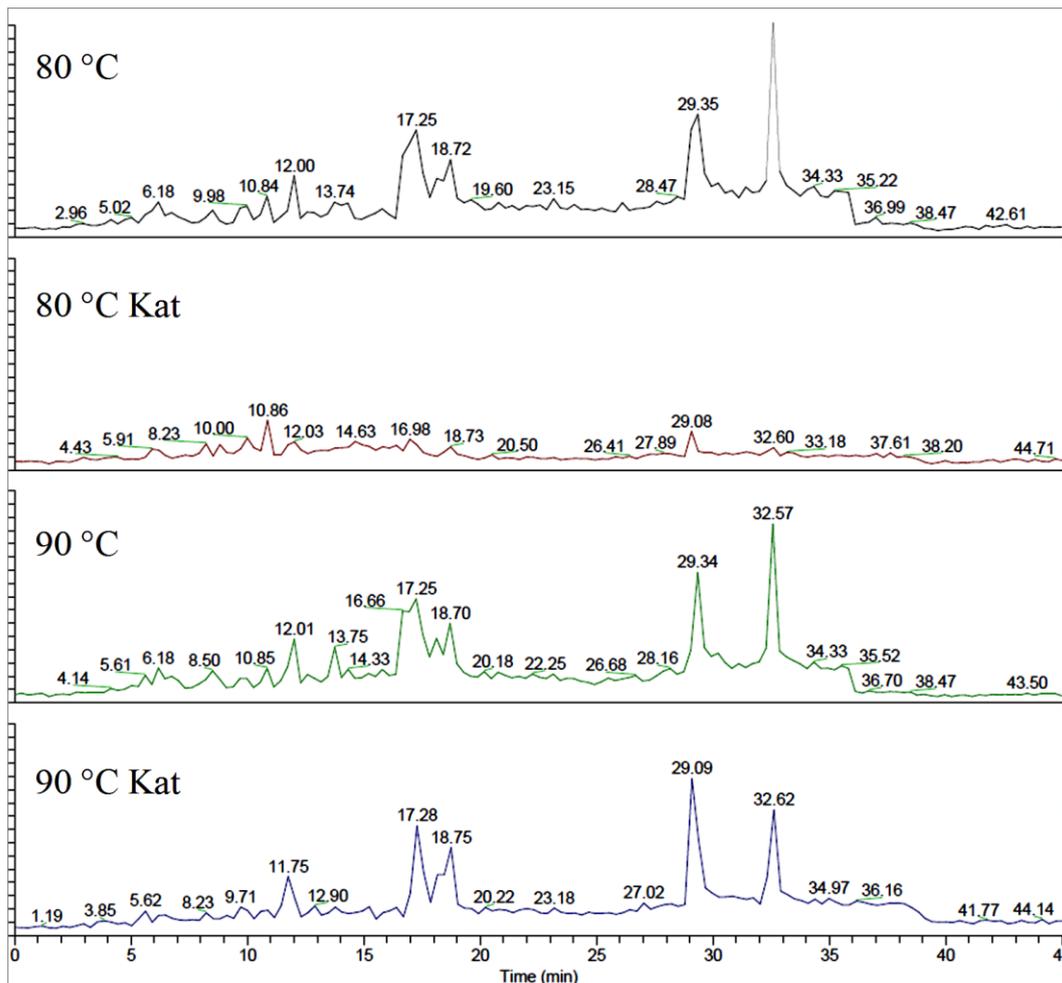


Abbildung 81: LC-MS-Analyse des Katalysatoreinflusses auf die Harzreaktion nach Abzug des Chromatogramms von reinem Komelol

Die Proben, die mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen hergestellt wurden, zeigen signifikante Veränderungen im Peakmuster, wobei beobachtet werden kann, dass je höher der Anteil an Komelol in den Proben ist, desto mehr Signale können eben diesem zugeordnet werden und desto weniger Produkte wurden detektiert (Massenspektren s. Anhang Kapitel 9.3). Im Bereich von 15-19 min können aber für alle Molverhältnisse oligomere Strukturen detektiert werden, die bereits in der vorherigen Abbildung 77 gezeigt wurden und hier nicht nochmal aufgeführt werden. Die zugehörigen Massenspektren finden sich im Anhang (Kapitel 9.3). Für ein Molverhältnis von 3,5:1 werden im Bereich von 4-10 min einfache Kondensationsprodukte aus einem Molekül Resorcin und einem Molekül Komelol analog zu den vorherigen Messungen detektiert. Höher kondensierte Produkte werden nicht detektiert, was auf die schlechte Löslichkeit der Probe zurückzuführen ist. Diese ist begründet durch den sehr schnellen Verlauf der Reaktion bei einem Überschuss an Resorcin, wie er bereits zuvor beobachtet wurde (vgl. Kapitel 5.2).

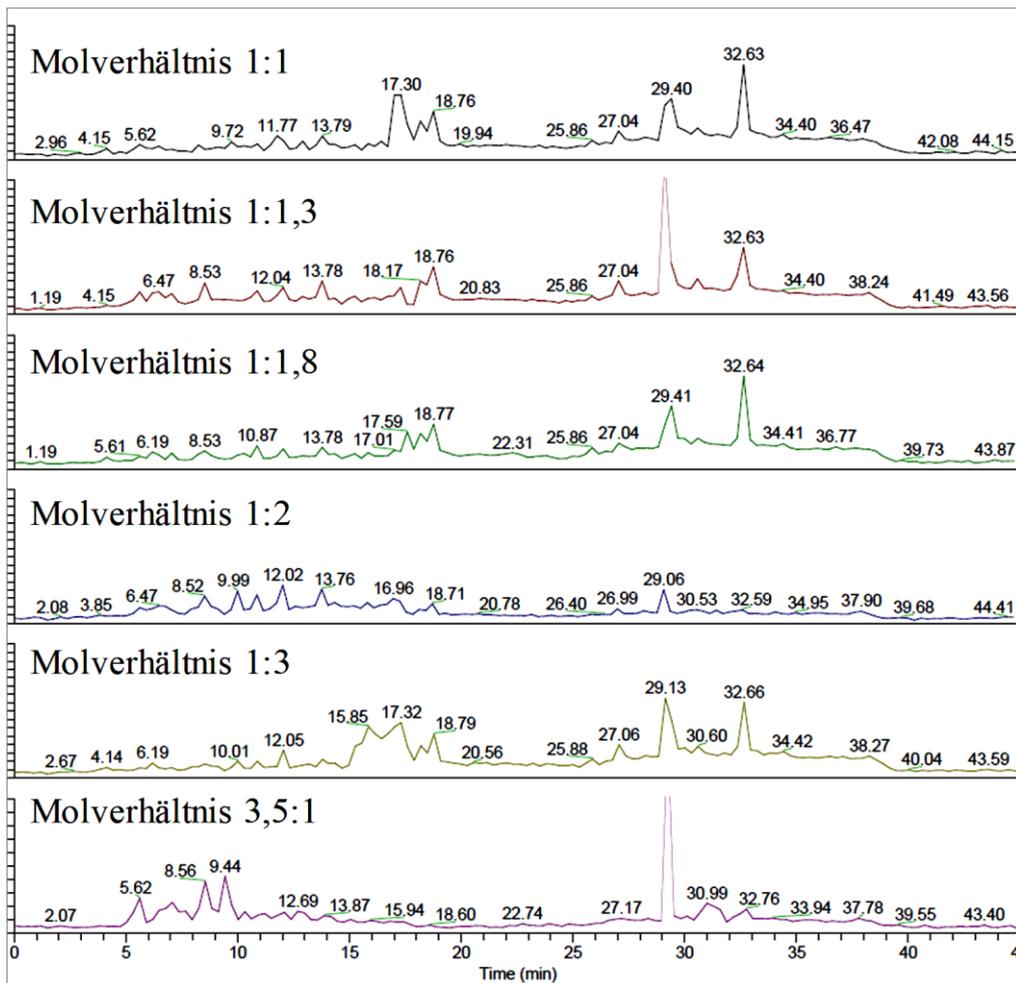


Abbildung 82: LC-MS-Analyse zur Untersuchung des Einflusses des Molverhältnisses bei 100 °C, 60 min

Insgesamt betrachtet konnten mittels LC-MS viele Strukturelemente der Harzreaktion zwischen Komelol und Resorcin identifiziert werden, auch wenn der absolute Nachweis noch aussteht. Im Gegensatz zu Methoden wie DSC oder GPC, mit denen der Reaktionsfortschritt semiquantitativ ermittelt wurde, gestaltet sich dies aufgrund der Beeinflussung der Messung durch den technischen Reinheitsgrad als schwierig. Für die Strukturaufklärung von möglichen Reaktionsprodukten ist die hier entwickelte Methode für die LC-MS-Analyse jedoch sehr hilfreich und soll daher auch für weitere Fragestellungen verwendet werden.

6. Untersuchung der Netzwerkstruktur anhand von polymeren Modellsubstanzen

Nachdem im vorherigen Kapitel die Reaktion von HMMM/Komelol und Resorcin ohne Matrixeinflüsse untersucht und die entsprechenden Produkte erfolgreich identifiziert wurden, soll im Folgenden nun der Einfluss einer Kautschukmatrix auf Polydienbasis untersucht werden. Ziel ist es, die Wechselwirkung vom Harzsystem mit der Polymermatrix sowie die Netzwerkstruktur zu charakterisieren. Durch die Vulkanisation mit Schwefel werden die Kautschuk-Polymerketten dreidimensional miteinander verknüpft und es bilden sich Netzwerke, die elastisches Verhalten zeigen und als Elastomere bezeichnet werden. Chemisch betrachtet werden zwischen den Polymerbrücken kovalente Schwefelbrücken gebildet, die je nach Anzahl und Kettenlänge (mono-, di- oder polysulfidisch) die physikalischen und die elastischen Eigenschaften der späteren Werkstoffe stark beeinflussen. Für die hier untersuchten Harze konnte gezeigt werden, dass diese ebenfalls ein dreidimensional verknüpftes Netzwerk bilden, sodass sich die Frage stellt, was bei der gemeinsamen Reaktion von Harznetzwerk und Kautschuknetzwerk passiert. Theoretisch denkbar wäre die Bildung eines gemeinsamen Netzwerks, d.h. die Harzmoleküle agieren analog zum Schwefel als eine Art Vernetzer und bilden Brücken zwischen den einzelnen Polymerketten, wie es beispielsweise bei der Vernetzung von Butylkautschuk mit reaktiven Harzen beobachtet wird [67], [210]. Andererseits könnten auch zwei separate Netzwerke gebildet werden, die parallel vorliegen und sich durchdringen aber chemisch nicht miteinander reagieren, was als sogenanntes interpenetrierendes Netzwerk (IPN) bezeichnet wird. Beispiele für das Vorliegen eines IPNs sind Polystyrol in Polyalkylacrylaten oder Styrol-Butadien-Copolymere [18]. Da die Verwendung von Kautschuken mit Dien-Komponente, wie z. B. Naturkautschuk (NR) oder Polyisopren (*IR*), aufgrund ihrer Molekülgrößen analytisch schwer- bzw. unzugänglich sind, hat sich die Verwendung von niedermolekularen kautschukanalogen Verbindungen als Modell inzwischen etabliert. So wurde von van Duin und Souphanthong [211], [212] erfolgreich 2-Ethylidennorbornan (ENBH) als Modellsubstanz für EPDM zur Aufklärung der Harzvernetzung von eben diesem verwendet. Zahlreiche weitere Arbeitsgruppen haben niedermolekulare Verbindungen verwendet, um die Vulkanisation von Schwefel bzw. die dabei ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren. Eine Übersicht darüber findet sich bei Nieuwenhuizen et. al. [213]. So soll auch im Rahmen dieser Arbeit ein geeignetes Modellsystem ausgewählt werden, um die Netzwerkstruktur der Harze in einer Polymermatrix zu untersuchen. Eine Auswahl möglicher Systeme wird im Folgenden vorgestellt.

6.1 Auswahl der Modellsubstanzen

Zu Beginn der Planung einer Modellstudie müssen für deren Erfolg einige wichtige Punkte beachtet werden. Neben der Auswahl von definierten Reaktionsparametern und geeigneten Analysemethoden, auch zur Absicherung der erlangten Ergebnisse, muss auch eine geeignete

Modellsubstanz gewählt werden. In erste Linie zählt bei der Auswahl eine entsprechende chemische Ähnlichkeit bezüglich Struktur und der Reaktivität. Weiterhin sollte die Molmasse entsprechend geringer sein, damit die analytische Zugänglichkeit auch nach einer erfolgreichen Reaktion und Bildung von höhermolekularen Produkten gegeben ist. Für die hier geplanten Untersuchungen wurden als Modellsubstanzen das niedermolekulare Dimethylbuten (DMB) und Squalen, ein naturkautschukanaloges Isoprenmolekül, ausgewählt, die bereits erfolgreich von M. Bradtmöller eingesetzt wurden, um die Devulkanisation von Polymeren zu untersuchen [214]. Die Vor- und Nachteile der entsprechenden Substanzen werden im Folgenden kurz erläutert.

6.1.1 DMB

Dimethylbuten, genauer gesagt 2,3-Dimethyl-2-buten, ist ein hochsymmetrisches Molekül mit einer Molmasse von 84,16 g/mol und der Summenformel C_6H_{12} [215]. Die Strukturformel ist in Abbildung 83 dargestellt.

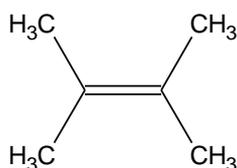


Abbildung 83: Strukturformel von DMB

Es wurde bereits in früheren Arbeiten erfolgreich verwendet, um die Vernetzung mit Schwefel zu untersuchen, da es 12 allylische Protonen aufweist, an denen die Vernetzung stattfinden kann. Von Jungk et al. [216] wurde jedoch gezeigt, dass lediglich ein Proton substituiert wird, sodass dort direkte Rückschlüsse auf die Länge der Schwefelbrücken gezogen werden konnten. Sollte das Harzpolymer, wie oben beschrieben auch als Vernetzer agieren und auch hier ausschließlich die Monosubstitution erfolgen, wäre es möglich, detaillierte Kenntnisse über Produktstrukturen zu erhalten, was wiederum Rückschlüsse auf den mechanistischen Verlauf der Reaktion zuließe. Weiterhin hätten die gebildeten Produkte deutlich geringere Massen, sodass neben LC-MS auch eine Analyse mittels GC-MS möglich ist, bei welcher die Identifizierung anhand von Datenbankspektren leichter erfolgen kann, was zu geringeren Unsicherheiten der Messung führt. Ein großer Nachteil des DMBs ist jedoch die Oxidationsanfälligkeit und die leichte Entzündbarkeit sowie der niedrige Siedepunkt, der bei Raumtemperatur 73 °C beträgt [215]. Wird die Reaktion, wie bei der Vulkanisation üblich, bei erhöhten Temperaturen durchgeführt, muss folglich unter erhöhtem Druck in einem Autoklaven gearbeitet werden, was zu speziellen apparativen Anforderungen führt. Außerdem sollte zur Unterdrückung von Oxidationsprozessen und zur Verhinderung der Selbstentzündung unter einer Inertgasatmosphäre gearbeitet werden.

6.1.2 Squalen

Im Gegensatz zum DMB ähnelt das Squalen in der Struktur eher einem Polymer, ist mit einer Summenformel von $C_{30}H_{50}$ und einem Molgewicht von 410,72 g/mol aber deutlich kleiner. Der Siedepunkt der öligen farblosen bis leicht gelben Flüssigkeit liegt mit 275 °C deutlich über dem von DMB, sodass die Reaktion unter Normaldruck durchgeführt werden kann, was präparativ von Vorteil ist [217]. Jedoch ist auch Squalen stark oxidationsanfällig, sodass auch hier eine Inertgasatmosphäre von Vorteil sein kann, um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken. In Abbildung 84 ist die Struktur des Squalen dargestellt. Aufgrund der höheren Anzahl an enthaltenen Doppelbindungen, und damit einer größeren Anzahl an möglichen reaktiven Zentren im Squalen, können anders als beim DMB durch die detektierten Molmassen keine direkten Rückschlüsse auf Produktstrukturen bzw. auf die Anzahl der Vernetzungsstellen gezogen werden.

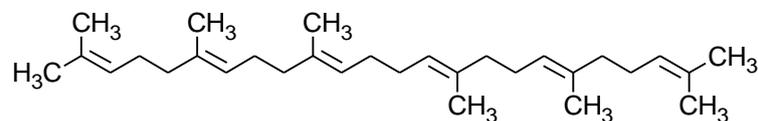


Abbildung 84: Strukturformel von Squalen

Laut M. Bradtmöller und diverser Theorien zur Schwefelvernetzung sind die wahrscheinlichsten Vernetzungsstellen jedoch jeweils die Positionen der allylischen Protonen der CH_2 -Gruppen, die am weitesten von der Methylgruppe entfernt sind, wobei häufig + I-Effekte einen Einfluss haben [214]. Für die Vernetzung von Dienkautschuken mit reaktiven Phenolharzen sind in der Literatur zwei verschiedenen Mechanismen beschrieben, die jedoch noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Beide Mechanismen verlaufen über ein *o*-Methylenchinon Intermediat, welches mit dem Kautschuk reagiert [210]. Beim sogenannten Chroman-Mechanismus (s. Abbildung 85) reagiert das Intermediat über die Methylen- und Carbonylgruppe mit der Doppelbindung des Kautschuks und es kommt zu einem Ringschluss.

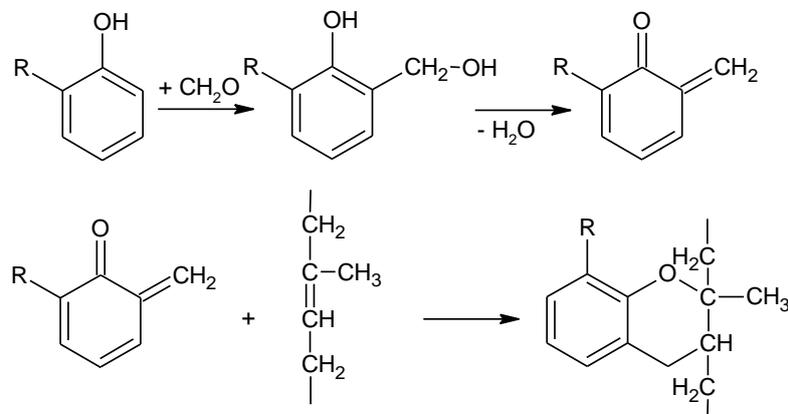


Abbildung 85: Chroman-Mechanismus der Vulkanisation eines Dienkautschuks mit einem Harz

Beim Mechanismus des allylischen Wasserstoffes (s. Abbildung 86) abstrahiert das *o*-Methylenchinon Intermediat ein Wasserstoffatom von der Polymerkette. Im Gegensatz zum

Chroman-Mechanismus bleibt die Hydroxygruppe am Harz und die Doppelbindung im Kautschuk erhalten. Sowohl Hultsch [38] als auch Lattimer et al [218] postulierten den Verlauf über den Chroman-Mechanismus, wohingegen van der Meer [219] eine Verknüpfung über Methylenebrücken beobachtete, was einem Verlauf über den Mechanismus des allylischen Wasserstoffes entspricht. Experimentell wurde dieser anhand von Versuchen mit ENBH als Modellsubstanz anstelle von EPDM von van Duin bestätigt [211].

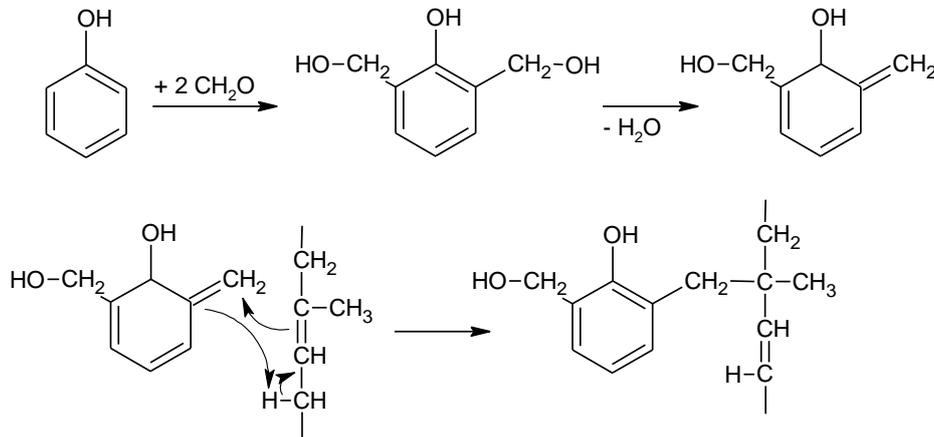


Abbildung 86: Mechanismus des allylischen Wasserstoffes für die Vulkanisation eines Dien-Kautschuks mit einem Harz

Für die Reaktion der hier verwendeten Harzkomponenten bedeutet das, unabhängig vom Verlauf des Mechanismus, dass sowohl HMMM/Komelol als auch Resorcin addiert werden können, da *in situ* in allen Substanzen Methylolgruppen gebildet werden können, die dann mit der Polymerkette reagieren. Eine genaue Strukturanalyse der Produkte könnte sich daher schwierig gestalten, wobei durch die Verwendung von Squalen die chemische Ähnlichkeit zu einem Dienkautschuk, wie Polyisopren, eher gegeben ist. Dieser unterscheidet sich strukturell lediglich durch die *cis* - / *trans*-Isomerie.

6.2 Untersuchung der Netzwerkstruktur mit DMB

6.2.1 Synthese und Analyse mittels GC-MS

Wie bereits oben erwähnt, bedarf die Verwendung von DMB als Modellsubstanz einer inerten Atmosphäre und erhöhtem Druck. Deshalb wurden die Synthesen in einem Autoklav durchgeführt, der mit einem speziellen Deckel ausgestattet war. Dieser enthielt einen Tropftrichter, einen Temperaturfühler, einen Gaszulauf und eine Probenentnahmeeinrichtung, sodass es trotz des erhöhten Drucks während der Synthese möglich war, Substanzen zum Reaktionsgemisch hinzuzufügen sowie zeitabhängig Proben aus dem Autoklaven zu entnehmen (s. Abbildung 87).

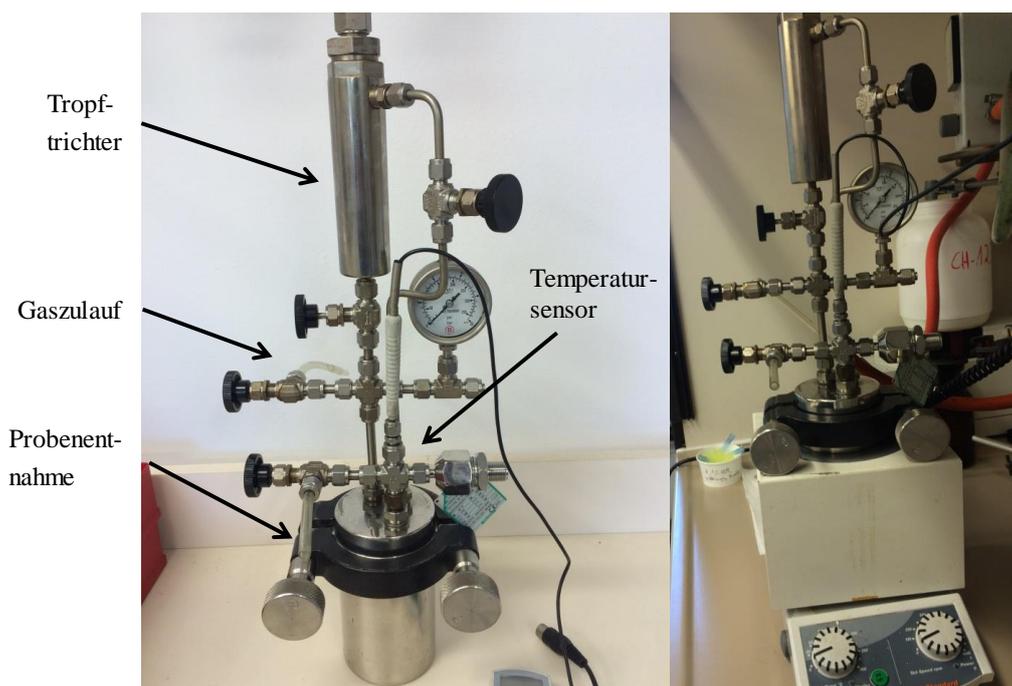


Abbildung 87: Autoklav zur Umsetzung von DMB mit Harzkomponenten

Vor Beginn der Reaktion wurde der Autoklav 1 h mit N_2 gespült, um sicherzustellen, dass kein Sauerstoff mehr im Reaktionsbehälter enthalten ist. Für die Modellsynthese wurden DMB, Resorcin und HMMM in einem Molverhältnis von 100:1:1,5 bei einer Reaktionstemperatur von $120\text{ }^\circ\text{C}$ für maximal 120 min gemischt. Über das Probenentnahmeventil wurden dann zeitabhängig Proben entnommen und diese mittels GC-MS analysiert (Messparameter: s. Kapitel 8.3.8). Als interner Standard wurde den Proben wiederum Phenol-d5 zugesetzt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 88 zusammengefasst. Neben Resorcin (16,59 min), HMMM (28,67 min) und dem als internen Standard zugesetzten Phenol-d5 (10,56 min) finden sich diverse Signale von DMB-Homologen und Oxidationsprodukten. Diese bildeten sich vermutlich bereits bei der Bestückung des Autoklavs sowie bei der Entnahme der Proben, wo geringer Luftkontakt nicht zu vermeiden war.

Nach der Reaktion fand sich ein orangefarbener viskoser Rückstand und eine farblose klare Flüssigkeit im Autoklav (s. Abbildung 89). Es handelt sich dabei um ein Harzpolymer und Reste des DMBs. Daraus ergeben sich zwei wichtige Erkenntnisse für das Modellsystem mit DMB. Zum einen weist das Vorliegen eines zweiphasigen Gemisches darauf hin, dass es zu keiner oder nur zu einer geringeren Interaktion von Polymer und Harzkomponenten kommt, andererseits ist das DMB-System aufgrund der Viskosität der Harzproben nicht geeignet, um zeitabhängig Erkenntnisse über den mechanistischen Verlauf der Reaktion zu erlangen, da eine repräsentative Probenentnahme nicht möglich ist. Anders als bei den erfolgreichen Untersuchungen von *in situ* gebildeten Beschleuniger-Komplexen und der Kinetik dieser bei der Schwefel-Vulkanisation [216], bildet sich hier während der Synthese kein homogenes Gemisch, das für analytische Untersuchungen verwendet werden kann.

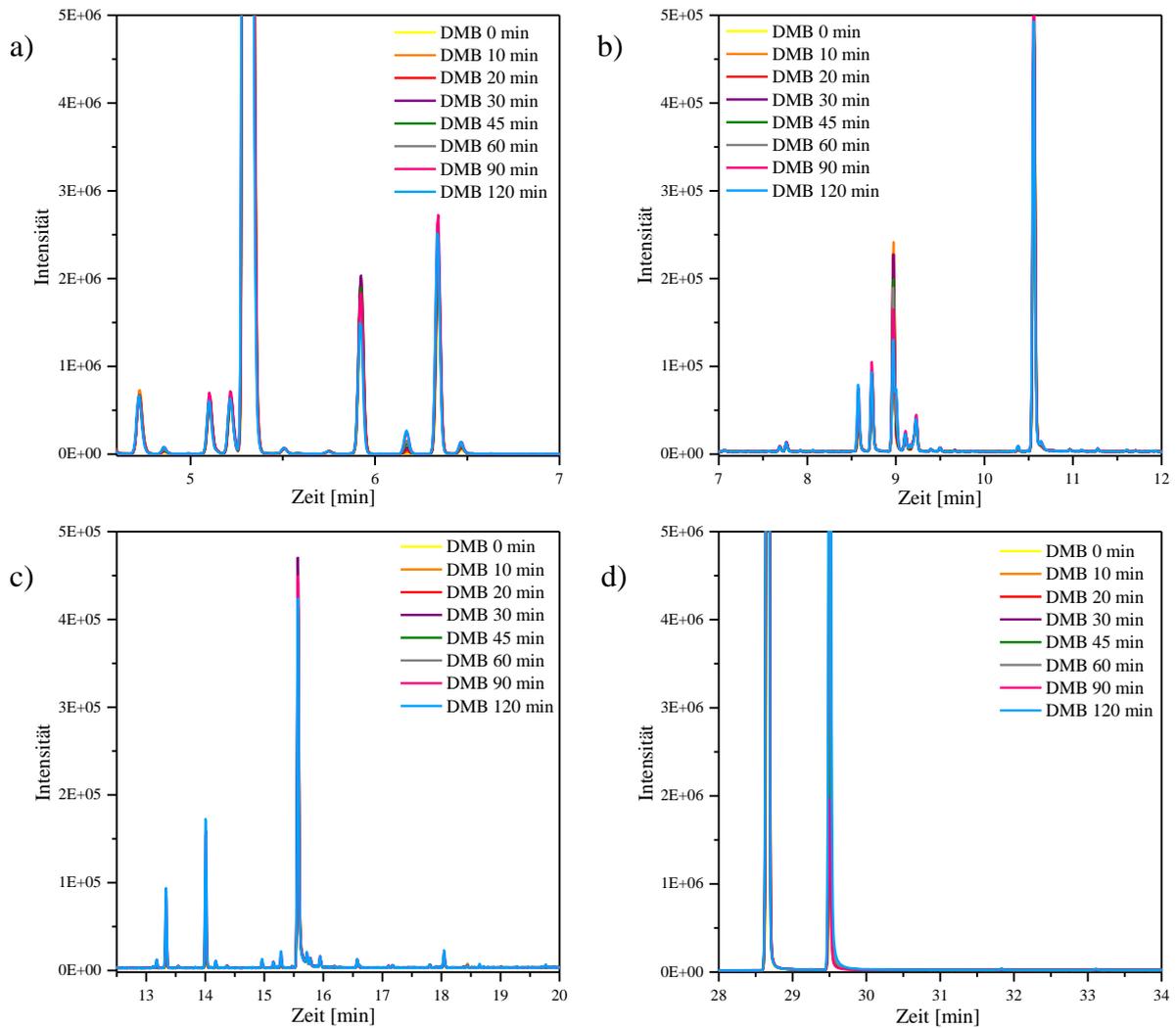


Abbildung 88: Zeitabhängige GC-MS Analyse des DMB-Modellsystems



Abbildung 89: Rückstand im Autoklaven nach der Reaktion bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass auch die anspruchsvolle Synthese zu stark fehlerbehafteten Resultaten führen würde, da die Bildung von störenden Oxidationsprodukten unvermeidbar ist. Daher ist nur schwer nachzuweisen, ob und wenn ja, welchen Einfluss die Oxidation auf die Reaktion hat bzw. ob die Oxidation des DMB dazu führt, dass es zu keiner Reaktion mit den Harzkomponenten kommt.

6.3 Untersuchung der Netzwerkstruktur mit Squalen

6.3.1 Synthese und Probenpräparation

Die Präparation der Proben mit Squalen als Modellsubstanz erfolgte analog zu DMB. Jedoch konnte die Reaktion in einfachen Probengläschen durchgeführt werden, welche auf einem Magnetrührer unter Rühren auf die entsprechende Temperatur erwärmt wurden. In Tabelle 20 sind die untersuchten Reaktionsparameter zusammengefasst. Aufgrund der Erfahrung aus den vorherigen Resultaten wurden für ein Molverhältnis von 3,5:1 niedrigere Reaktionstemperaturen gewählt, damit die Reaktion nicht zu schnell abläuft und noch analysierbare Proben erhalten werden. Insgesamt wurde die Reaktionstemperatur auf Maximalwerte von 150 °C erhöht, da dies einer typischen Vulkanisationstemperatur entspricht. Zusätzlich zu den Proben mit Komelol wurde für jedes Molverhältnis ebenfalls eine Probe mit reinem HMMM synthetisiert. Analog zu Kapitel 5.5 wurde eine Reaktionstemperatur von 100 °C und eine Reaktionszeit von 60 min ausgewählt.

Tabelle 20: Parameter der Modellstudie mit Squalen

Molverhältnis (Sq:R:K)	Temperatur in °C	Zeit in min
10:2:3	100, 125, 150	15, 30, 45, 60, 90, 120
10:3:3	100; 125, 150	15, 30, 45, 60, 90, 120
10:3,5:1	80, 100, 125	15, 30, 45, 60, 90, 120

In Abbildung 90 ist die Synthese des Modellsystems und beispielhaft eine Probe nach Ende der Reaktion dargestellt. Es zeigt sich auch bei Verwendung von Squalen ein zweiphasiges Gemisch mit einer trüben flüssigen Phase, bei der es sich um Squalen und dessen Oxidationsprodukte handelt, und eine feste rotbraun verfärbte Phase des Harzes. Abbildung 91 zeigt die zeitabhängig synthetisierten Proben nach Abtrennung des flüssigen Squalens für die drei verschiedenen Molverhältnisse.

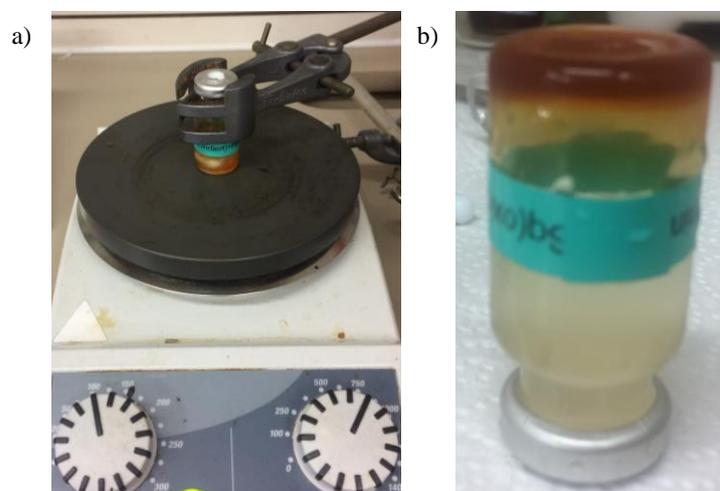


Abbildung 90: a) Synthese des Modellsystems mit Squalen, b) Probe nach Beendigung der Reaktion

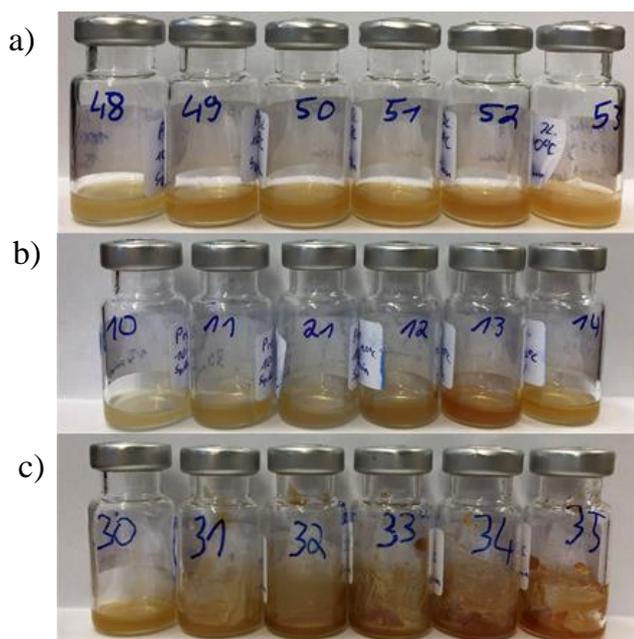


Abbildung 91: Zeitabhängig synthetisierte Proben bei 100 °C nach Abtrennung der flüssigen Squalenphase: a) Molverhältnis 1:1, b) Molverhältnis 1:1,5 c) Molverhältnis 3,5:1

6.3.2 Charakterisierung mittels LC-MS

Für die nachfolgende LC-MS-Analyse wurden etwa 100 mg der festen Phase aus der Grenzschicht entnommen, mit Methanol auf eine Massenkonzentration von ca. 20 µg/mL verdünnt und mit der in Kapitel 5.5 entwickelten Methode analysiert. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst und interpretiert.

6.3.2.1 Identifizierung der Reaktionsprodukte

Analog zur Produktanalyse der reinen Harzmischung wurden zunächst die Proben mit reinem HMMM untersucht, da dort deutlich weniger Störsignale zu erwarten sind, als bei den Proben mit Komelol. In Abbildung 92 ist beispielhaft das vergrößerte Chromatogramm der HMMM Probe mit einem Molverhältnis von 1:1,5 mit dem korrespondierenden Massenspektrum bei 18,80 min dargestellt. Im Retentionsbereich von 7-15 min werden nahezu identische Produkte wie bei Synthese der reinen Harze gefunden (vgl. Kapitel 5.5), weswegen diese hier nicht nochmal aufgeführt sind. Zusätzlich dazu finden sich im Bereich von 16-19 min einige sehr kleine Peaks im Chromatogramm, welche Reaktionsprodukten von Squalen und Harzkomponenten zugeordnet werden. Außerdem werden neben den Harzmassen und einem kleinen Peak von Squalen (32 min, $m/z = 411$) auch die m/z -Verhältnisse 655 und 938 detektiert. Dabei könnte es sich um Kondensationsprodukte aus einem oxidierten Squalenmolekül und zwei gebundenen Resorcinkernen handeln. Bei der Masse 938 ist zu vermuten, dass die Anlagerung eines Dimers aus Resorcin und HMMM an das oxidierte Squalen stattgefunden hat. Außerdem werden noch weitere Moleküle mit den Massen 849, 895, 917, 963 und 1066 detektiert (Massenspektren s. Anhang 9.4).

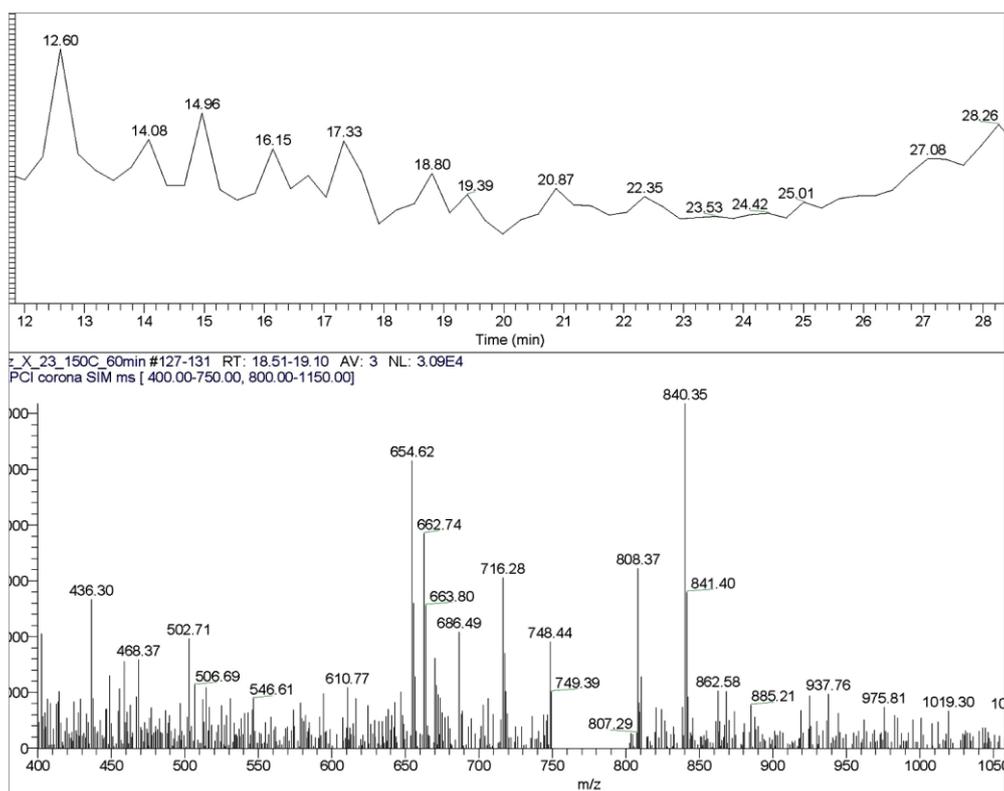


Abbildung 92: Massenspektrum des Modellsystems bei einer Retentionszeit von 18,80 min

Für einige konnten sinnvolle Strukturen von Kondensationsprodukten aus Squalen und Harz oligomeren berechnet werden (s. Abbildung 93).

Für das m/z -Verhältnis von 895 konnten sogar zwei mögliche Strukturen entwickelt werden, die sich in der Anzahl der Monomere und in der Anzahl der Ringschlussreaktionen innerhalb des Harzes unterscheiden. Welches der beiden Moleküle sich tatsächlich gebildet hat, kann hier nicht festgestellt werden, da keine geeigneten Referenzmaterialien zur Verfügung stehen. Im Vergleich zu den detektierten Signalen der reinen Harzkondensate sind die Signalintensitäten dieser Substanzen auch sehr gering, sodass der Interaktion von Polymer und Harz nur eine untergeordnete Rolle zugeschrieben werden kann. Ein weiterer Grund für nur geringe Intensitäten kann in der Vielfältigkeit der Produktstrukturen liegen. Läuft die Kondensationsreaktion von Polymer und Harzen als Konkurrenzreaktion zur reinen Harzbildung ab, ergeben sich unzählige Reaktionswege, die hier nicht unterschieden werden können, und zu Produkten führen, die gleiche Molmassen besitzen, wie am Beispiel der Masse 893 g/mol gezeigt. Des Weiteren spielt auch die Oxidation des Squalens als Begleitreaktion eine Rolle, deren Ausmaß unter den gegebenen Bedingungen schwer kalkulierbar ist. Insgesamt kann die Verwendung von Squalen als Polymermodellsubstanz jedoch als sinnvoll bewertet werden. Es wurden weiterhin der Einfluss der Temperatur sowie der Einfluss des Molverhältnisses im Polymermodellsystem mit Komelol untersucht. Analog zu vorherigen Untersuchungen wurde das Chromatogramm des reinen Komelols als Untergrund abgezogen, da dieses die Probensignale überlagert.

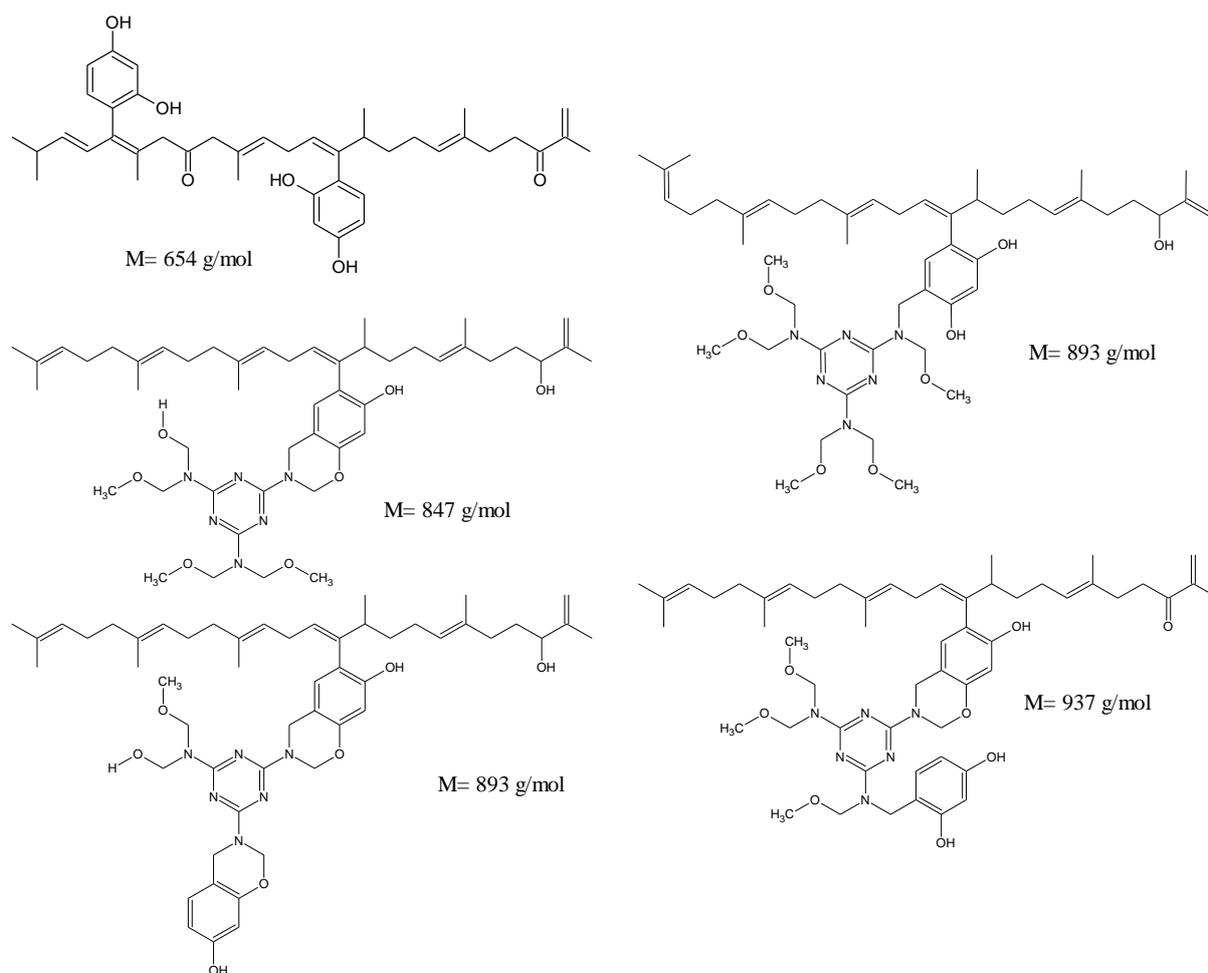


Abbildung 93: Mögliche Strukturformeln von Kondensationsprodukten aus Squalen und Harzligomeren

In Abbildung 94 sind beispielhaft die temperaturabhängigen Chromatogramme bei 30, 60 und 120 min Reaktionszeit für ein Molverhältnis von 1:1 sowie die Abhängigkeit vom molaren Verhältnis bei einer Temperatur von 100 °C und 60 min Reaktionszeit dargestellt. Abhängig von der Reaktionstemperatur unterscheidet sich die Anzahl der detektierten Peaks. Bei einer Temperatur von 100 °C werden für alle Reaktionszeiten nur wenige Signale mit Retentionszeiten zwischen 5-15 min detektiert. In Tabelle 21 sind die zugehörigen m/z-Verhältnisse und der Ursprung der Signale nach 60 min Reaktionszeit zusammengefasst. Die meisten Strukturen wurden bereits zuvor identifiziert. Die erstmals detektierten Substanzen sind in Abbildung 95 dargestellt. Die größte Anzahl der detektierten Produkte lässt sich oligomeren Strukturen der Harze zuordnen, was diese Reaktion als Hauptreaktion kennzeichnet. Für höhere Temperaturen werden im vorderen Bereich identische Produkte detektiert, allerdings verläuft die Reaktion hier deutlich schneller, was sich anhand der erhöhten Intensitäten zeigt. Mit steigender Reaktionszeit kommt es im Bereich zwischen 25-39 min zu einer starken Überlagerung der einzelnen Signale, was die genaue Auswertung erschwert. Trotzdem konnten neben den kontinuierlich auftretenden Kontaminationen von 647 und 663 g/mol weitere Massen detektiert werden (s. Tabelle 22), die jedoch nicht alle eindeutig identifiziert wurden. Für die Verwendung von variablen Molverhältnissen lassen sich vergleichbare Beobachtungen

machen. Auch hier verlaufen die Reaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Dabei lässt sich analog zu den reinen Harzen folgende Reihenfolge des Molverhältnisses (Resorcin:Komelol) feststellen:

$$3,5:1 > 1:1 > 1:1,5.$$

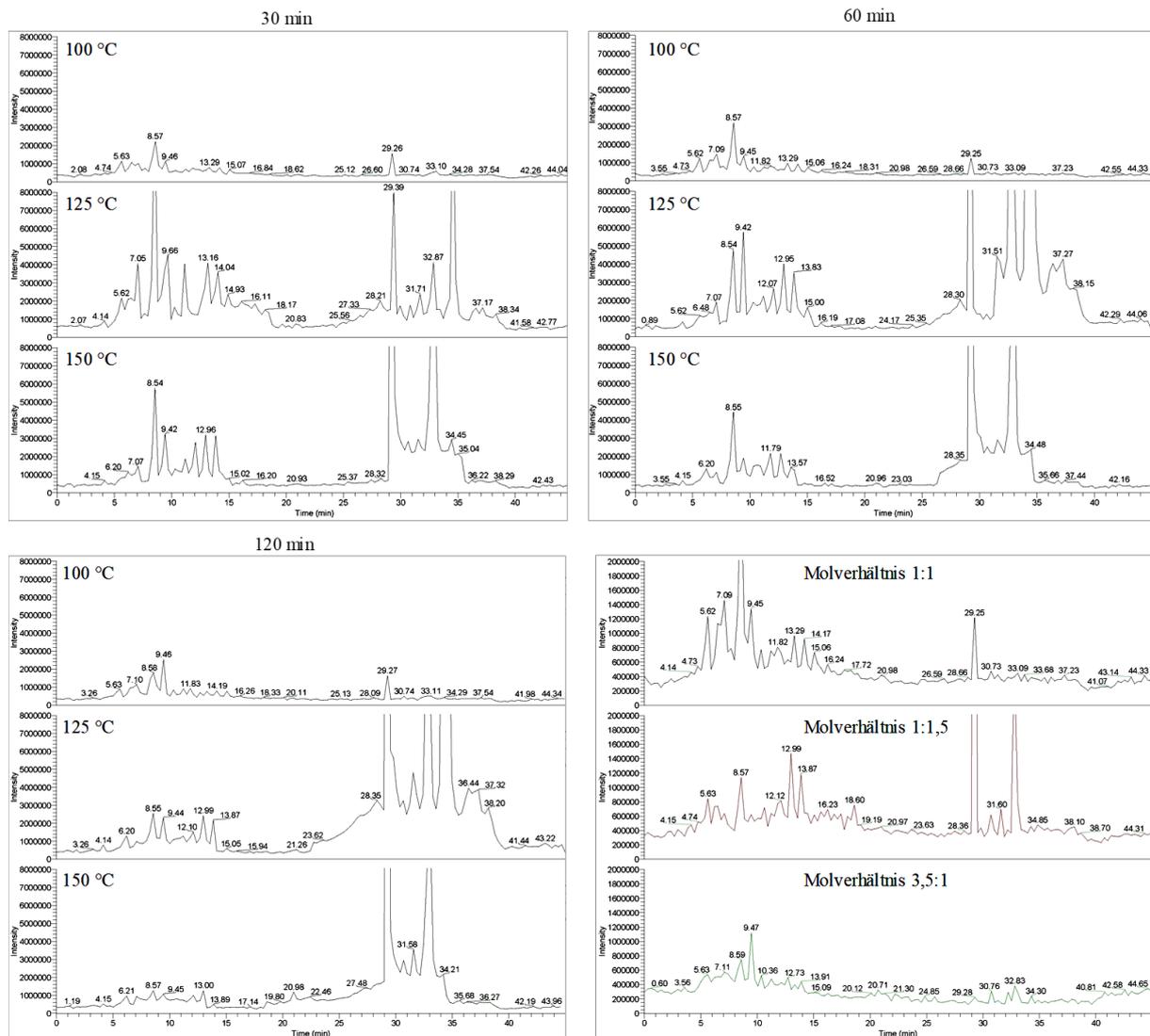


Abbildung 94: Zeit- und temperaturabhängige LC-MS-Analyse des Polymermodellsystems (Molverhältnis 1:1), LC-MS Analyse in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses bei 100 °C und 60 min

Ein Einfluss auf die Art der gebildeten Produkte kann auch hier nicht beobachtet werden, da aufgrund der Vielzahl an möglichen Strukturen komplexe Gemische entstehen. Aufgrund der Detektion von gleichen Molmassen bei unterschiedlichen Retentionszeiten ist jedoch zu vermuten, dass es sich dabei um Strukturisomere handelt, die sich in ihrer Polarität leicht unterscheiden und deshalb unterschiedlich stark retardiert werden. Zusätzlich kann die Ursache dafür aber auch eine Überladung der Säule sein, sodass die entsprechenden Substanzen nur teilweise mit dieser wechselwirken und ein gewisser Teil zu höheren Retentionszeiten verschleppt wird, woraus eine Erhöhung des Untergrundrauschens resultiert, was hier ebenfalls beobachtet wird.

Tabelle 21: Zuordnung der detektierten Massen aus dem Polymermodellsystem

detektierte Massen	Ursprung	detektierte Massen	Ursprung
411	Squalen	674	Harz
424	Harz	686	-
436	Harz	695	Harz
454	Harz	706	Harz
468	Harz	719	Harz
482	Harz	724	Harz
490	Harz	738	Harz
498	-	748	Harz
503	Harz	805	-
514	Harz	812	Harz
537	Addukt Squalen und Resorcin	826	Harz
546	Harz o. Addukt Squalen und Resorcin	835	Addukt Squalen und Resorcin
550	Addukt Squalen und Resorcin	849	Addukt Squalen und Resorcin
557	-	858	Harz
565	Addukt Squalen und Resorcin	860	Harz
611	Harz	873	Harz
616	-	904	Harz
640	Addukt Squalen und Resorcin		

Tabelle 22: Detektierte Massen bei 125 °C, 30 min Reaktionszeit

Retentionszeit / min	m/z-Verhältnis	Ursprung
28,21	939	-
29,39	663	Kontamination
30,83	537	Addukt Squalen und Resorcin
31,71	530, 649, 819	-
32,87	411, 911	Squalen
34,61	963	-
36-38,5	677, 703, 877, 907, 935, 977	-

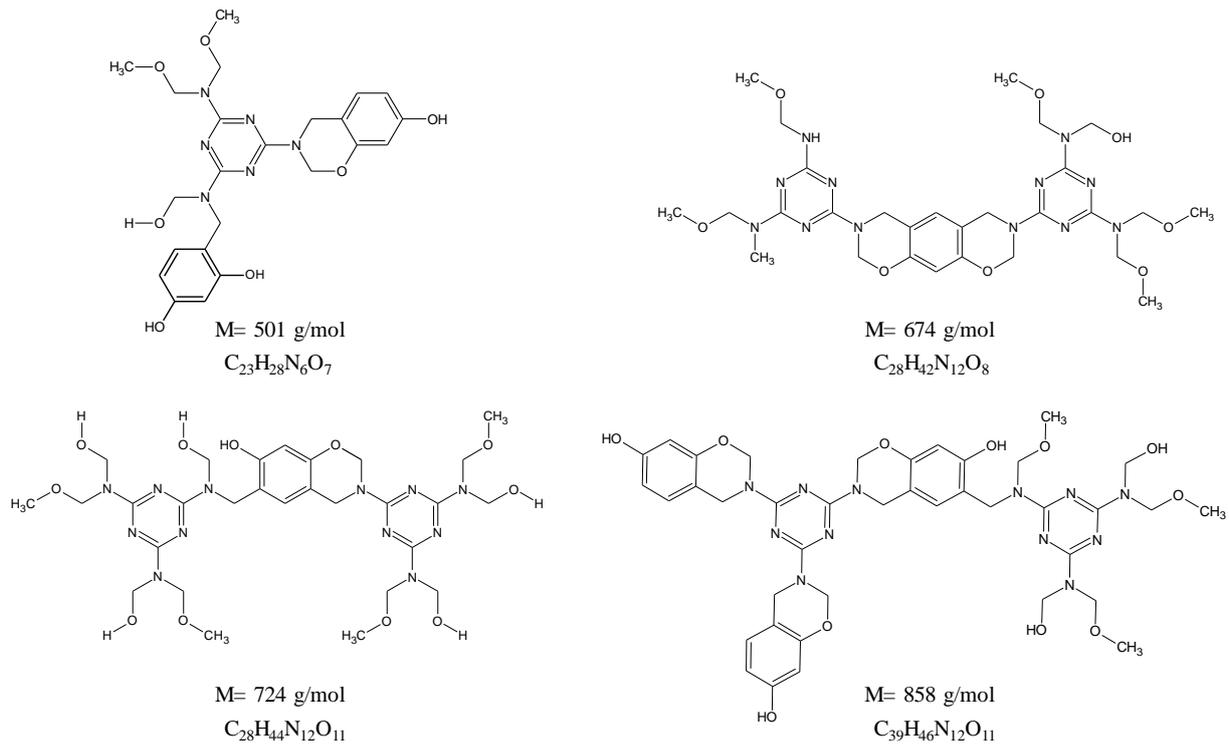


Abbildung 95: Zusätzlich identifizierte Harzaddukte im Modellsystem

Rein qualitativ zeigt sich an der Änderung der Peakverhältnisse der Fortschritt der Polymerisationsreaktion. Mit steigender Reaktionszeit nehmen die Intensitäten der niedermolekularen Di- und Trimere ab. In Korrelation dazu kommt es zum Anstieg der Signale im Bereich von 25 min Retentionszeit und höher. Die wenigen Addukte aus Polymer und Harz bestätigen die Ergebnisse der Experimente mit HMMM und suggerieren die Bildung eines interpenetrierenden Netzwerks von Polymer und Harz, wie es auch schon bei der Stahlcord-Adhäsion in der Literatur beschrieben wird [64], [69], [70]. Wie erwartet gibt es nur geringe Interaktionen des Kautschuks mit dem gebildeten Harznetzwerk, da die Polaritäten von beiden deutlich unterschiedlich sind und die lange unpolare Kette des Squalens ohne Zugabe von Übergangsmetallsalzen, wie Zinnchlorid (SnCl₂), nicht reagiert [218], [220]. Würde es zu einer merklichen Reaktion zwischen Squalen und den Harzaddukten kommen, wäre dies vergleichbar mit der Vernetzung des Squalens. Es müsste also einhergehend eine deutliche Zunahme der Viskosität beobachtet werden. Da dies bei den hier gemachten Synthesen jedoch nicht der Fall war, bestätigt es die Ergebnisse der LC-MS-Analysen und die Ausbildung von vermutlich zwei Netzwerken in der Kautschukmatrix (Harznetzwerk, Schwefelnetzwerk).

6.3.2.2 Reaktionsmechanismus

Ergänzend zum bereits postulierten Reaktionsmechanismus für das reine Harzsystem kann dieser durch die Ergebnisse der Modellstudie erweitert werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Hauptreaktion die Bildung des Harzes ist. Im ersten Schritt der Reaktion kondensieren Resorcin und HMMM/Komelol unter Abspaltung von Methanol zu Produkt I in

Abbildung 96. Davon ausgehend ergeben sich nun zwei weitere mögliche Reaktionswege, die zur Bildung von unterschiedlichen Produkten führen. Es kann ein weiteres Molekül Resorcin unter Abspaltung von Methanol angelagert werden, was zu Produkt III führt. Kommt es jedoch zu einem intramolekularen Ringschluss, wobei ebenfalls Methanol abgespalten wird, bildet sich Produkt II. Sowohl Produkt I als auch Produkt II können nun einerseits mit weiteren Harzkomponenten reagieren und andererseits mit einem Molekül Squalen (Produkte s. Abbildung 93). Substanz IV wiederum kann sowohl aus Produkt II, als auch aus Produkt III gebildet werden. Durch Wiederholung von Kondensation und intramolekularen Ringschluss werden die höhermolekularen Produkte V - IX gebildet, die in Abbildung 97 dargestellt sind. Ausgehend von Produkt I kann neben den bereits beschriebenen Wegen auch eine Reaktion mit einem weiteren Molekül HMMM erfolgen. Dies führt zur Bildung von Substanz X (s. Abbildung 98). Mittels LC-MS konnte gezeigt werden, dass es anschließend zu mehreren aufeinanderfolgenden Ringschlussreaktionen kommt, die zur Bildung von Produkt XI und XII führen. Parallel kann jedoch auch eine weitere Reaktion von Produkt X mit einem Molekül Resorcin und anschließenden intramolekulare Ringschlüssen erfolgen. Die dabei gebildeten Produkte XIII - XVI sind in Abbildung 99 gezeigt. Selbstverständlich können diese Produkte auch ausgehend von anderen Substanzen gebildet werden. Die Komplexität der Reaktion und die Vielzahl an möglichen Produkten, die gebildet werden können, macht die exakte Aufklärung des Mechanismus bzw. eine zeitliche Korrelation der Produktbildung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Auch kann nicht aufgeklärt werden, ob es zunächst zu einer Reaktion zwischen Squalen und Resorcin kommt und dieses dann weiter reagiert mit einem Molekül der Melaminkomponente, oder ob im ersten Schritt die Kondensation zwischen den beiden Harzkomponenten stattfindet und das Di- bzw. Trimer mit Squalen reagiert. Selbst durch Verwendung eines geeigneten internen Standards wird es schwierig, die genauen Produktgehalte zu bestimmen, da wie unten gezeigt verschiedene Reaktionswege zu identischen Produkten führen und zusätzlich auch Strukturisomere gebildet werden. Erschwerend kommt der enorme Anstieg der Viskosität hinzu, der die analytische Zugänglichkeit stark einschränkt. Mögliche hochmolekulare Reaktionsprodukte können deshalb nicht mehr gelöst werden und werden folglich bei der Analyse von LC-MS nicht erfasst. Es ist möglich, dass auch bei der Reaktion von Resorcin und HMMM analog zu den Phenol-Formaldehyd-Harzen verschiedene Zustände (vgl. Kapitel 2.2) durchlaufen werden. Bei hohen Temperaturen würde demnach ein Zustand erreicht werden, der vergleichbar mit den Resiten ist, die unlöslich und unschmelzbar sind. Das würde bedeuten, dass auch andere Methoden zur Strukturaufklärung, wie die NMR-Spektroskopie, wenig hilfreich wären, da auch hier die Voraussetzung für eine erfolgreiche Analyse die Löslichkeit der Probe ist. Als Parallelreaktion zur Harzbildung findet auch eine geringe Interaktion von Harzen und Polymer statt. Die Anbindung an das Polymer erfolgt dabei offenbar ausschließlich über den Resorcinkern, was in guter Übereinstimmung mit den bereits bekannten Mechanismen der Vernetzungsreaktion von Polymer mit Harzen ist [67], [210]. Da die detektierten

Peakintensitäten der Addukte nur sehr gering sind, wird deren Bildung hier auch nur eine untergeordnete Rolle zugeordnet.

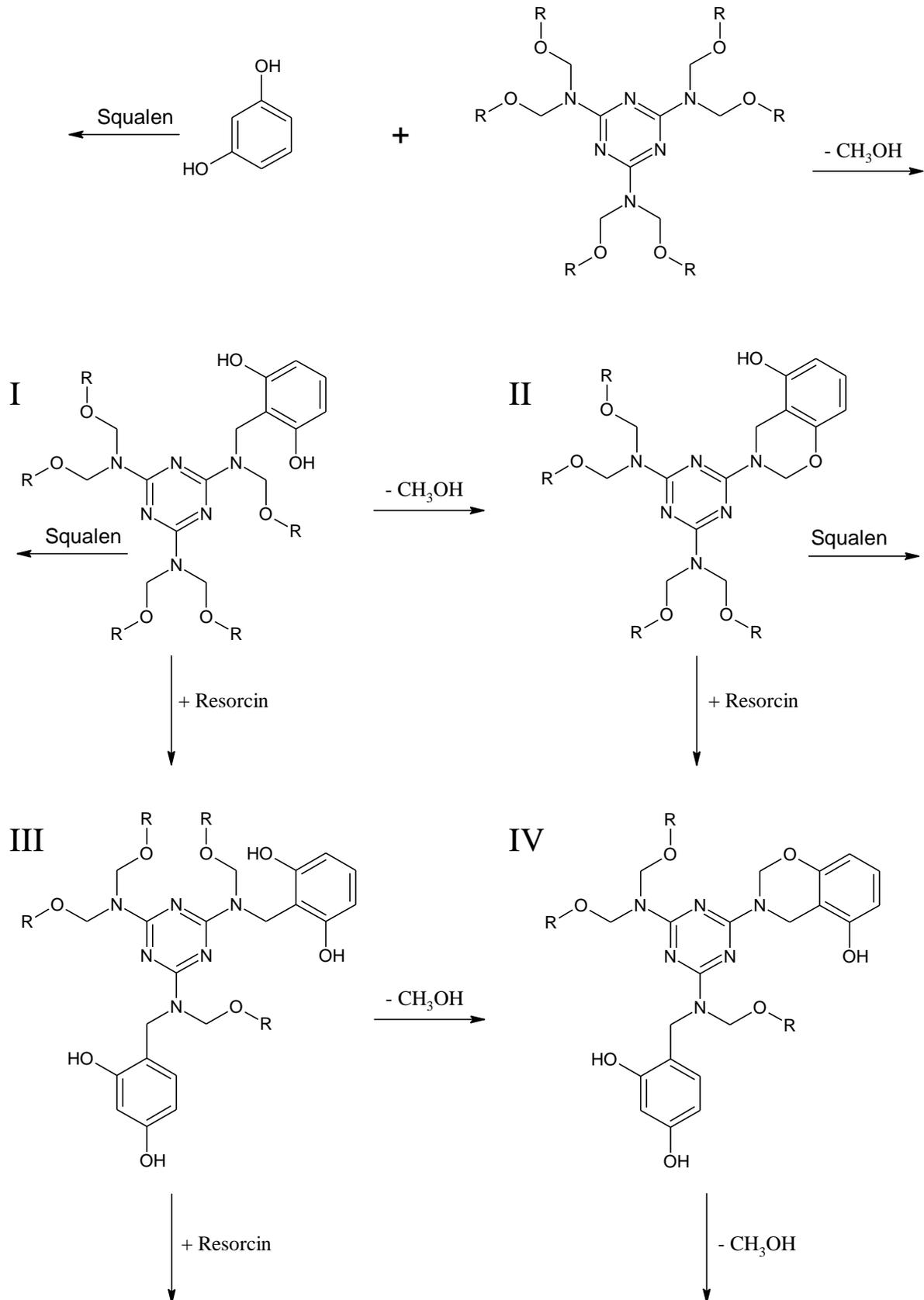


Abbildung 96: Erste Kondensationsreaktion zwischen Squalen, HMMM und Resorcin

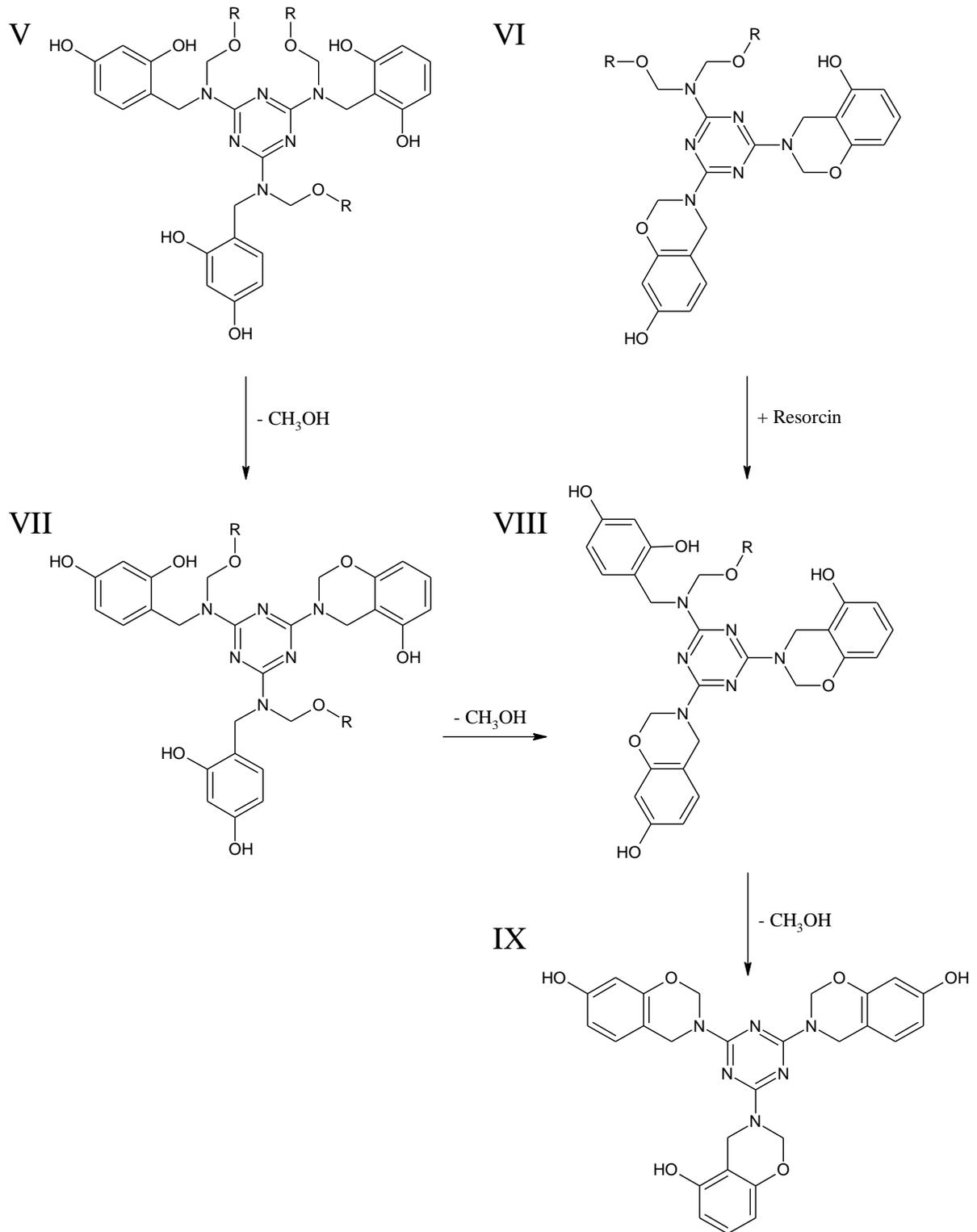


Abbildung 97: Kondensationsreaktion zwischen HMMM und Resorcin

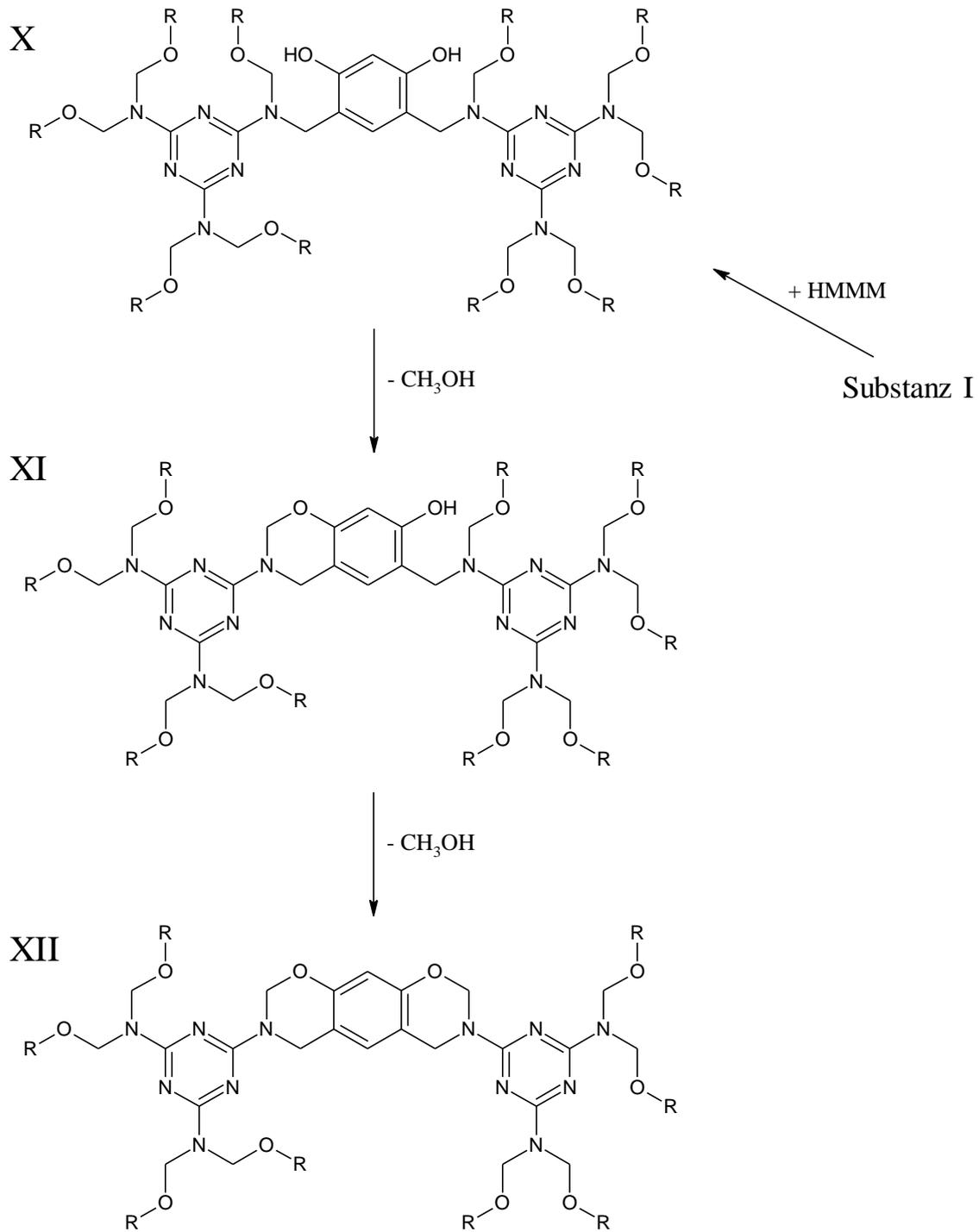


Abbildung 98: Kondensationsreaktion zwischen Resorcin und zwei Molekülen HMMM

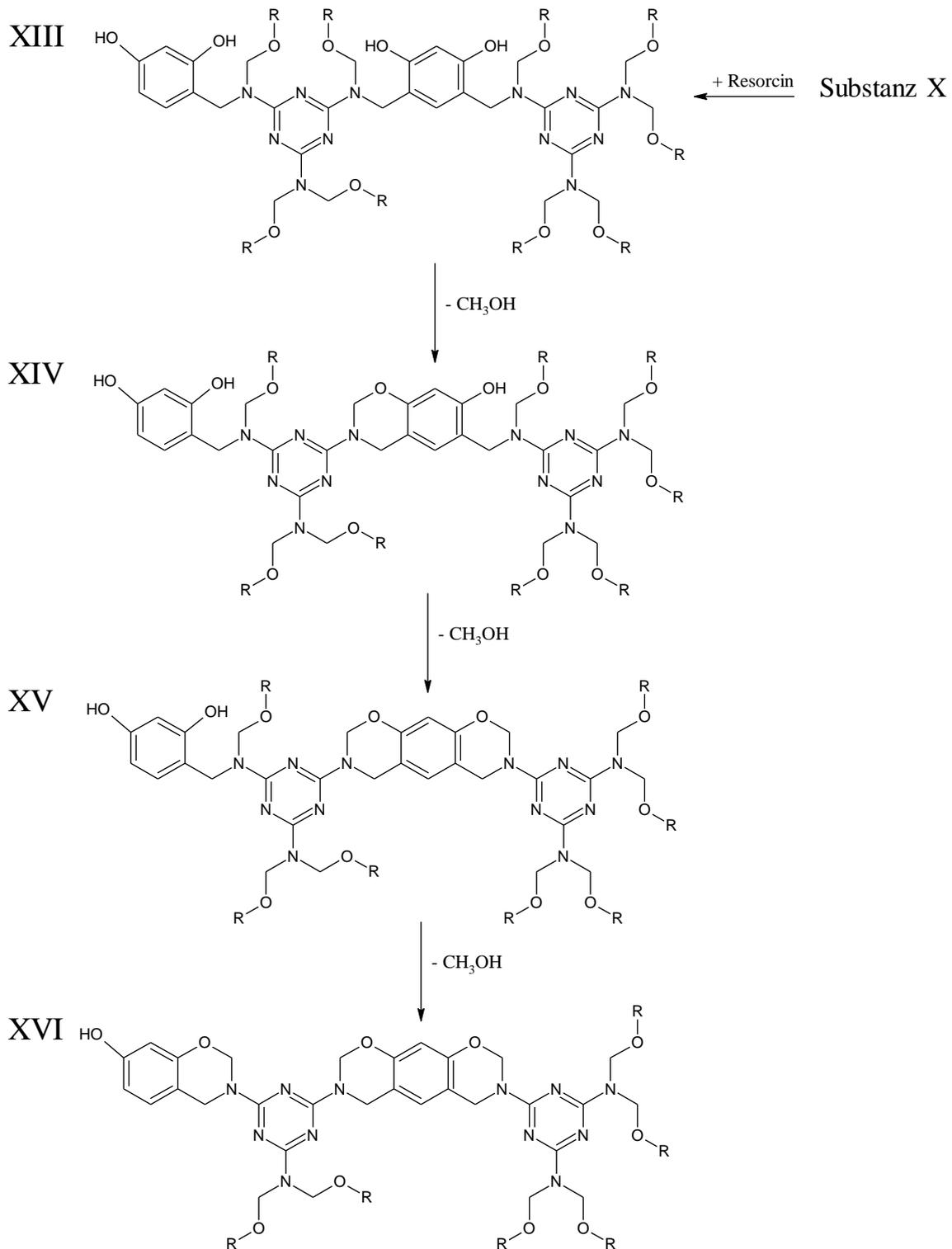


Abbildung 99: Kondensationsreaktion von HMMM und Resorcin zu tetrameren Strukturen

Insgesamt betrachtet konnten jedoch in der vorliegenden Arbeit erste wichtige Erkenntnisse zur Wirkungsweise von Verstärkerharzen auf Basis von Resorcin in Polydienen gewonnen werden. Neben reinen Kondensationsprodukten der Harze konnten ebenfalls Addukte aus Squalen und Resorcin bzw. Squalen und Harz identifiziert werden und somit ein Beitrag zum Verständnis der Reaktion in polymerer Matrix gewonnen werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion des Phenolderivats Resorcin mit Hexamethoxymethylmelamin untersucht, welches ein etabliertes chemisches Verstärkungssystem bei der Herstellung von Reifen darstellt, dessen Einsatz unter toxikologischen Aspekten jedoch wenig zukunftsträchtig ist. Mit dem langfristigen Ziel, diese Systeme zu substituieren, war es notwendig, genaue Kenntnis über die komplexen Vorgänge der Harzbildungsreaktion und deren Wechselwirkung mit einer kautschukartigen Matrix zu erlangen. Denn nur durch ein tiefgehendes Verständnis wird es zukünftig möglich sein, alternative Systeme zu entwickeln, die zu einem vergleichbaren Eigenschaftsbild in den entsprechenden Applikationsfeldern wie der Reifenindustrie führen.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, systematische Kenntnisse über den Harzbildungsmechanismus mit und ohne Kautschukmatrix zu erlangen. Im ersten Schritt erfolgte deshalb zunächst die Charakterisierung der eingesetzten Eduktmaterialien, um kritische Randbedingungen der Synthese zu identifizieren. Neben den Monomeren HMMM und Resorcin wurden auch die technischen Produkte Komelol und Durez 37097 als Referenzmaterialien untersucht. Durch einen Vergleich des technischen Phenolharzes Durez mit dem Monomer Resorcin konnten sowohl die DSC, die GPC und die Viskositätsmessung mittels Rotationsrheometer als geeignete Methoden zur qualitativen Charakterisierung des Reaktionsfortschrittes validiert werden. Ferner wurde mit der Raman-Spektroskopie ein Analysenverfahren eingesetzt, welches nach einer Optimierung der Messparameter den Verlauf der Reaktion semi-quantitativ aufzeichnet. Aufgrund der einfachen Probenvorbereitung, der zerstörungsfreien Messung und kurzen Analysenzeiten stellt sie eine vielversprechende Methode für die Routineanalytik dar.

Mit Hilfe des technischen Phenolharzes Durez 37097 wurde außerdem eine Methode für LC-MS entwickelt, die es ermöglichte, polymere Strukturen der Harze in einer adäquaten Messzeit von 45 min abzubilden, was im Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Methoden eine deutliche Verkürzung der Analysenzeit bedeutet. Dies ist insbesondere für die praktische Anwendung von großem Vorteil, da kürzere Analysenzeiten auch einen höheren Durchsatz pro Zeit bedeuten und damit einhergehend die Kosten reduziert werden.

Die Synthese der Harze erfolgte sowohl mit den beiden Reinsubstanzen HMMM und Resorcin als auch mit dem technischen Produkt Komelol in Kombination mit Resorcin. Unter Variation der Temperatur, der Zeit und des eingesetzten Molverhältnisses beider Substanzen konnte gezeigt werden, dass die Reaktion mit dem technischen Produkt Komelol deutlich schneller verlief. Ab einer Schwellentemperatur von 90 °C konnte ein merklicher Reaktionsfortschritt durch Anstieg von Molgewicht, Glasübergangstemperatur und Viskosität nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde visuell ein Farbumschlag der Proben von farblos zu rot/braun beobachtet. Im Gegensatz dazu konnte bei der Verwendung von HMMM als monomere

Komponente selbst bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C kein signifikanter Fortschritt detektiert werden. Ursächlich dafür ist vermutlich der Einfluss von induktiven und mesomeren Effekten, die sich aus den unterschiedlichen Methylierungsgraden der beiden Substanzen ergeben.

Zusätzlich wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion signifikant vom zu Beginn eingesetzten Molverhältnis abhängt. Je höher der Anteil an Resorcin, desto schneller erfolgt die Harzbildung. So wurde für ein Molverhältnis von 3,5:1 (Resorcin:Komelol) bereits nach einer Reaktionszeit von etwas mehr als 60 min ein vollständig ausgehärtetes Produkt erhalten, was analytisch nicht mehr zugänglich war. Anhand dieser Beobachtungen zeigen sich die Schwierigkeiten der Harzbildungsreaktion und der zugehörigen Analytik sehr deutlich. Während der Synthese wurde für alle Systeme ab einer bestimmten Reaktionszeit ein stark exothermer Verlauf der Reaktion beobachtet, der zur glasartigen Erstarrung des Gemisches führte. Die Dauer bis zum Erstarren hing dabei von der verwendeten Reaktionszeit ab. Je höher die Temperatur, desto früher kam es zum Erstarren.

Die Verwendung von Natronlauge als Katalysator bewirkte ebenfalls eine deutliche Beschleunigung der Reaktion, sodass hier bereits bei Temperaturen von 80 bzw. 90 °C ein merklicher Fortschritt der Reaktion beobachtet wurde, was zuvor weder bei der Synthese mit HMMM noch mit Komelol beobachtet werden konnte.

Zur Quantifizierung des Reaktionsfortschritts wurde die HPLC-UV-Technik verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine schnelle und dennoch reproduzierbare und validierte Methode zu entwickeln, mit welcher der Restgehalt an Resorcin unter optimierten Synthesebedingungen bestimmt werden konnte. Aus diesen Messdaten wurden dann die kinetischen Parameter, wie Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie bestimmt. Für ein Molverhältnis von 1:1,5 (Resorcin:Komelol) beträgt sie im Mittel etwa 52,5 kJ/mol.

Die Analyse der synthetisierten Harze mittels der eigens entwickelten Methode für LC-MS ermöglichte den Nachweis von verschiedenen Kondensationsprodukten. Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion zwischen der Methoxygruppe der Melaminkomponente und den ortho- und para-Positionen des aromatischen Resorcinkerns erfolgt, wobei Methanol als flüchtiges Nebenprodukt entsteht. Im zweiten Schritt der Reaktion kommt es zu einem intramolekularen Ringschluss, wobei wiederum Methanol abgespalten wird. Durch Wiederholung dieser Schritte bilden sich tri-, tetra- und pentamere Produkte, deren Nachweise hier teilweise gelangen. Dabei konnte ebenfalls gezeigt werden, dass eine Vielzahl verschiedener Produkte gebildet wird, die sich sowohl in der Art und Anzahl der enthaltenen Monomere als auch in der Zahl an intramolekular gebildeten Ringen unterscheiden. Aufgrund der steigenden Viskosität und einer starken Abnahme der Löslichkeit der gebildeten Produkte ist die analytische Zugänglichkeit jedoch limitiert. Eine zeitliche Korrelation der Produktbildung, die einen tiefgehenden Einblick in den mechanistischen Verlauf der

Reaktion geben würde, gelang hier aufgrund von fehlenden Referenzmaterialien sowie der hohen Komplexität der Produktstrukturen nicht vollständig. Das angestrebte Ziel eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht, Produktstrukturen schnell und reproduzierbar nachzuweisen, konnte mit der LC-MS aber erreicht werden.

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen von Kautschuk und Harz wurden zwei Modellsysteme entwickelt und analysiert. Die Verwendung von DMB als Kautschukanalogon erwies sich als nicht geeignet, da der speziell benötigte apparative Aufbau für die Harze ungeeignet war. Mittels GC-MS konnten lediglich DMB selbst sowie dessen Oxidationsprodukte nachgewiesen werden. Der Einsatz von Squalen, dessen Struktur der von Dienen deutlich ähnlicher ist und das bereits in zahlreichen Studien erfolgreich als Modellschubstanz verwendet wurde, erwies sich auch hier als vorteilhaft. Analog zu den reinen Harzen wurden Synthesen durchgeführt, die zu zweiphasigen Gemischen führten. Die Analyse der Grenzflächenschicht suggerierte, dass es zu keiner signifikanten Reaktion der Harze mit Squalen kommt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich bei der Reaktion zwei Netzwerke ausbilden, die sich gegenseitig durchdringen, was zum beobachteten Verstärkungseffekt im Gummiprodukt führt und aufgrund der deutlich unterschiedlichen Polaritäten beider Substanzen auch zu erwarten war. Um die Reaktion in einer realen Kautschukmessung exakter zu simulieren, wäre die Zugabe von typischen Vulkanisationschemikalien wie Schwefel und entsprechende Beschleunigerchemikalien sinnvoll, denn nur wenn auch das Squalen real vernetzt wird, können die exakten Verhältnisse abgebildet werden und die hier gemachten Beobachtungen ggf. bestätigt werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch, dass Methoden zur Produktanalyse der Reaktion zwischen Resorcin, HMMM/Komelol und kautschukanalogen Modellschubstanzen zur Verfügung stehen und es möglich ist, Kondensationsprodukte nachzuweisen. Mit den hier durchgeführten Experimenten zum Einfluss verschiedener Reaktionsparameter und zur Strukturaufklärung ist es gelungen, erste Erkenntnisse über den mechanistischen Verlauf der Harzbildung und der Wechselwirkungen bzw. der Netzwerkstruktur von Harz und Kautschuk zu erlangen. Auch der Einsatz anderer typischer Additive, wie Weichmacher oder Alterungsschutzmittel, kann einen Einfluss auf die Reaktion haben und sollte ebenfalls untersucht werden. Durch Einsatz von moderneren Analysenmethoden, wie z. B. der hochauflösenden Massenspektrometrie oder LC-MS/MS, könnten die Analysenergebnisse verfeinert werden und die daraus gewonnen Erkenntnisse dazu beitragen, den Mechanismus der Reaktion vollständig aufzuklären. Die hier vorgestellten Ansätze stellen einen ersten wichtigen Schritt zur Aufklärung der molekularen Vorgänge dar und können als Grundlage für weitere Forschungen zur Substitution des Resorcin/Melamin-Verstärkersystems bei der Reifenproduktion dienen. So tragen sie dazu bei, die Gefahr für Mensch und Umwelt langfristig zu reduzieren.

8. Experimenteller Teil

Im Folgenden sind alle verwendeten Materialien, Versuchsaufbauten, Syntheseparameter sowie die einzelnen Analysenverfahren beschrieben, die zur Herstellung und Charakterisierung der Harznetzwerke und den Modellsystemen mit DMB und Squalen eingesetzt wurden.

8.1 Materialien und Chemikalien

Tabelle 23: Überblick über die verwendeten Chemikalien zur Synthese und Analyse der Harzprodukte

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
Resorcin	≥ 99 %	Carl Roth GmbH & Co KG
Hexamethoxymethylmelamin	> 98 %	TCI Deutschland GmbH
Komelol MM 90/GE	technical grade	Melamin d.d. Kočevje
Durez 37097	technical grade	Sumitomo Bakelite Europe
Dimethylbuten	98 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Squalen	≥ 98 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Natriumhydroxid	≥ 99 %	Carl Roth GmbH & Co KG
Methanol (Ultra-LC-MS)	≥ 99,98 %	Carl Roth GmbH & Co KG
Methanol (GC-MS)	≥ 99,9 %	Honeywell GmbH
Tetrahydrofuran	≥ 99,5 %	Carl Roth GmbH & Co KG
Wasser	HPLC Grad	J.T. Baker
Phenol-d5	99 %	Sigma-Aldrich Chemie GmbH

8.2 Probenpräparation

8.2.1 Untersuchung der Einflussparameter der Harzreaktion

Die Synthese der temperaturabhängigen Proben erfolgte unter Rückfluss in einem Dreihalskolben, der durch ein Ölbad erhitzt wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde stetig kontrolliert und ggf. nachgeregelt (s. Abbildung 100). Die Proben wurden zeitabhängig nach den in Tabelle 24 und Tabelle 25 festgelegten Intervallen entnommen und anschließend in einem Kochsalz-Kälte-Bad „gequentscht“.

Tabelle 24: Parameter zur zeit- und temperaturabhängigen Synthese der Harze mit HMMM

Molverhältnis	Temperatur / °C	Zeit / min
Resorcin:HMMM 1:1,5	80	0,10,20,30,45,60,90,120
	100	0,10,20,30,45,60,90,120
	120	0,10,20,30,45,60,90,120

Anschließend wurden die Proben direkt mit den entsprechenden Methoden analysiert bzw. ggf. mit Methanol verdünnt.

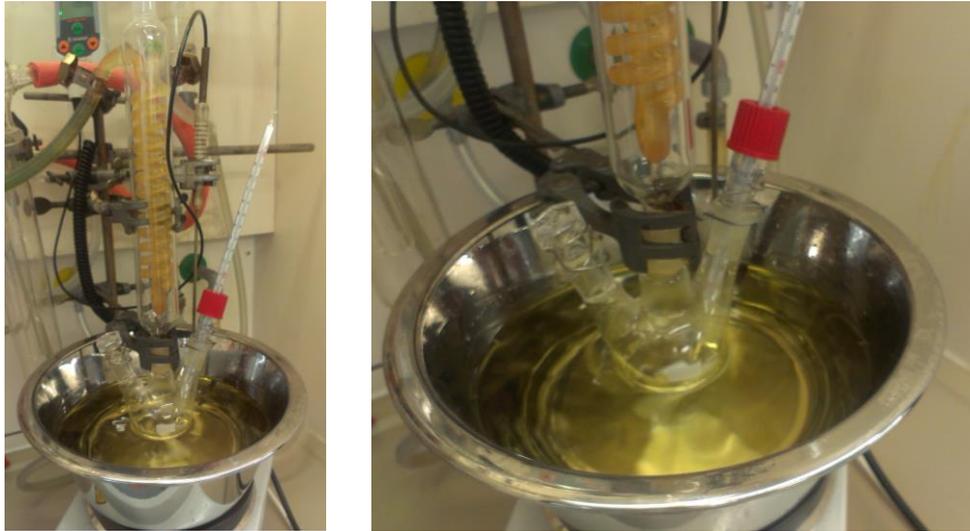


Abbildung 100: Versuchsapparatur zur temperatur- und zeitabhängigen Synthese der Harze

Tabelle 25: Parameter zur zeit- und temperaturabhängigen Synthese der Harze mit Komelol

Molverhältnis	Temperatur / °C	Zeit / min
Resorcin:Komelol 1:1,5	80	0,10,20,30,45,60,90,120
	90	0,10,20,30,45,60,90,120
	100	0,10,20,30,45,60,90,120
	110	0,10,20,30,45,60,90,120
	120	0,10,20,30,45,60,90,120

Die Probenpräparation zur Ermittlung des Katalysatoreinflusses und des Einflusses des molaren Verhältnisses erfolgte analog zur zeitabhängigen Synthese, die entsprechenden Parameter sind nachfolgend in den Tabelle 26 und Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 26: Syntheseparameter zur Ermittlung des Einflusses vom molaren Verhältnis auf die gebildeten Harze

Temperatur / °C	Molverhältnis (Resorcin:Komelol)	Zeit / min
100	1:1	0,10,20,30,45,60,90,120
	1:1,3	0,10,20,30,45,60,90,120
	1:1,5	0,10,20,30,45,60,90,120
	1:1,8	0,10,20,30,45,60,90,120
	1:2	0,10,20,30,45,60,90,120
	1:3	0,10,20,30,45,60,90,120
	3,5:1	0,10,20,30,45,60,90,120

Tabelle 27: Synthesebedingungen zur Probenpräparation für die Untersuchung des Katalysatoreinflusses

Molverhältnis	Temperatur / °C	Zeit / min
Resorcin:Komelol:NaOH (1:1,5:0,1)	80	0,10,20,30,45,60,90,120
	90	0,10,20,30,45,60,90,120

8.2.2 Kinetische Analyse

Für die kinetische Analyse und die damit einhergehende Bestimmung des Resorcin-Restgehalts bedarf es einer speziellen Synthesestrategie. Zwar wurden die Reaktionsbedingungen analog zu den vorherigen Synthesen gewählt (s. Tabelle 28), jedoch muss jede Probe einzeln synthetisiert werden, um den exakten Gehalt an verbliebenem Resorcin zu bestimmen. Um dies kostengünstig und mit möglichst geringem Zeitaufwand durchführen zu können, wurde die Reaktion in speziellen luftdichtverschlossenen Gefäßen durchgeführt, die in einem Heizblock entsprechend erhitzt wurden (s. Abbildung 101). Nach der jeweiligen Reaktionszeit konnten die Probengefäße einfach entnommen und im Kochsalz-Kälte-Bad die Reaktion gestoppt werden.

Tabelle 28: Synthesebedingungen zur Probenpräparation für die kinetische Analyse der Harzreaktion

Molverhältnis	Temperatur / °C	Zeit / min
Resorcin:Komelol 1:1,5	80	0,10,20,30,45,60,90,120
	90	0,10,20,30,45,60,90,120
	100	0,10,20,30,45,60,90,120
	120	0,10,20,30,45,60,90,120



Abbildung 101: Heizblock zur Synthese der Proben für die kinetische Analyse der Harzbildungsreaktion (oben) und die synthetisierten Proben bei 120 °C

Anschließend wurde die gesamte Probe in THF gelöst und mit Methanol in vier Schritten 1:20000 verdünnt und abschließend mittels HPLC unter Zugabe von deuteriertem Phenol als internem Standard analysiert. Die Restkonzentration des Resorcins wurde durch eine externe Kalibration mit sechs Resorcinstandards mit Gehalten zwischen 1-10 µg/mL Resorcin und zusätzlich 5 µg/mL Phenol-d5 als internem Standard ermittelt. Aus diesen Daten wurden dann der Umsatz, der Polymerisationsgrad und die Aktivierungsenergie berechnet.

8.2.3 Strukturaufklärung der Produkte

Die Proben zur Produktidentifizierung mittels LC-MS wurden ebenfalls im oben gezeigten Heizblock synthetisiert. Diese Methode erwies sich als deutlich einfacher in der praktischen Handhabung, da die Probenentnahme aus dem Kolben aufgrund der hohen Viskositäten und der ansteigenden Klebrigkeit zunehmend erschwert wurde. Die gewählten Reaktionsparameter sind in der folgenden Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Synthesebedingungen zur Probenpräparation für die Produktidentifizierung mittels LC-MS

Temperatur / °C	Molverhältnis Resorcin: HMMM	Zeit / min
150 °C	1:1	60
	1:1,5	
	3,5:1	

Analog zu allen vorherigen Synthesen wurden die Proben nach Entnahme im Kochsalz-Kälte-Bad gequentscht und bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert. Vor der Analyse wurden die Proben 1:20000 in je 4 Schritten mit Methanol verdünnt.

8.3 Verwendete Methoden

Im Folgenden sind die verwendeten Geräte zur Analyse der Harze und die verwendeten Messparameter zusammengefasst.

8.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen wurden zur Ermittlung der Glasktemperatur der Edukte und den daraus synthetisierten Harzprodukten verwendet. Die Messungen wurden mit einem Gerät der Firma TA Instruments „2920 CE“ durchgeführt. Der Messbereich lag zwischen -100 bis 300 °C und die Heizrate lag bei 10 °C/min. Es wurden hermetische Aluminiumtiegel verwendet, die mit Probenmengen von 10-20 mg bestückt wurden. Jede Probe wurde doppelt gemessen.

8.3.2 Thermogravimetrische Analyse

Für die Analyse der Edukte mittels TGA wurde eine „Hi Res TGA 2950“ der Firma TA Instruments verwendet. Die Messung erfolgte in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 800 °C. Im Bereich bis 550 °C wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre gemessen, anschließend wurde bis zu 800 °C Sauerstoff verwendet. Die Heizrate lag bei 10 K/min.

8.3.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung eines SENTERRA-Dispersions-Raman-Mikroskop-Spektrometers (Bruker Optik GmbH, Deutschland) erhalten. Dieses System ist mit einem optischen Mikroskop der Olympus BX51-Serie, einem thermoelektrisch gekühlten CCD-Detektor (-70 ° C, 1024 × 256 Pixel) und einem Spektrographen mit zwei auf dem Mikroskop montierten Gittern ausgestattet. Am Gerät wurde eine Anregungswellenlänge von 785 nm, eine Laserleistung von 25 mW für eine Laserpunktgröße von 2 µm und eine Spektrenauflösung von 3-8 cm⁻¹ verwendet. Alle Raman-Spektren wurden in einem Spektralbereich von 80 - 1520 cm⁻¹ mit den gleichen Messparametern (2 s Integrationszeit, 30 Akkumulationen, 25 mW Laserleistung) aufgenommen. Die Aufzeichnung wurde bei einer kontrollierten Temperatur von 22 ± 1 ° C mit einer Olympus LWD 50x (NA = 0,50) Linse durchgeführt. Eine tägliche Kalibrierung der relativen Linienposition wurde durchgeführt, wobei als Referenzen der 520 cm⁻¹ Phononenmodus von einem Siliziumwafer verwendet wurde.

8.3.4 Infrarot-Spektroskopie

Es wurde ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer der Firma Thermo Nicolet (Typ Nexus) mit abgeschwächter Totalreflexion verwendet. Die Anzahl der Scans betrug 128. Die Proben wurden unabhängig von ihrem Aggregatzustand (fest oder flüssig) direkt mit einer Diamantenquelle vermessen.

8.3.5 Rotationsrheometer

Die dynamische Viskosität der Harze wurde mit einem Rotationsrheometer des Typs Physica MCR 501 der Firma Anton Paar GmbH ermittelt. Die Messungen wurden mit einem Platte-Platte Messsystem bei 25 °C mit einem Spaltabstand von 0,05 mm durchgeführt. Es wurden pro Probe 25 Messpunkte mit jeweils ansteigender Scherrate gemessen. Pro Messpunkt wurden 900 Messwerte aufgezeichnet. Für die Auswertung der einzelnen Proben wurde die mittlere Viskosität der Proben, die bei einer Scherrate von 1 1/s gemessen wurde, verwendet.

8.3.6 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

Die HPLC Analysen wurden mit einem „Thermo Separation Products P2000“-System durchgeführt, welches mit einem Gradientenpumpsystem, einem Autosampler AS 100 und einem UV-Detektor mit einer Wellenlänge von 220 nm ausgestattet ist. Die Trennung erfolgte mittels Gradientenelution mit Methanol und Wasser, welches in Tabelle 30 zusammengefasst ist. Die verwendete Säule war eine Nucleosil C18, 4,6 × 100 mm, 3 µm von Macherey & Nagel.

Tabelle 30: HPLC-Gradientenelutionsprogramm für die quantitative Analyse der Harzproben

Zeit / min	Flussrate / mL•min ⁻¹	Wasser / %	Methanol / %
0	0,9	95	5
3	0,9	95	5
17	0,9	10	90
19	0,9	10	90
22	0,9	95	5
25	0,9	95	5

Die Proben wurden mit Methanol verdünnt und Phenol-d5 wurde als interner Standard in gleicher Menge wie bei der Kalibration zugesetzt. Zur Überprüfung der Stabilität des HPLC-Systems wurde eine Referenzlösung hergestellt, die 5 µg / ml Resorcin und 5 µg / mL Phenol-d5 enthielt. Sie wurde innerhalb einer Sequenz mehrfach analysiert, um sicher zu stellen, dass das System kontinuierlich arbeitet. Die Auswertung erfolgte semi-quantitativ durch Bestimmung der Peakflächen von Resorcin und Phenol-d5 bei fester Peakbreite.

8.3.7 Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Die LC-MS-Messungen wurden mit einem Thermofischer LCQ-System (Surveyor) durchgeführt, das mit einem Autosampler, einem Photodioden-Array-Detektor (PDA plus Detektor, Surveyor), einer chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) und einem Ionenfallen-Detektor mit MS-MS-Technik ausgestattet ist. Die verwendete Säule war eine Nucleosil C18, 4,6 × 100 mm, 3 µm von Macherey & Nagel. Es wurden verschiedene Gradientenelutionsprogramme für die jeweiligen Analysen verwendet, welche in Tabelle 31 und

Tabelle 32 zusammengefasst sind. Zur Analyse wurden die Proben in Methanol verdünnt. Eine gleichzeitige Detektion mit UV (220 nm) und MS wurde durchgeführt. Außerdem erfolgte die massenspektrometrische Analyse der Produktproben im sogenannten SIM-Modus (*engl.: selected ion monitoring mode*) zwischen m/z-Verhältnissen von 400-750 und 800-1150. So wurde die Empfindlichkeit der Methode deutlich gesteigert, da nur ausgewählte Massen detektiert wurden.

Tabelle 31: Gradientenelutionsprogramm für die Analyse der Edukte

Zeit / min	Flussrate / mL•min ⁻¹	Wasser / %	Methanol / %
0	0,9	70	30
20	0,9	70	30
60	0,9	10	90
80	0,9	1	99
90	0,9	70	30

Tabelle 32: Gradientenelutionsprogramm für die Analyse der Harzproben

Zeit / min	Flussrate / mL•min ⁻¹	Wasser / %	Methanol / %
0	0,9	50	50
25	0,9	0	100
35	0,9	0	100
40	0,9	50	50
45	0,9	50	50

8.3.8 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Für die gaschromatographische Analyse wurde ein 6890N Gaschromatograph der Firma Agilent verwendet, welcher mit einem HP massenselektivem Detektor 5975C gekoppelt ist. Die Kapillarsäule des Typs VF-5ms hatte eine Länge von 60 m und wurde auf 60 °C vorgeheizt. Das Injektionsvolumen betrug 1 µL und die Injektionstemperatur lag bei 250 °C. Es wurde ein Split von 1:20 verwendet. Zur Auftrennung wurde ein Temperaturgradient angelegt, bei dem mit einer Heizrate von 10 °C/min bis zu einer Temperatur von 300 °C geheizt wurde. Die daraus resultierende Trennzeit lag bei 63 min. Als Transportgas wurde Helium verwendet.

8.3.9 Headspace-GC-MS

Das Headspace Probenaufgabesystem „7697A“ der Firma Agilent wurde mit dem gleichen GC-MS-System wie oben gekoppelt. Die Injektionstemperatur lag hier bei 150 °C und die Kapillarsäule wurde auf eine Temperatur von 40 °C vorgeheizt. Der angelegte Temperaturgradient wurde analog zu 8.3.8 gewählt. Die Vorheiztemperaturen und -zeiten der Proben wurden in Abhängigkeit der entsprechenden Analyse gewählt. Sie lagen zwischen 70-150 °C bzw. 15-300 min.

8.3.10 Gelpermeations-Chromatographie

Für die GPC - Messungen wurde ein Agilent 1100 - Instrument in Verbindung mit einem UV/Vis - Detektor und einem Refraktometer (RI) verwendet. Die Proben wurden vom Autosampler injiziert. Die Trennung wurde mit drei verschiedenen Säulen (PSS, SDV, 300 mm) mit Porengrößen von 50, 100 und 500 Å durchgeführt, die auf 50 °C erhitzt wurden. Das System wurde mit Polystyrolstandards mit Molmassen von 580, 1750 und 7600 g/mol kalibriert. Das Elutionsmittel war Tetrahydrofuran, die Fließgeschwindigkeit betrug 1 ml/min und das Injektionsvolumen betrug 20 µl. Die Proben wurden mit einer Massenkonzentration von 2 mg/ml in THF zur Analyse vorbereitet.

9. Spektrenanhang

Im Folgenden sind die einzelnen Chromatogramme und die korrespondierenden Massenspektren der einzelnen Analysen, eventuell zur Identifizierung eingesetzte Datenbankspektren sowie weitere wichtige originale Messkurven aufgeführt, die aus Übersichtsgründen zuvor nur tabellarisch zusammengefasst wurden.

9.1 Eduktanalyse

9.1.1 GC-MS-Analyse von Resorcin, HMMM und Komelol

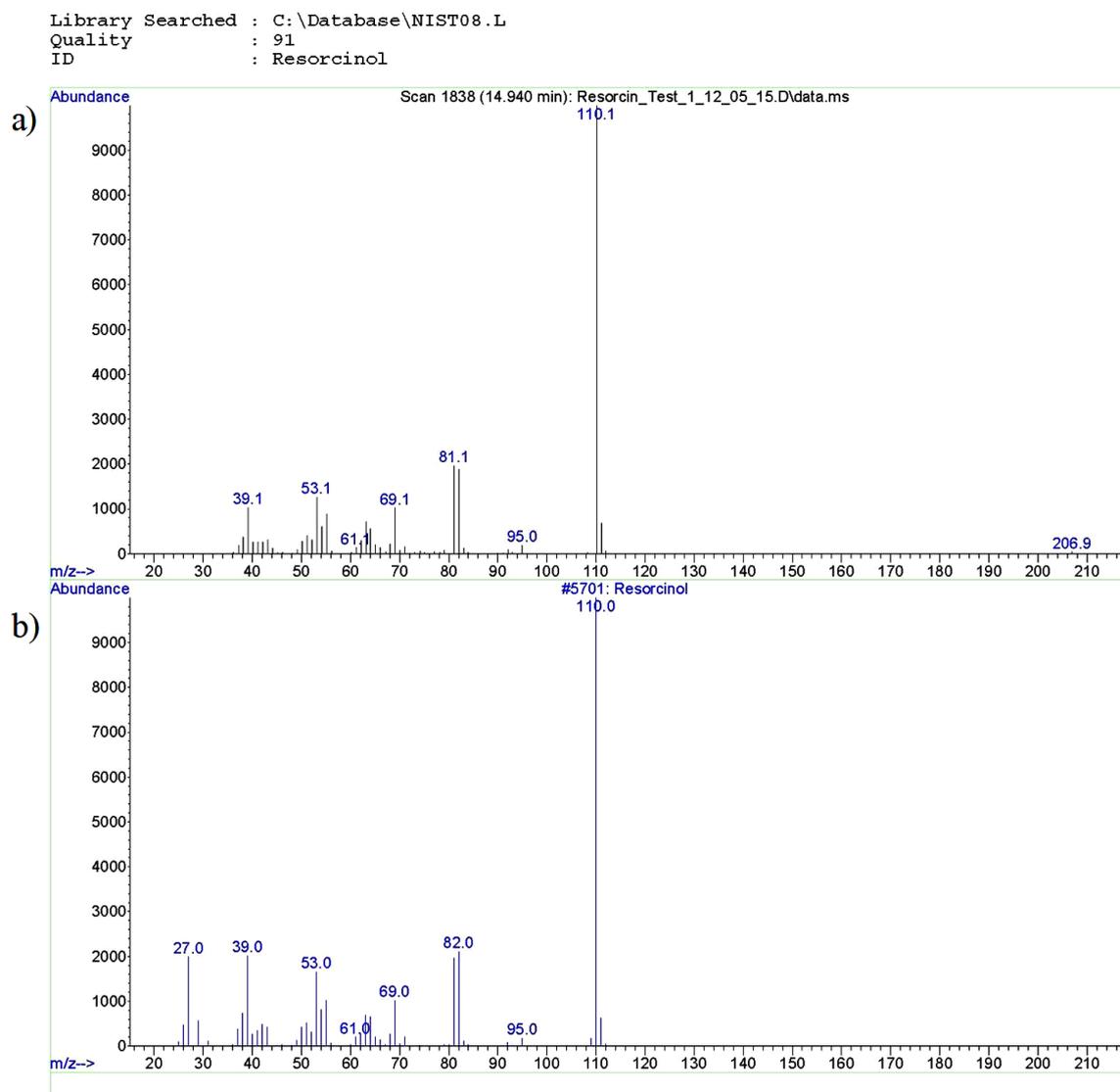


Abbildung 102: Massenspektrum bei der Retentionszeit von 14,9 min von a) Resorcin im Vergleich zum Datenbankspektrum b)

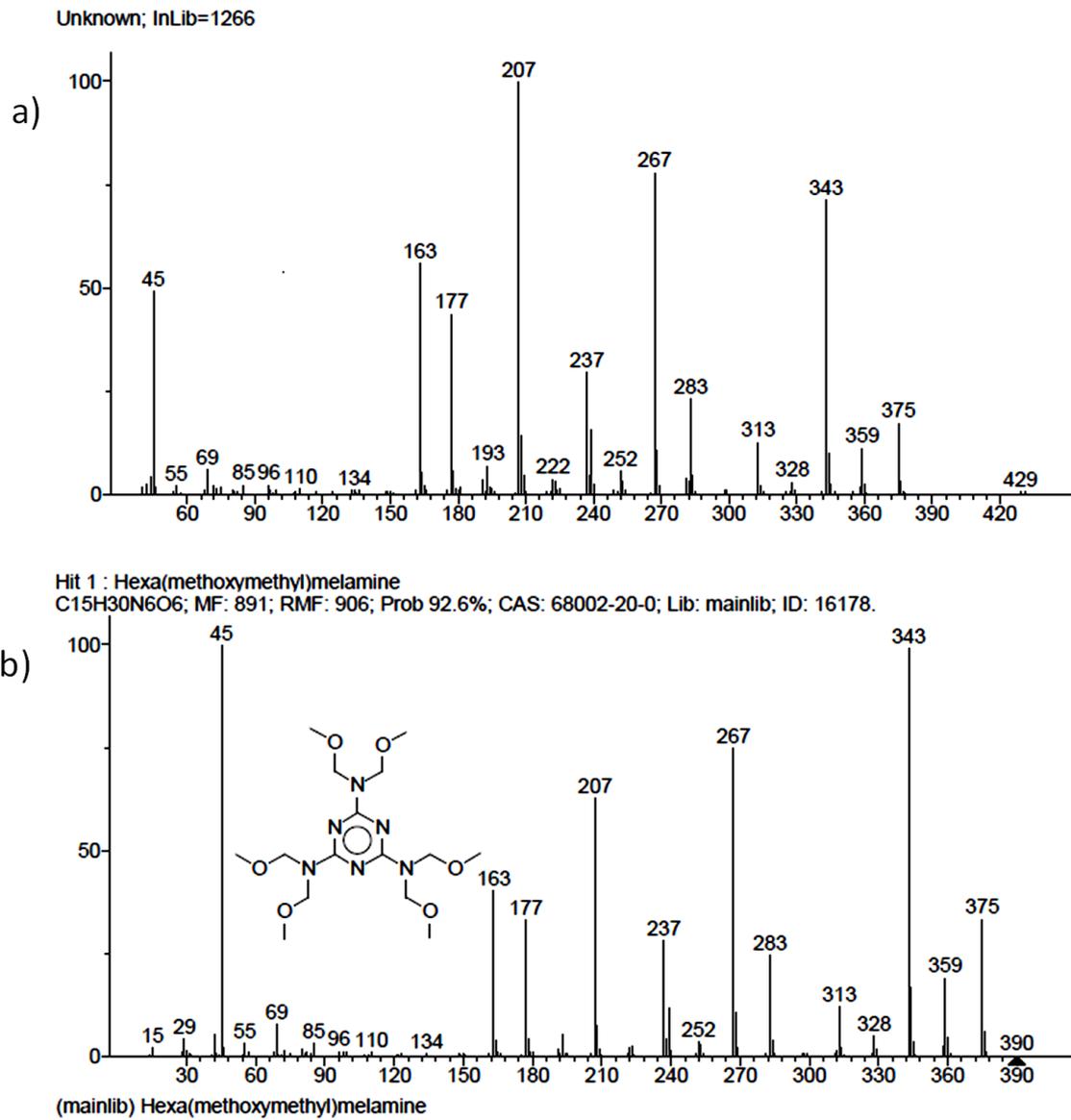


Abbildung 103: Massenspektrum bei der Retentionszeit von 28,3 min von a) HMMM im Vergleich zum Datenbankspektrum b)

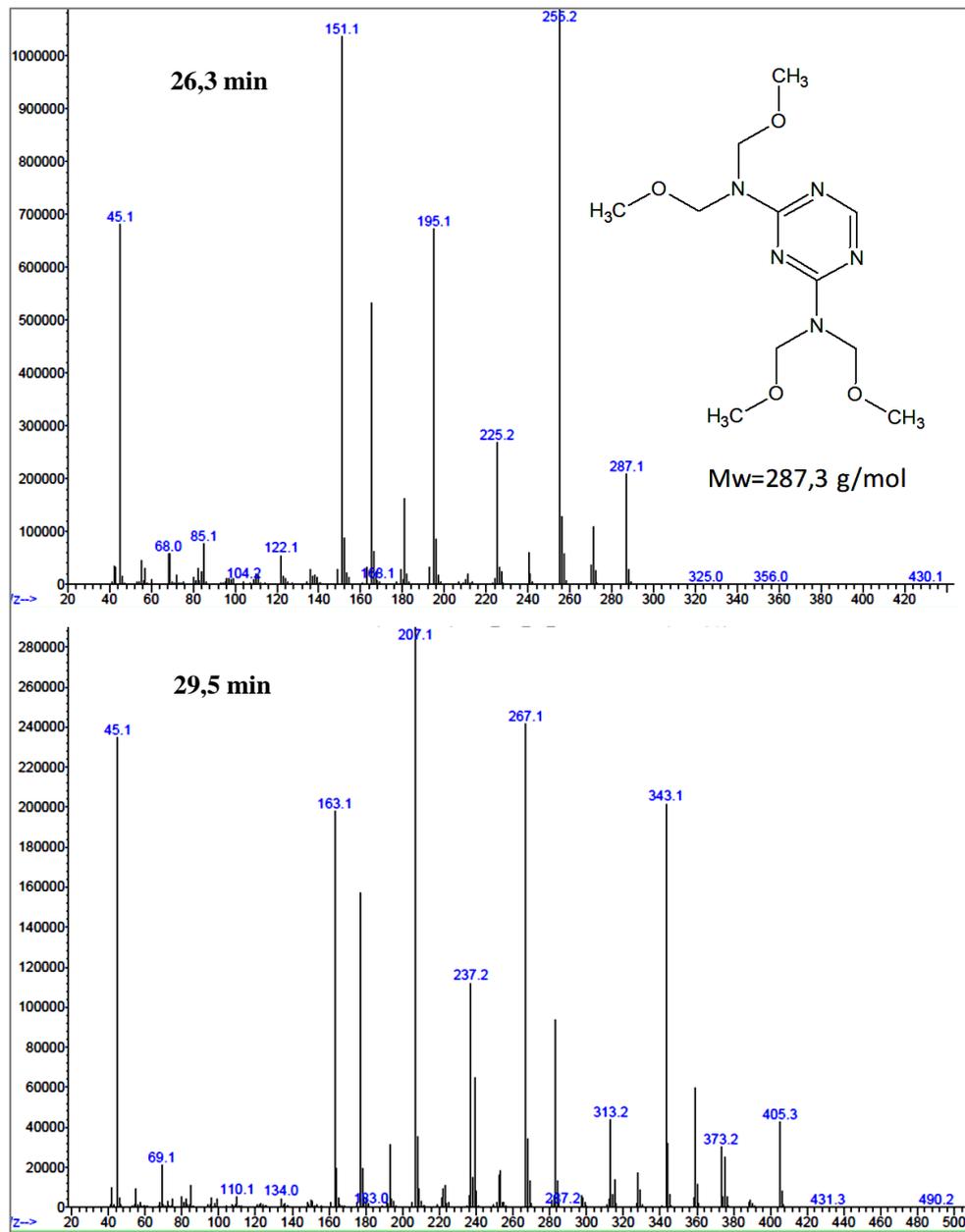


Abbildung 104: Massenspektren der Komelol-Peaks bei 26,3 min (oben) und 29,5 min (unten)

9.1.2 GC-MS-Analyse des Durez 37097

File : C:\msdchem\1\DATA\Daten WiMI\2163_DoroFuchs\GC-MS\151008\Prä
... kondensat_500µg_071015.D
Operator : redmers
Instrument : 5973MSD
Acquired : 8 Oct 2015 10:14 using AcqMethod SART-TOC.M
Sample Name: Präkondensat 500µg 071015
Misc Info : GC: 60-2-10-280, 60m VF-5ms; DCM

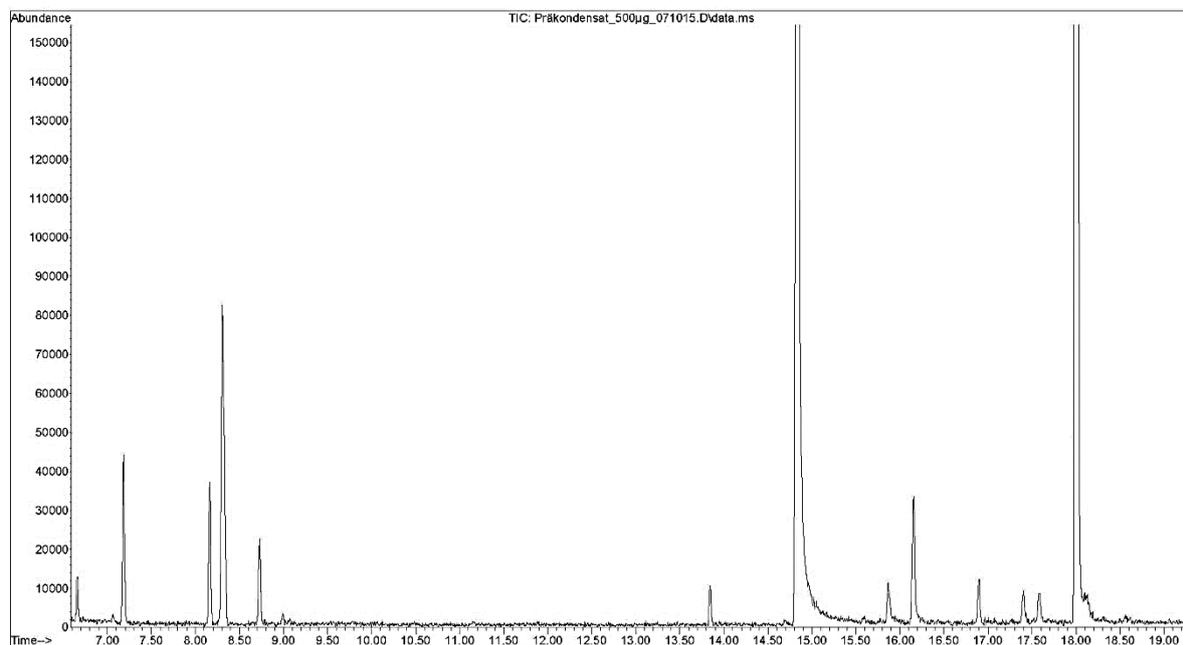


Abbildung 105: Gesamtchromatogramm von Durez 37097

In den folgenden Abbildungen 106-129 sind die korrespondierenden Massenspektren der jeweiligen Peaks zusammen mit den entsprechenden NIST-Datenbankspektren zusammengefasst, mit welcher die einzelnen Bestandteile identifiziert wurden.

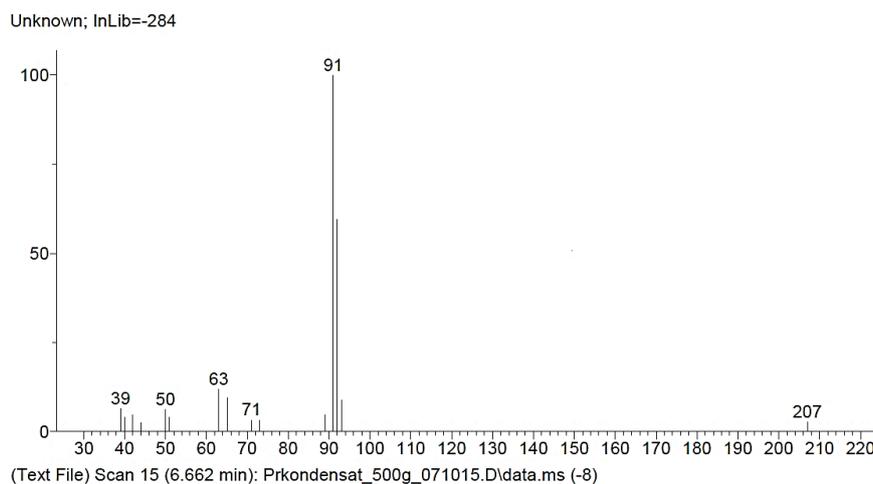


Abbildung 106: Detektiertes Massenspektrum bei 6,66 min

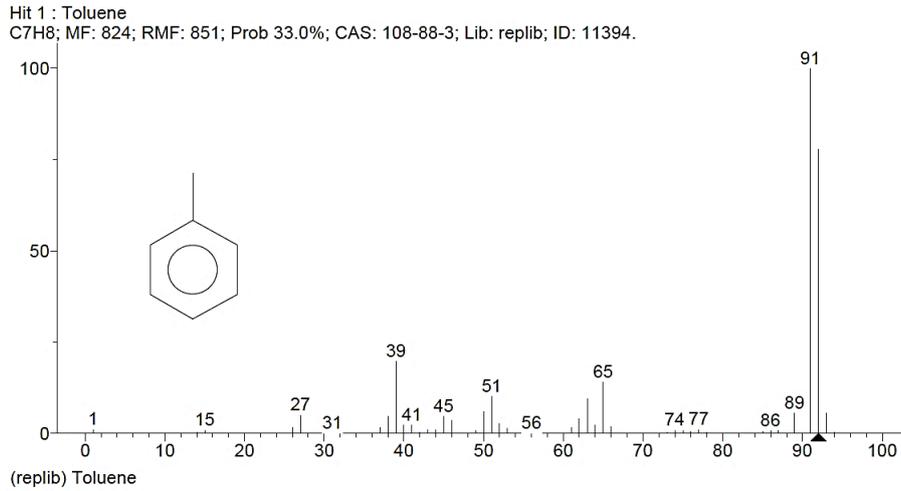


Abbildung 107: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 6,66 min

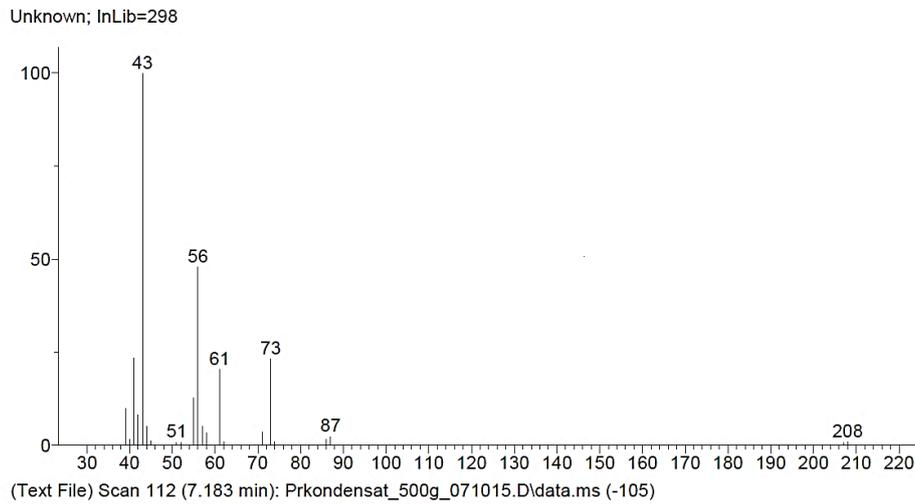


Abbildung 108: Detektiertes Massenspektrum bei 7,18 min

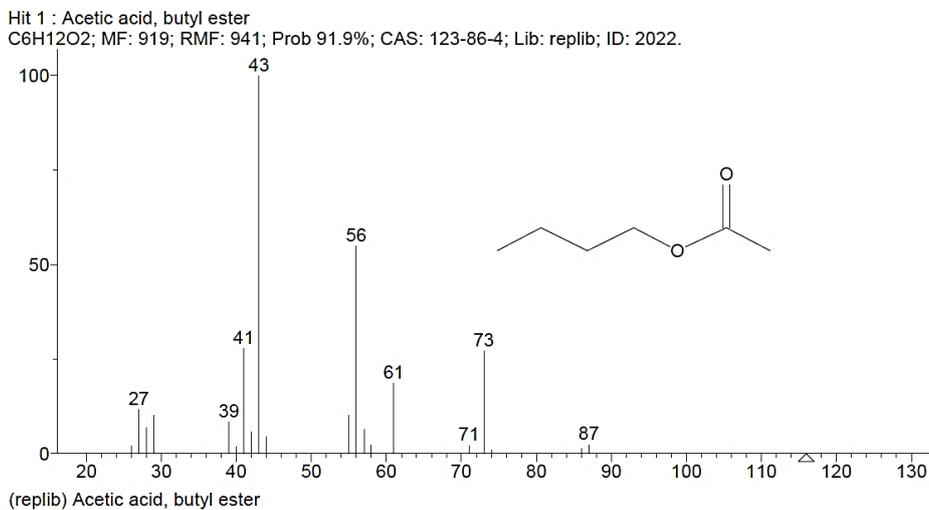


Abbildung 109: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 7,18 min

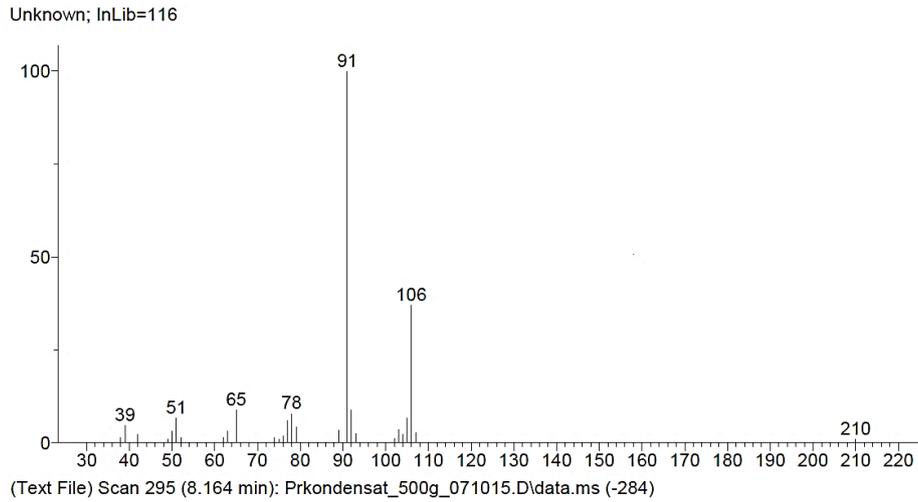


Abbildung 110: Detektiertes Massenspektrum bei 8,16 min

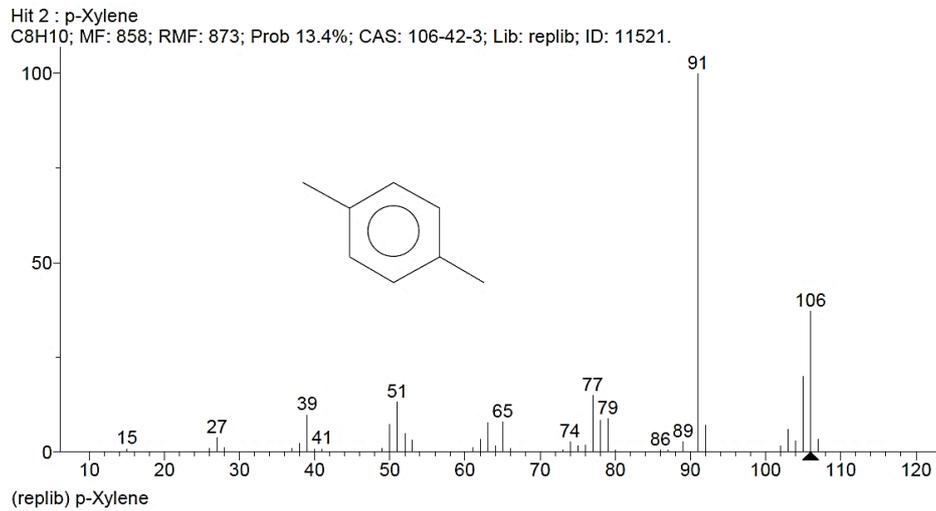


Abbildung 111: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 8,16 min

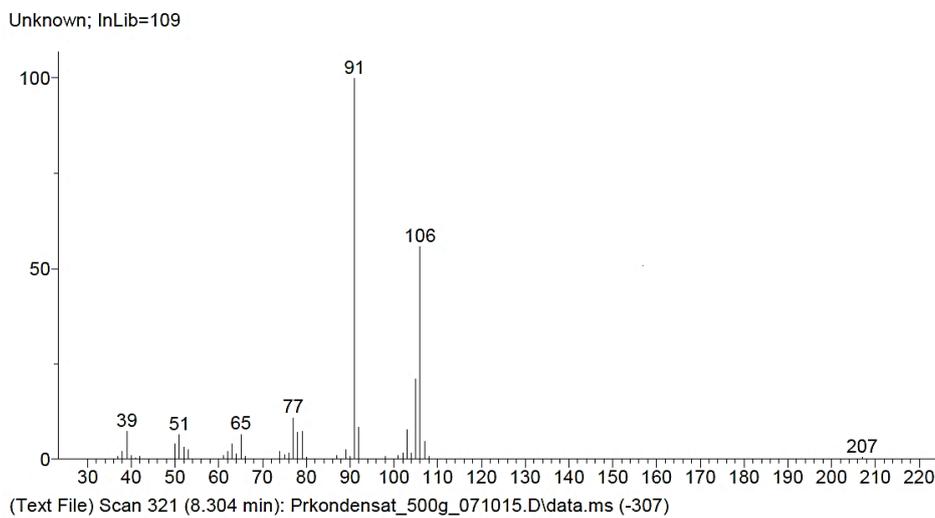


Abbildung 112: Detektiertes Massenspektrum bei 8,30 min

Hit 2 : Benzene, 1,3-dimethyl-
 C8H10; MF: 913; RMF: 917; Prob 25.1%; CAS: 108-38-3; Lib: mainlib; ID: 52186.

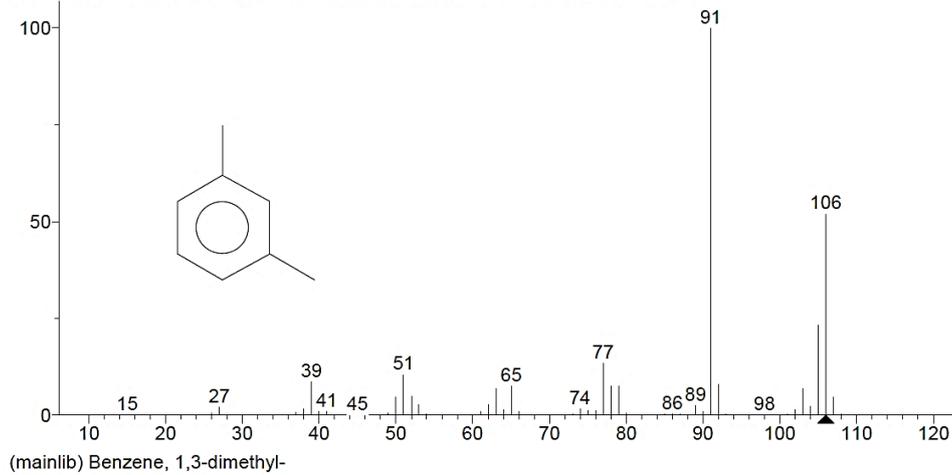


Abbildung 113: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 8,30min

Unknown; InLib=-143

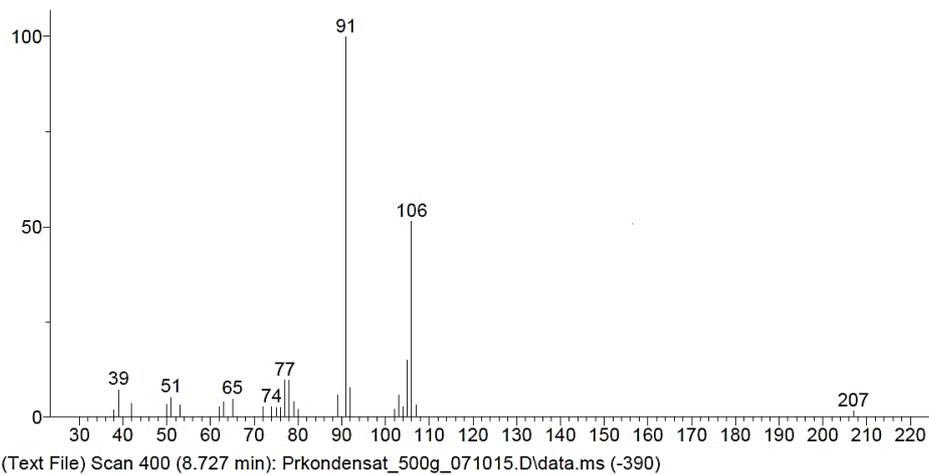


Abbildung 114: Detektiertes Massenspektrum bei 8,73 min

Hit 2 : o-Xylene
 C8H10; MF: 869; RMF: 878; Prob 19.2%; CAS: 95-47-6; Lib: replib; ID: 11526.

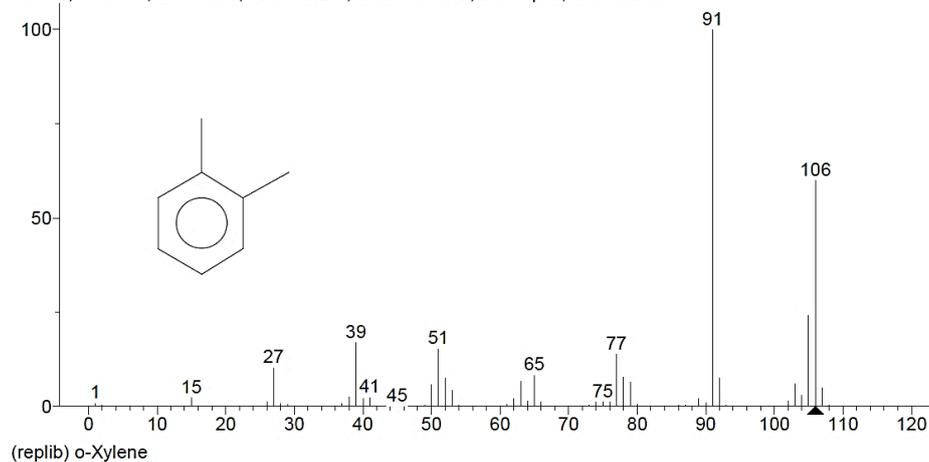


Abbildung 115: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 8,73 min

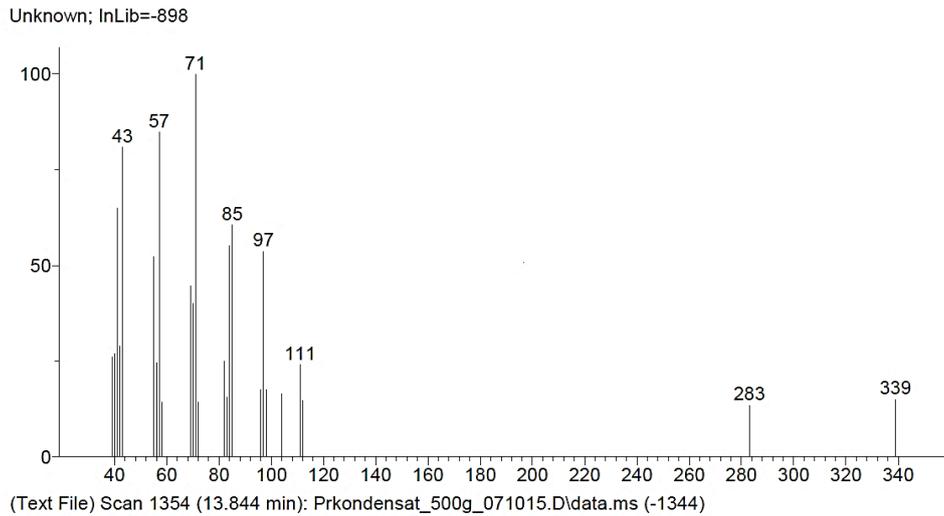


Abbildung 116: Detektiertes Massenspektrum bei 13,84 min

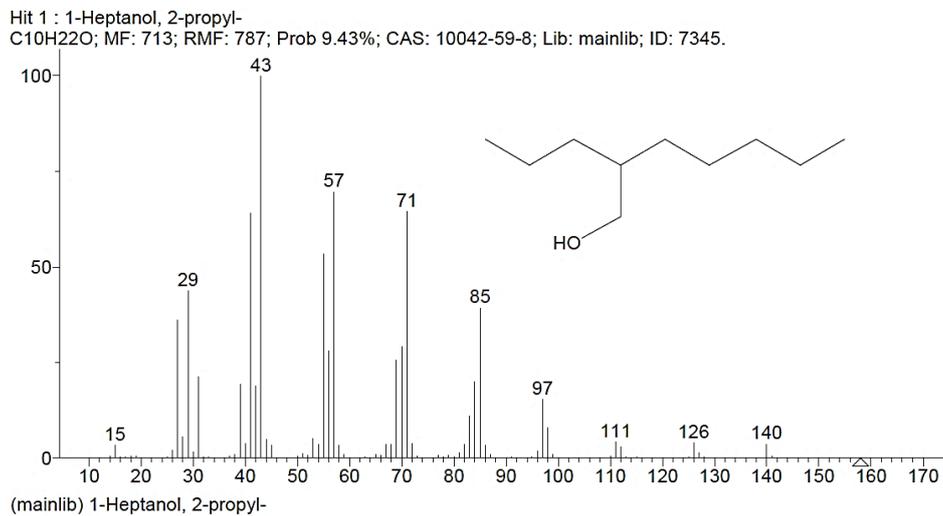


Abbildung 117: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 13,84 min

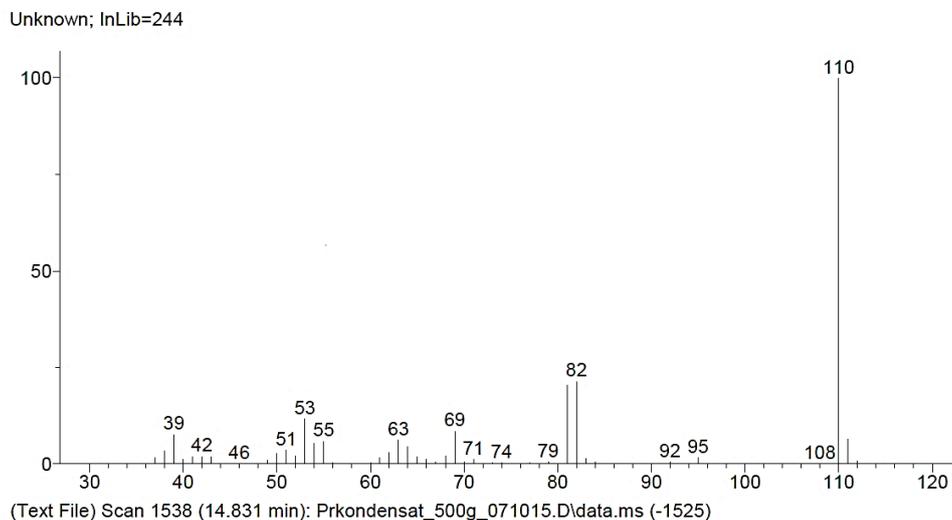


Abbildung 118: Detektiertes Massenspektrum bei 14,83 min

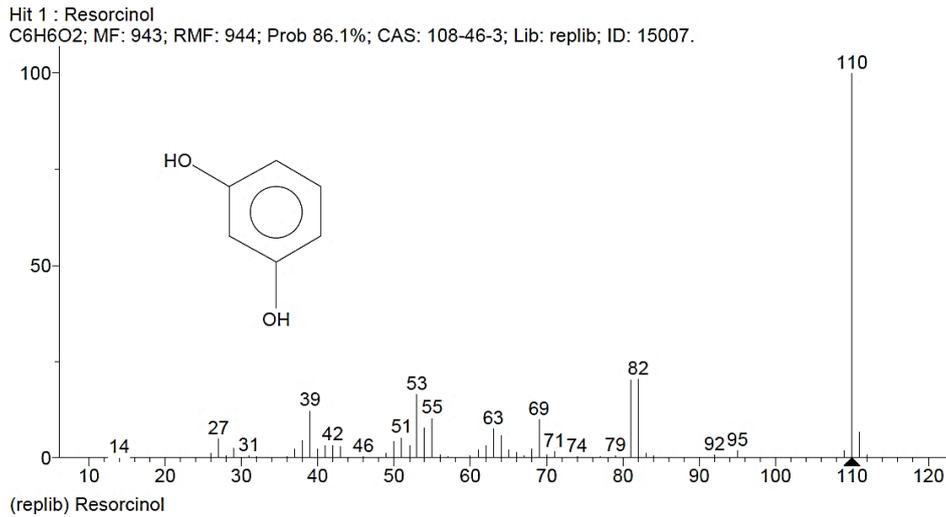


Abbildung 119: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 14,83 min

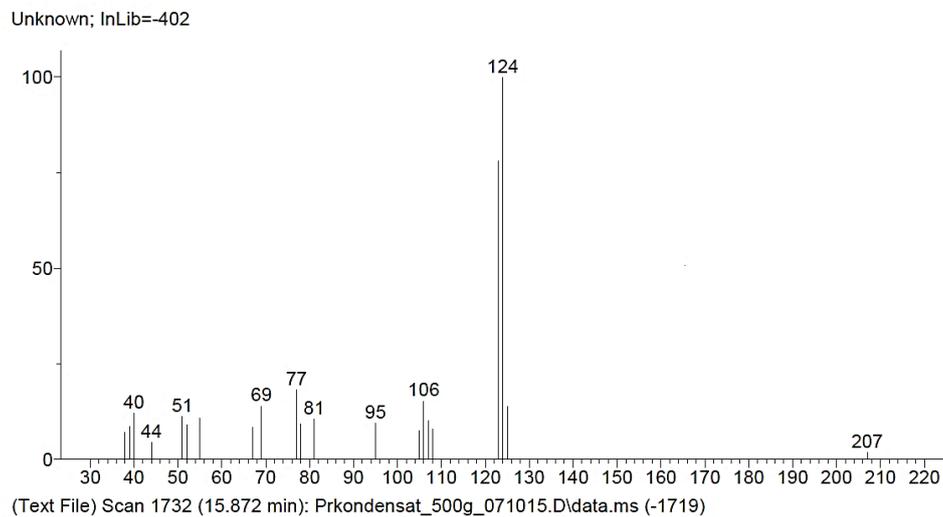


Abbildung 120: Detektiertes Massenspektrum bei 15,87 min

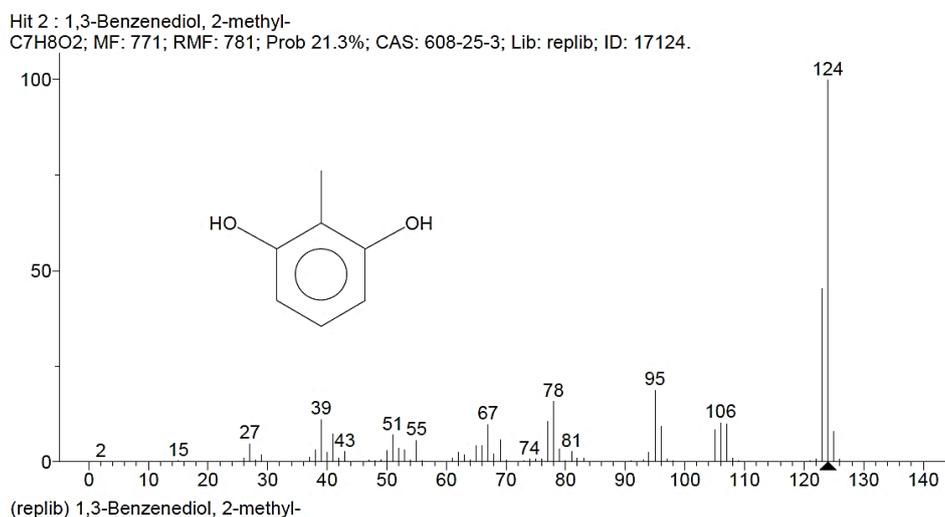


Abbildung 121: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 15,87 min

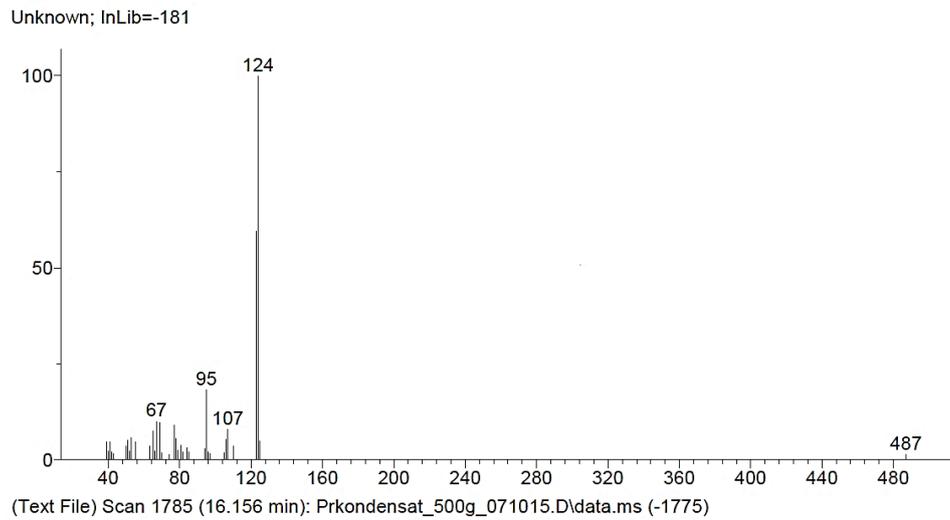


Abbildung 122: Detektiertes Massenspektrum bei 16,16 min

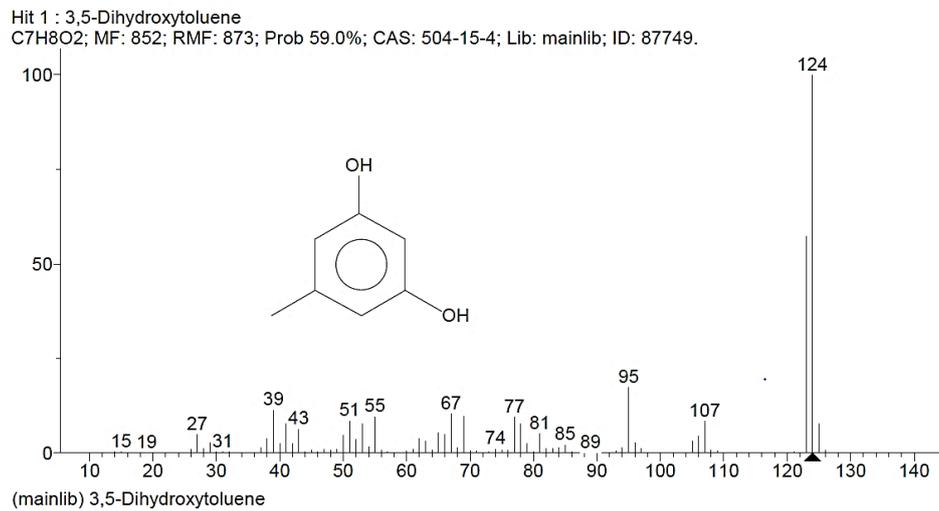


Abbildung 123: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 16,16 min

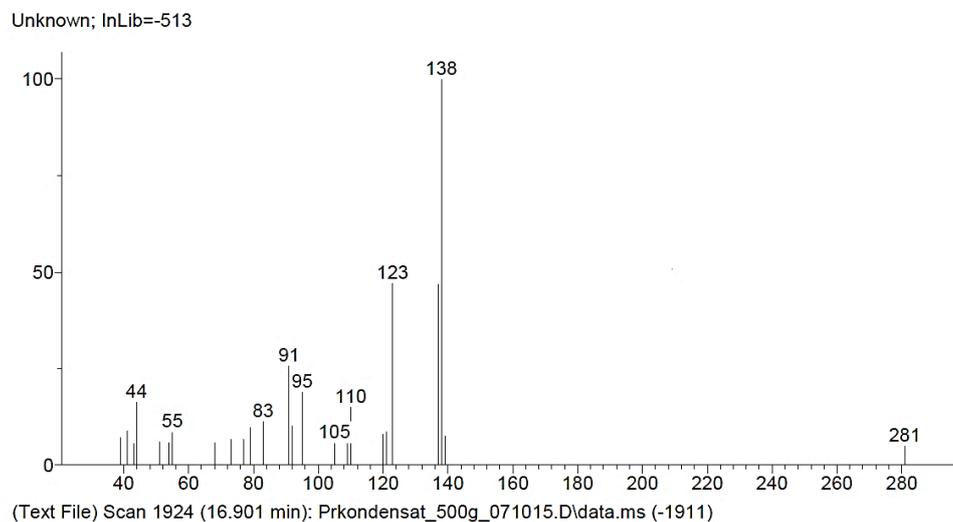


Abbildung 124: Detektiertes Massenspektrum bei 16,90 min

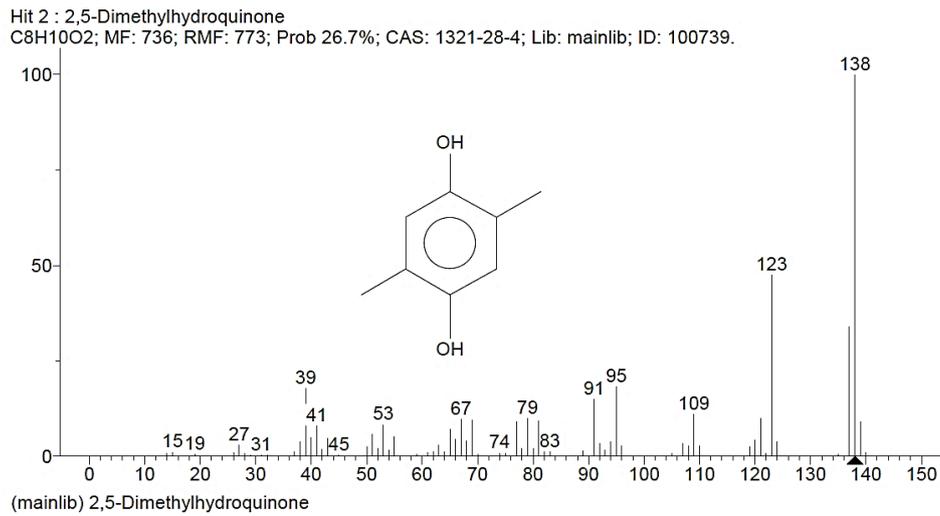


Abbildung 125: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 16,90 min

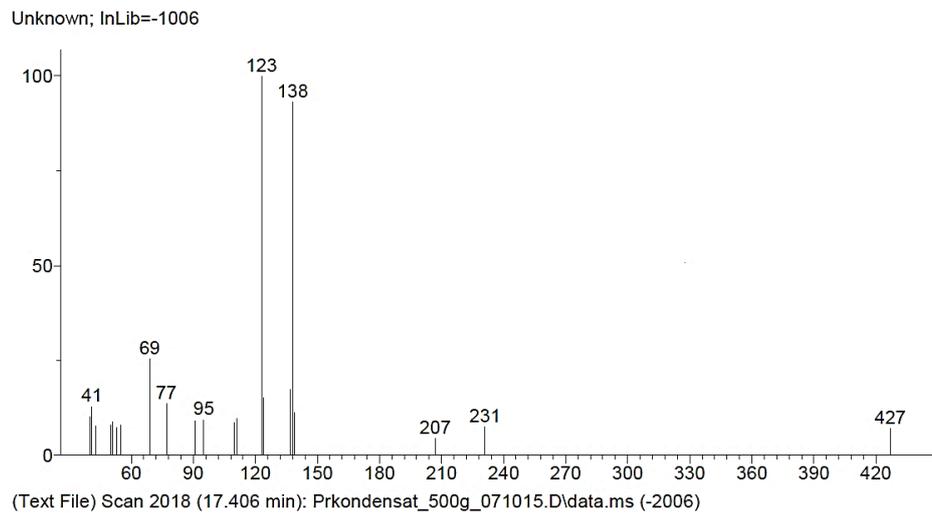


Abbildung 126: Detektiertes Massenspektrum bei 17,41 min

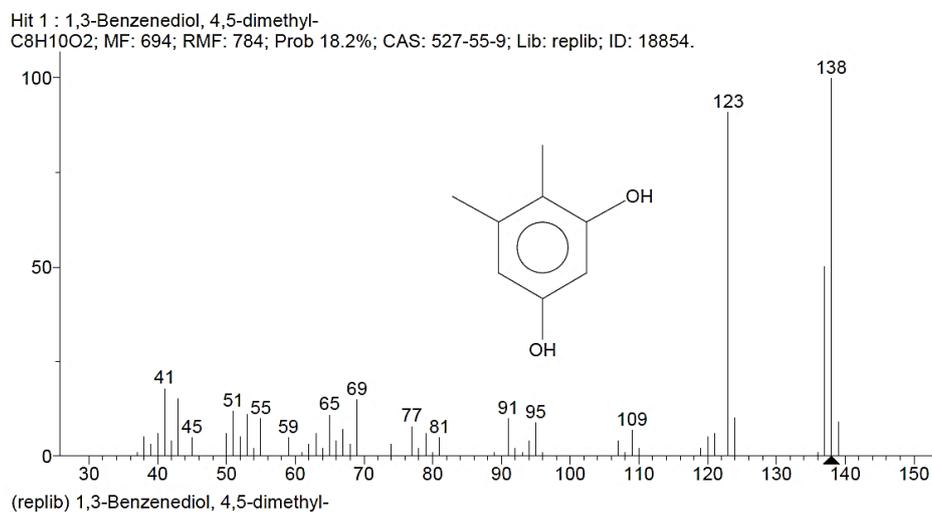


Abbildung 127: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 17,41 min

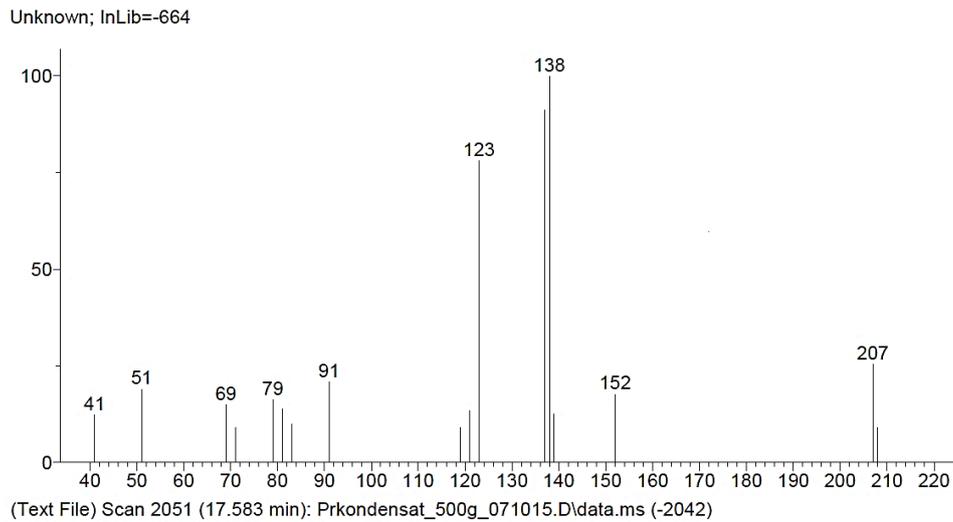


Abbildung 128: Detektiertes Massenspektrum bei 17,58 min

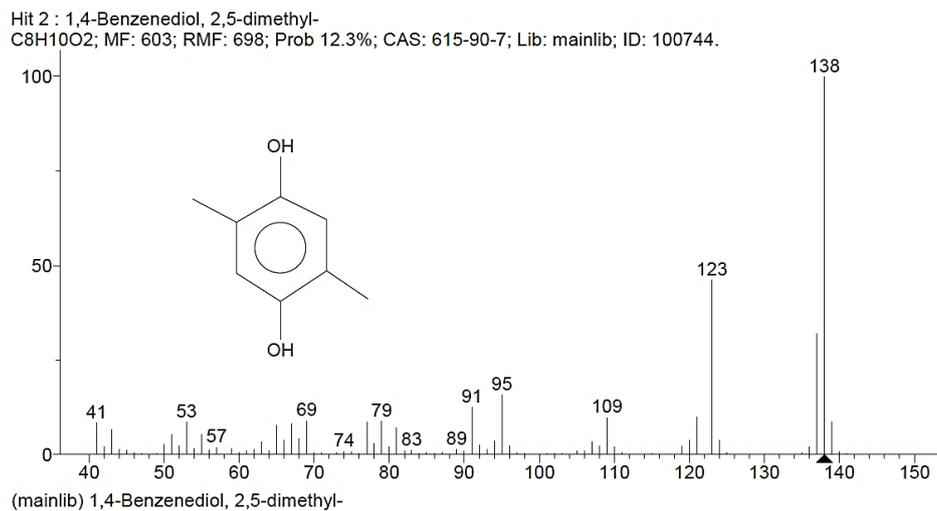


Abbildung 129: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 17,58 min

9.1.3 HS-GC-MS

In den folgenden Abbildungen 130-133 sind die Massenspektren der Headspace-GC-MS-Analyse von HMMM und Komelol für eine Verweilzeit von 120min bei 150 °C im Vergleich zu den entsprechenden Datenbankspektren gezeigt, um die freigesetzten niedermolekularen Bestandteile zu identifizieren.

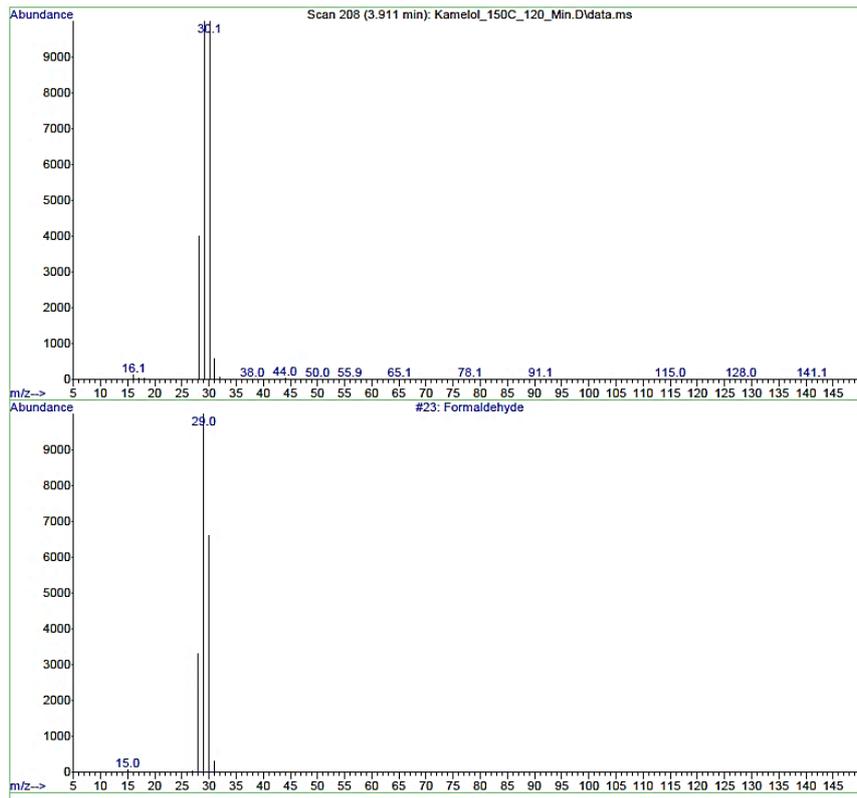


Abbildung 130: Detektiertes Massenspektrum bei 3,91 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

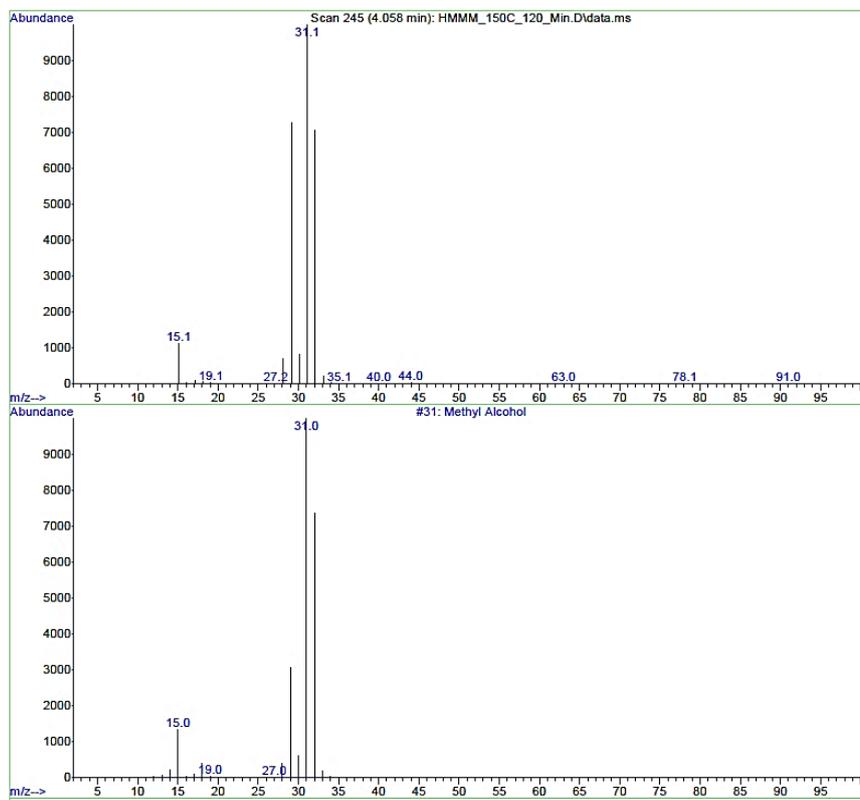


Abbildung 131: Detektiertes Massenspektrum bei 4,06 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

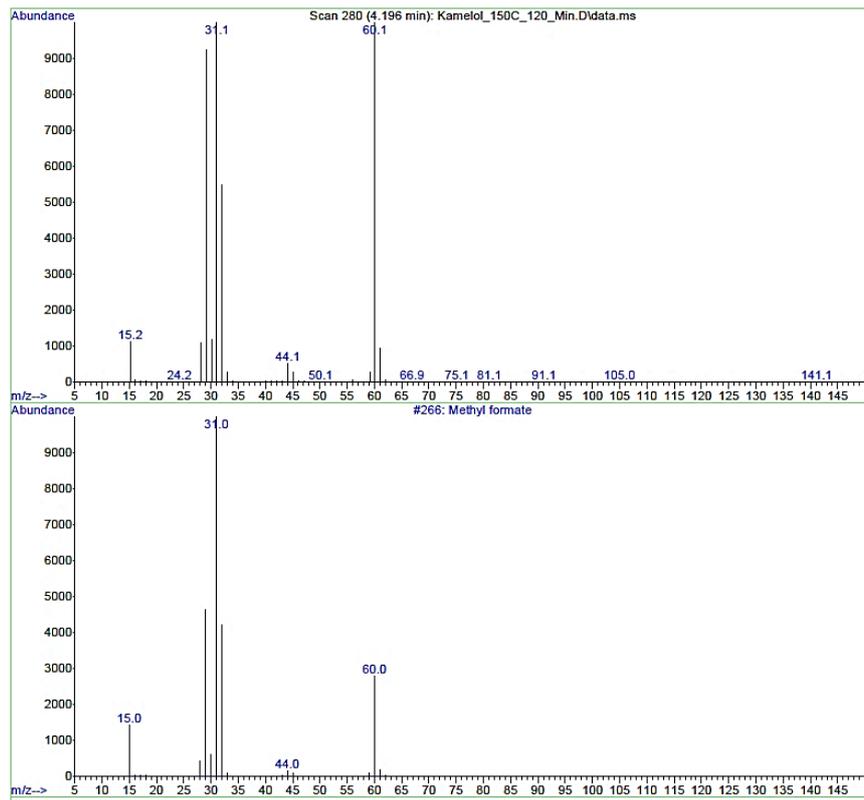


Abbildung 132: Detektiertes Massenspektrum bei 4,18 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

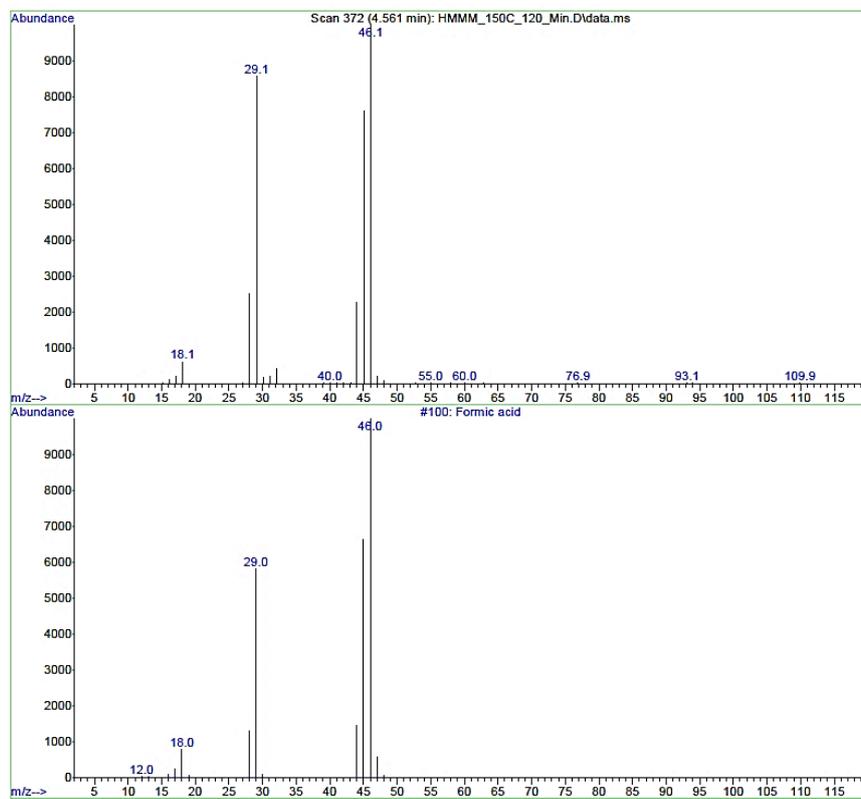


Abbildung 133: Detektiertes Massenspektrum bei 4,53 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

Nachfolgend sind die Massenspektren der Headspace-GC-MS-Analyse von Durez für eine Verweilzeit von 120min bei 150 °C im Vergleich zu den entsprechenden Datenbankspektren gezeigt (s. Abbildung 134-146), um die freigesetzten niedermolekularen Bestandteile zu identifizieren.

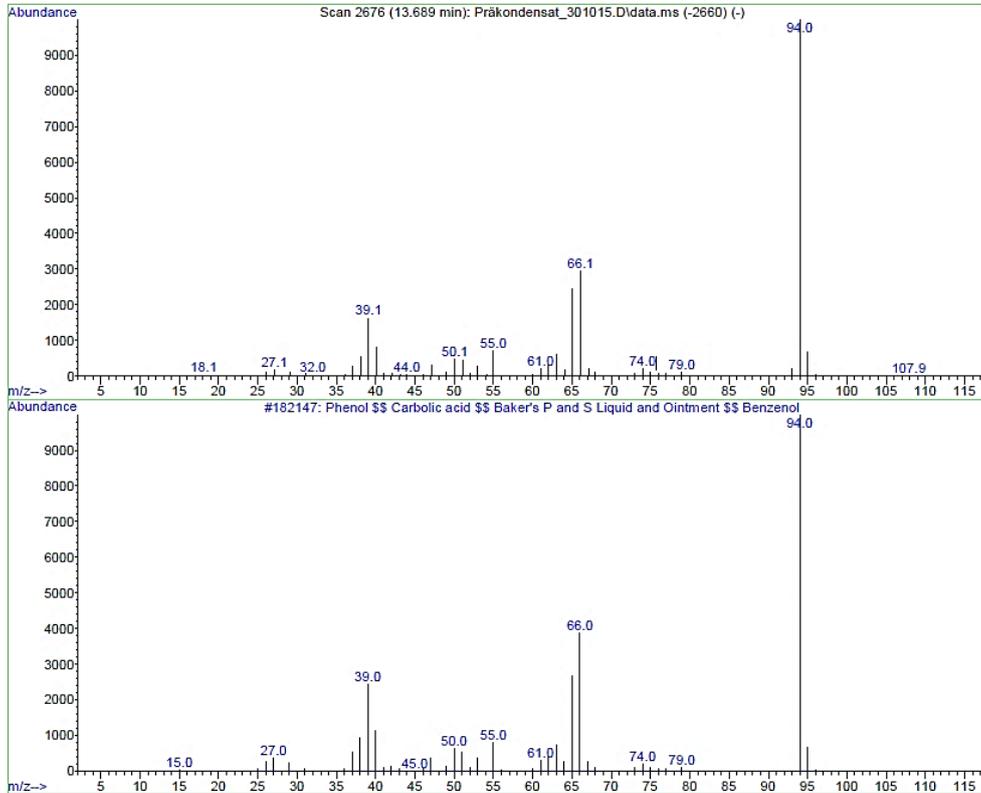


Abbildung 134: Detektiertes Massenspektrum bei 13,69 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

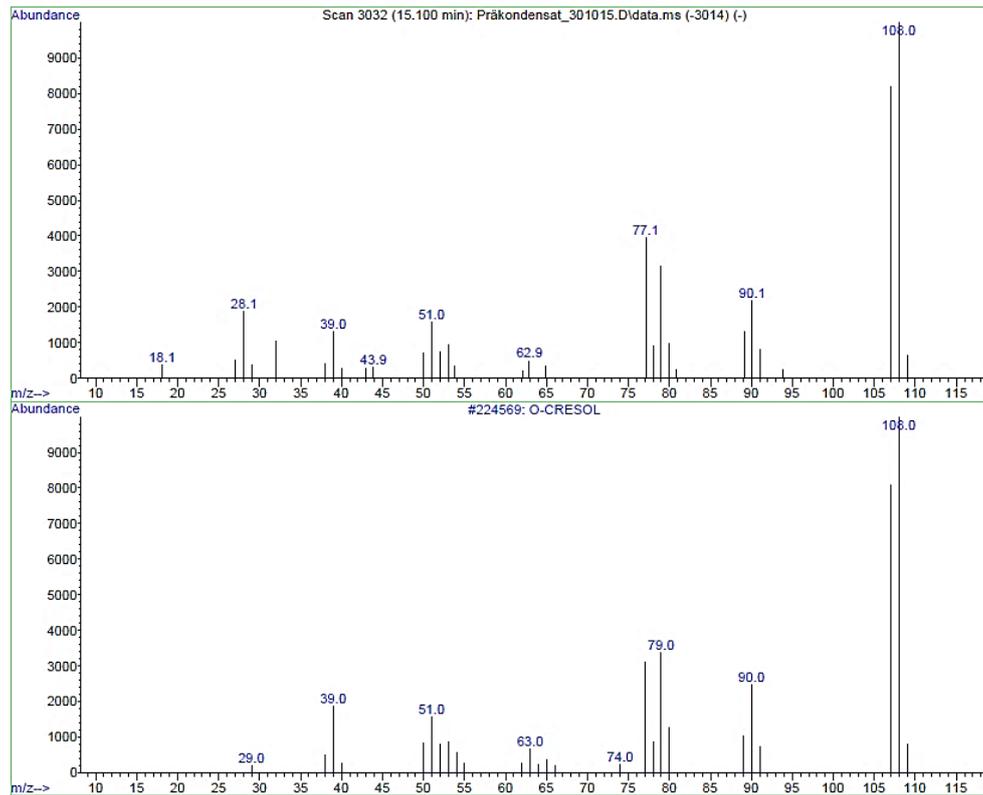


Abbildung 135: Detektiertes Massenspektrum bei 15,10 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

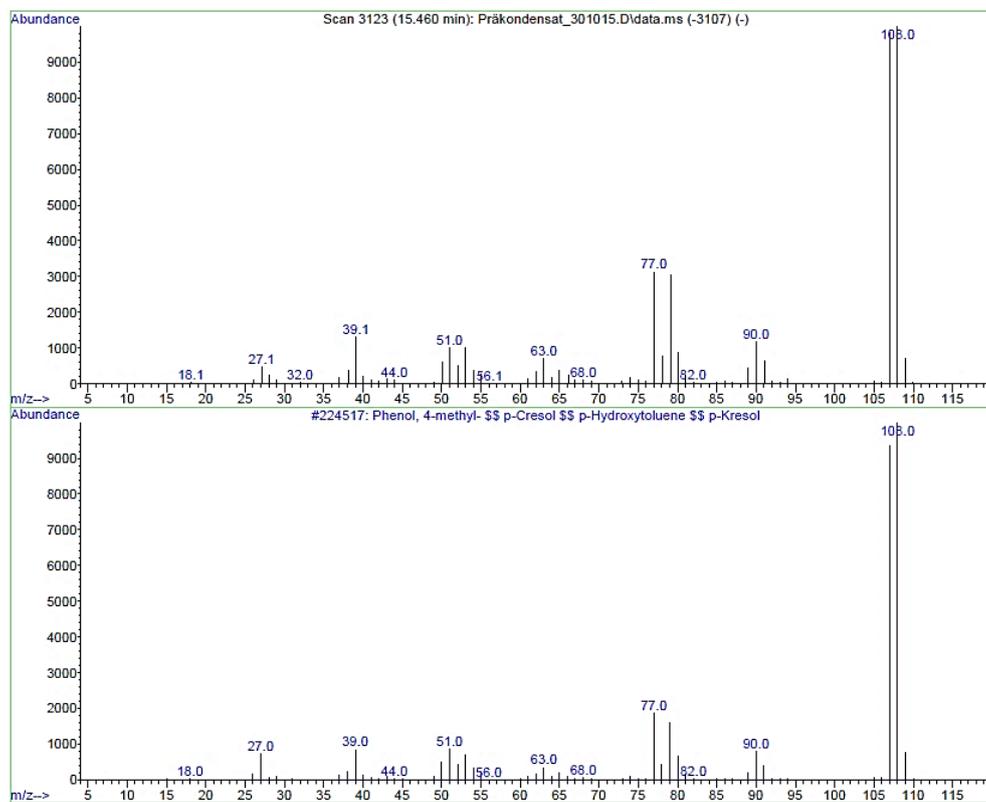


Abbildung 136: Detektiertes Massenspektrum bei 15,146 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

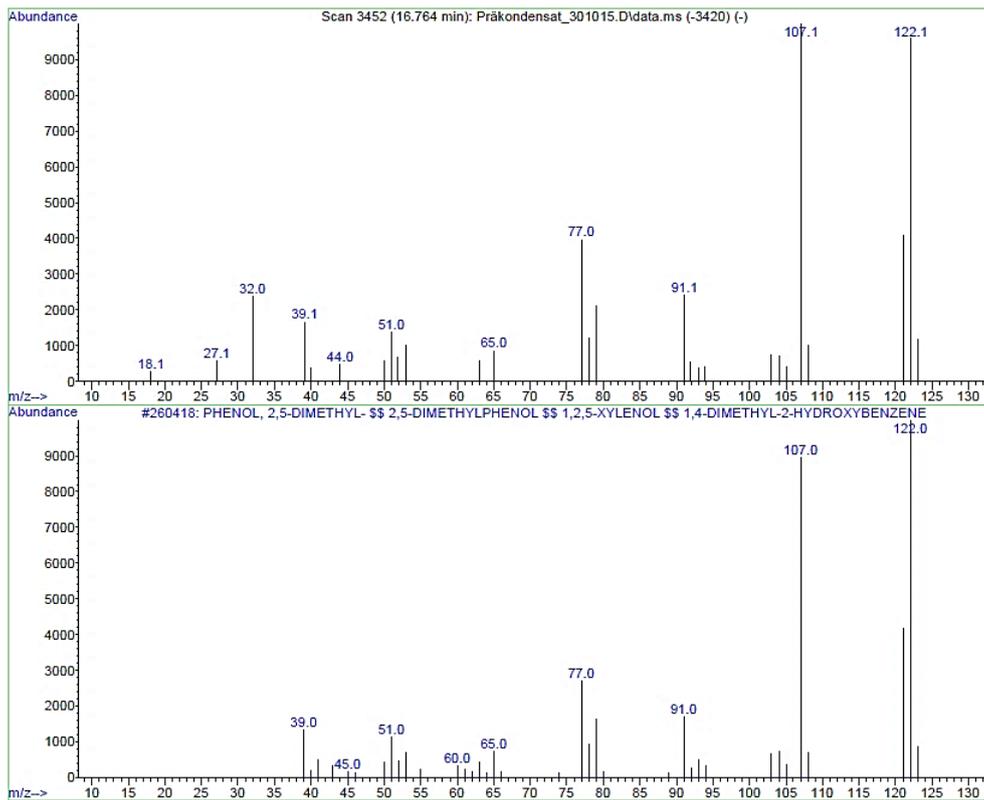


Abbildung 137: Detektiertes Massenspektrum bei 16,76 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

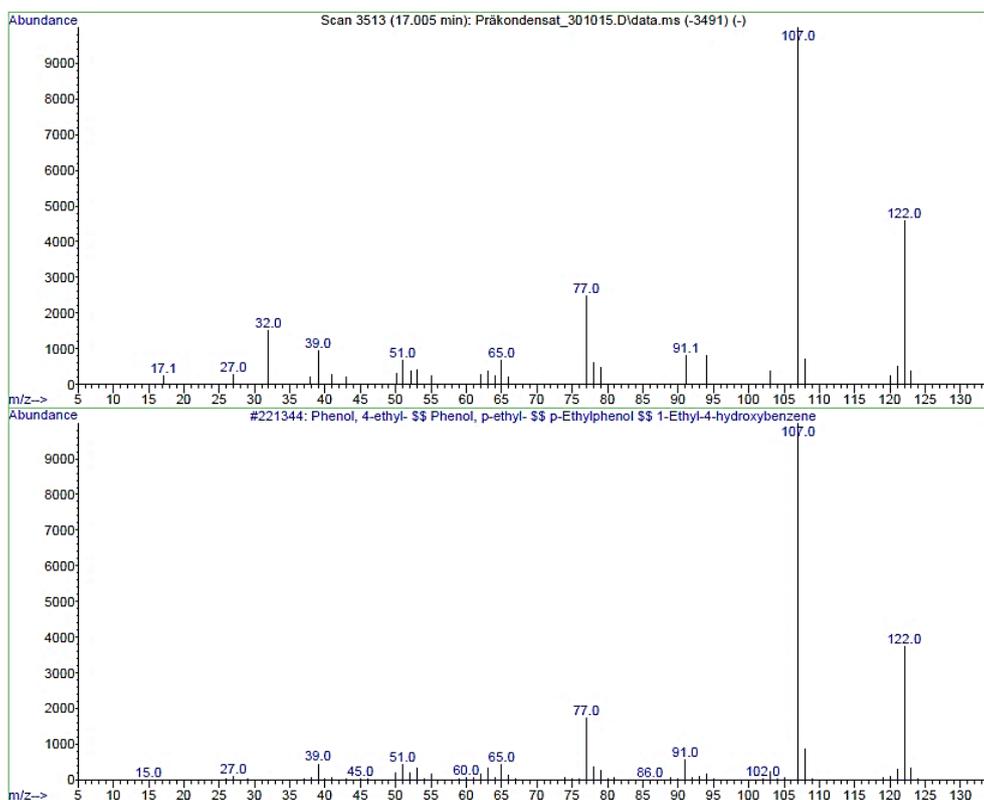


Abbildung 138: Detektiertes Massenspektrum bei 17,00 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

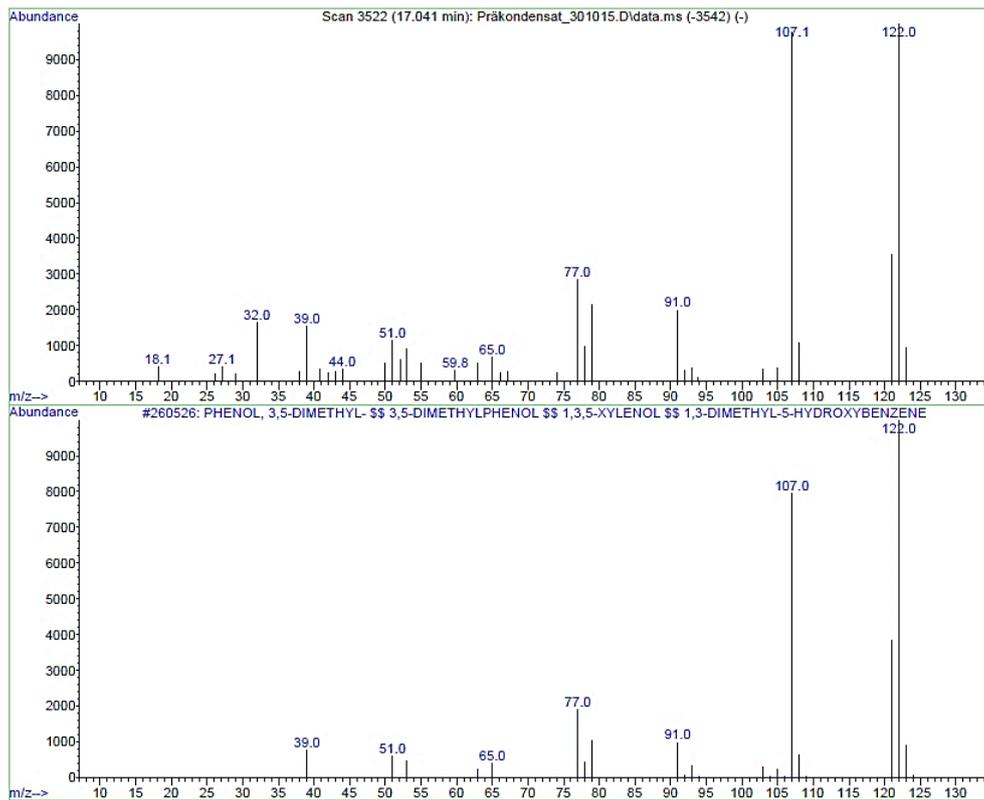


Abbildung 139: Detektiertes Massenspektrum bei 17,04 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

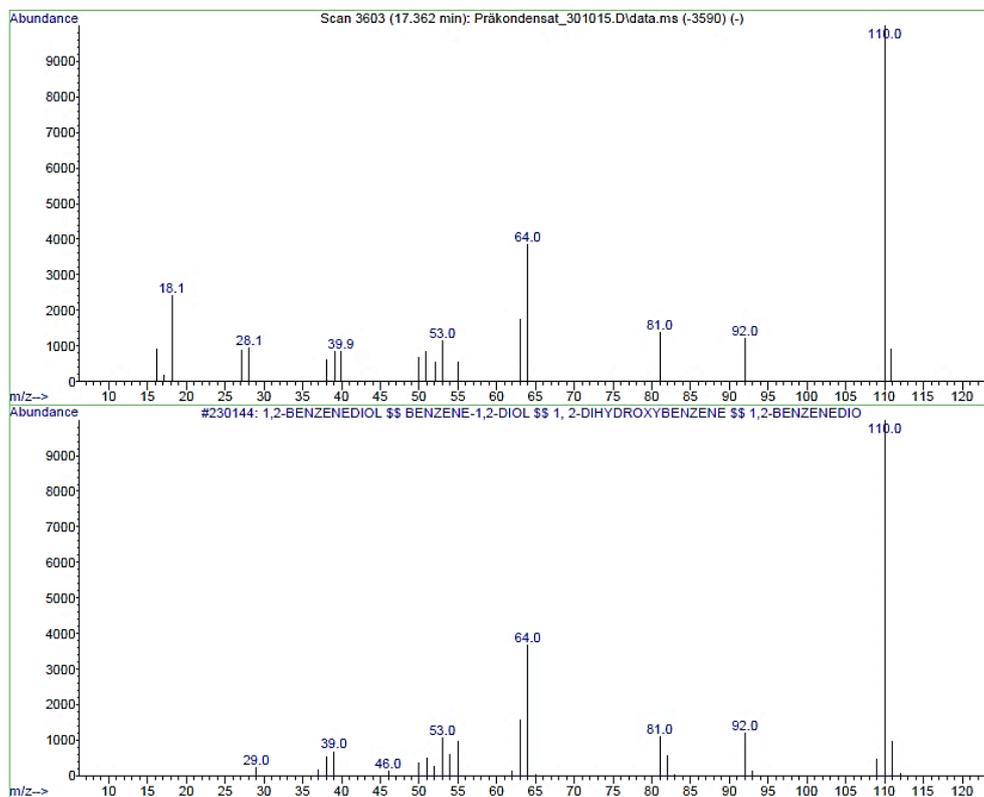


Abbildung 140: Detektiertes Massenspektrum bei 17,32 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

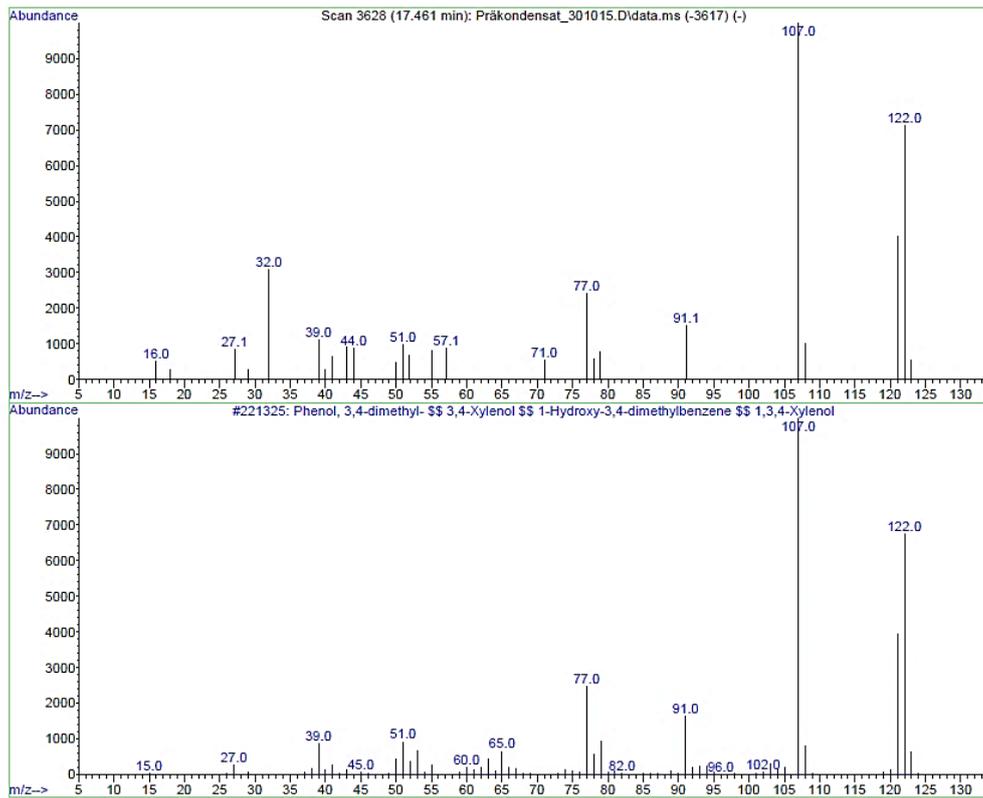


Abbildung 141: Detektiertes Massenspektrum bei 17,46 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

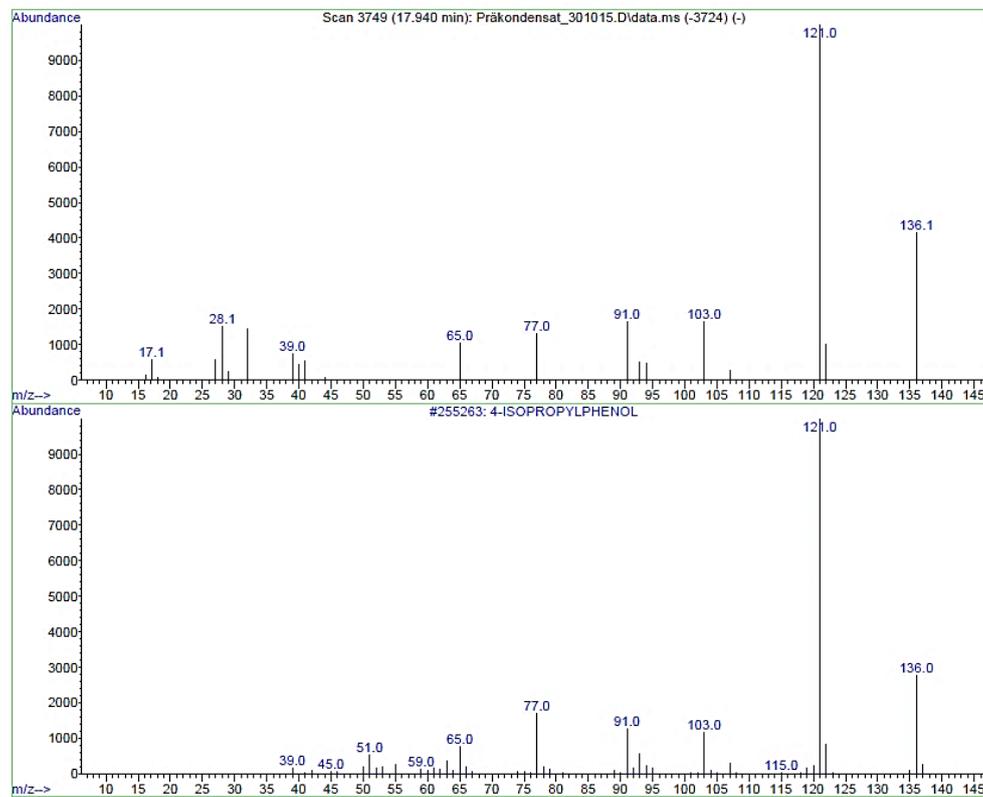


Abbildung 142: Detektiertes Massenspektrum bei 17,94 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

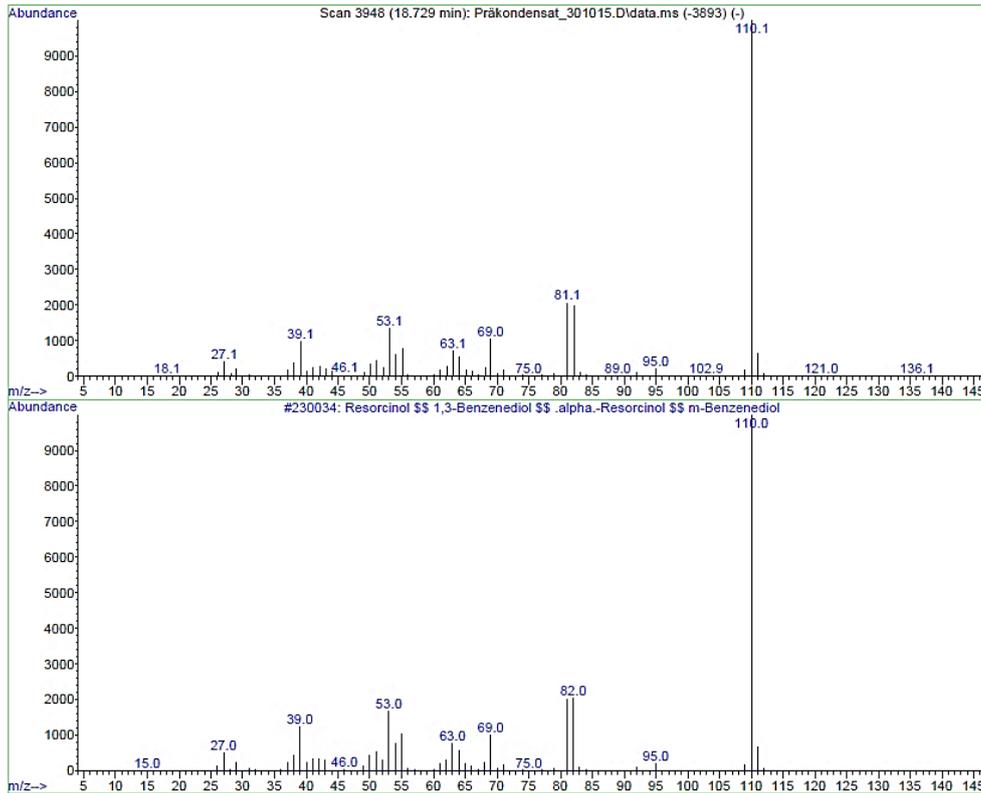


Abbildung 143: Detektiertes Massenspektrum bei 18,73 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

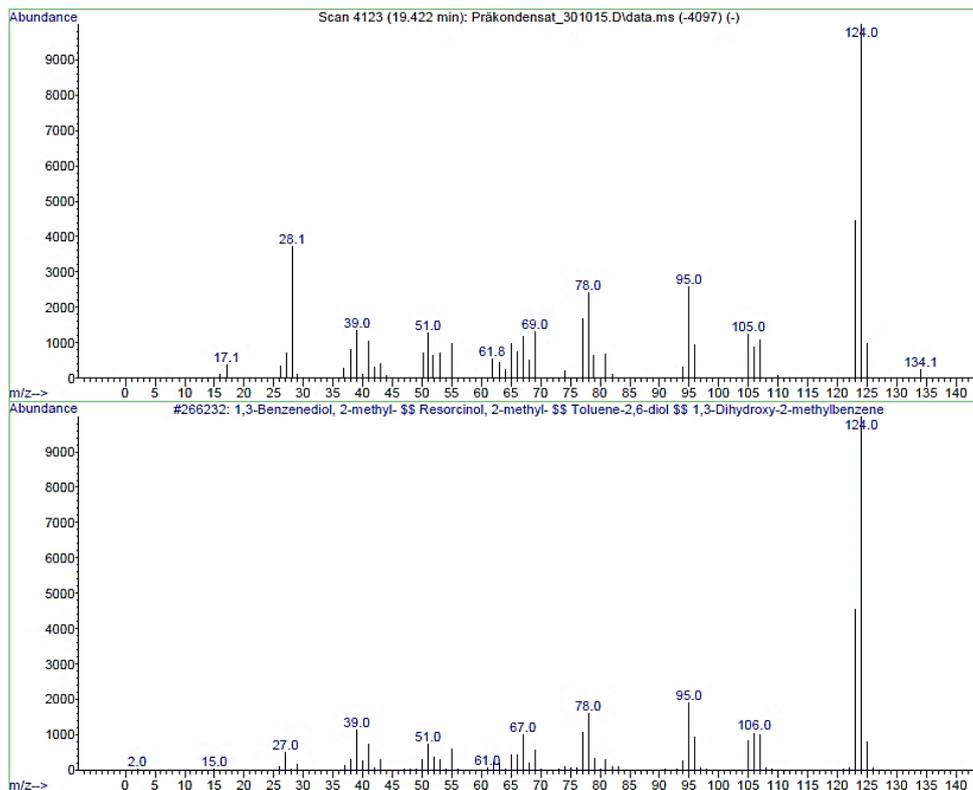


Abbildung 144: Detektiertes Massenspektrum bei 19,42min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

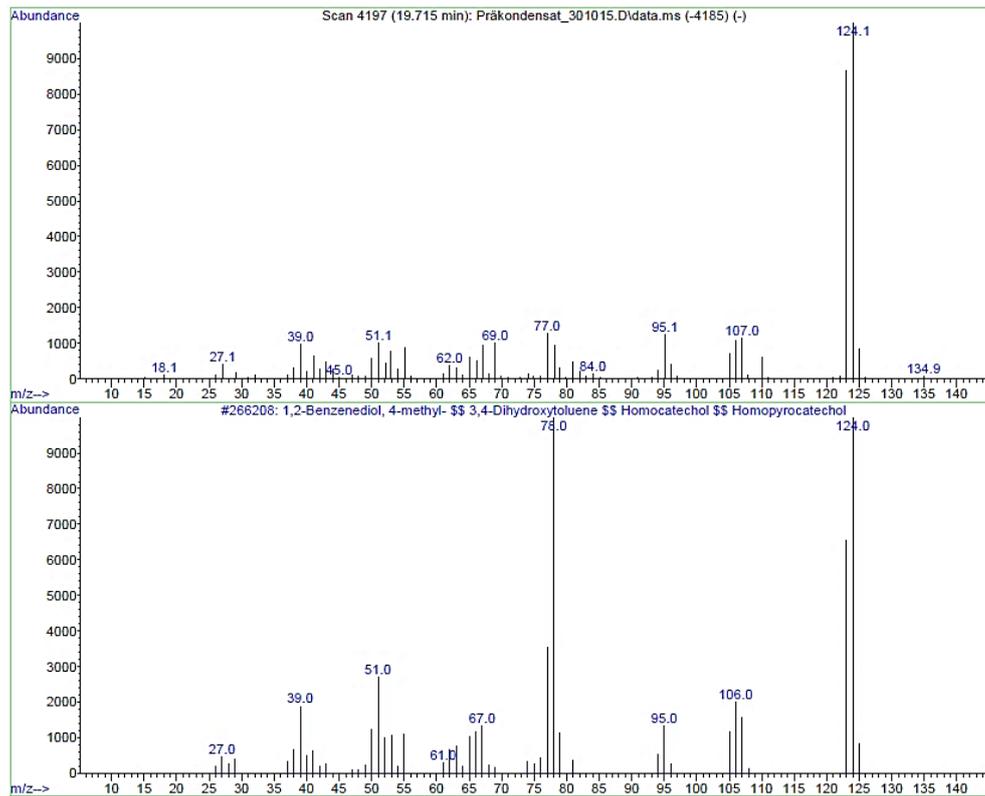


Abbildung 145: Detektiertes Massenspektrum bei 19,72 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

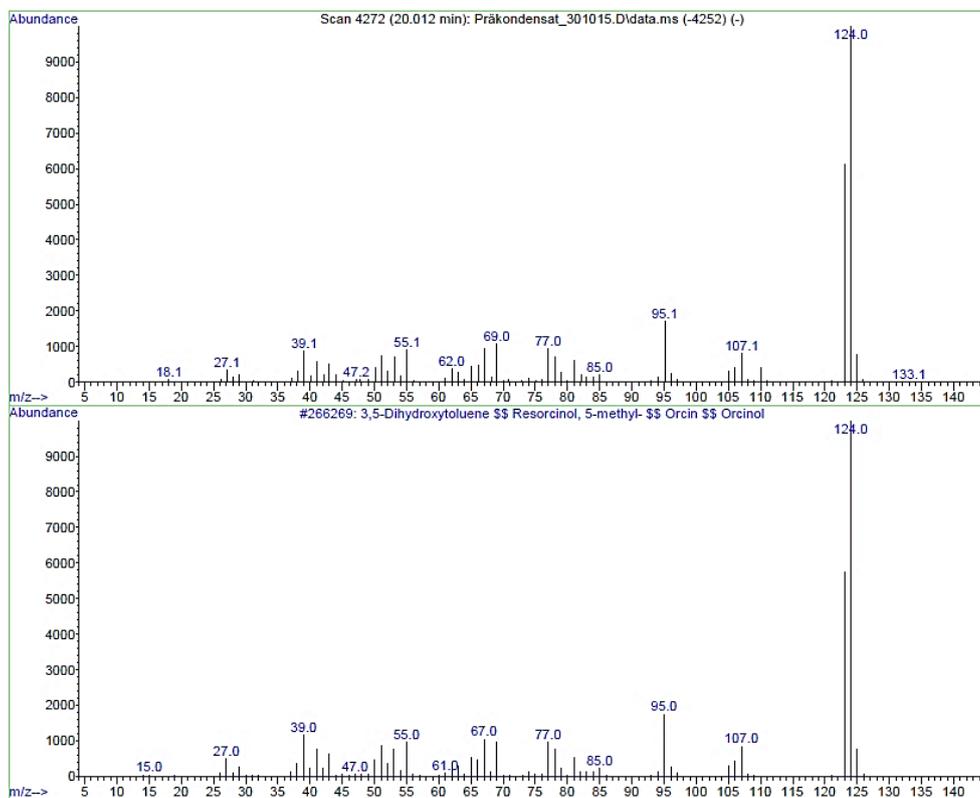


Abbildung 146: Detektiertes Massenspektrum bei 20,01 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung

9.1.4 LC-MS

Die detektierten Massenspektren der Reinsubstanzen Resorcin, HMMM und Komelol sind in den folgenden Abbildungen 147-156 gezeigt.

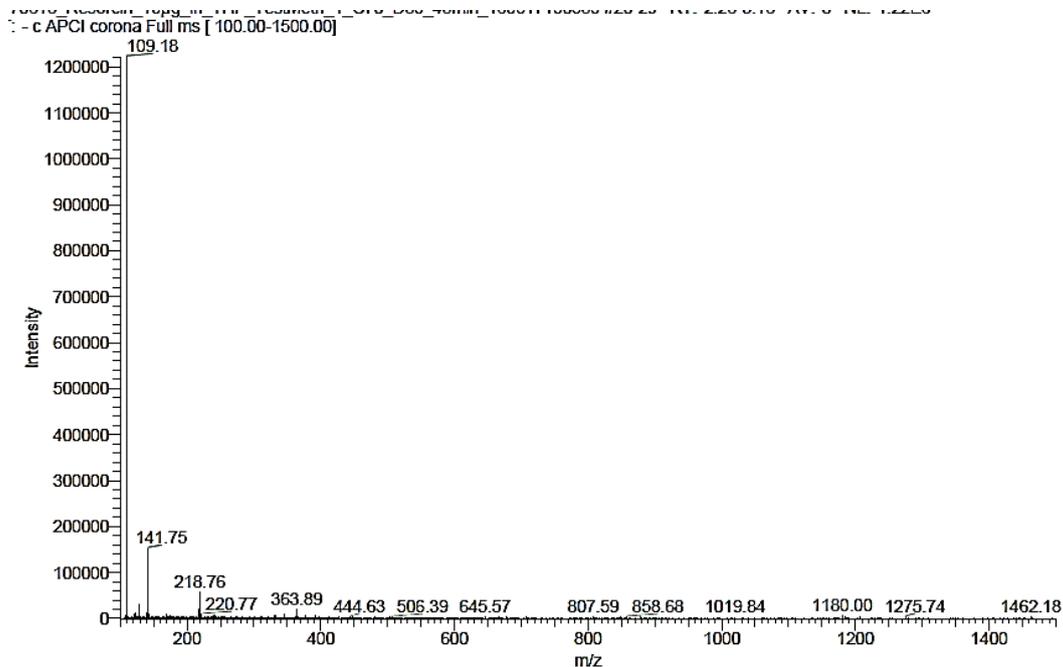


Abbildung 147: Detektiertes Massenspektrum von reinem Resorcin bei einer Retentionszeit von 2,34min (negativer Ionenmodus)

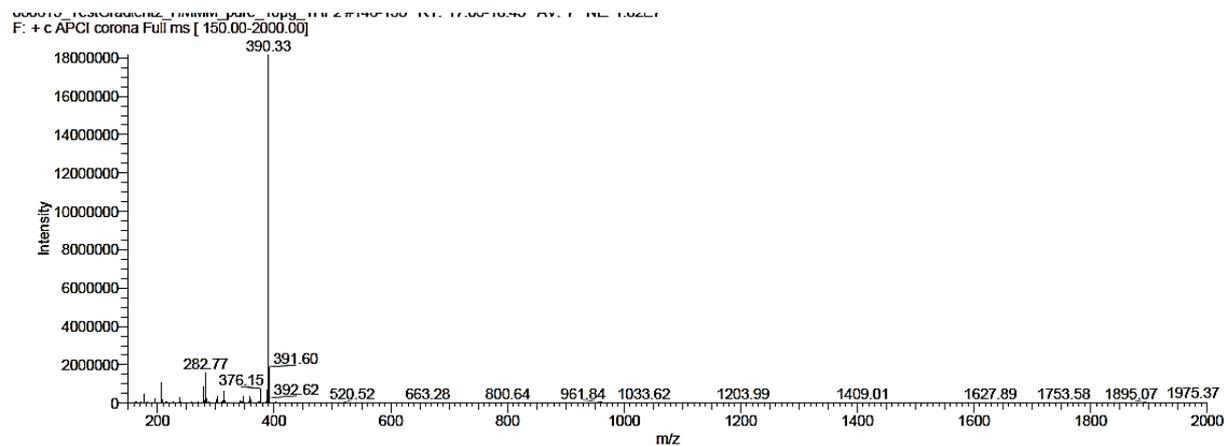


Abbildung 148: Detektiertes Massenspektrum von reinem HMMM bei einer Retentionszeit von 33 min (positiver Ionenmodus)

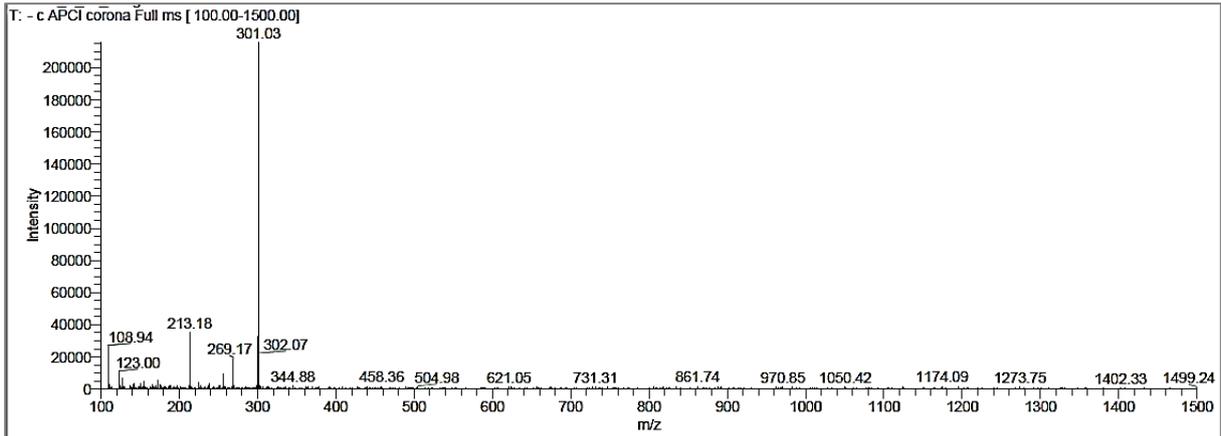


Abbildung 149: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 8,66 min (negativer Ionenmodus)

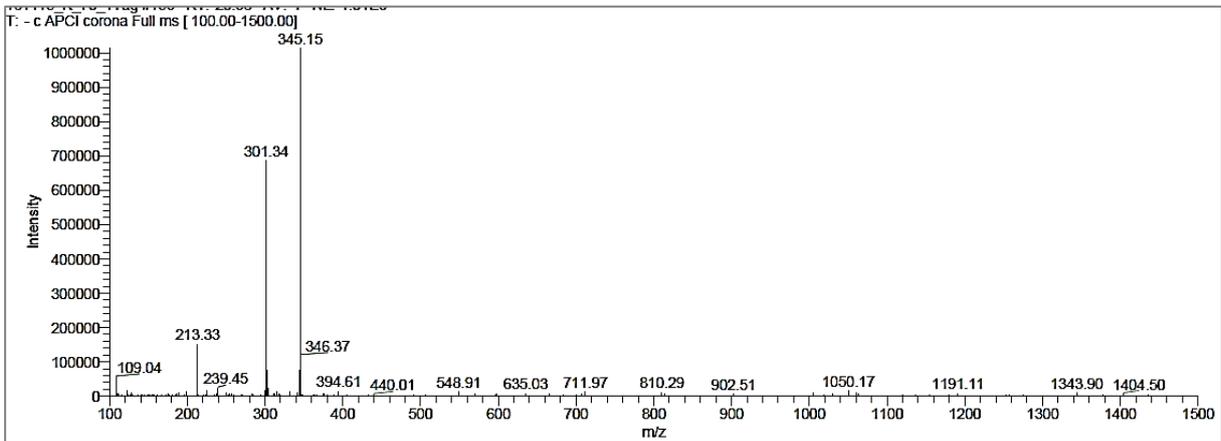


Abbildung 150: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 20,83 min (negativer Ionenmodus)

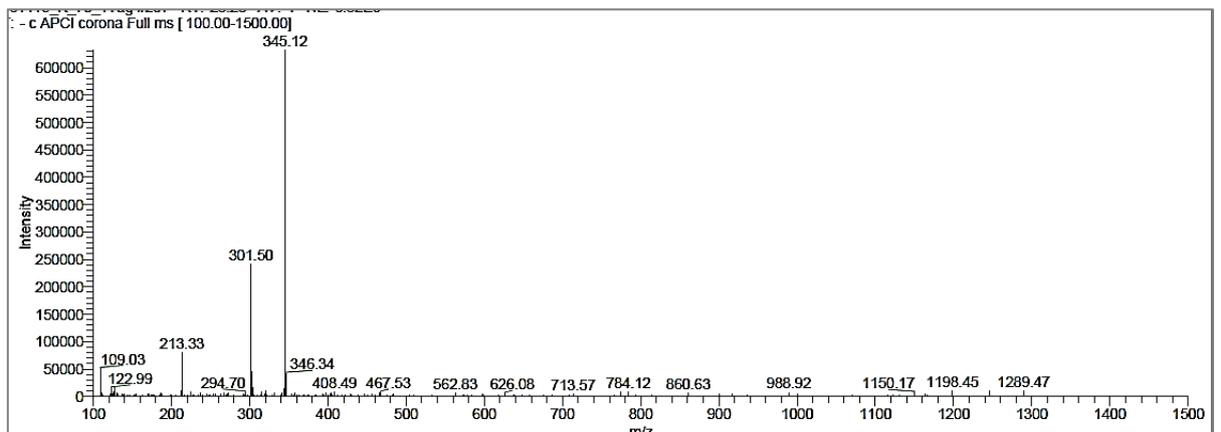


Abbildung 151: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 23,28 min (negativer Ionenmodus)

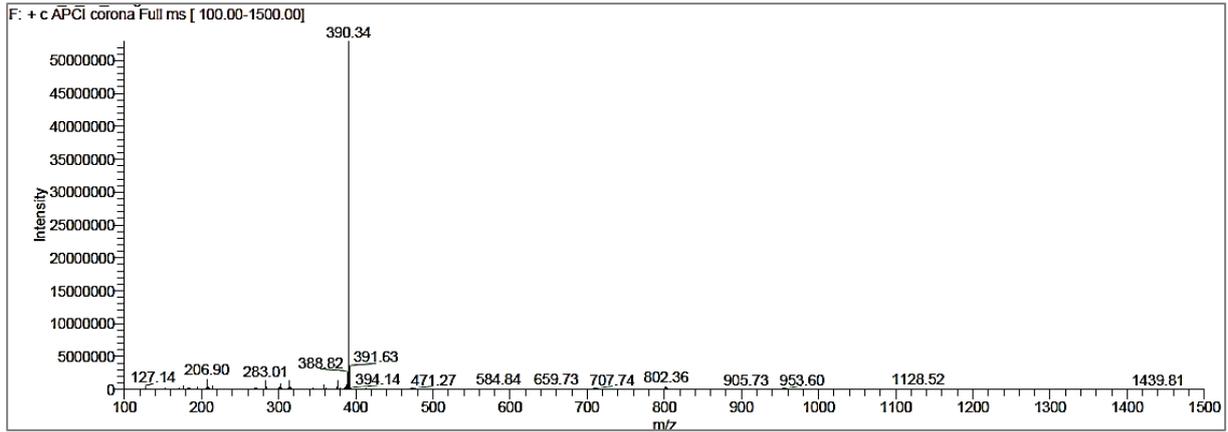


Abbildung 152: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 33 min (positiver Ionenmodus)

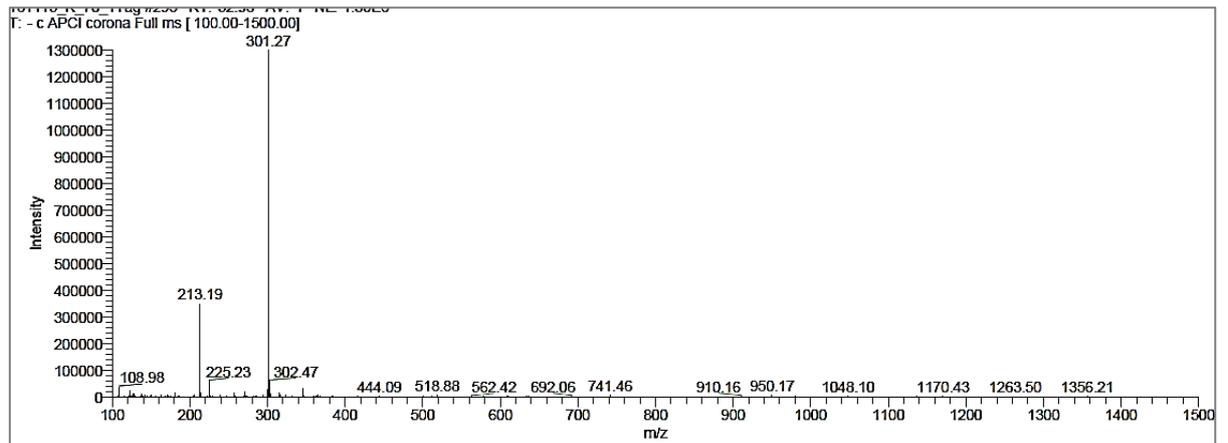


Abbildung 153: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 35,63 min (negativer Ionenmodus)

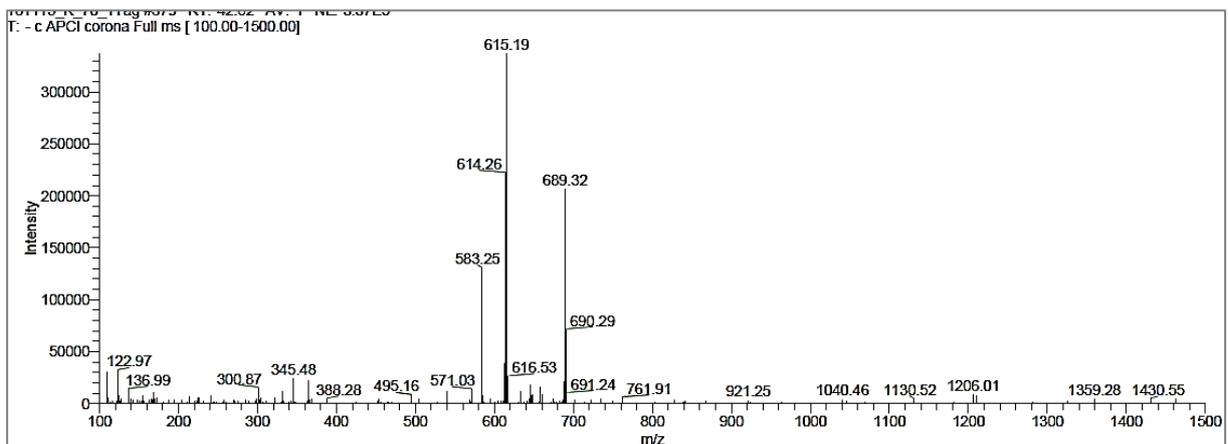


Abbildung 154: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 42,84 min (negativer Ionenmodus)

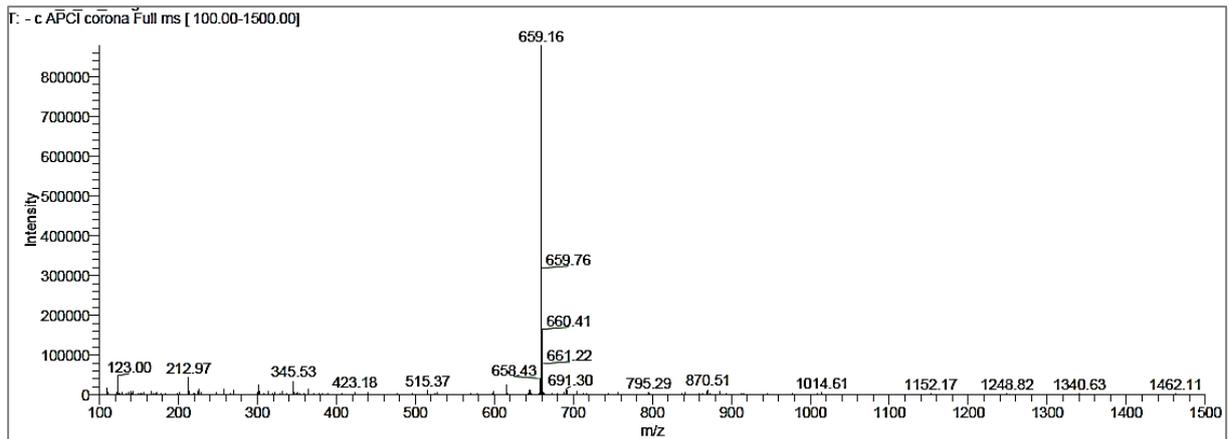


Abbildung 155: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 45,53 min (negativer Ionenmodus)

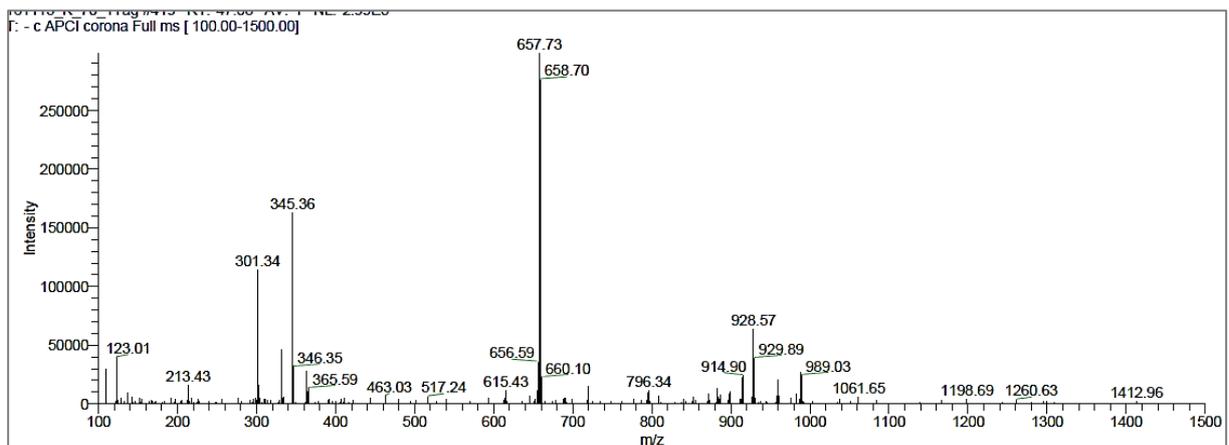


Abbildung 156: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 47,08 min (negativer Ionenmodus)

In den nachfolgenden Abbildungen 157-161 sind die detektierten Massenspektren des Präkondensats im negativen Ionenmodus gezeigt.

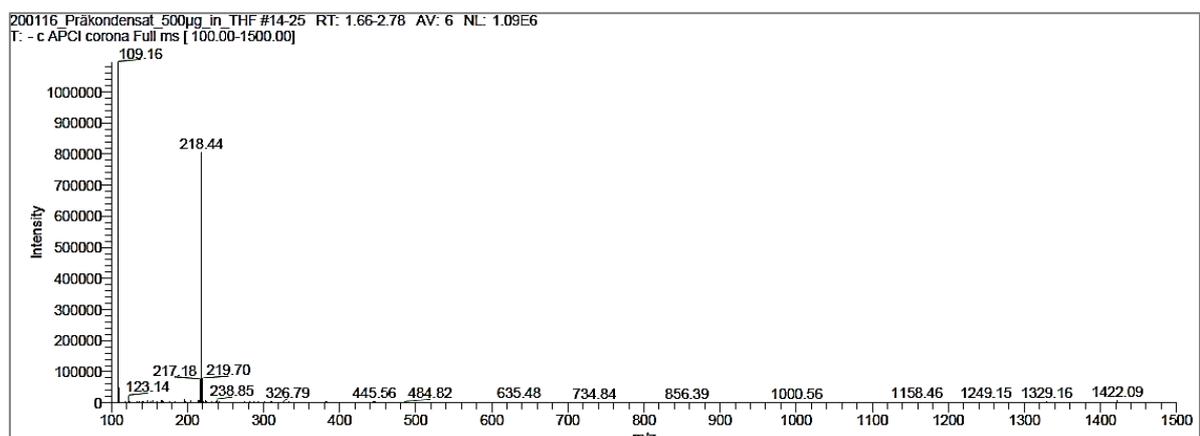


Abbildung 157: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 2,34 min (negativer Ionenmodus)

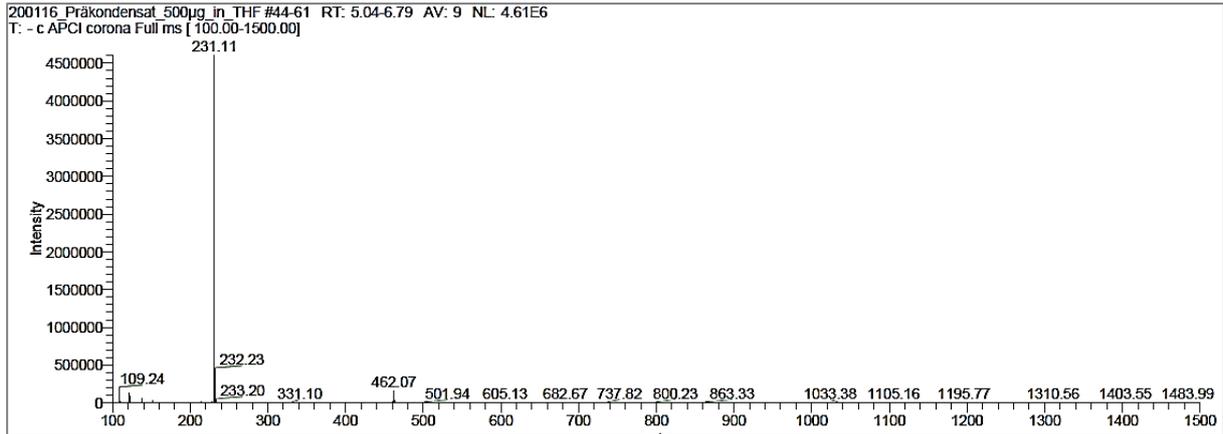


Abbildung 158: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 6,58 min (negativer Ionenmodus)

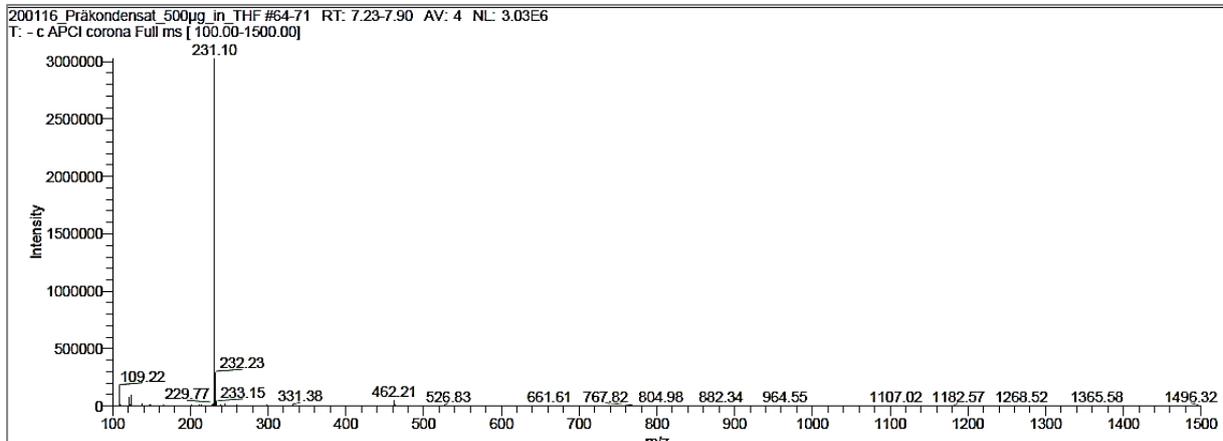


Abbildung 159: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 7,68 min (negativer Ionenmodus)

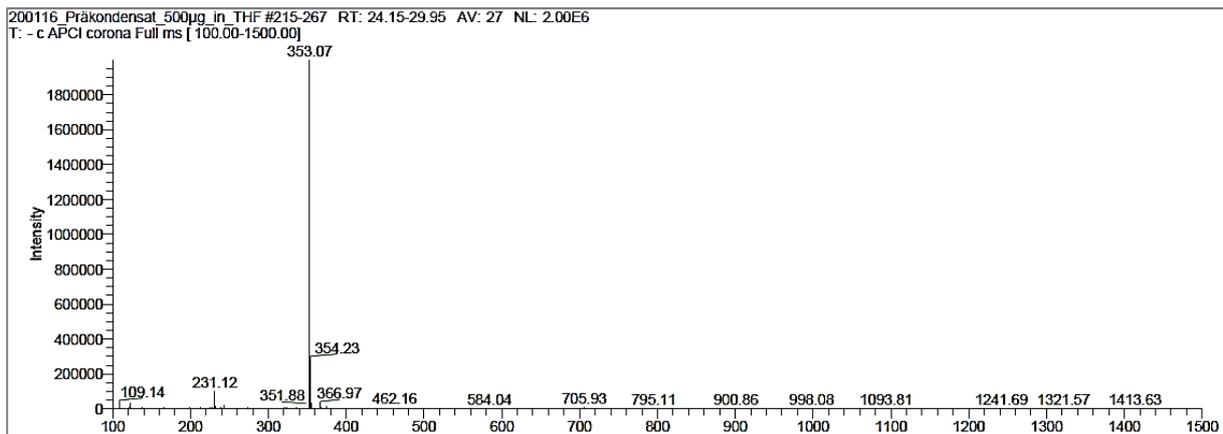


Abbildung 160: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 28,84 min (negativer Ionenmodus)

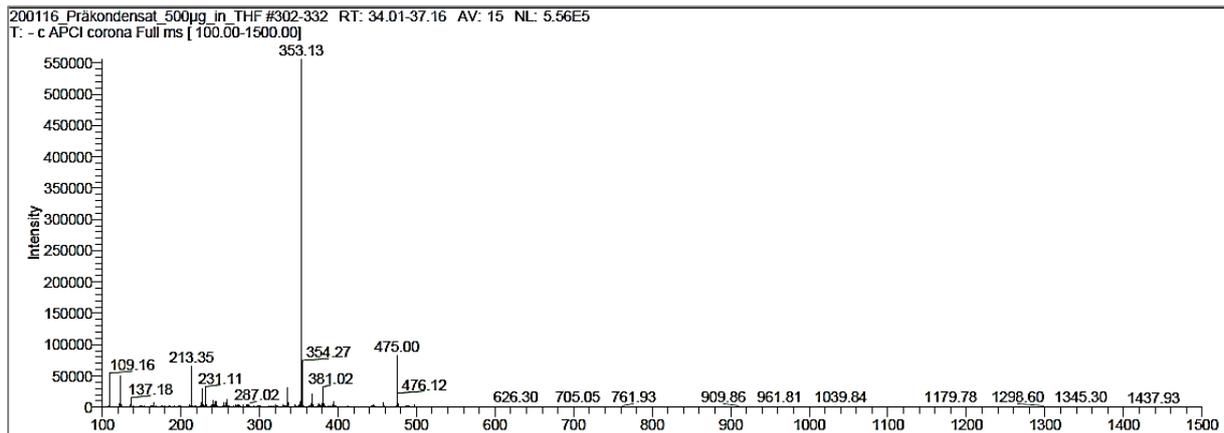


Abbildung 161: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 36,71 min (negativer Ionenmodus)

9.2 Einflussparameter der Harzreaktion

In den folgenden Abbildungen 162-169 sind die Gesamtspektren der Raman-Spektroskopie der synthetisierten Harzproben dargestellt.

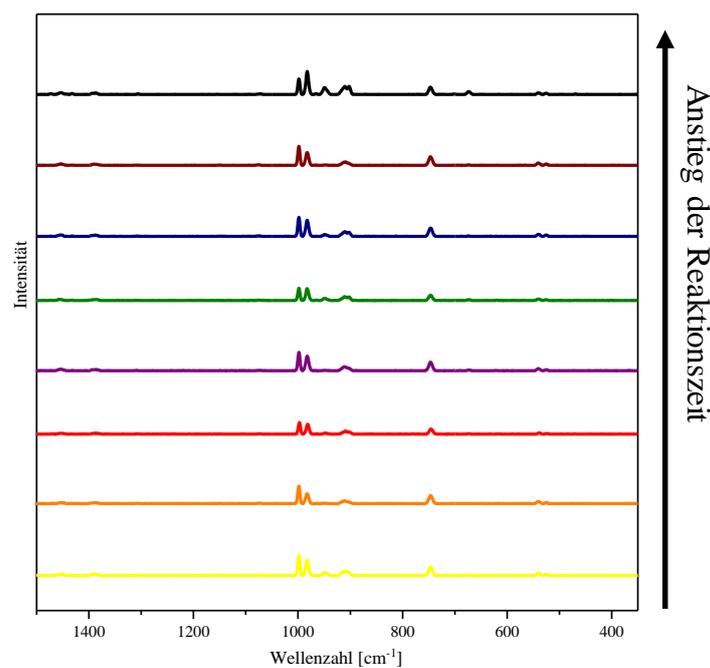


Abbildung 162: Ramanspektren der bei 100 °C synthetisierten Harzproben mit HMMM

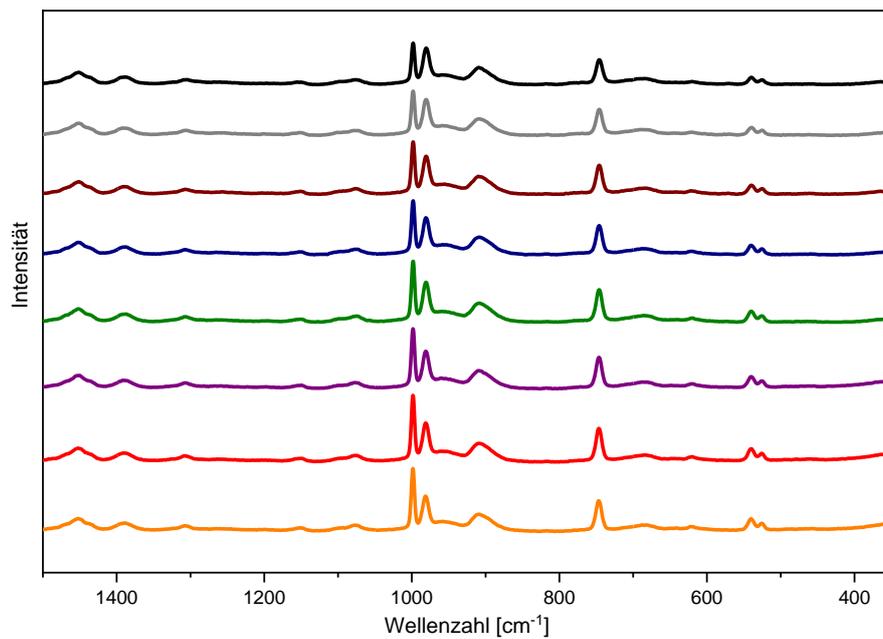


Abbildung 163: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1; Synthesetemperatur 100 °C

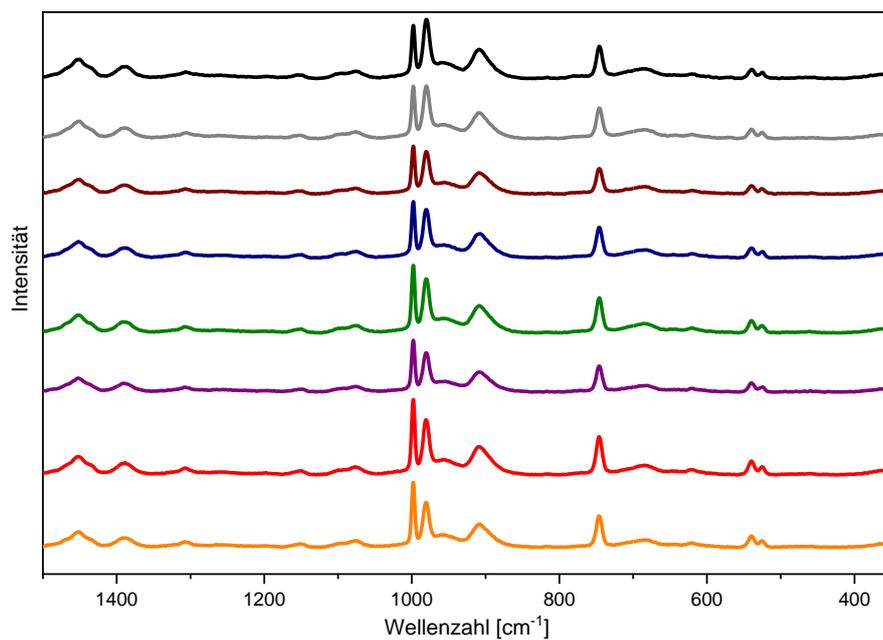


Abbildung 164: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1,3; Synthesetemperatur 100 °C

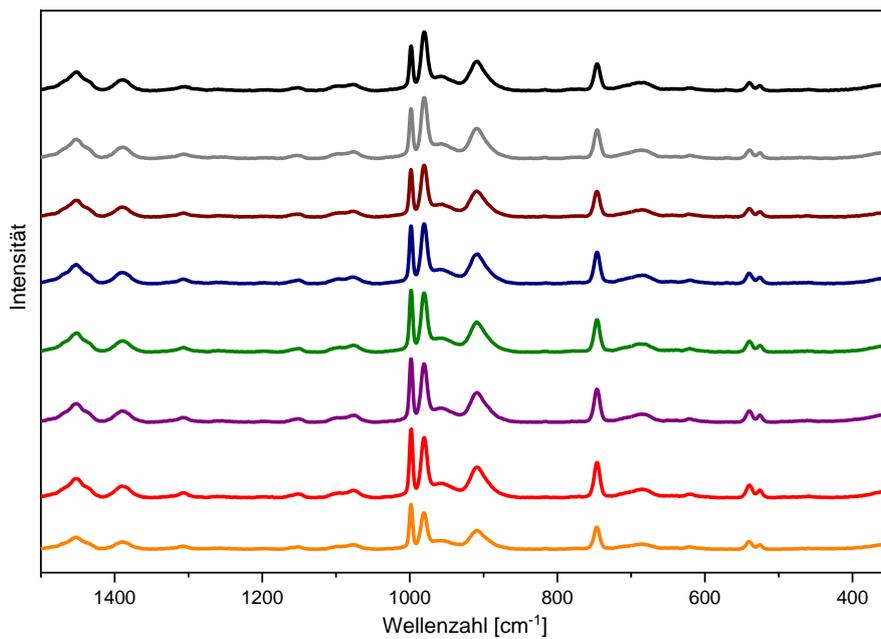


Abbildung 165: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1,5; Synthesetemperatur 100 °C

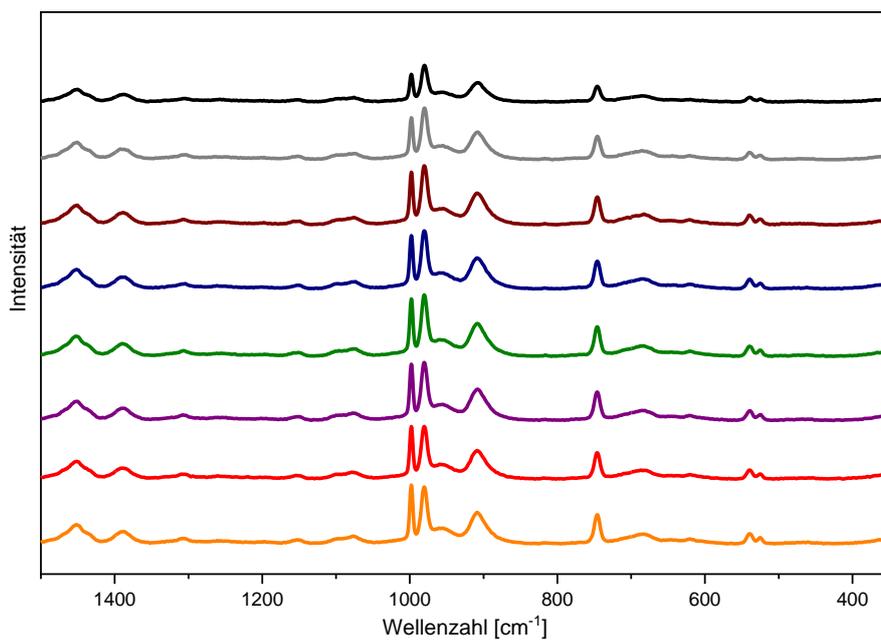


Abbildung 166: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1,8; Synthesetemperatur 100 °C

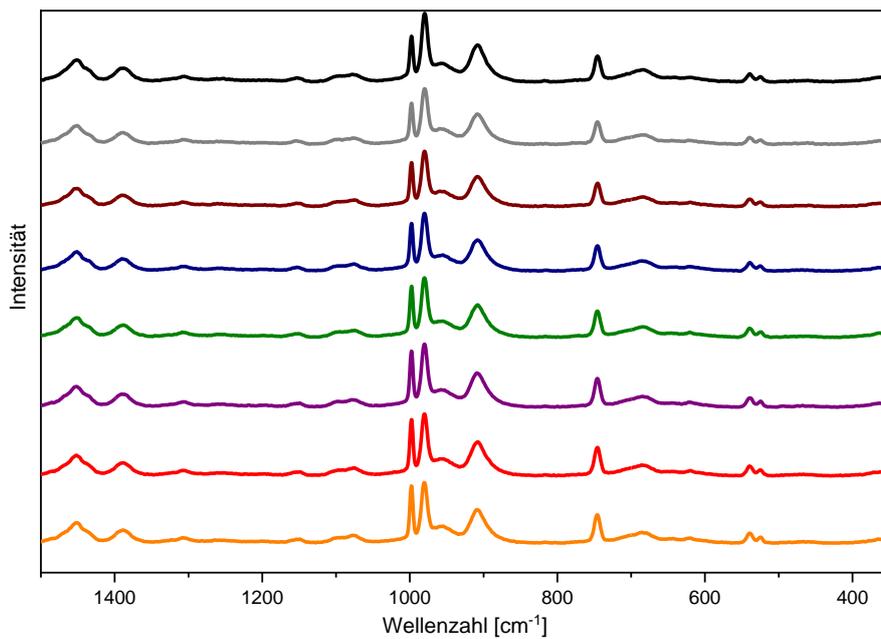


Abbildung 167: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:2; Synthesetemperatur 100 °C

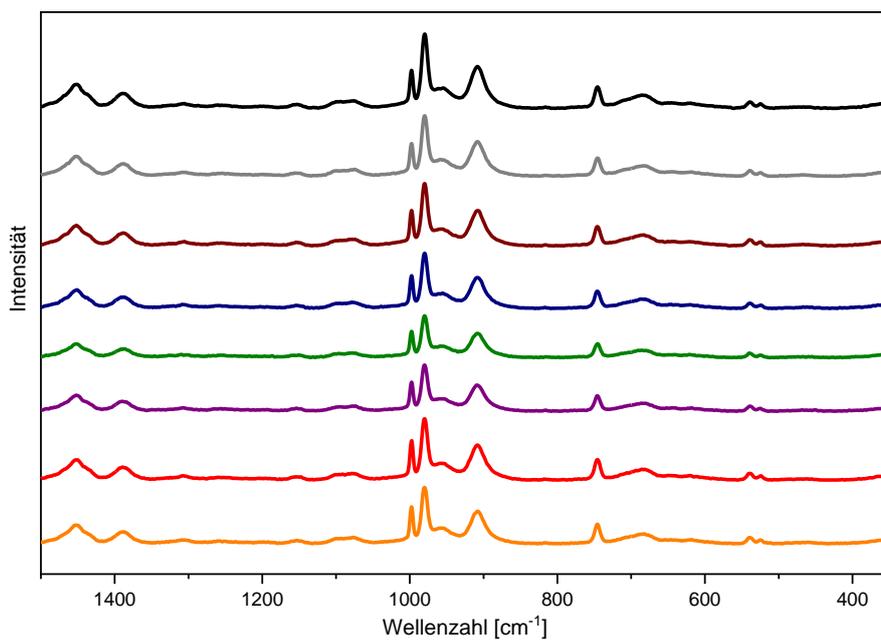


Abbildung 168 Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:3; Synthesetemperatur 100 °C

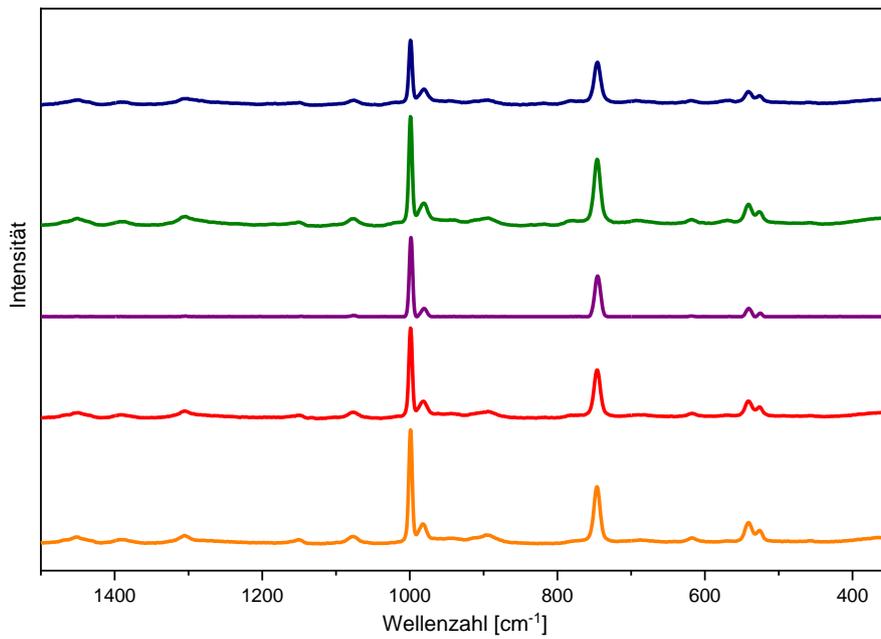


Abbildung 169: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 3,5:1; Synthesetemperatur 100 °C

Im Folgenden ist beispielhaft das Chromatogramm der HPLC-Messung eines Resorcinstandards, welcher in THF gelöst wurde, dargestellt. Die Konzentration der Referenzlösung betrug 10 µg/mL.

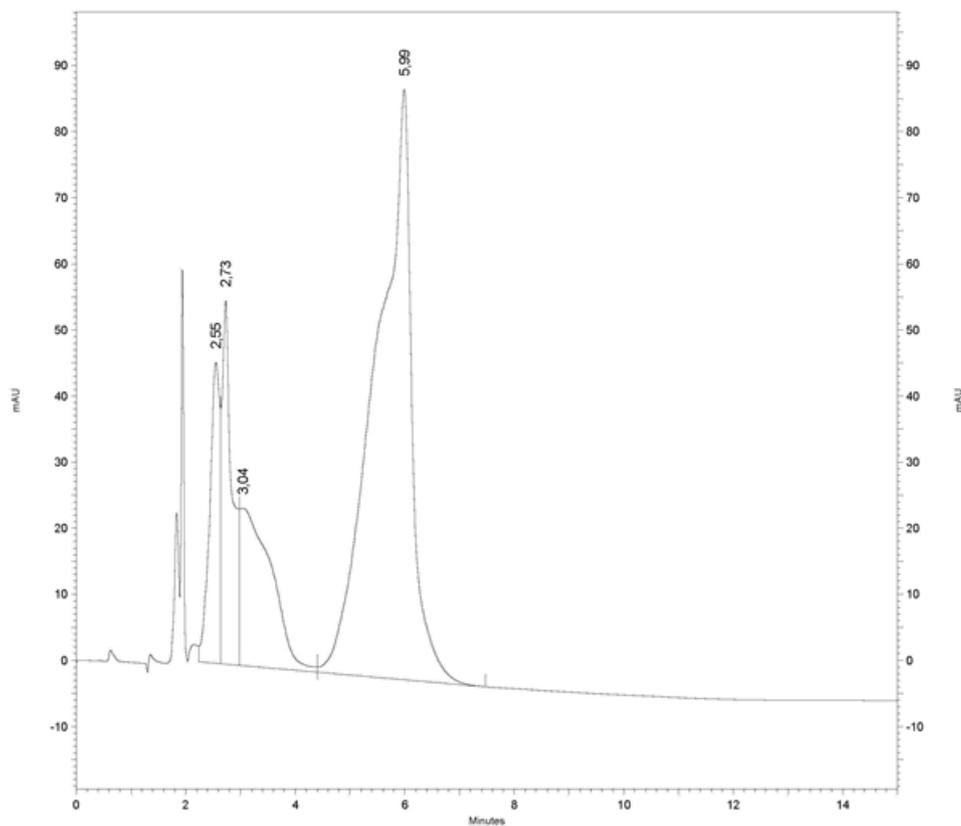


Abbildung 170: Chromatogramm des 10µg/mL Resorcinstandards gelöst in THF

9.3 LC-MS-Analyse der Harzprodukte

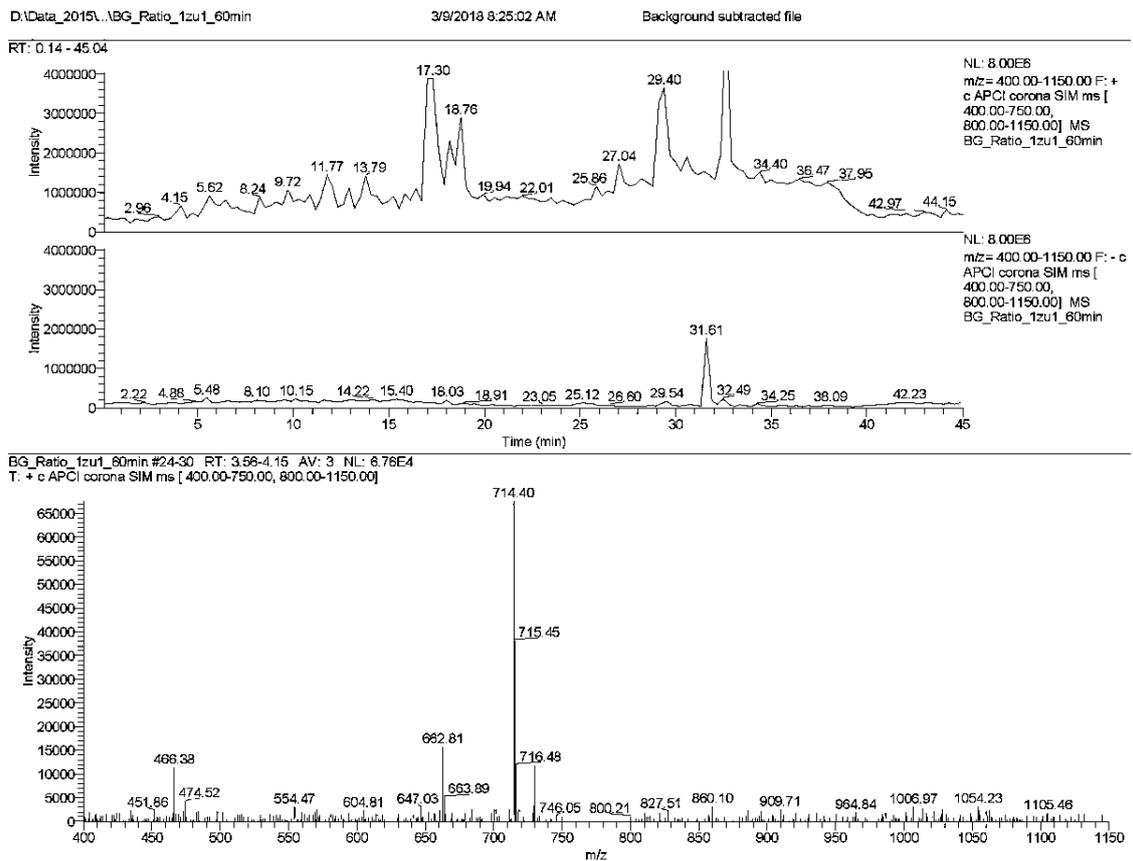


Abbildung 171: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 4,15 min (positiver Ionenmodus)

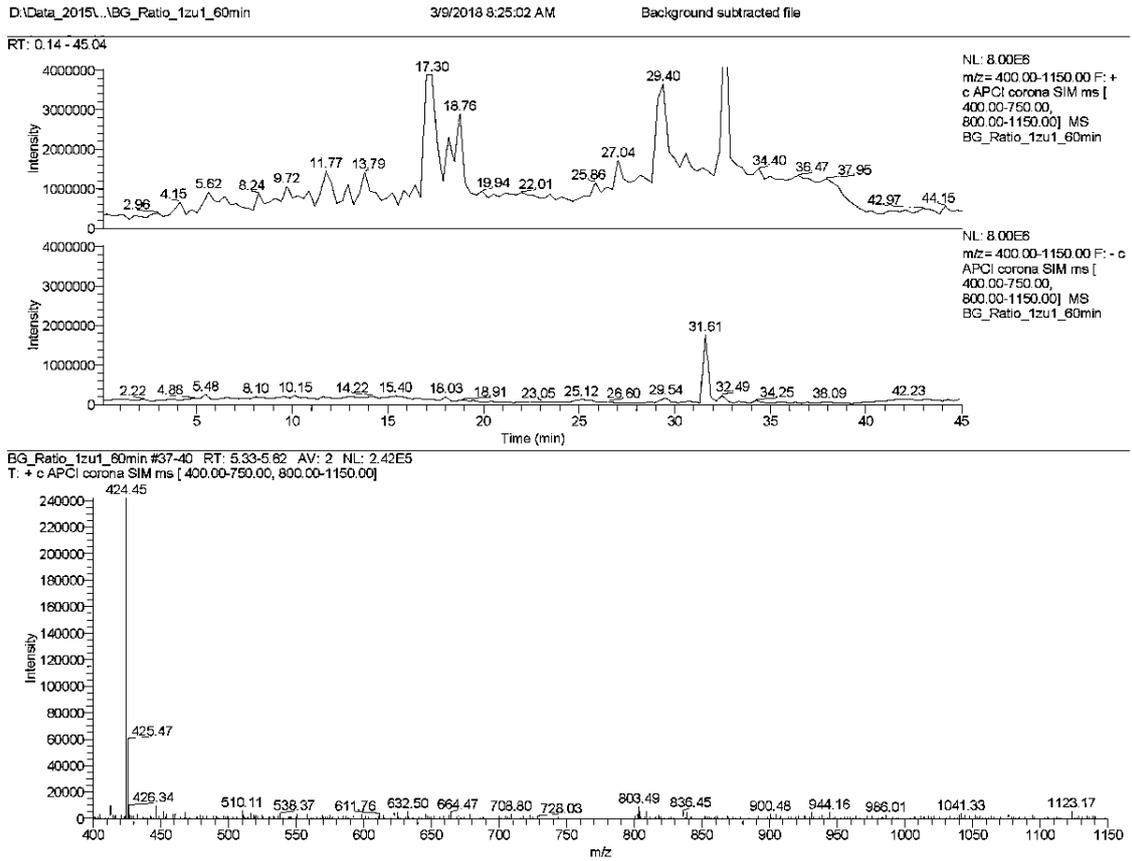


Abbildung 172: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 5,62 min (positiver Ionenmodus)

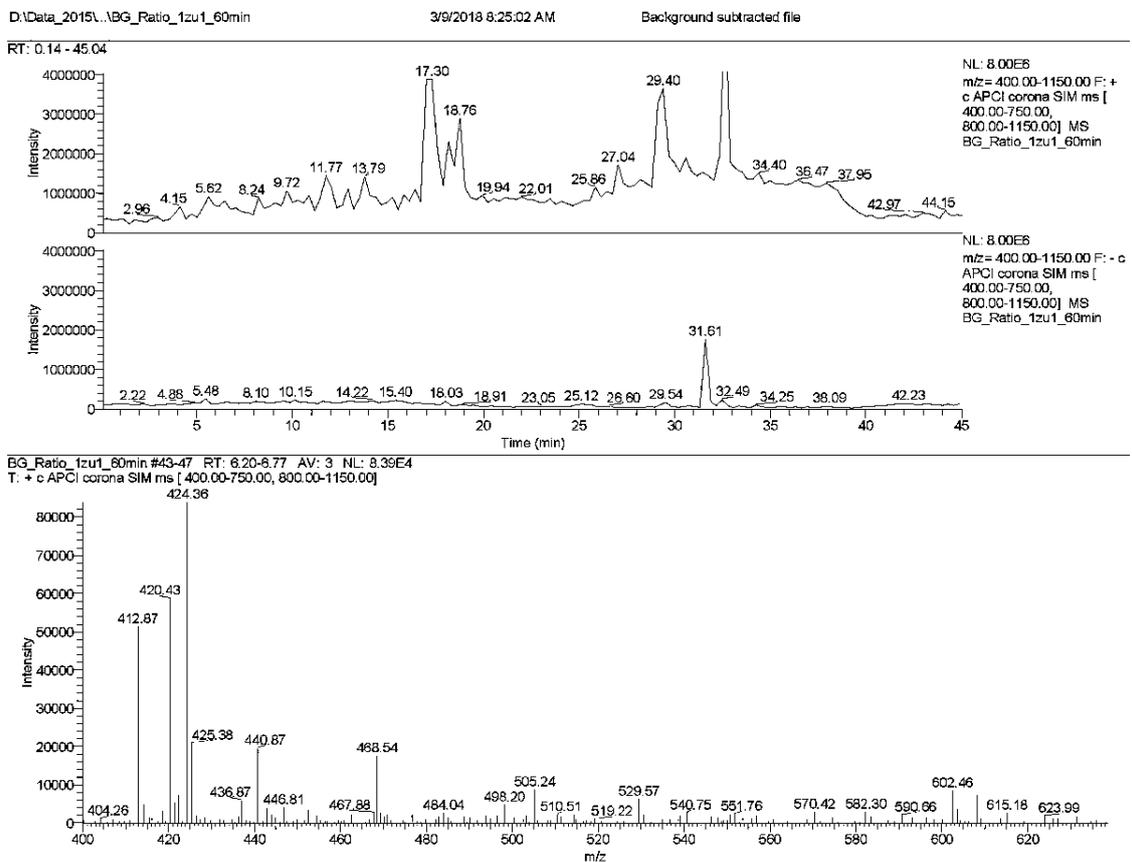


Abbildung 173: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 6,49 min (positiver Ionenmodus)

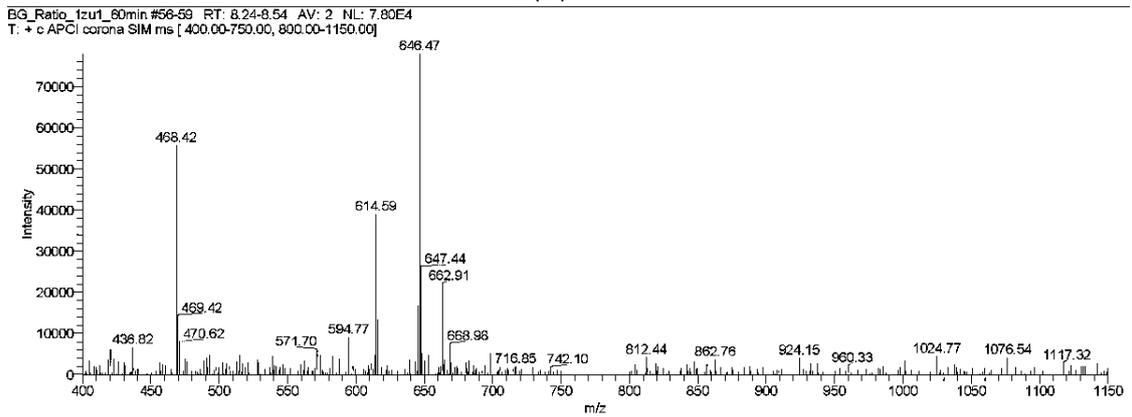
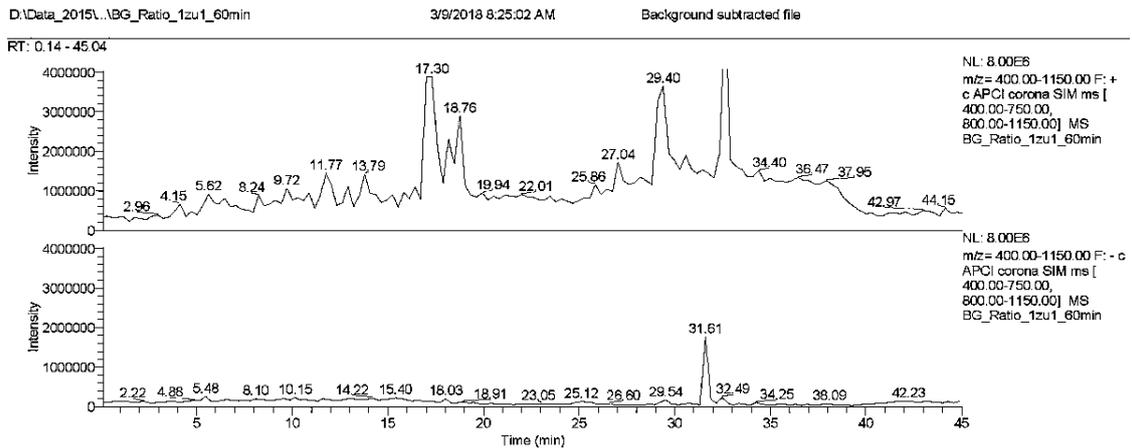


Abbildung 174: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 8,22 min (positiver Ionenmodus)

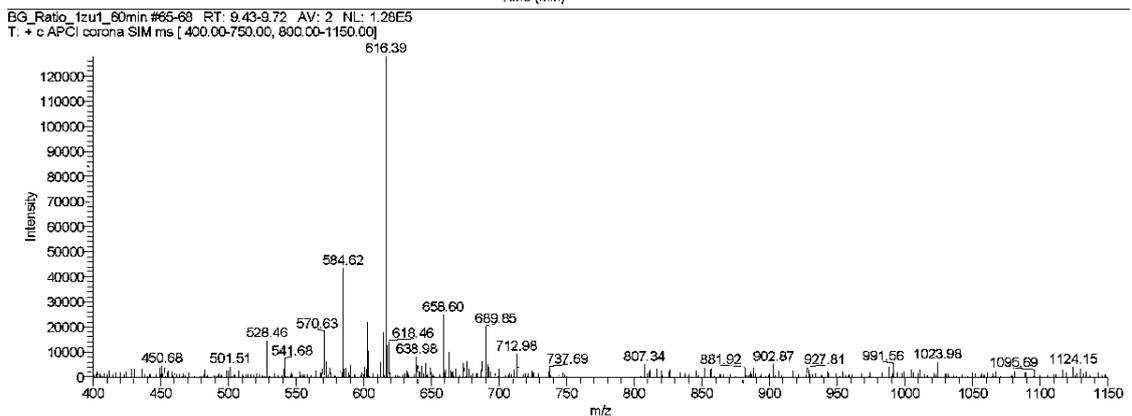
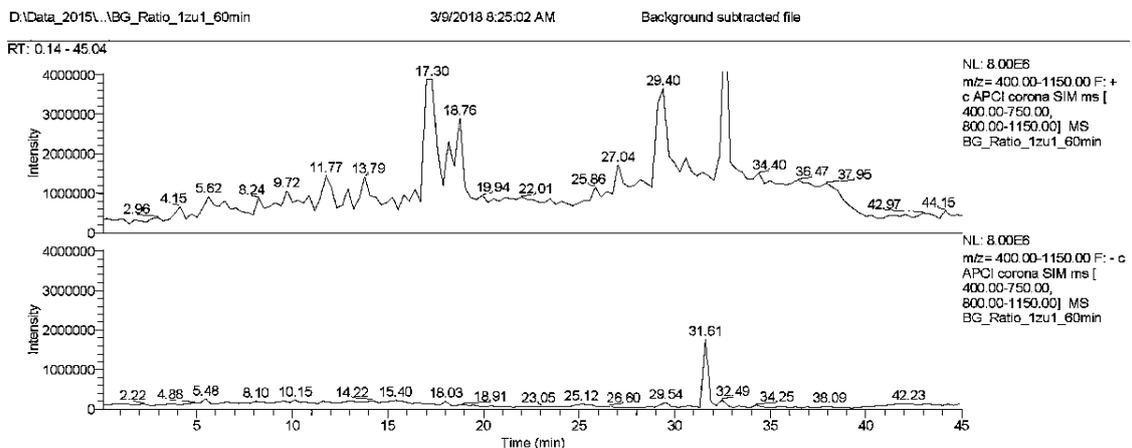


Abbildung 175: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 9,72 min (positiver Ionenmodus)

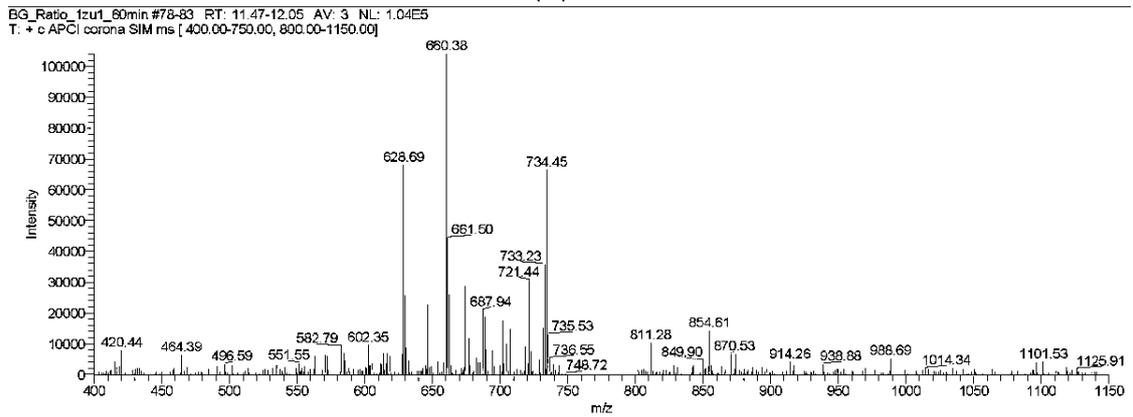
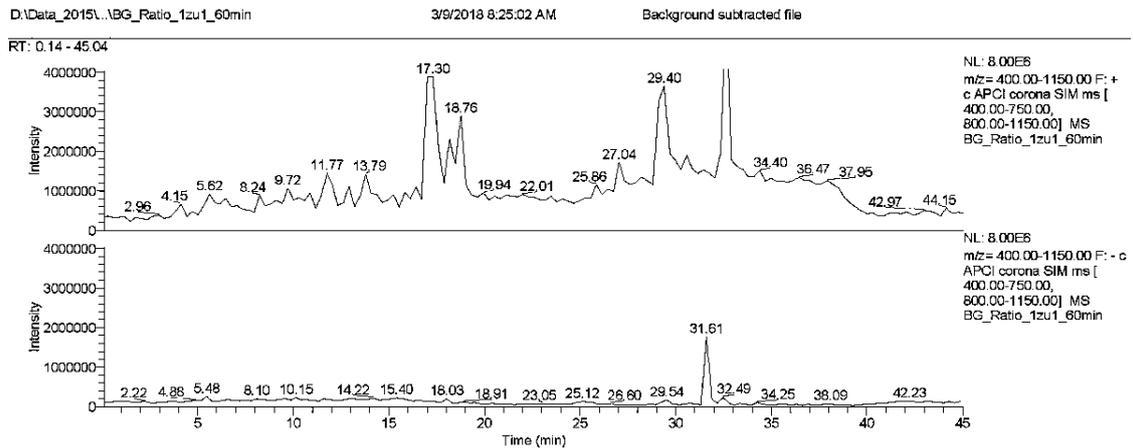


Abbildung 176: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 11,77 min (positiver Ionenmodus)

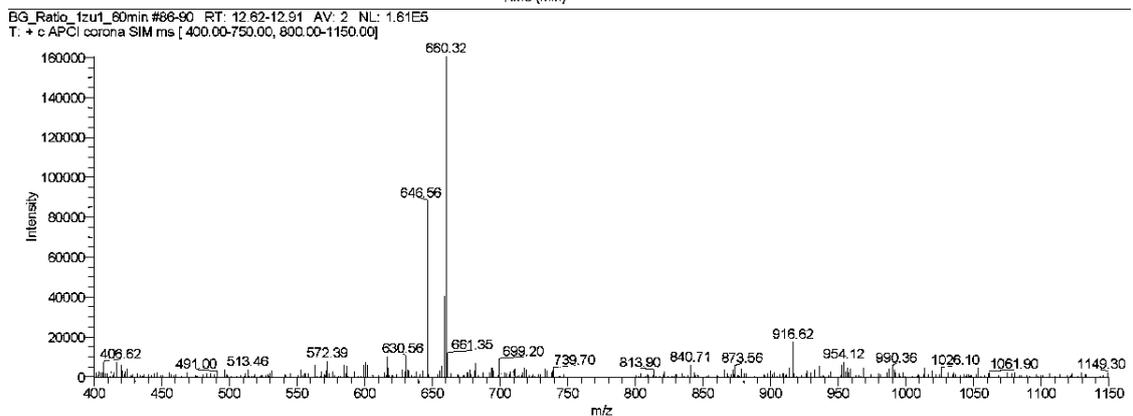
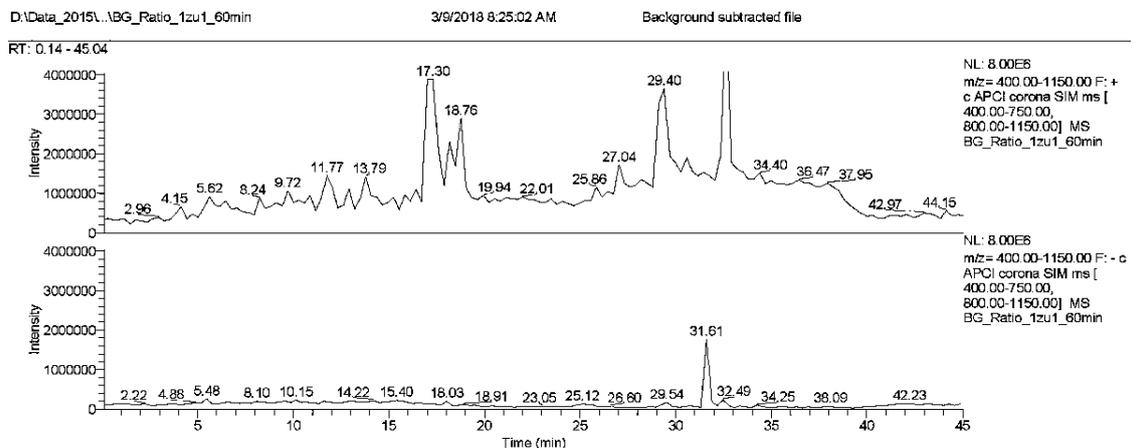


Abbildung 177: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 12,85 min (positiver Ionenmodus)

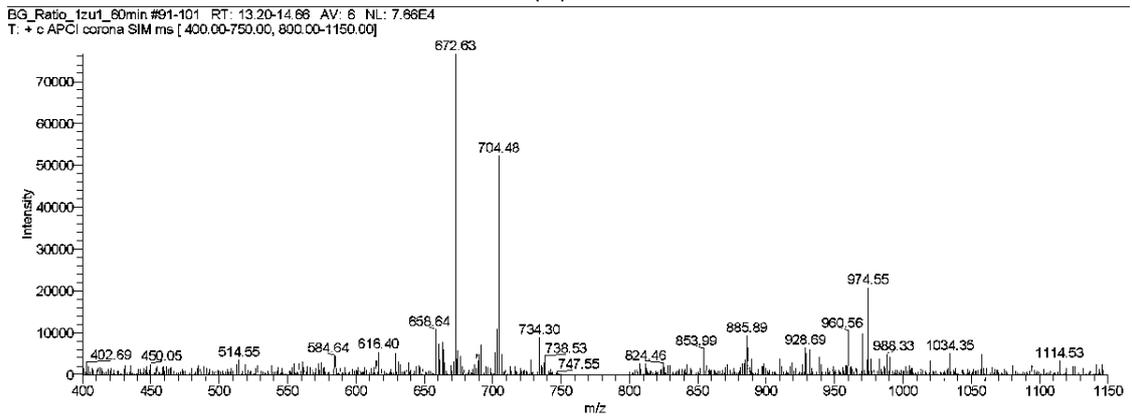
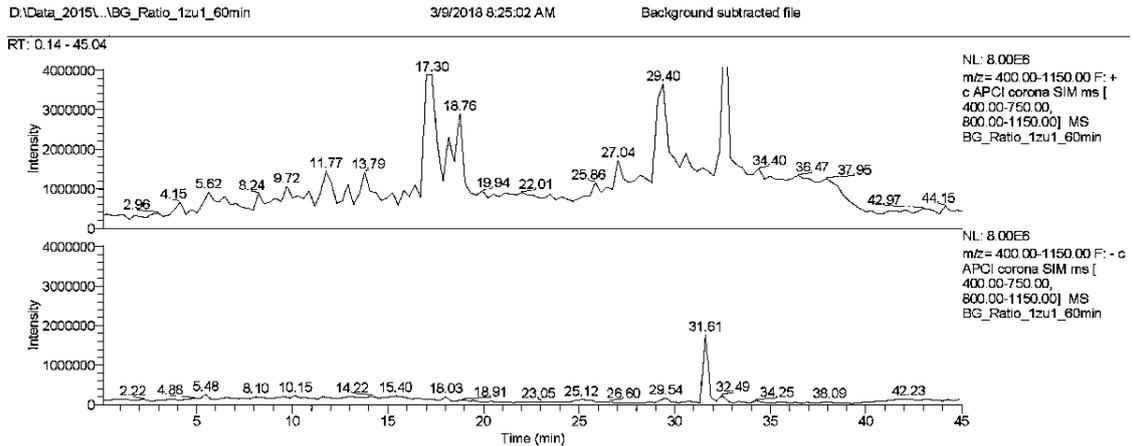


Abbildung 178: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 13,79 min (positiver Ionenmodus)

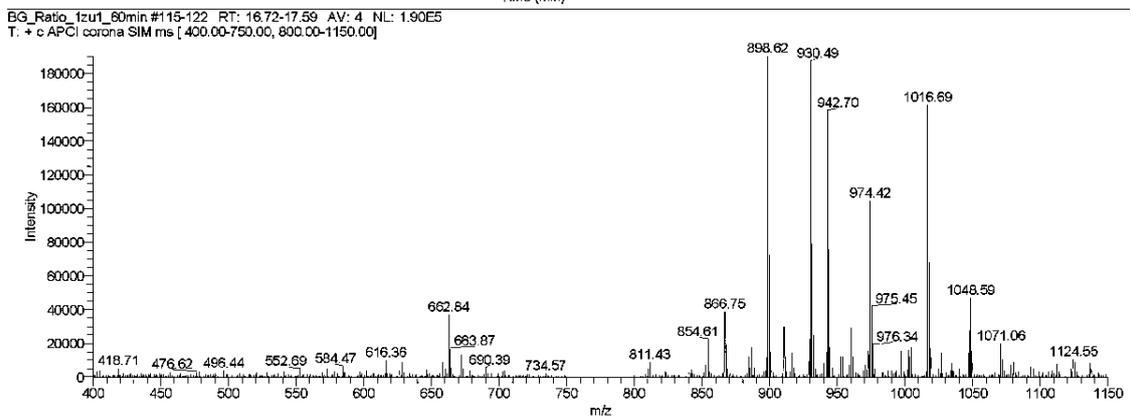
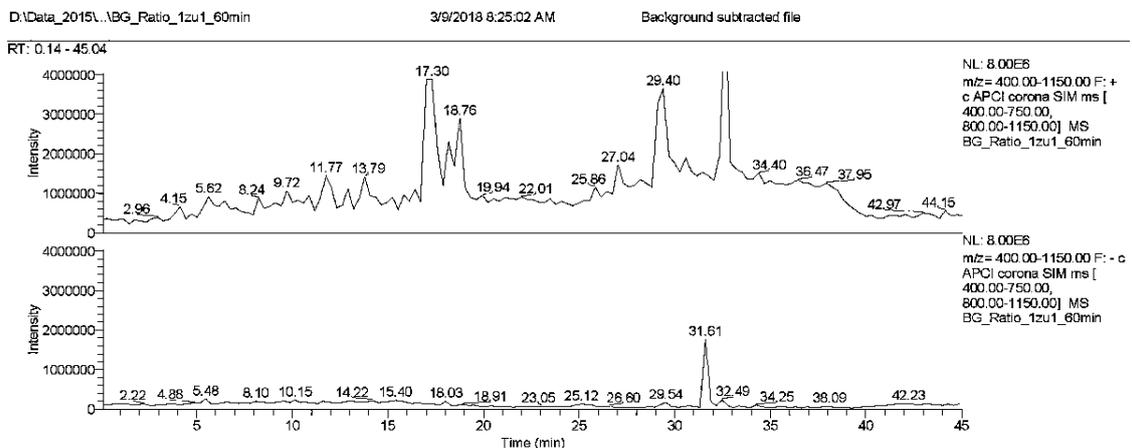


Abbildung 179: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 17,30 min (positiver Ionenmodus)

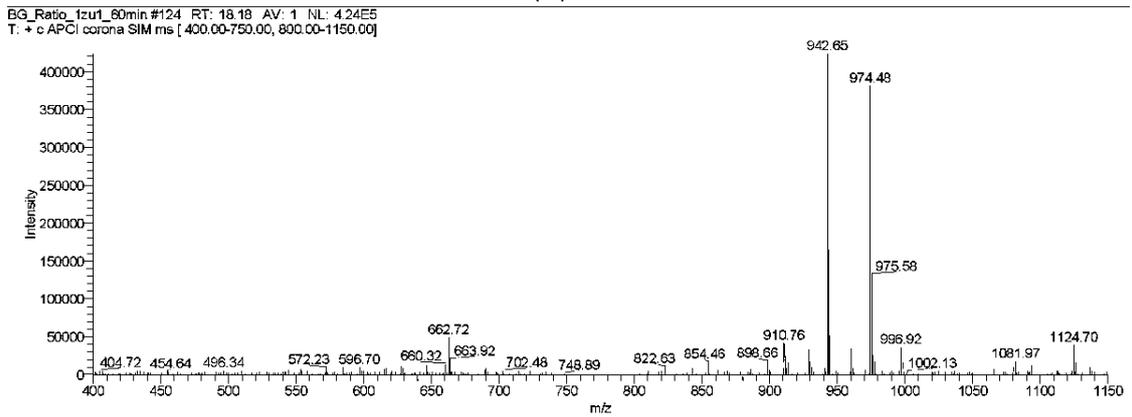
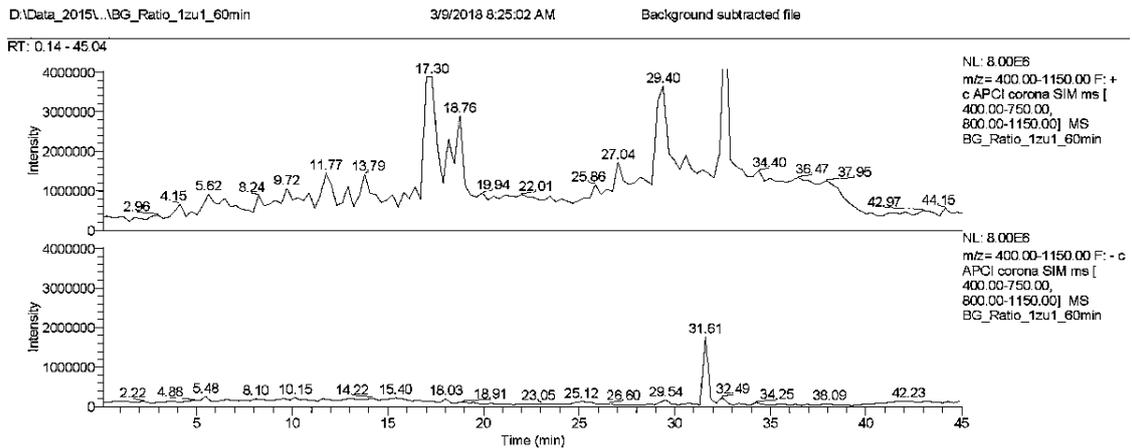


Abbildung 180: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 18,17 min (positiver Ionenmodus)

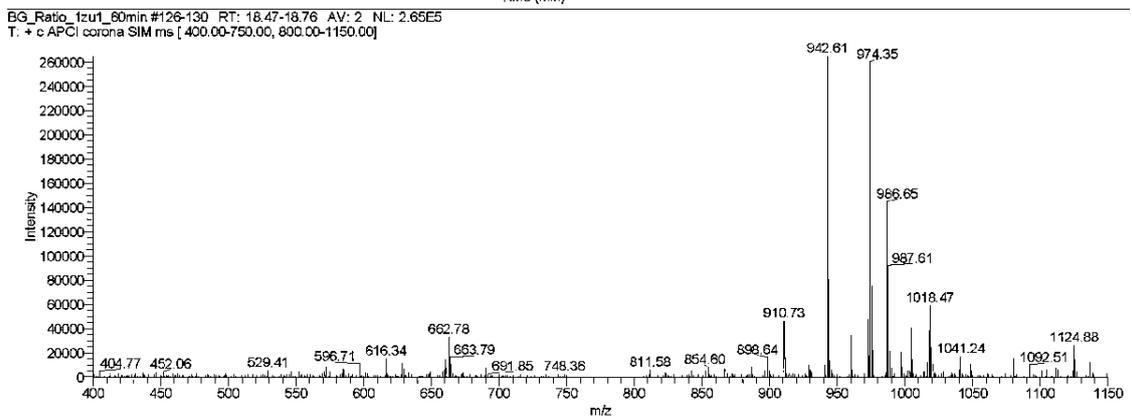
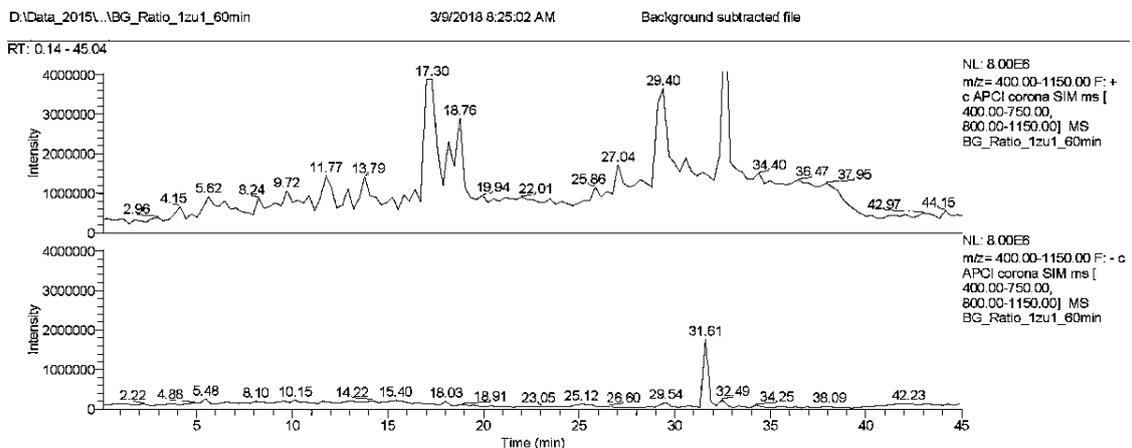


Abbildung 181: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 18,76 min (positiver Ionenmodus)

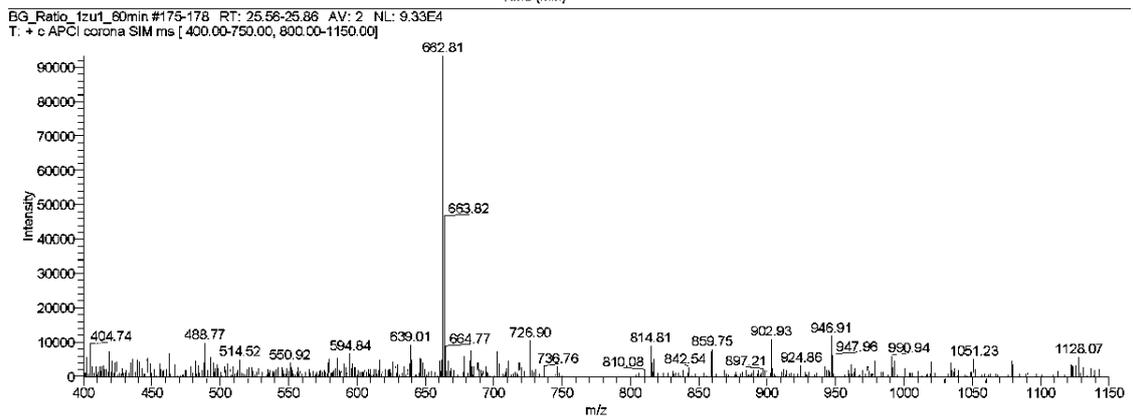
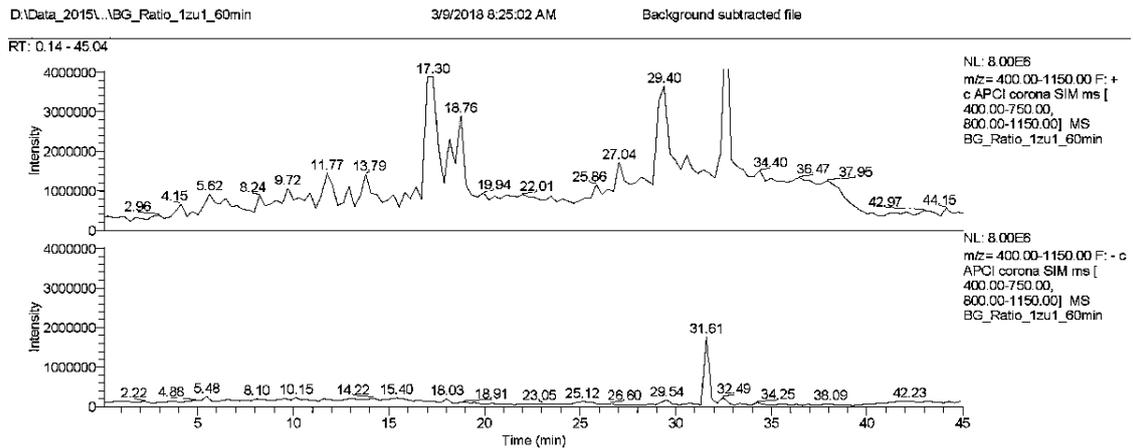


Abbildung 182: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 25,86 min (positiver Ionenmodus)

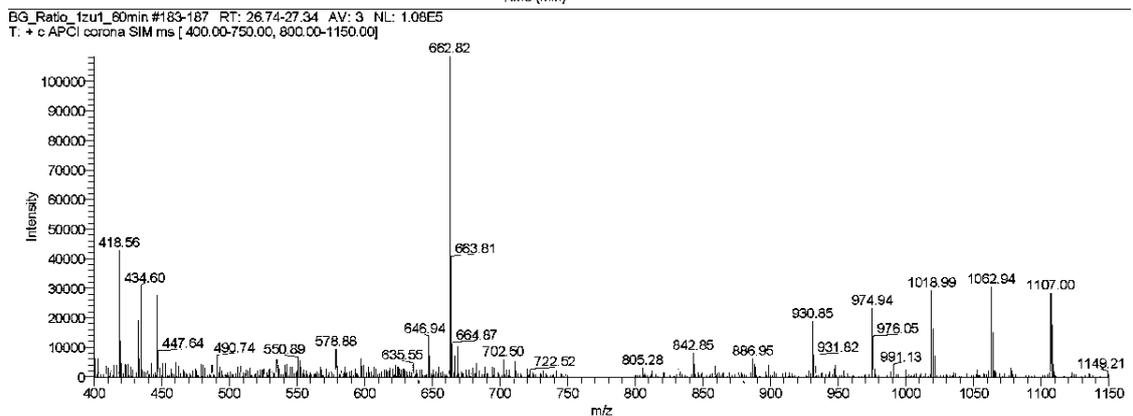
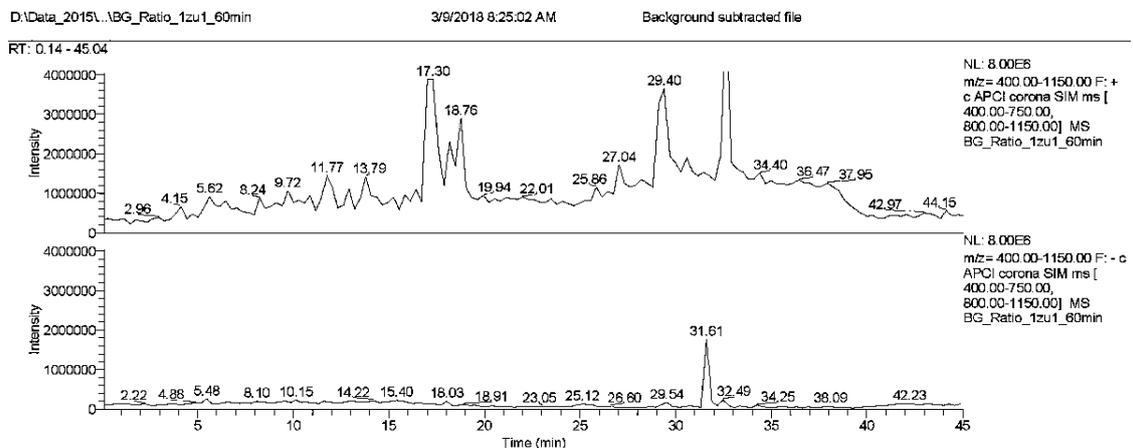


Abbildung 183: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 27,04 min (positiver Ionenmodus)

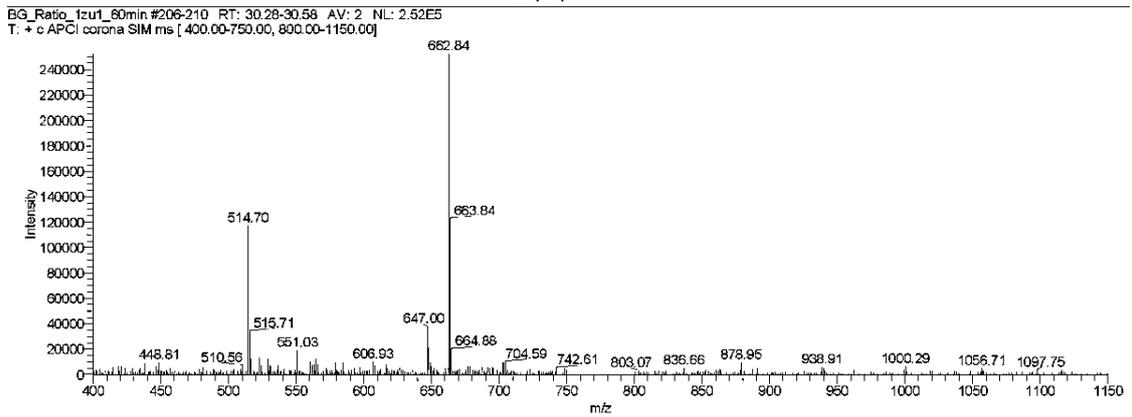
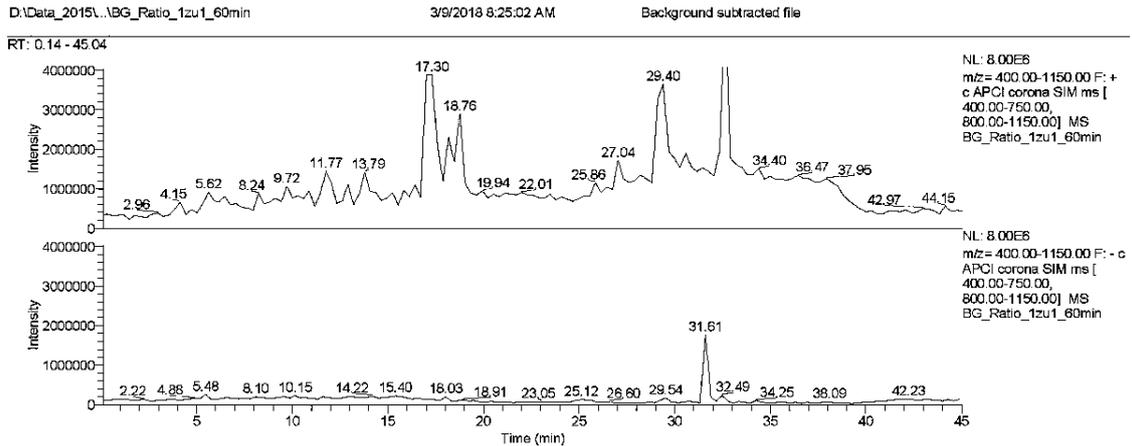


Abbildung 184: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 30,46 min (positiver Ionenmodus)

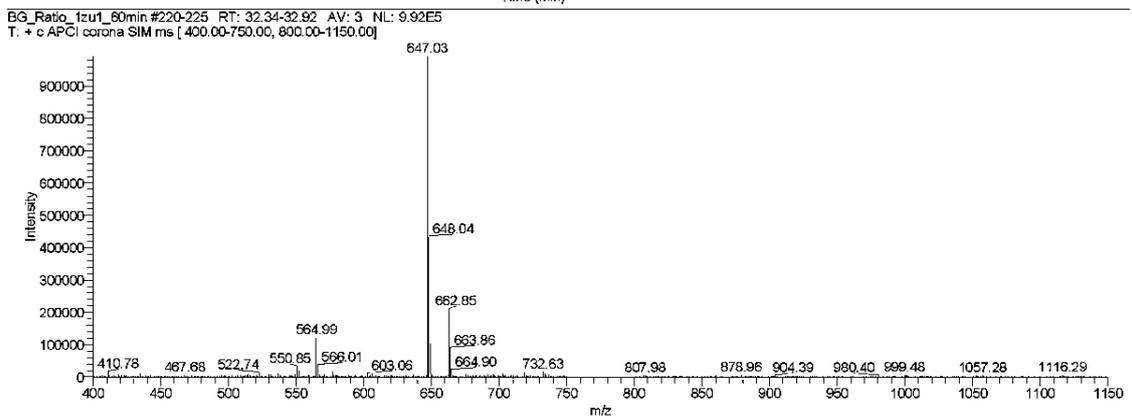
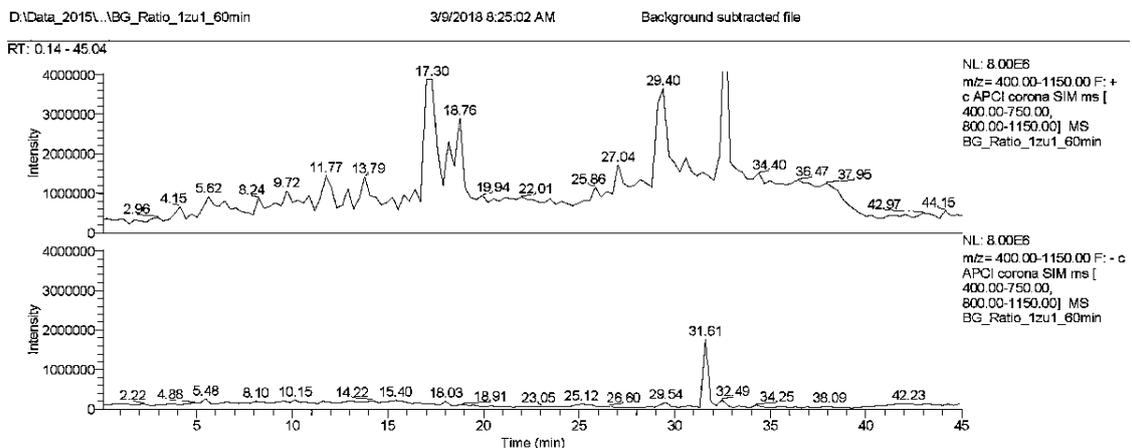


Abbildung 185: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 32,61 min (positiver Ionenmodus)

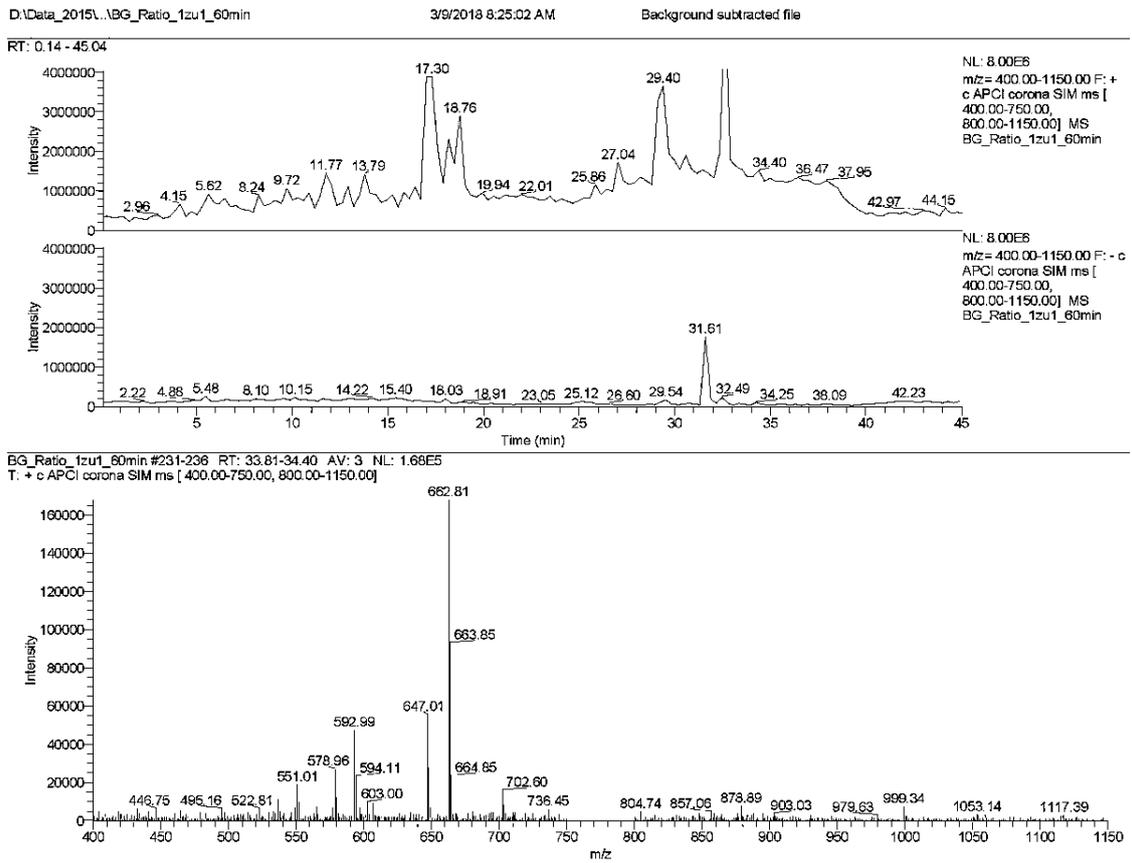


Abbildung 186: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 34,40 min (positiver Ionenmodus)

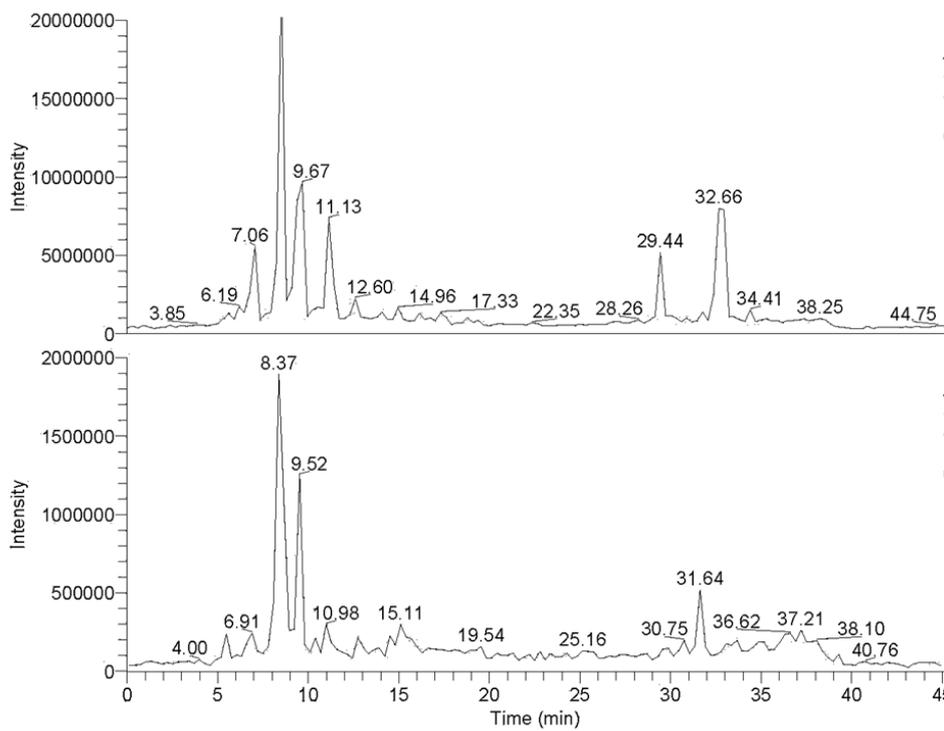
9.4 LC-MS-Analyse des Squalenmodellsystems

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #35-40 RT: 5.03-5.62 AV: 3 NL: 2.35E5
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

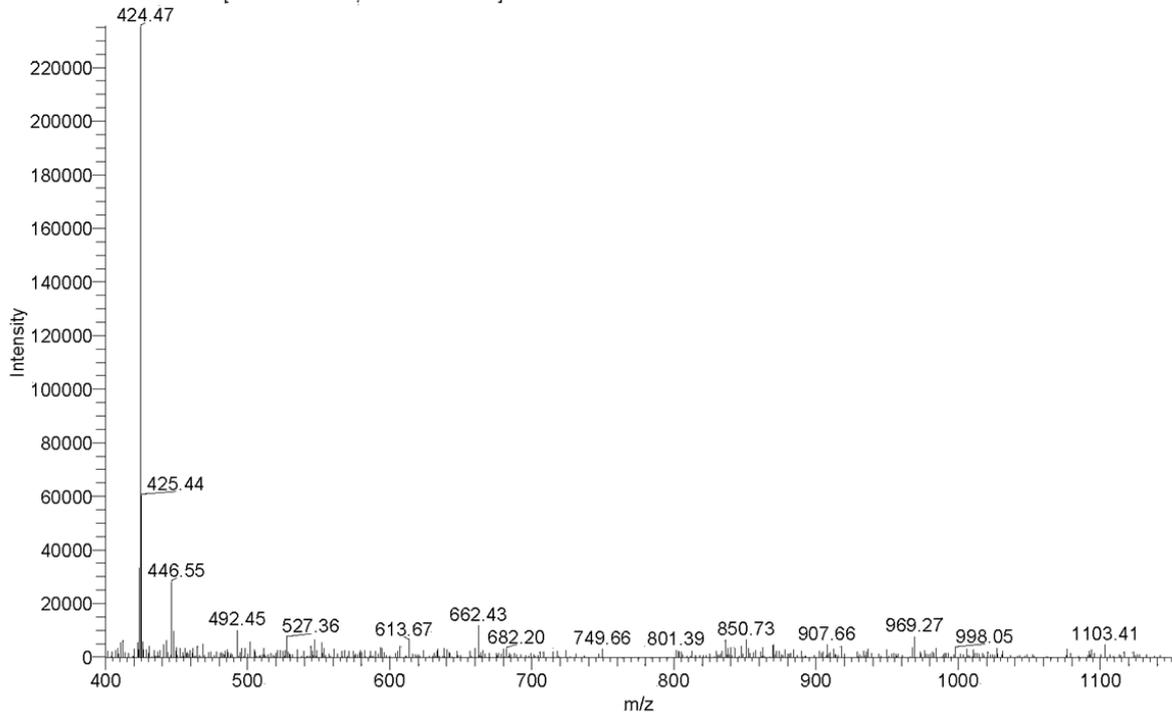


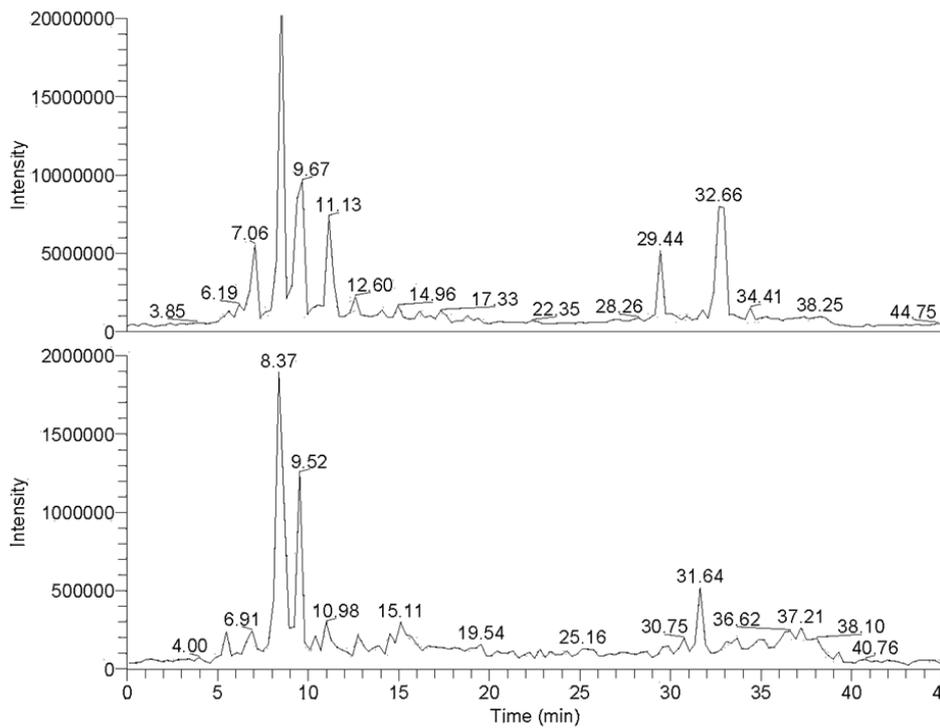
Abbildung 187: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 5,47 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #45-50 RT: 6.47-7.06 AV: 3 NL: 1.23E6
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

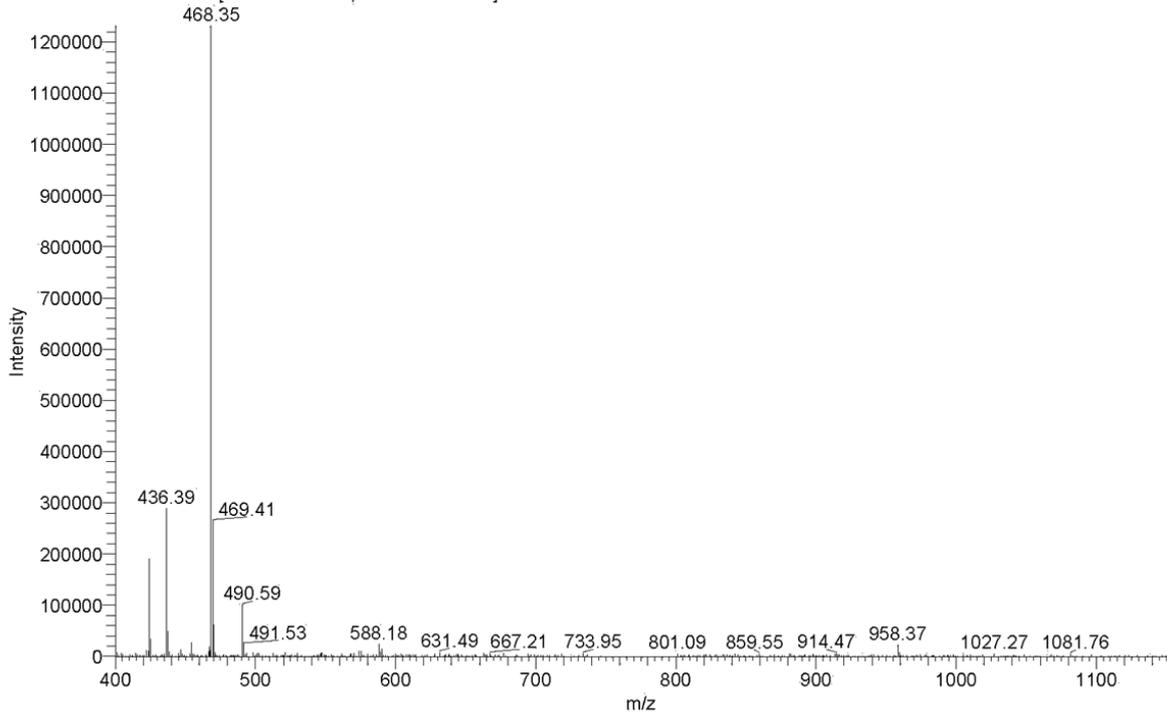


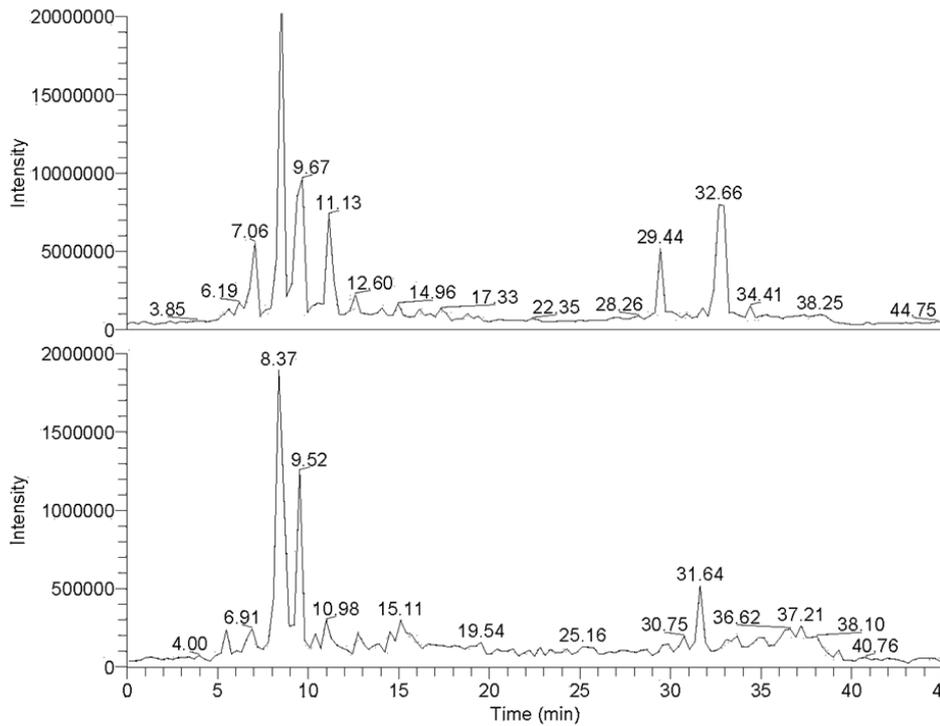
Abbildung 188: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 7,06 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #55-60 RT: 7.93-8.52 AV: 3 NL: 5.59E6
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

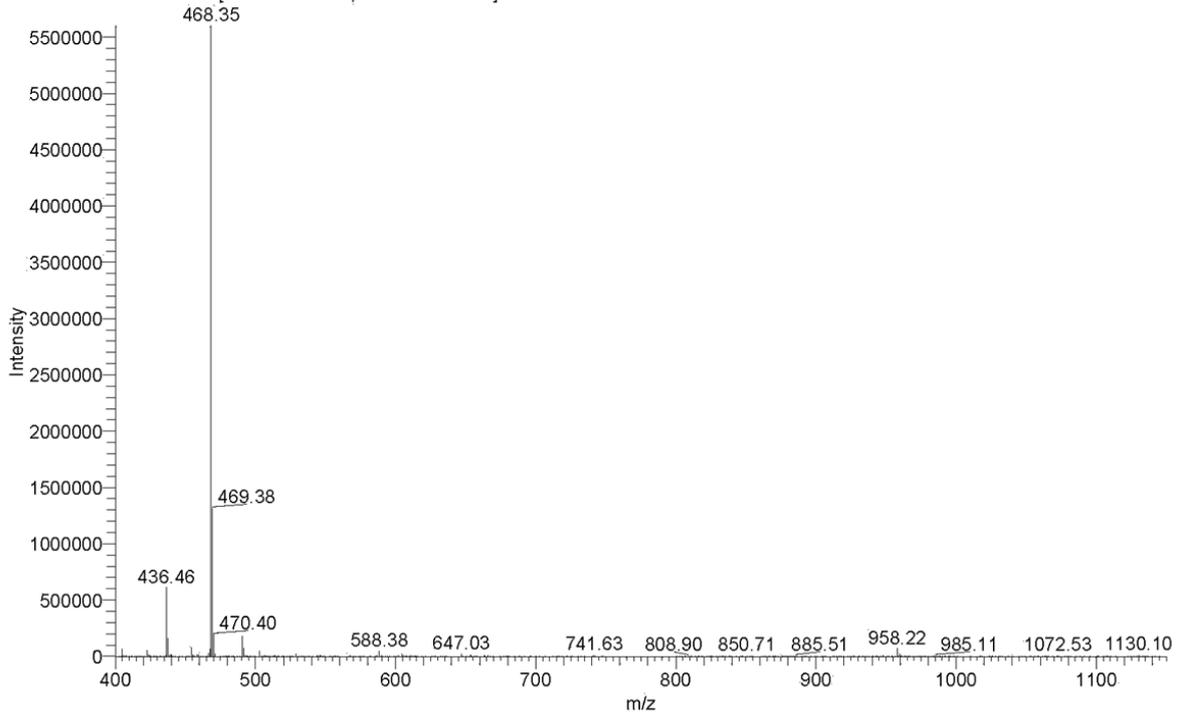


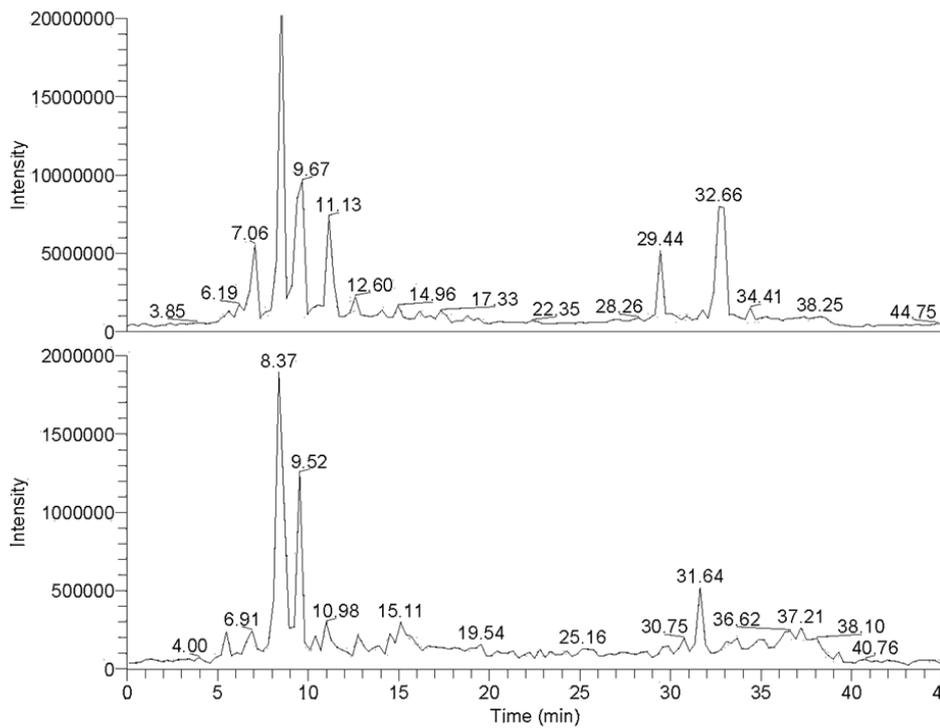
Abbildung 189: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 8,37 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #63-68 RT: 9.09-9.67 AV: 3 NL: 4.19E6
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

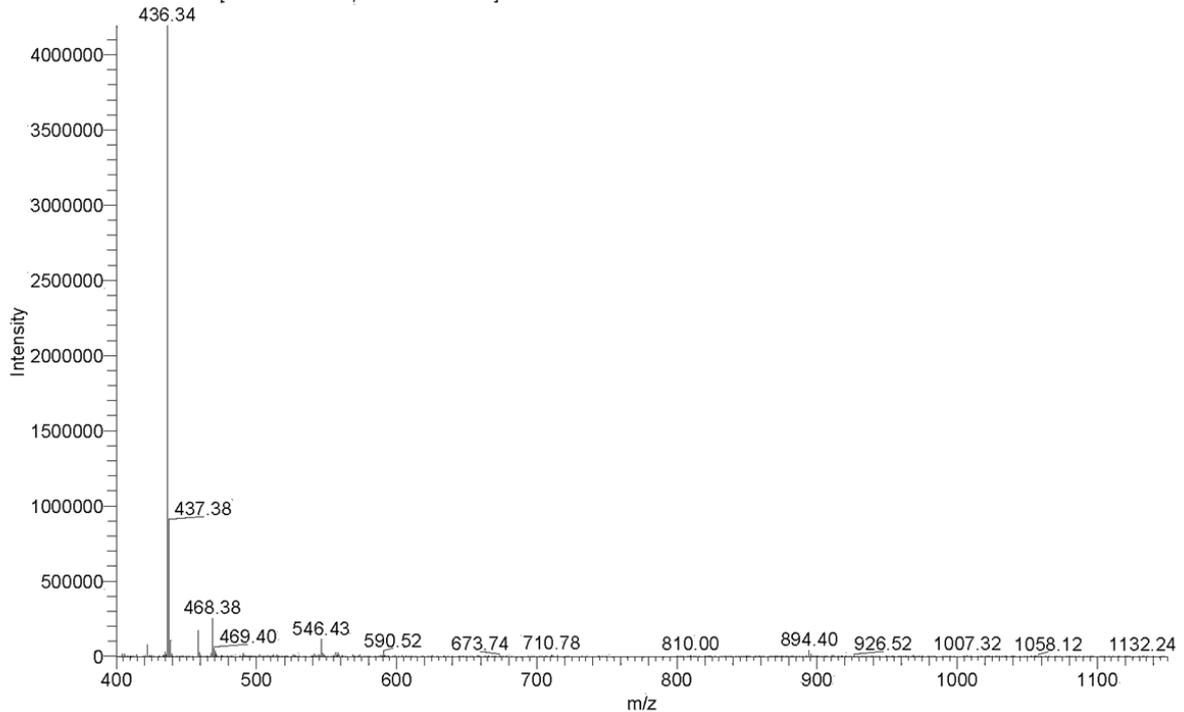


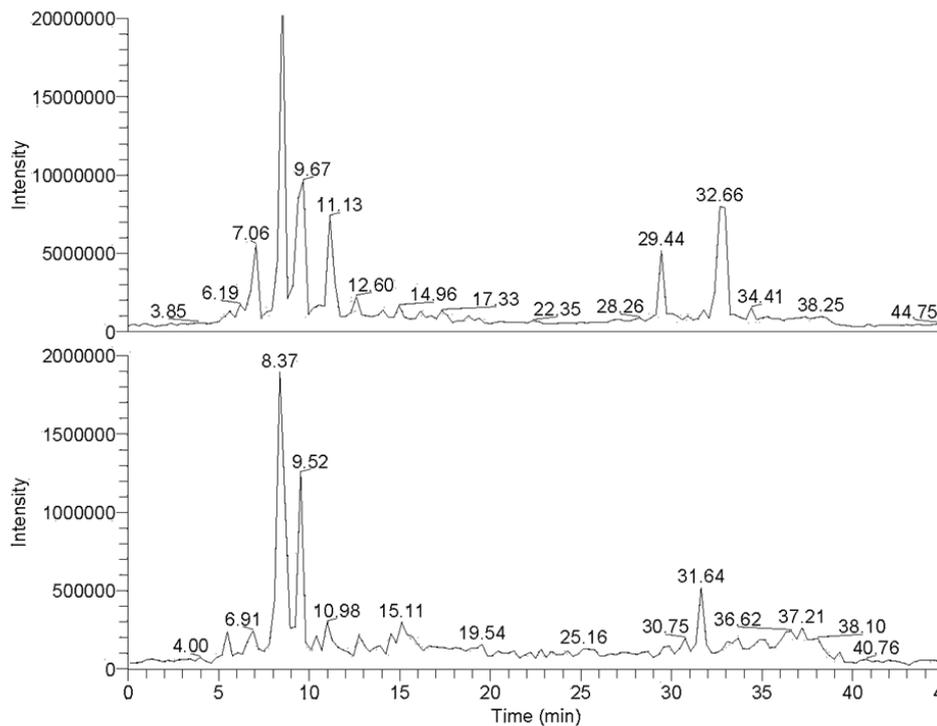
Abbildung 190: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 9,67 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #74-80 RT: 10.84-11.42 AV: 3 NL: 1.73E6
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

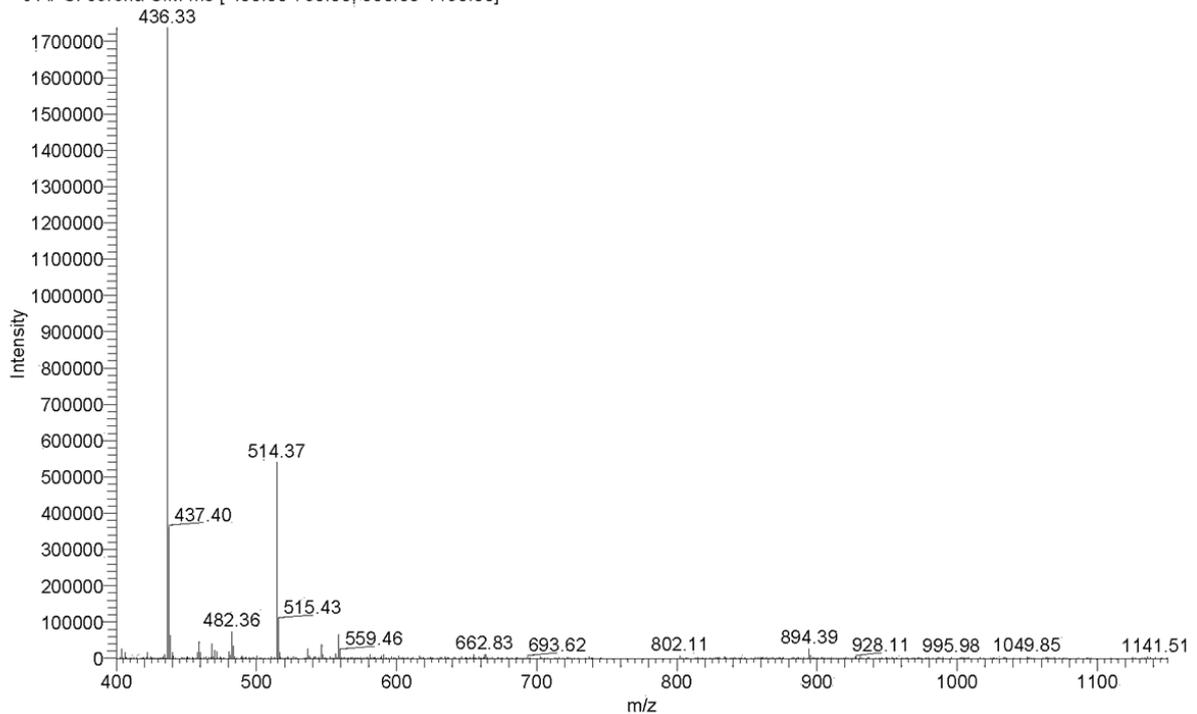


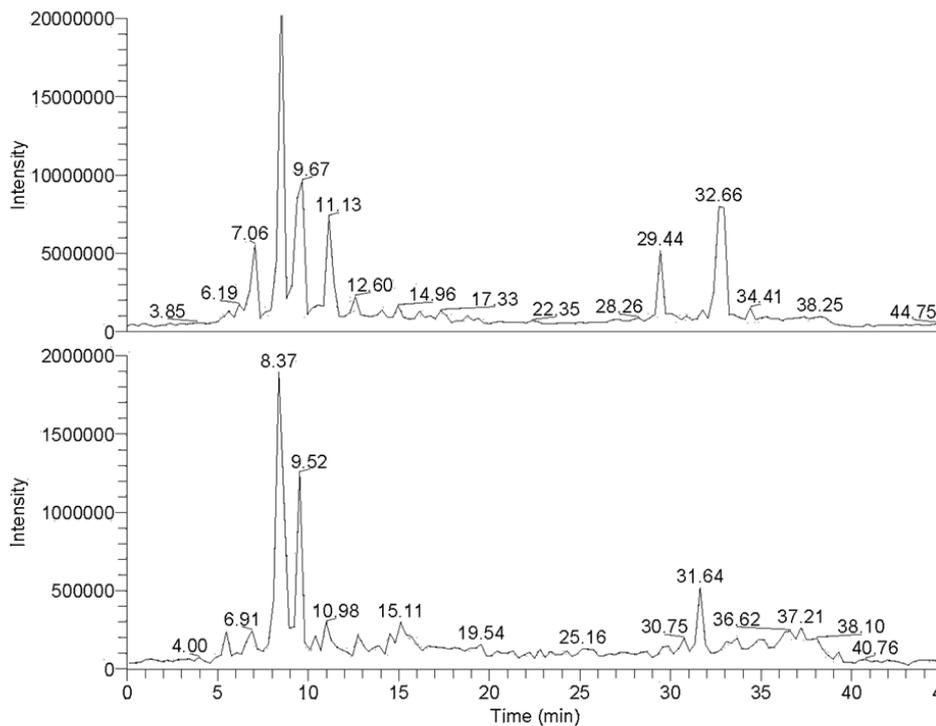
Abbildung 191: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 11,13 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



NL: 2.00E7
 m/z= 400.00-1150.00 F: + c
 APCI corona SIM ms [
 400.00-750.00,
 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_6
 0min

NL: 2.00E6
 m/z= 400.00-1150.00 F: - c
 APCI corona SIM ms [
 400.00-750.00,
 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_6
 0min

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #83-88 RT: 12.01-12.60 AV: 3 NL: 3.20E5
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

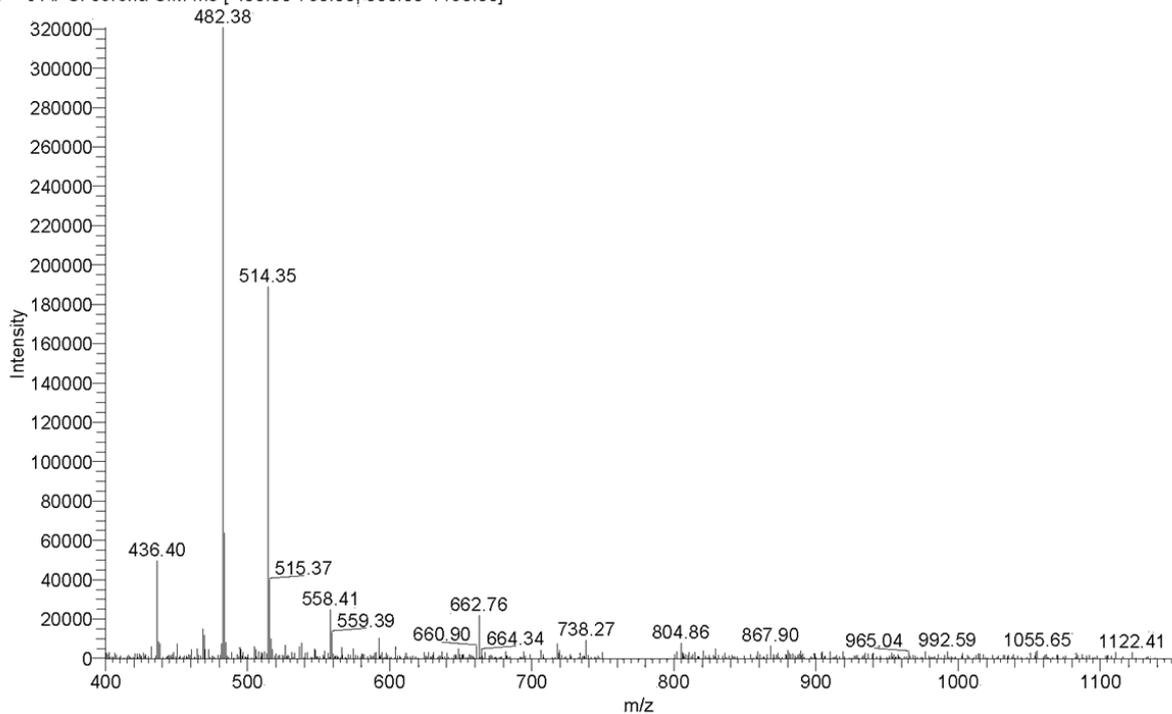


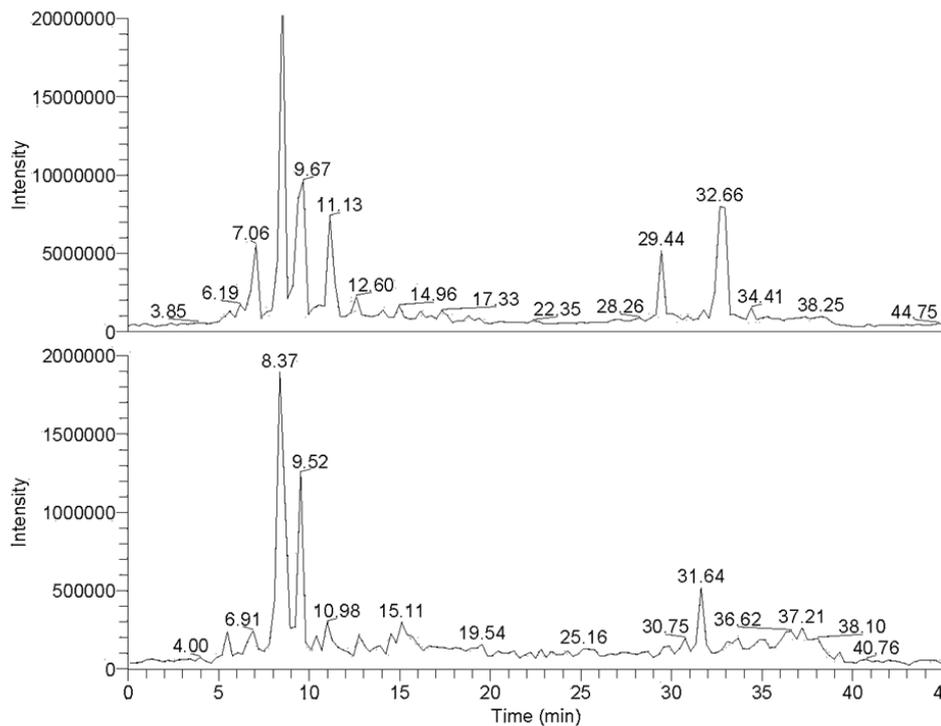
Abbildung 192: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 12,60 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #94-98 RT: 13.78-14.08 AV: 2 NL: 2.93E5
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

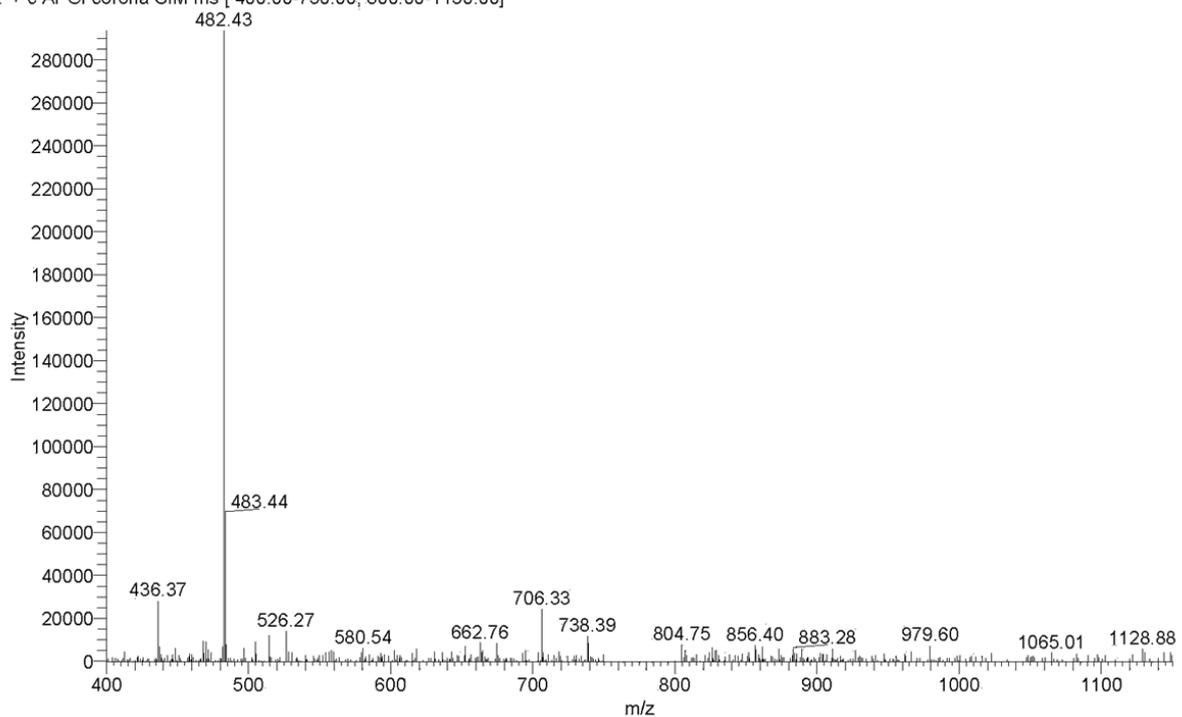


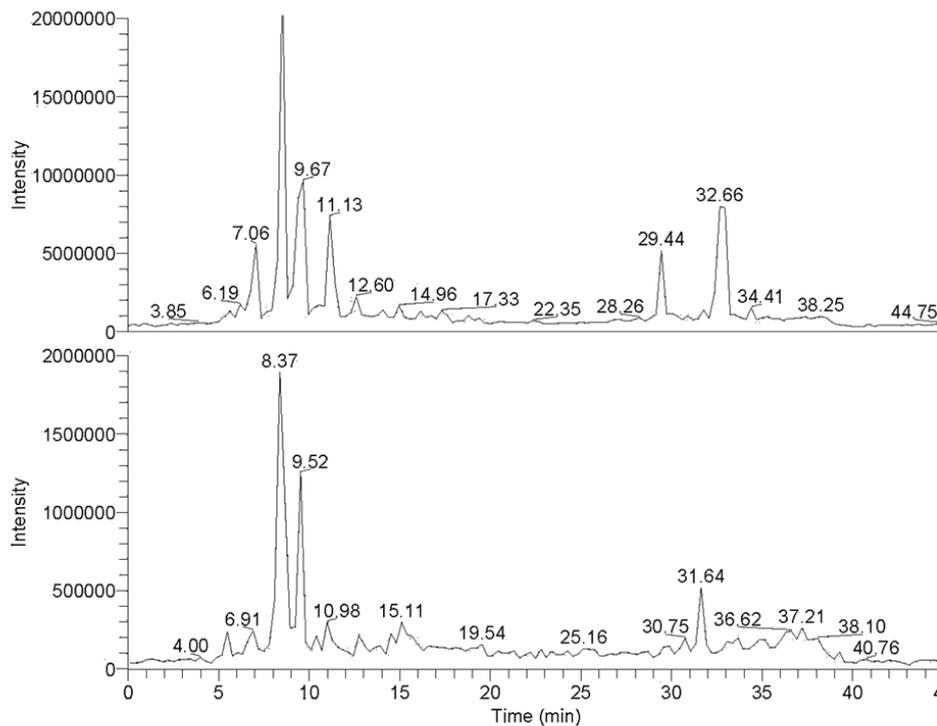
Abbildung 193: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 13,98 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #101-104 RT: 14.67-14.96 AV: 2 NL: 1.35E5
T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

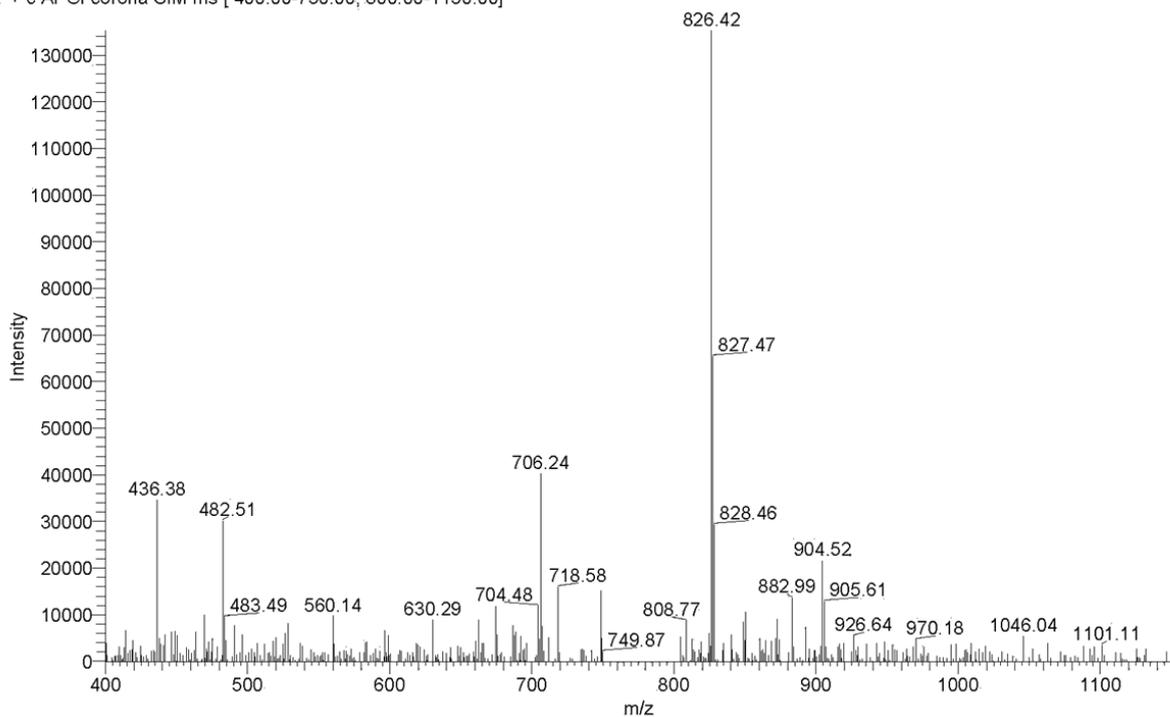


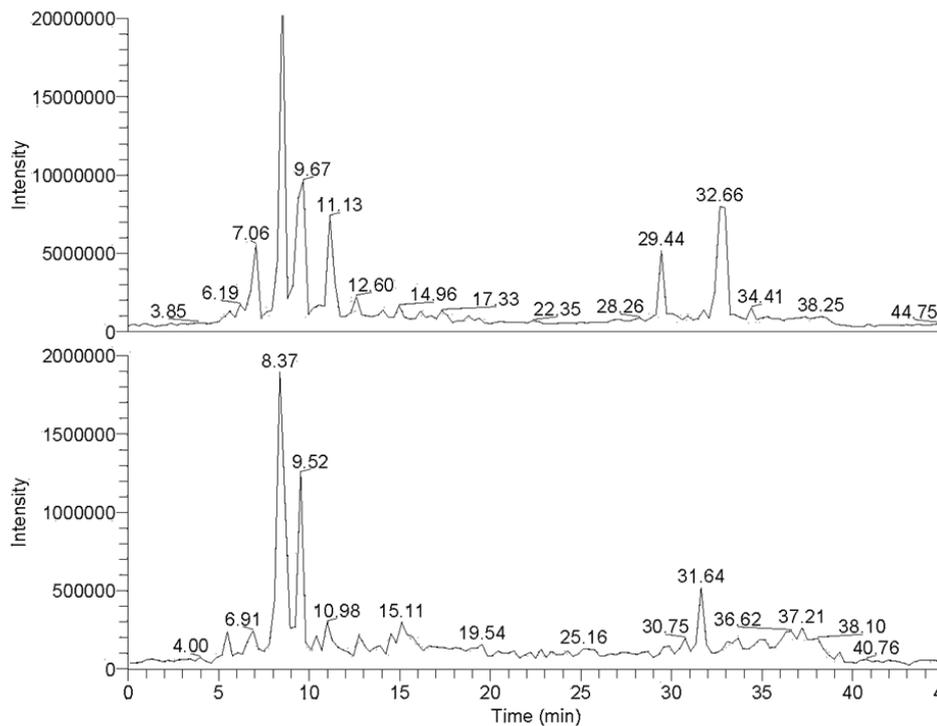
Abbildung 194: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 14,96 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



NL: 2.00E7
 m/z= 400.00-1150.00 F: + c
 APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

NL: 2.00E6
 m/z= 400.00-1150.00 F: - c
 APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #117-121 RT: 17.03-17.62 AV: 3 NL: 5.02E4
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

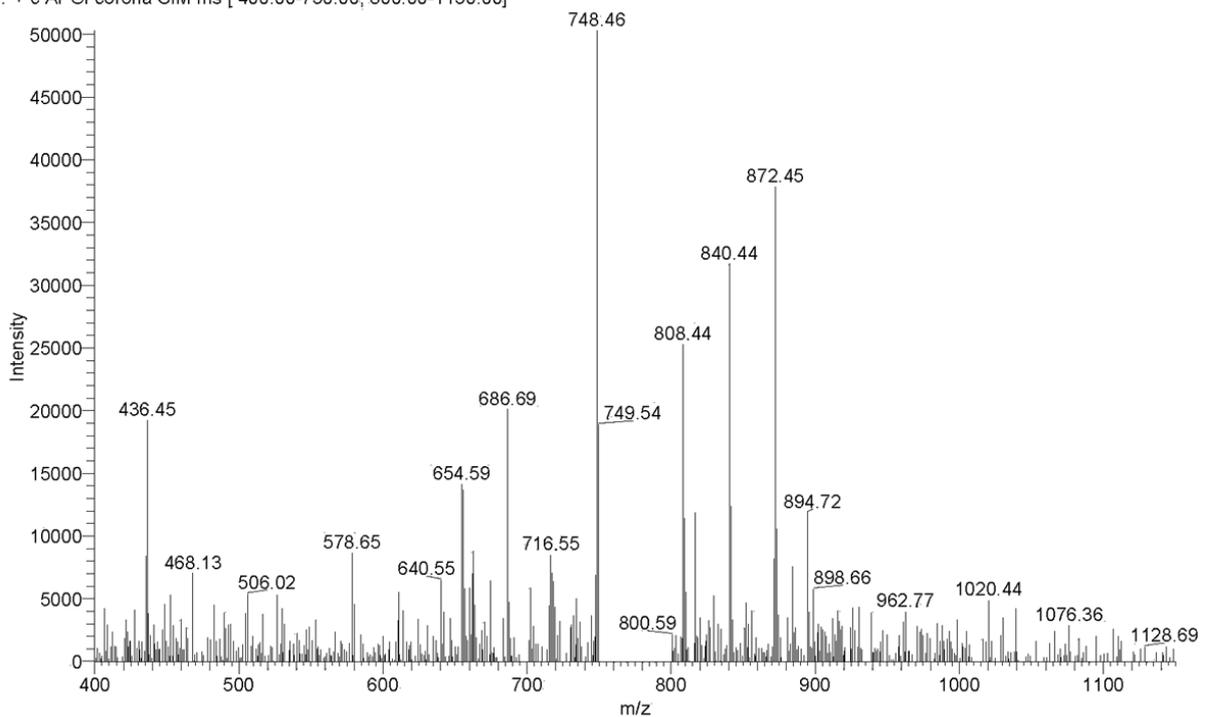


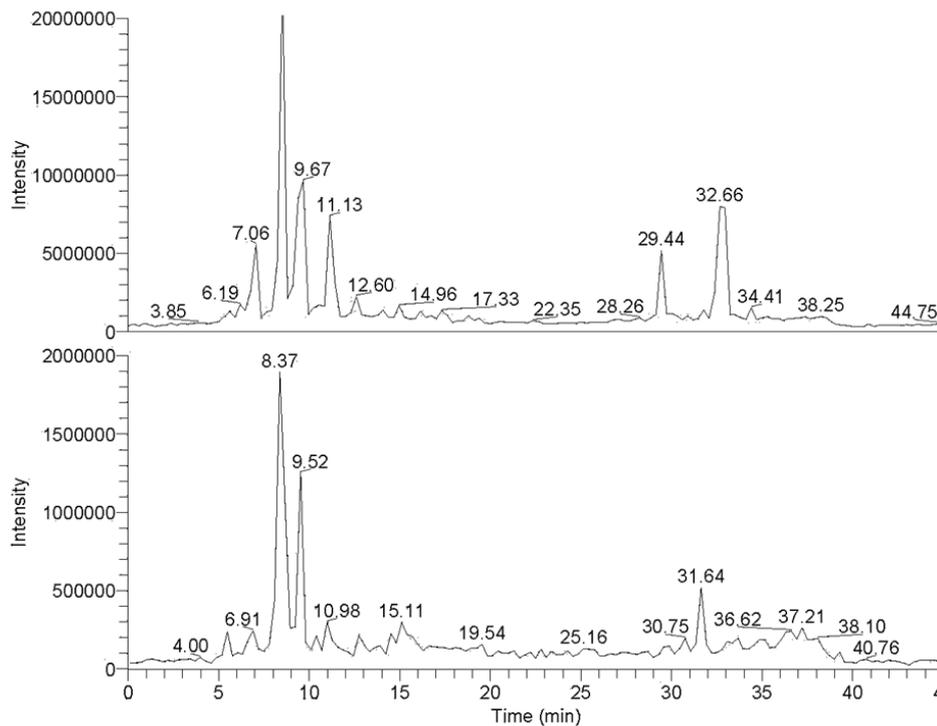
Abbildung 195: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 17,33 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #126-130 RT: 18.51-18.80 AV: 2 NL: 3.62E4
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

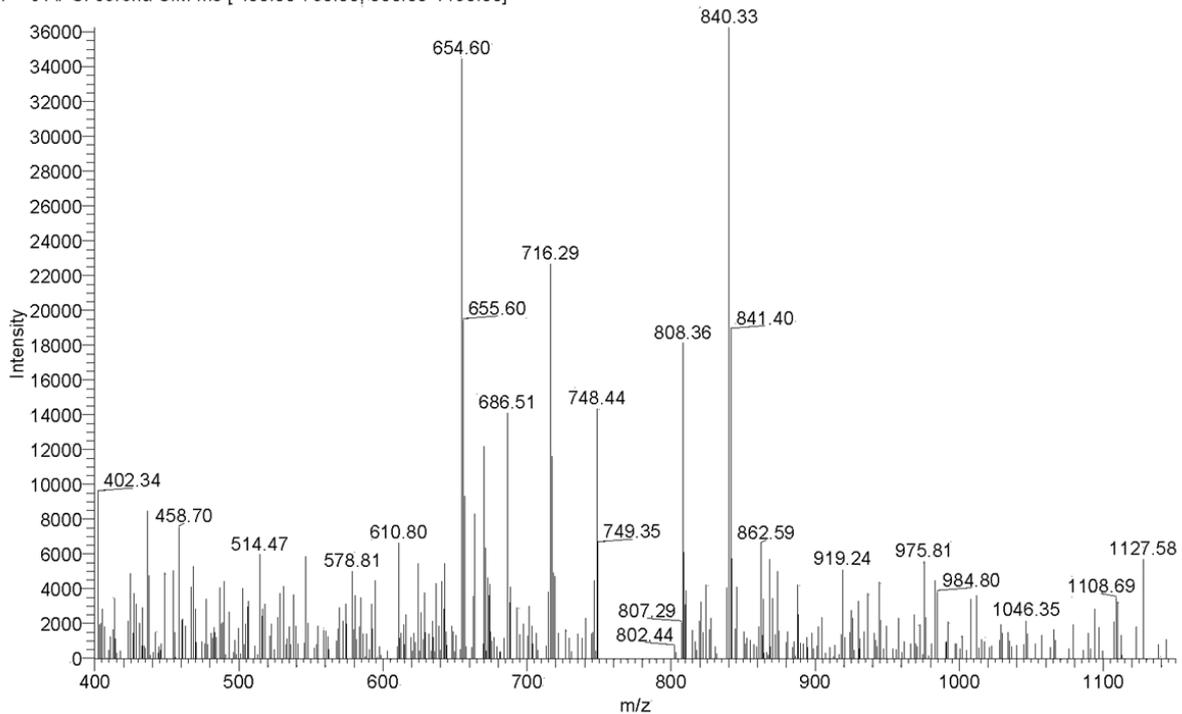


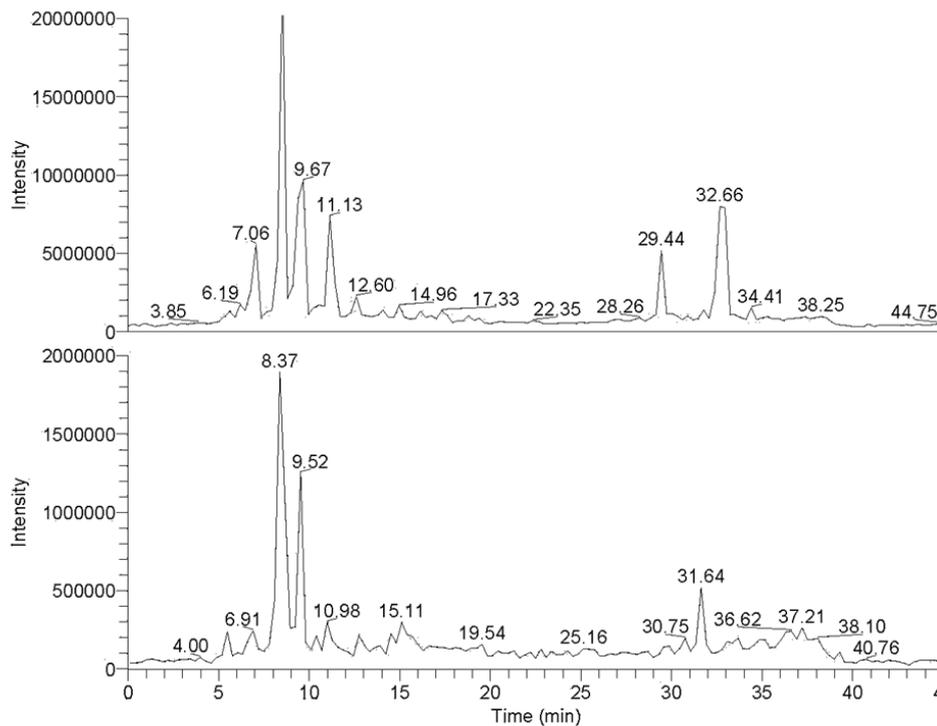
Abbildung 196: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 18,74 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



NL: 2.00E7
 m/z= 400.00-1150.00 F: + c
 APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

NL: 2.00E6
 m/z= 400.00-1150.00 F: - c
 APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #130-135 RT: 19.10-19.69 AV: 3 NL: 2.32E4
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

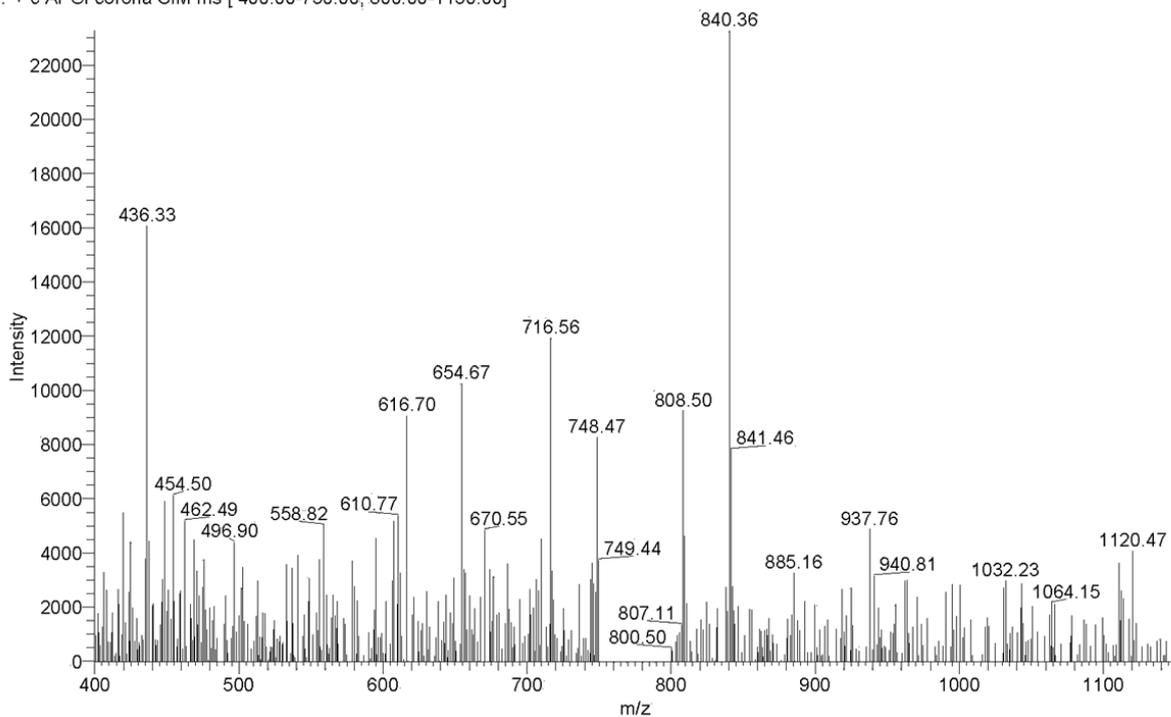


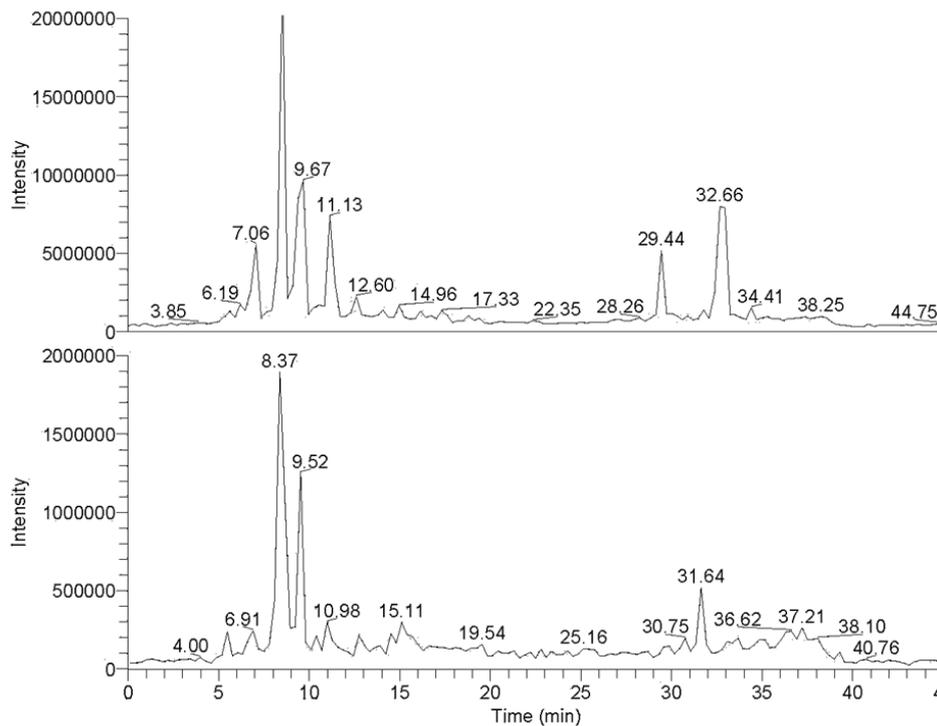
Abbildung 197: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 19,39 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #212-218 RT: 31.20-31.79 AV: 3 NL: 9.59E4
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

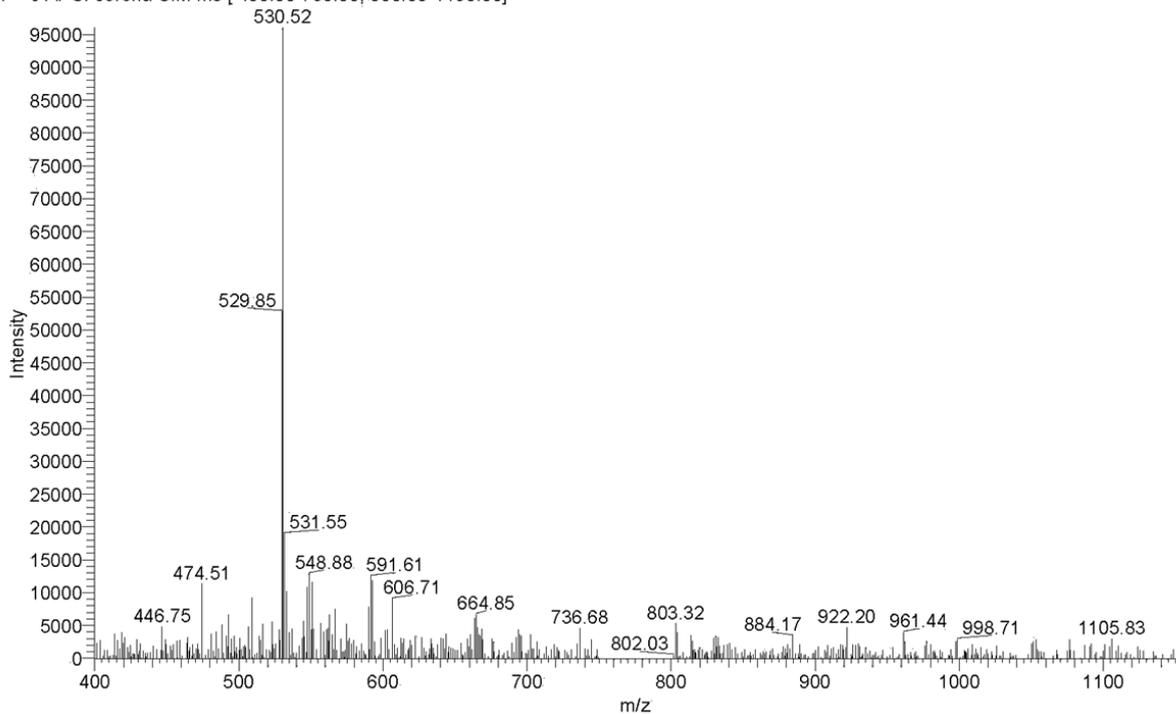


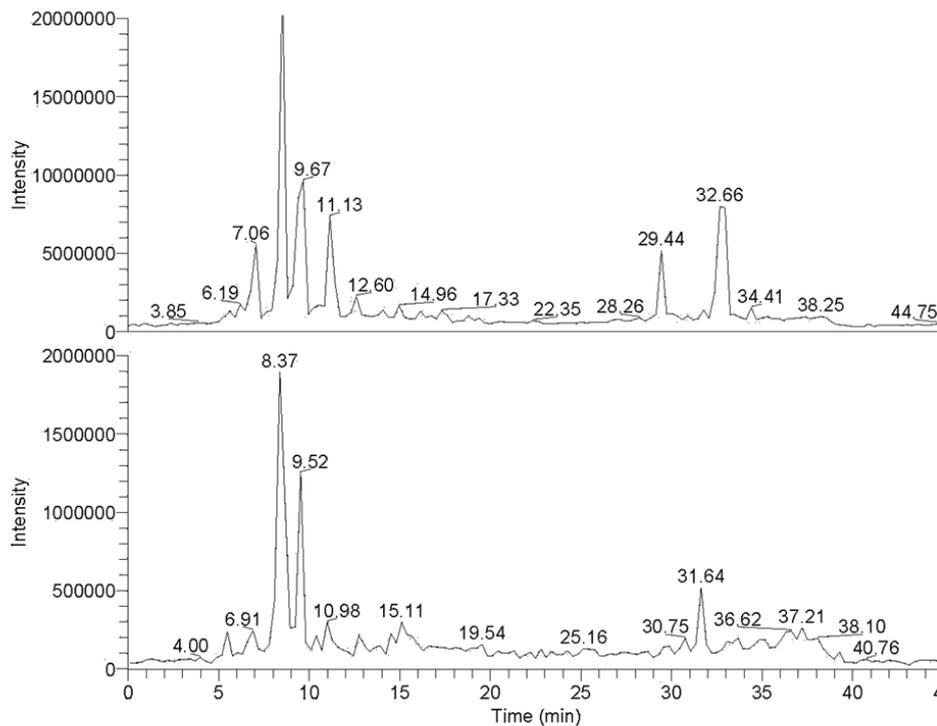
Abbildung 198: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 31,75 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #219-227 RT: 32.08-33.23 AV: 5 NL: 9.49E5
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

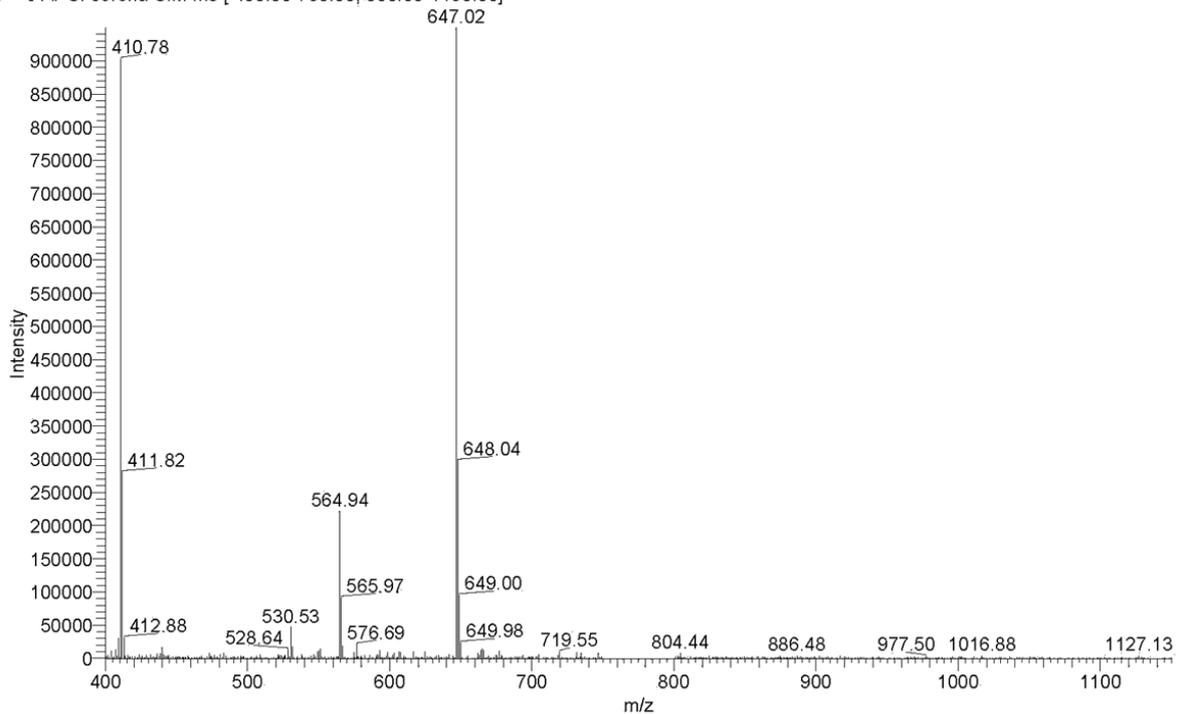


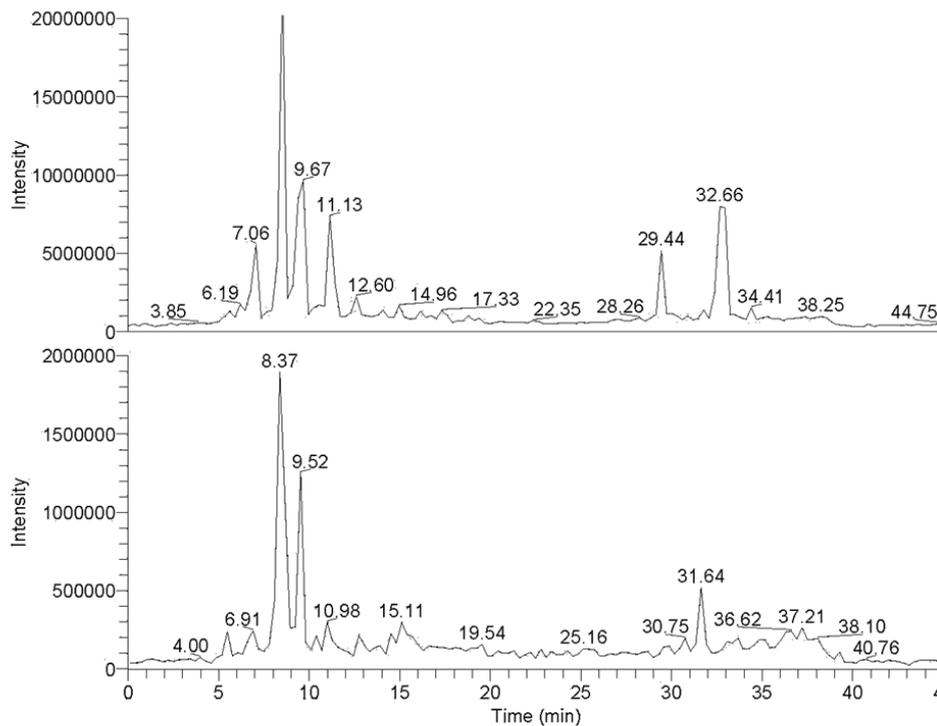
Abbildung 199: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 32,66 min (positiver Ionenmodus)

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

1/11/2018 9:09:45 AM

Background subtracted file

RT: 0.00 - 45.05



NL: 2.00E7
 m/z= 400.00-1150.00 F: + c
 APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

NL: 2.00E6
 m/z= 400.00-1150.00 F: - c
 APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00] MS
 BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min

BG_Sq_Harz_X_23_150C_60min #233-237 RT: 34.12-34.70 AV: 3 NL: 1.12E5
 T: + c APCI corona SIM ms [400.00-750.00, 800.00-1150.00]

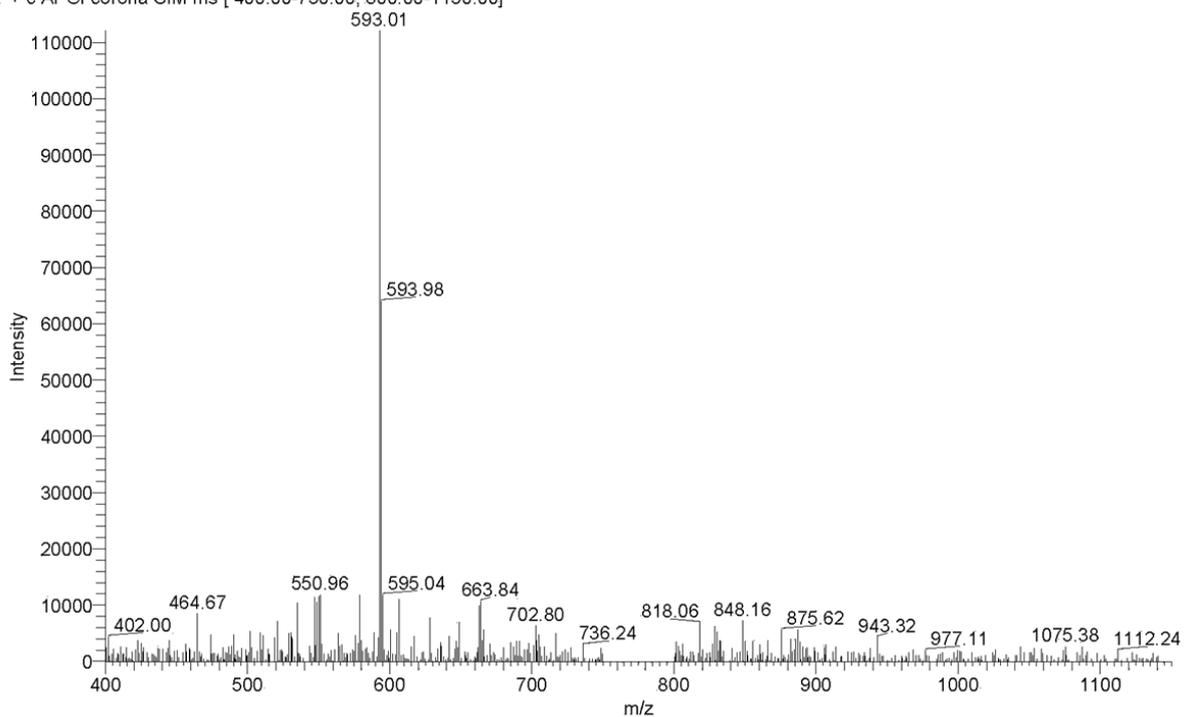


Abbildung 200: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 34,41 min (positiver Ionenmodus)

10. Literatur

- [1] D. Braun und G. Collin, „100 Jahre bakelit“, *Chemie Unserer Zeit*, Bd. 44, Nr. 3, S. 190–197, 2010.
- [2] C. Harries und W. Nagel, „Untersuchungen über die Natur des Schellacks; über die Schellosäure“, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, Bd. 55, Nr. 11, S. 3833–3848, Dez. 1922.
- [3] M. Crespy, Daniel, Bozonnet, Marianne, Meier, „100 Jahre Bakelit: das Material für 1000 Anwendungen“, *Angew. Chemie*, Bd. 120, Nr. 18, S. 3368ff, 2008.
- [4] K. Hirano und M. Asami, „Phenolic resins-100 years of progress and their future“, *React. Funct. Polym.*, Bd. 73, Nr. 2, S. 256–269, 2013.
- [5] L. Pilato, „Phenolic resins: 100 Years and still going strong“, *React. Funct. Polym.*, Bd. 73, Nr. 2, S. 270–277, 2013.
- [6] A. Lendlein und B. Philipp, „Polymers in the Berlin – Brandenburg Region : A Brief Review on the History on the Occasion of the 20th Anniversary of the German Reunification“, *Polymer (Guildf.)*, S. 753–757, 2011.
- [7] G. Koßmehl, „Startschuss für das Kunststoffzeitalter“, *Nachrichten aus der Chemie*, Bd. 57, Nr. 11, S. 1090–1092, Nov. 2009.
- [8] R. B. Durairaj, *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2005.
- [9] Carl Roth, „Sicherheitsdatenblatt Formaldehyd“. 2016.
- [10] C. Roth, „Sicherheitsdatenblatt ,Resorcin““. 2014.
- [11] J. P. Lewicki, C. A. Fox, und M. A. Worsley, „On the synthesis and structure of resorcinol-formaldehyde polymeric networks - Precursors to 3D-carbon macroassemblies“, *Polym. (United Kingdom)*, Bd. 69, Nr. 1, S. 45–51, 2015.
- [12] H. Dressler, *Resorcinol*. New York: Springer Science+Business Media, 1994.
- [13] T. Li, M. Cao, J. Liang, X. Xie, und G. Du, „Mechanism of base-catalyzed resorcinol-formaldehyde and phenol-resorcinol-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study“, *Polymers (Basel.)*, Bd. 9, 2017.
- [14] W. Dankelman und J. de Wit, „Analytical Methods for Resorcinol- Formaldehyde Resins“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 62, Nr. 894, S. 101–114, 1977.
- [15] H.-G. Elias, *Makromoleküle Struktur - Eigenschaften - Synthesen - Stoffe*. Basel, Heidelberg: Hüthig & Wepf Verlag, 1975.
- [16] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*. Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2005.
- [17] S. Koltzenburg, M. Maskos, und O. Nuyken, *Polymere Synthese, Eigenschaften und Anwendung*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2014.
- [18] M. D. Lechner, K. Gehrke, und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 5. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2014.

- [19] H. Dodiuk und S. H. Goodman, *Handbook of thermoset plastics*. Elsevier Inc., 2014.
- [20] M. Brockmann und S. Ibold, „Polyamid - Nylon“, 2000. [Online]. Verfügbar unter: <http://kirste.userpage.fu-berlin.de/chemistry/kunststoffe/amid.htm>. [Zugegriffen: 15-Aug-2018].
- [21] D. Joachimi, M. Münker, und M. Bienmüller, „Polyamid 6 und 66 (PA6 und PA66)“, *Kunststoffe*, Bd. 100, Nr. 10, S. 68–78, 2013.
- [22] F. A. Blouin, N. R. Bertoniere, L. F. Martin, und S. P. Rowland, „Gelation Characteristics of Methylolated Melamines Polymerized by Acid“, *Text. Res. J.*, S. 662–668, 1973.
- [23] G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, A. Vázquez, und I. Mondragon, „Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation“, *Polymer (Guildf)*., Bd. 41, Nr. 9, S. 3311–3315, 2000.
- [24] M. M. Sprung, „Reactivity of Phenols Toward Paraformaldehyde“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 63, Nr. 2, S. 334–343, 1941.
- [25] S. H. Hollingdale und J. L. Megson, „FORMALDEHYDE CONDENSATIONS WITH PHENOL AND ITS HOMOLOGUES. XVII. THE CHEMICAL COMPLEXITY OF RESINS“, *J. Appl. Chem.*, Bd. 4, S. 616–624, 1955.
- [26] R. A. V Raff und B. H. Silverman, „Kinetics of the Uncatalyzed Reactions between Resorcinol and Formaldehyde“, *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 43, Nr. June, S. 1423–1427, 1951.
- [27] K. P. C. Vollhardt und N. E. Schore, *Organische Chemie*, 4. Aufl. Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2005.
- [28] J. Paju, T. Pehk, und P. Christjanson, „Structure of phenol-formaldehyde polycondensates“, *Proc. Est. Acad. Sci.*, Bd. 58, Nr. 1, S. 45–52, 2009.
- [29] M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, D. Grande, P. Grenier, und D. Bedel, „Phenolic resins: 2. Influence of catalyst type on reaction mechanisms and kinetics“, *Polymer (Guildf)*., Bd. 37, Nr. 8, S. 1363–1369, 1996.
- [30] B. Kaledkowski und J. Hetper, „Synthesis of phenol-formaldehyde resole resins in the presence of tetraalkylammonium hydroxides as catalysts“, *Polymer (Guildf)*., Bd. 41, Nr. 5, S. 1679–1684, 2000.
- [31] G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, und I. Mondragon, „Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. III: Zinc acetate“, *Polymer (Guildf)*., Bd. 40, Nr. 21, S. 5873–5878, 1999.
- [32] N. Gabilondo, M. López, J. A. Ramos, J. M. Echeverría, und I. Mondragon, „Curing kinetics of amine and sodium hydroxide catalyzed phenol-formaldehyde resins“, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Bd. 90, Nr. 1, S. 229–236, 2007.
- [33] P. Goetzky und H. Pasch, „Untersuchungen zur Synthese und Härtung von Phenol-Formaldehyd-Harzen. 1. Quantitative Aussagen zur Resolsynthese in Gegenwart von Triethylamin“, *Acta Polym.*, Bd. 37, Nr. 8, S. 510–512, 1986.
- [34] D. Francis und L. Yeddanapalli, „Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed

- condensations of di- and tri-methylol phenols by themselves and with phenol“, *Die Makromol. Chemie*, Bd. 125, Nr. 3070, S. 119–125, 1969.
- [35] M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, und D. Bedel, „Phenolic resins: 4. Self-condensation of methylolphenols in formaldehyde-free media“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 37, Nr. 6, S. 955–964, 1996.
- [36] M. F. Grenier-Loustalot, S. Larroque, P. Grenier, und D. Bedel, „Phenolic resins: 3. Study of the reactivity of the initial monomers towards formaldehyde at constant pH, temperature and catalyst type“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 37, Nr. 6, S. 939–953, 1996.
- [37] G. Astarloa Aierbe, J. M. Echeverría, M. D. Martin, A. M. Etxeberria, und I. Mondragon, „Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 41, Nr. 18, S. 6797–6802, 2000.
- [38] K. Hultzsich, *Chemie der Phenolharze*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1950.
- [39] H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, und T. Hirth, *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendung*, 8. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [40] O. Nuyken, H. Samarian, und I. Wurdack, „Chemgapedia Phenoplaste“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/phenoplaste/phenoplast.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/phenoplaste/haupt.aertung.vscml.html>. [Zugegriffen: 23-Aug-2018].
- [41] K. Hultzsich, „Studien auf dem Gebiete der Phenol- formaldehydharze I.Mitteilung: Die Reaktion von Phenolalkoholen mit ungesättigten Substanzen“, *J. fur Prakt. Chemie*, Bd. 158, Nr. 1941, S. 275–294, 1941.
- [42] W. Werner und O. Barber, „Charakterisierung von Novolaken und Resolen durch HPLC *“, *Chromatographia*, Bd. 15, Nr. 2, S. 101–106, 1982.
- [43] Diverse, „Phenolharze“, *Lexikon der Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998.
- [44] M. G. Kim, L. W. Amos, und E. E. Barnes, „Investigation of a Resorcinol-Formaldehyde Resin by ¹³C-NMR Spectroscopy and Intrinsic Viscosity Measurement“, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, Bd. 31, S. 1871–1877, 1993.
- [45] L. Pilato, *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2010.
- [46] D. D. Werstler, „Quantitative ¹³C n.m.r. characterization of aqueous formaldehyde resins: 2. Resorcinol-formaldehyde resins“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 27, Nr. 5, S. 757–764, 1986.
- [47] J. Huang u. a., „Controlled synthesis of high-ortho-substitution phenol-formaldehyde resins“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 97, Nr. 2, S. 652–658, 2005.
- [48] H. Baumann, *Leime und Kontaktkleber*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1967.
- [49] A. Pizzi, *Advanced Wood Adhesives Technology*. New York: Marcel Dekker Inc, 1994.

- [50] A. Gardziella, L. A. Pilato, und A. Knop, *Phenolic Resins*, 2. Aufl. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2000.
- [51] M. Biedermann und K. Grob, „Phenolic resins for can coatings: I. Phenol-based resole analysed by GC-MS, GCxGC, NPLC-GC and SEC“, *LWT - Food Sci. Technol.*, Bd. 39, Nr. 6, S. 633–646, 2006.
- [52] M. Biedermann und K. Grob, „Phenolic resins for can coatings: II. Resoles based on cresol/phenol mixtures or tert. butyl phenol“, *LWT - Food Sci. Technol.*, Bd. 39, Nr. 6, S. 647–659, 2006.
- [53] G. R. Hamed, „Tack and Green Strength of Elastomeric Materials“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 54, Nr. 3, S. 576–595, 1981.
- [54] B. SE, „BASF Zwischenprodukte“, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/kundenreportage/koresin>. [Zugegriffen: 20-Aug-2018].
- [55] A. Lechtenboehmer, H. G. Money Penny, und F. Mersch, „A Review of polymer interfaces in tyre technology“, *Br. Polym. J.*, Bd. 22, Nr. 4, S. 265–301, 1990.
- [56] A. K. Bhowmick, P. P. De, und A. K. Bhattacharyya, „Adhesive tack and green strength of EPDM rubber“, *Polym. Eng. Sci.*, Bd. 27, Nr. 15, S. 1195–1202, 1987.
- [57] D. Rosu, C. Cascaval, und C. Simionescu, „Tack of pressure-sensitive adhesives with 4-nonyl-phenol formaldehyde novolac resins as tackifiers“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 230, S. 117–128, 1995.
- [58] S.-S. Choi und J. H. Jang, „Tack behaviours of p-t-octylphenolformaldehyde resin with rubber using a molecular simulation“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 39, Nr. 23, S. 5861–5866, 1998.
- [59] C. K. Rhee und J. C. Andries, „Factors Which Influence Autohesion of Elastomers“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 54, Nr. 1, S. 101–114, 1981.
- [60] J. S. Dick, C. P. Rader, J. S. Dick, und C. P. Rader, *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products*. 2014.
- [61] B. D. Park, B. Riedl, E. W. Hsu, und J. Shields, „Effects of weight average molecular mass of phenol-formaldehyde adhesives on medium density fiberboard performance“, *Holz als Roh - und Werkst.*, Bd. 56, Nr. 3, S. 155–161, 1998.
- [62] T. Hotaka, Y. Ishikawa, und K. Mori, „Effect of Compound Ingredients on Adhesion between Rubber and Brass-Plated Steel Cord“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 78, Nr. 2, S. 175–187, 2005.
- [63] G. Buytaert, F. Coornaert, und W. Dekeyser, „Characterization of the Steel Tire Cord - Rubber Interface“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 82, Nr. 4, S. 430–441, Sep. 2009.
- [64] W. J. van Ooij, P. B. Harakuni, und G. Buytaert, „Adhesion of Steel Tire Cord to Rubber“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 82, Nr. 3, S. 315–339, 2009.
- [65] P. Y. Patil und W. J. Van Ooij, „Mechanism of adhesion degradation of rubber to brass-plated steel cords“, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Bd. 18, Nr. 12, S. 1367–1394, 2004.

- [66] W. J. van Ooij, „Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords—An Overview“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 57, Nr. 3, S. 421–456, 1984.
- [67] F. S. F. Röthemeyer, *Kautschuk Technologie*, 3. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [68] T. S. Solomon, „Systems for Tire Cord-Rubber Adhesion.“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 58, Nr. 3, S. 561–576, 1985.
- [69] G. Gillberg, L. Sawyer, und A. Promislow, „Tire cord adhesion - A TEM study“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 28, Nr. 12, S. 3723–3743, 1983.
- [70] W. J. van Ooij, „Fundamental aspects of rubber adhesion to brass-plated steel tire cords“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 53, Nr. 3, S. 605–675, 1979.
- [71] W. S. Fulton, G. C. Smith, und K. J. Titchener, „Interfacial microanalysis of rubber-tyre-cord adhesion and the influence of cobalt“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 221, Nr. 1–4, S. 69–86, 2004.
- [72] P. L. Cho, G. S. Jeon, S. K. Ryu, und G. Seo, „Adhesion between Rubber Compound and Copper-Film-Plated Steel Cord“, *J. Adhes.*, Bd. 70, Nr. 3–4, S. 241–258, 1999.
- [73] P. Y. Patil und W. J. van Ooij, „Mechanistic Study of the Role of One-Component Resins in Rubber-to-Brass Bonding in Tires“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 77, Nr. 5, S. 891–913, 2004.
- [74] G. S. Jeon, „Effect of hexamethoxymethylmelamine in rubber compound on the adhesion between metal and rubber compound“, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, Bd. 18, Nr. 1, S. 885–888, 2012.
- [75] G. S. Jeon, „On characterizing microscopically the adhesion interphase for the adhesion between metal and rubber compound Part I. Effect of hexamethoxymethylmelamine in rubber compound“, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Bd. 27, Nr. 15, S. 1666–1680, 2013.
- [76] G. S. Jeon, U. Il Kang, S. W. Jeong, S. J. Choi, und S. H. O. Kim, „Adhesion between rubber compounds and ternary-alloy-coated steel cords. Part II: Effects of sulfur and cobalt salt in rubber compounds“, *J. Adhes. Sci. Technol.*, Bd. 19, Nr. 15, S. 1325–1348, 2005.
- [77] F. L. Magnus und G. R. Hamed, „Role of Phenolic Tackifiers in Polyisoprene Rubber“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 64, S. 65–73, 1991.
- [78] H. Fries, E. Esch, und T. Kempermann, „Neuartige, härtend wirkende Phenolharze für die Gummi-Industrie mit breitem Anwendungsspektrum“, *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, Bd. 32, Nr. 11, S. 860–869, 1979.
- [79] J. Borowitz und R. Kosfeld, „Beschreibung des visko-elastischen Verhaltens des polymeren Mischsystems Phenolnovolakharz-Nitrilkautschuk (PF/NBR) mit Hilfe der Van-der-Poel-Gleichung“, *Rheol. Acta*, Bd. 20, Nr. 4, S. 370–380, 1981.
- [80] S. Rajesh Kumar, P. M. Asseref, J. Dhanasekaran, und S. . Krishna Mohan, „A new approach with prepregs for reinforcing nitrile rubber with phenolic and benzoxazine resins“, *RCS Adv.*, Bd. 4, S. 12526–12533, 2014.

- [81] L. Ye, Y. Zhang, und Z. Wang, „Mechanical Properties and Microstructure of Acrylonitrile-Butadiene Rubber Vulcanizates Reinforced by In Situ Polymerized Phenolic Resin“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 105, S. 3851–3857, 2007.
- [82] L. Ye und Y. Zhang, „In-Situ Polymerized Phenolic Resin for Reinforcement of Chloroprene and Ethylene – Propylene Rubber Vulcanizates“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 111, S. 1177–1184, 2009.
- [83] S. Chuayjuljit, P. Rattanametangkool, und P. Potiyaraj, „Preparation of Cardanol – Formaldehyde Resins from Cashew Nut Shell Liquid for the Reinforcement of Natural Rubber“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 104, S. 1997–2007, 2006.
- [84] V. Nigam, D. K. Setua, und G. N. Mathur, „Hybrid filler system for nitrile rubber vulcanizates“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 36, S. 43–47, 2001.
- [85] Sigma-Aldrich, „Sicherheitsdatenblatt Melamin“. 2014.
- [86] D. G. U. e. V. (DGUV), „GESTIS Stoffdatenbank Melamin“, *Melamin*. .
- [87] G. Hamprecht und M. Schwarzmann, „Synthese von Melamin aus Harnstoff nach einem drucklosen Einstufenverfahren“, *Chemie-Ing.-Techn.*, Bd. 40, Nr. 9, S. 462–464, 1968.
- [88] W. T. H. GmbH, „WTH Walther Thieme Handel GmbH Melaminderivate“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wthgmbh.de/de/brandschutzmittel/77-melaminderivate.html>. [Zugegriffen: 24-Aug-2018].
- [89] M. Dunky und P. Niemz, *Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2002.
- [90] A. Gams, G. Widmer, und W. Fisch, „Über Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte“, *Helv. Chim. Acta*, Bd. 24, Nr. 2, S. 195–197, 1941.
- [91] G. W. Becker, D. Braun, und W. Woebcken, *Duroplaste Kunststoff Handbuch 10, 2. Aufl.* München: Carl Hanser Verlag, 1988.
- [92] H. Diem, G. Matthias, und R. A. Wagner, „Amino Resins“, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2012.
- [93] J. R. Ebdon, B. J. Hunt, W. T. S. O. Rourke, und J. Parkin, „Characterisation of Some Melamine-Formaldehydes Condensates and some cured Resins by ¹H, ¹³C and ¹⁵N n.m.r. Spectroscopy“, *Br. Polym. J.*, Bd. 20, S. 327–334, 1988.
- [94] A. Pizzi, „Melamine–Formaldehyde Adhesives“, in *Handbook of Adhesive Technology*, 2003.
- [95] Y. Motoyama und K. Uchida, „Preparation of sec-butanol-modified melamine–formaldehyde resin varnish“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 11, Nr. 7, S. 1251–1257, 1967.
- [96] D. G. Anderson, D. A. Netzel, und D. J. Tessari, „The Synthesis and Characterization of Monomeric Etherified Methylolated Melamines Using Gel Permeation Chromatography and Proton Magnetic Resonance Spectroscopy“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 14, S. 3021–3032, 1970.
- [97] H.-J. Streitberger und R. Hanselmann, „Melamin-Formaldehyd-Harze“, *Römpp*. Georg

- Thieme Verlag, 2008.
- [98] S. Jahromi, „The storage stability of melamine formaldehyde resin solutions: III. Storage at elevated temperatures“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 40, Nr. 18, S. 5103–5109, 1999.
- [99] S. Jahromi, „Storage stability of melamine-formaldehyde resin solutions, 1. The mechanism of instability“, *Macromol. Chem. Phys.*, Bd. 200, Nr. 10, S. 2230–2239, 1999.
- [100] Bauer, Brinkmann, Osswald, Rudolph, und Schachtenberg, *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31. Aufl. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2013.
- [101] 2002) Ibigawa Electrical Industry (zitiert nach Dunky und Niemz, „British patent 1 057400“, 1967.
- [102] M. Higuchi, „Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives 5“, *Mokuzai Gakkaishi*, Bd. 40, S. 604–611, 1994.
- [103] D. Braun und W. Krauß, „Gemeinsame Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd I. Modellreaktion“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 108, S. 141–159, 1982.
- [104] D. Braun und W. Krauß, „Gemeinsame Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd II. Chromatographische und spektroskopische Untersuchung“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 118, Nr. 1903, S. 165–182, 1983.
- [105] D. Braun und H.-J. Ritzert, „Gemeinsame Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd IV. Härtung“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 125, Nr. 2037, S. 27–36, 1984.
- [106] D. Braun und H.-J. Ritzert, „Gemeinsame Kondensation von Phenol, Melamin und Formaldehyd III. Vorkondensation“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 125, Nr. 2036, S. 9–26, 1984.
- [107] B. Tomita und H. Ono, „Melamine–formaldehyde resins: Constitutional characterization by fourier transform ^{13}C -NMR spectroscopy“, *J. Polym. Sci.*, Bd. 17, S. 3205–3215, 1979.
- [108] B. Tomita und T. Maturakl, „Cocondensation between Resol and Amino Resins“, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Bd. 24, S. 1–5, 1985.
- [109] J. Roh, M. Higuchi, und I. Sakata, „Curing Behavior and Bonding Properties of Thermosetting Resin Adhesives III“, *Mokuzai Gakkaishi*, Bd. 35, Nr. 4, S. 320–327, 1989.
- [110] J. Roh, M. Higuchi, und I. Sakata, „Curing Behavior and Bonding Properties of Thermosetting Resin Adhesives III a“, *Mokuzai Gakkaishi*, Bd. 36, Nr. 1, S. 36–41, 1990.
- [111] J. Roh, M. Higuchi, und I. Sakata, „Curing Behavior and Bonding Properties of Thermosetting Resin Adhesives III b“, *Mokuzai Gakkaishi*, Bd. 36, Nr. 1, S. 42–48, 1990.
- [112] M. Maciejewski, M. Kedzierski, E. Bednarek, und E. Rudnik, „Highly branched

- melamine - phenolic novolaks“, *Polym. Bull.*, Bd. 48, S. 251–259, 2002.
- [113] R. P. Subrayan und F. N. Jones, „Condensation of Substituted Phenols with Hexakis(methoxymethyl)melamine: Synthesis, Characterization, and Properties of Substituted 2,4,6-Tris[3,4-dihydro-1,3-(2H)-benzoxazin-3-yl]-s-triazine Derivatives“, *Chem. Mater.*, Bd. 10, Nr. 11, S. 3506–3512, 1998.
- [114] H. Ishida und D. J. Allen, „Physical and Mechanical Characterization of Near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines“, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, Bd. 34, S. 1019–1030, 1996.
- [115] T. Takeichi, T. Kawauchi, und T. Agag, „High Performance Polybenzoxazines as a Novel Type of Phenolic Resin“, *Polym. J.*, Bd. 40, Nr. 12, S. 1121–1131, 2008.
- [116] C. Gao und D. Yan, „Hyperbranched polymers: From synthesis to applications“, *Prog. Polym. Sci.*, Bd. 29, Nr. 3, S. 183–275, 2004.
- [117] C. R. Yates und W. Hayes, „Synthesis and applications of hyperbranched polymers“, *Eur. Polym. J.*, Bd. 40, Nr. 7, S. 1257–1281, 2004.
- [118] P. W. Atkins und J. de Paulo, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl. Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2013.
- [119] Maskos/Butt, „Arrhenius-Gleichung und Theorie des Übergangszustandes“. S. 1–16, 2009.
- [120] S. S. Choi, O. B. Kim, und Y. Kim, „Direct analysis of microstructures of alkyl phenol resin using atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry“, *Polym. Test.*, Bd. 32, Nr. 2, S. 366–374, 2013.
- [121] J. M. Kenny, G. Pisaniello, F. Farina, und S. Puzziello, „Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin“, *Thermochim. Acta*, Bd. 269–270, S. 201–211, 1995.
- [122] T. D. T. Vo, M. Himmelsbach, M. Haunschmidt, W. Buchberger, C. Schwarzinger, und C. W. Klampfl, „Improved analysis of melamine-formaldehyde resins by capillary zone electrophoresis-mass spectrometry using ion-trap and quadrupole-time-of-flight mass spectrometers“, *J. Chromatogr. A*, Bd. 1213, Nr. 1, S. 83–87, 2008.
- [123] A. J. J. de Breet, W. Dankelman, W. G. B. Huysmans, und J. de Wit, „¹³C-NMR analysis of formaldehyde resins“, *Die Angew. Makromol. Chemie*, Bd. 62, Nr. 877, S. 7–31, 1977.
- [124] H. Pasch und M. Schrod, „Preparation and Analysis of Phenol-Formaldehyde Resins by High-Throughput Techniques“, *Macromol. Rapid Commun.*, Bd. 25, Nr. 1, S. 224–230, 2004.
- [125] W. Dankelman und J. de Wit, „Moderne Methoden zur Analyse von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen“, *Holz als Roh - und Werkst.*, Bd. 34, S. 131–134, 1976.
- [126] S. S. Choi, „Structural Characteristics of Phenol Formaldehyde Novolak Resin Depending on Polycondensation Type using Molecular Simulation“, *Polym. Adv. Technol.*, Bd. 12, Nr. 10, S. 567–573, 2001.
- [127] B. Ottenbours, P. Adriaensens, R. Carleer, D. Vanderzande, und J. Gelan, „Quantitative

- carbon-13 solid-state n.m.r. and FT – Raman spectroscopy in novolac resins“, *Polymer (Guildf)*, Bd. 39, Nr. 22, S. 5293–5300, 1998.
- [128] V. C. Group, „Laborpraxis“, 2018. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.laborpraxis.vogel.de/eine-unbekannte-polymerprobe-mit-tga-gc-ms-identifizieren-a-612107/>. [Zugegriffen: 10-Okt-2018].
- [129] Mettler Toledo, „www.mt.com“. [Online]. Verfügbar unter: https://www.mt.com/de/de/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html. [Zugegriffen: 10-Okt-2018].
- [130] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, und H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
- [131] B. Arnold, *Werkstofftechnik für Wirtschaftsingenieure*. Berlin: Springer Verlag, 2017.
- [132] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1989.
- [133] O. Nuyken, H. Samarian, und D. Kunzmann, „Glasübergangstemperatur“. [Online]. Verfügbar unter: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/glastemperatur.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/polymere_werkstoff/molekulare_ordnung/glastemperatur/dsc.vscml.html. [Zugegriffen: 26-März-2018].
- [134] H. K. Cammenga und M. Epple, „Basic Principles of Thermoanalytical Techniques and Their Applications in Preparation the Chemistry“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Bd. 34, S. 1171–1187, 1995.
- [135] M. Schubnell, „Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC- Messungen“, *UserCom*, Nr. 1, S. 12–13, 2001.
- [136] J. Schawe, „Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven : Grundlagen“, *Mettler Toledo UserCom*, S. 6–9, 2006.
- [137] U. Giese, „Skript zum Praktikum: Ausgewählte Methoden der Elastomeranalyse“, Hannover, 2012.
- [138] U. Fehrenbacher, O. Grosshardt, K. Kowollik, B. Tübke, N. Dingenouts, und M. Wilhelm, „Synthese und Charakterisierung von Polyestern und Polyamiden auf der Basis von Furan-2,5-dicarbonsäure“, *Chemie Ing. Tech.*, Bd. 81, Nr. 11, S. 1829–1835, 2009.
- [139] M. Hesse, H. Meier, und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2005.
- [140] K. Cammann, *Instrumentelle analytische Chemie*, 1. Aufl. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2010.
- [141] Diverse, „Raman-Spektroskopie“, *Lexikon der Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 1998.
- [142] S. Wartewig, *IR and Raman Spectroscopy*. Weinheim: Wiley VCH, 2003.
- [143] D. A. Skoog und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag,

- 1996.
- [144] C. Vogt, „Skript zur Vorlesung: Grundlagen der Analytik 1 Chromatographie - Einführung“, Hannover, 2011.
- [145] H.-J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS*. Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2009.
- [146] M. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, 2. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2008.
- [147] U. Giese, „Gaschromatographie“, Hannover, 2017.
- [148] A. Rigdon, „Analyzing Residual Solvents in Cannabis Concentrates: A Sticky Situation“, 2014. [Online]. Verfügbar unter: <https://blog.restek.com/?p=12137>. [Zugegriffen: 10-Okt-2018].
- [149] C. Vogt, „Skript zur Vorlesung: Grundlagen der Analytik 1 Gaschromatographie“, Hannover, 2011.
- [150] D. S. Ohbi, T. S. Purewal, T. Shah, und E. Siores, „Crosslinking reaction mechanism of diisopropyl xanthogen polysulfide accelerator in bromobutyl elastomer for medical device applications“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 107, S. 4013–4020, 2008.
- [151] C. Vogt, „Skript zur Vorlesung Grundlagen der Analytik 1 HPLC“. 2011.
- [152] G. Dräger, „Fortgeschrittene Naturstoffanalytik / Moderne Methoden der Massenspektrometrie“. .
- [153] G. Heinzmann, „Einführung in die Gelpermeationschromatographie“, *Anal. News*, S. 4–8, 2014.
- [154] P. Simon, „Gelpermeationschromatographie (GPC) in der Polymeranalytik: Eine kurze Einführung“, *Analytik-News.de*, S. 1–5, 2013.
- [155] D. Barcelo, *Wilson & Wilson`s Comprehensive Analytical Chemistry*, Nr. 53. Elsevier B.V., 2008.
- [156] R. Houwink und K. H. Klaassens, „Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit in konzentrierter Lösung, V.“, *Kolloid Zeitschrift*, Bd. 99, Nr. 2, S. 160–171, 1942.
- [157] D. G. U. e. V. (DGUV), „GESTIS Stoffdatenbank Resorcin“. [Online]. Verfügbar unter: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisde:sdbdeu. [Zugegriffen: 12-Juli-2018].
- [158] U. Jahn, „Resorcin“, *Römpp*. Georg Thieme Verlag, 2008.
- [159] J. Rassow, K. Hauser, R. Netzker, und R. Deutzmann, *Biochemie*, 4. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2016.
- [160] G. Löffler, *Basiswissen Biochemie*, 3. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999.
- [161] J. Vilaplana und F. Grimalt, „Contact dermatitis from resorcinol in a hair dye“, *Contact Dermatitis*, Bd. 24, S. 151–152, 1991.
- [162] E. Ormerod, T. H. Hughes, und N. Stone, „Allergic contact dermatitis caused by resorcinol following a temporary black henna tattoo“, *Contact Dermatitis*, Bd. 77, Nr. 3,

- S. 171–172, 2017.
- [163] Ausschuss für Gefahrstoffe, „Technische Regeln für Gefahrstoffe“, 2018.
- [164] Berufsgenossenschaft Holz und Metall, *Gefahrstoffe und Biostoffe Taschenbuch 2017/2018*. 2017.
- [165] N. Welsch, „Fluorescein“, *Römpp*. Georg Thieme Verlag, 2006.
- [166] M. C. Traub und C. Hock, „Ueber ein Lackmoid“, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, Bd. 17, Nr. 2, S. 2615–2617, 1884.
- [167] J. Köhler, R. Meyer, und A. Homburg, *Explosivstoffe*, 10. Aufl. Weinheim: Wiley VCH Verlag, 2008.
- [168] S. B. E. N.V., „Technical Data Sheet ‚Durez 37097‘“. 2013.
- [169] T. E. N.V., „Sicherheitsdatenblatt 2,4,6-Tris[bis(methoxymethyl)amino]-1,3,5-triazine“. 2014.
- [170] M. kemična tovarna d. d. Kočevje, „Information about Komelol MM-90/GE“, 2015, S. e-mail.
- [171] „Sicherheitsdatenblatt Komelol“. .
- [172] J. Mahler, „Melaminfarbstoff-Harze und Triazinfarbstoff-Systeme für optische Anwendungen“, Freie Universität Berlin, 1998.
- [173] E. Pretsch, P. Bühlmann, und M. Badertscher, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 5. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [174] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- [175] H. W. Wilson, „The vapor phase infrared spectra of hydroquinone, pyrocatechol, and resorcinol“, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, Bd. 30, Nr. 12, S. 2141–2152, 1974.
- [176] M. Kumar Trivedi und A. Branton, „Characterisation of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield treated Resorcinol“, *Org. Chem. Curr. Res.*, Bd. 04, Nr. 03, 2015.
- [177] L. Ricciotti u. a., „Synthesis and characterizations of melamine-based epoxy resins“, *Int. J. Mol. Sci.*, Bd. 14, Nr. 9, S. 18200–18214, 2013.
- [178] M. M. Rahman, E. Y. Kim, J. Yun Kwon, H. J. Yoo, und H. Do Kim, „Cross-linking reaction of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups with hexamethoxymethyl melamine“, *Int. J. Adhes. Adhes.*, Bd. 28, Nr. 1–2, S. 47–54, 2007.
- [179] S. S. Pathak und A. S. Khanna, „Investigation of anti-corrosion behavior of waterborne organosilane-polyester coatings for AA6011 aluminum alloy“, *Prog. Org. Coatings*, Bd. 65, Nr. 2, S. 288–294, 2009.
- [180] D. Zhang, J. Shi, Q. Guo, Y. Song, L. Liu, und G. Zhai, „Preparation Mechanism and Characterization of a Novel Regulable Hollow Phenolic Fiber“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd.

- 104, S. 2108–2112, 2007.
- [181] T. Holopainen, L. Alvila, J. Rainio, und T. T. Pakkanen, „IR spectroscopy as a quantitative and predictive analysis method of phenol-formaldehyde resol resins“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 69, Nr. 11, S. 2175–2185, 1998.
- [182] I. Poljanšek und M. Krajnc, „Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy“, *Acta Chim. Slov.*, Bd. 52, S. 238–244, 2005.
- [183] J. Monni, P. Niemelä, L. Alvila, und T. T. Pakkanen, „Online monitoring of synthesis and curing of phenol-formaldehyde resol resins by Raman spectroscopy“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 49, Nr. 18, S. 3865–3874, 2008.
- [184] M. L. Scheepers *u. a.*, „Investigation of melamine-formaldehyde cure by Fourier transform Raman spectroscopy“, *Vib. Spectrosc.*, Bd. 6, Nr. 1, S. 55–69, 1993.
- [185] S. Katsyuba, A. Chernova, und R. Schmutzler, „Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks: 2-benzylphenol“, *Org. Biomol. Chem.*, Bd. 1, Nr. 4, S. 714–719, 2003.
- [186] J. Monni, L. Alvila, und T. T. Pakkanen, „Structural and physical changes in phenol-formaldehyde resol resin, as a function of the degree of condensation of the resol solution“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 46, Nr. 21, S. 6916–6924, 2007.
- [187] W. Lindner, „Trennung und Identifizierung von Phenol-Formaldehyd Reaktionsprodukten mittel Gas-Chromatography-Massenspektroskopie“, *J. Chromatogr.*, Bd. 151, S. 406–412, 1978.
- [188] A. Marcelli, D. Favretto, und P. Traldi, „High Performance Liquid Chromatography Combined with Electrospray Ionization Ion Trap Mass Spectrometry in the Characterization of (Methoxymethyl) melamine Resins †“, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Bd. 11, S. 1321–1328, 1997.
- [189] A. F. Holleman und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [190] S. Wermann, „Analytik von phenolischen Substanzen und Epoxiden in Materialien mit Lebensmittel- und / oder dermaletem Kontakt“, Technische Universität Dresden, 2008.
- [191] K. Hultsch, „Grundreaktionen der Phenolharz-Bildung“, *Angew. Chemie*, Bd. 60, Nr. 7–8, S. 179–184, 1948.
- [192] K. Hultsch, „Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehyd-Harze, II: Chinonmethide als Zwischenprodukte bei der Phenolharz-Härtung“, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Bd. 74, Nr. 11, S. 898–904, 1941.
- [193] K. Freudenberg und H.-K. Werner, „Die Polymerisation der Chinonmethide“, *Chem. Ber.*, Bd. Jahrgang 9, S. 579–586, 1964.
- [194] M. Kucera und E. Spousta, „Einfluß kleiner Mengen von schwachen Basen auf die Polymerisation der Trioxanschmelze“, *Die Makromol. Chemie*, Bd. 90, S. 215–228, 1966.
- [195] M. Klessinger, „Konstitution und Lichtabsorption organischer Farbstoffe“, *Chemie*

- Unserer Zeit*, Bd. 12, Nr. 1, 1978.
- [196] H. G. Peer, „The reaction of phenol with formaldehyde: II. The ratio of ortho- and para-hydroxymethylphenol in the base-catalyzed hydroxymethylation of phenol“, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, Bd. 78, Nr. 11, S. 851–863, 1959.
- [197] J. I. de Jong und J. de Jonge, „Kinetics of the hydroxymethylation of phenols in dilute aqueous solution“, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, Bd. 72, Nr. 6, S. 497–509, 1953.
- [198] H. Much und H. Pasch, „Zur Analyse von Phenol-Formaldehyd-Harzen mittels Hochdruckflüssigchromatographie“, *Acta Polym.*, Bd. 33, Nr. 6, S. 366–369, 1982.
- [199] S. Kromidas, *Handbuch Validierung in der Analytik*. Weinheim: Wiley VCH, 2000.
- [200] G. He und B. Riedl, „Curing kinetics of phenol formaldehyde resin and wood-resin interactions in the presence of wood substrates“, *Wood Sci. Technol.*, Bd. 38, Nr. 1, S. 69–81, 2004.
- [201] C. C. Riccardi, G. Astarloa Aierbe, J. M. Echeverría, und I. Mondragon, „Modelling of phenolic resin polymerisation“, *Polymer (Guildf.)*, Bd. 43, Nr. 5, S. 1631–1639, 2002.
- [202] I. Poljanšek, B. Likozar, und M. Krajnc, „Kinetics of hydroxymethyl phenols formation by in-line FTIR spectroscopy“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 106, S. 878–888, 2007.
- [203] G. Carotenuto und L. Nicolais, „Kinetic study of phenolic resin cure by IR spectroscopy“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 74, Nr. 11, S. 2703–2715, 1999.
- [204] A. Kandelbauer, G. Wuzella, A. Mahendran, I. Taudes, und P. Widsten, „Model-free kinetic analysis of melamine-formaldehyde resin cure“, *Chem. Eng. J.*, Bd. 152, Nr. 2–3, S. 556–565, 2009.
- [205] J. C. Domínguez, M. V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, und F. Rodríguez, „Kinetic study of a phenolic-novolac resin curing process by rheological and DSC analysis“, *Thermochim. Acta*, Bd. 498, Nr. 1–2, S. 39–44, 2010.
- [206] A. Pizzi, B. Mtsweni, und W. Parsons, „Wood-induced catalytic activation of PF adhesives autopolymerization vs. PF/wood covalent bonding“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 52, Nr. 13, S. 1847–1856, 1994.
- [207] E. S. De Medeiros, J. A. M. Agnelli, K. Joseph, L. H. De Carvalho, und L. H. C. Mattoso, „Curing behavior of a novolac-type phenolic resin analyzed by differential scanning calorimetry“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 90, Nr. 6, S. 1678–1682, 2003.
- [208] X.-M. Wang, B. Riedl, A. W. Christiansen, und R. L. Geimer, „The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding“, *Wood Sci. Technol.*, Bd. 29, Nr. 4, S. 253–266, 1995.
- [209] Y. Lei, Q. Wu, und K. Lian, „Cure kinetics of aqueous phenol-formaldehyde resins used for oriented strandboard manufacturing: analytical technique“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Bd. 100, S. 1642–1650, 2006.
- [210] J. White und K. Naskar, *Rubber Technologist's Handbook*, Bd. 2. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Smithers Rapra Technology, 2009.

- [211] M. van Duin und A. Souphanthong, „The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Vulcanization of EPDM: Part I. Evidence for Methylene Crosslinks“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 68, Nr. 5. S. 717–727, 1995.
- [212] M. van Duin, „The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Crosslinking of EPDM as Studied with Low-Molecular-Weight Models: Part II. Formation of Inert Species, Crosslink Precursors and Crosslinks“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 73, Nr. 4, S. 706–719, 2000.
- [213] P. J. Nieuwenhuizen, J. G. Haasnoot, und J. Reedijk, „Model-Compound Vulcanization - an established technique for the next century“, *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, Bd. 53, Nr. 3. S. 144–152, 2000.
- [214] M. Bradtmöller, „Untersuchungen an Schwefelnetzwerken unter Anwendung ungesättigter kautschukanaloger Modellverbindungen“, Leibniz Universität Hannover, 2014.
- [215] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt 2,3-Dimethyl-2-buten*. 2012.
- [216] D. Jungk, N. Schmidt, J. Hahn, P. Versloot, J. G. Haasnoot, und J. Reedijk, „the Products of Sulfane Addition to 2,3-Dimethyl-2-butadiene and of the Reaction of Sulfur with 2,3-Dimethyl-2-butene.“, *Tetrahedron*, Bd. 50, Nr. 38, S. 11187–11196, 1994.
- [217] Sigma-Aldrich, „Sicherheitsdatenblatt Squalen“. 2014.
- [218] R. P. Lattimer, R. A. Kinsey, R. W. Layer, und C. K. Rhee, „The Mechanism of Phenolic Resin Vulcanization of Unsaturated Elastomers“, *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 62, Nr. 1. S. 107–123, 1989.
- [219] S. van der Meer, „The vulcanization of rubber with phenol formaldehyde derivatives“, *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, Bd. 63, Nr. 8, S. 147–156, 1944.
- [220] M. van Duin, „The Chemistry of Phenol-Formaldehyde Resin Crosslinking of EPDM as Studied with Low-Molecular-Weight Models: Part II. Formation of Inert Species, Crosslink Precursors and Crosslinks“, *Rubber Chem. Technol.*, Bd. 73, Nr. 4, S. 706–719, 2000.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Verlauf der Stufenwachstumspolymerisation [16]	4
Abbildung 2: Theoretischer Polymerisationsgrad für verschiedene molare Verhältnisse der Monomere	6
Abbildung 3: Mechanismus der Reaktion zwischen Phenol und Formaldehyd zur Synthese von Phenolharzen	8
Abbildung 4: Strukturformel von Resorcin.	8
Abbildung 5: Mesomere Grenzformeln des Resorcins und Aktivierung der <i>ortho</i> - und <i>para</i> -Positionen im aromatischen Ring	9
Abbildung 6: Bildung von Hydroxymethylphenolen im basischen Medium.	10
Abbildung 7: Bildung von Di- und Trihydroxymethylphenolen durch Addition von Formaldehyd.	10
Abbildung 8: Kondensationsreaktion von Methylolphenolen zu präpolymeren Verbindungen während der Phenolharzsynthese	11
Abbildung 9: Umlagerung von Methylenetherbrücken zu Methylenbrücken unter Abspaltung von Formaldehyd bei erhöhten Temperaturen	12
Abbildung 10: Schematischer Verlauf der Polykondensation von Resolen zu vollständig ausgehärteten Harzen [40].	12
Abbildung 11: Protonierung von Resorcin und Formaldehyd bei der säurekatalysierten Phenolharzsynthese [8]	13
Abbildung 12: Mechanismus der säurekatalysierten Novolak-Synthese [8]	14
Abbildung 13: Strukturformel von Melamin	19
Abbildung 14: Additionsreaktion des Formaldehyds bei der Melaminharzsynthese	19
Abbildung 15: Kondensationsreaktionen bei der Melaminharzsynthese	20
Abbildung 16: Umlagerungsreaktion von Methylenetherbrücken zu stabilen Methylenbrücken	20
Abbildung 17: Postulierte Struktur von einem Phenol-Melamin-Novolak-Mischharz [112] ..	22
Abbildung 18: Kondensationsprodukt von HMMM und substituierten Phenolen unter saurer Katalyse	23
Abbildung 19: Vernetzungsreaktion von 1,3-Benzoxazin zu Polyphenolderivaten [113]	23
Abbildung 20: links: Schematischer Aufbau einer DSC-Messzelle (1. Ofen, 2. Messzelle, 3/4. Thermoelemente von Referenz (T_R) und Probe (T_P)) [132], rechts: Beispielhafter Verlauf einer DSC-Kurve mit polymertypischen Phasenumwandlungen [133]	27
Abbildung 21: Schematischer Aufbau und Messkurvenverlauf der Thermogravimetrischen Analyse	28
Abbildung 22: a) Gleichgewichtseinstellung zwischen Probe und Gasphase, b) schematischer Aufbau eines HS-GC-MS-Systems [148]	31
Abbildung 23: Additionsreaktion von Formaldehyd an den Melaminring unter Bildung von Mono- bis zu Hexamethylolmelamin [91]	36
Abbildung 24: Veretherung von Hexamethylolmelamin zu HMMM	37
Abbildung 25: Angenommenes Strukturgemisch von Komelol	37
Abbildung 26: DSC – Kurven der Rohmaterialien im Temperaturbereich von -100 bis 300 °C	39
Abbildung 27: TGA-Messung der Rohmaterialien unter N_2 (bis 550 °C) und Sauerstoff (550 – 800 °C), Heizrate 10 K/min	40
Abbildung 28 ATR-FTIR-Spektren der Reinsubstanzen (Messparameter s. 8.3.4).	41
Abbildung 29: Ramanspektren der verwendeten Edukte (Messparameter s. 8.3.3)	43

Abbildung 30: Strukturformeln der verwendeten Referenzmaterialien zur Strukturaufklärung in der Raman-Spektroskopie.....	44
Abbildung 31: Raman-Spektren der <i>ortho</i> -Referenzsubstanzen zur Identifizierung charakteristischer Additions- und Kondensationsprodukte (Messparameter s. 8.3.3).....	45
Abbildung 32: Raman-Spektren der <i>para</i> -Referenzsubstanzen zur Identifizierung charakteristischer Additions- und Kondensationsprodukte (Messparameter s. 8.3.3).....	45
Abbildung 33: GC-MS Analyse der Edukte im Retentionsbereich von 5-35 min.....	46
Abbildung 34: Mögliche Struktur eines Zerfallsproduktes von Komelol, detektiert mittels GC-MS.....	47
Abbildung 35: Zerfall von di- und trimeren Strukturen des Resorcins während der GC-MS-Analyse	48
Abbildung 36: Headspace-GC-MS-Analyse zur Bestimmung der Formaldehydfreisetzung von HMMM (links) und Komelol (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur.	49
Abbildung 37: Zeitabhängige Gasphasenanalyse von Resorcin mittels Headspace-GC-MS bei 150 °C	50
Abbildung 38: Zeitabhängige Gasphasenanalyse von Hexamethoxymethylmelamin (links) und Komelol (rechts) mittels Headspace-GC-MS bei 150 °C	51
Abbildung 39: Zeit- und temperaturabhängige Analyse von Durez mittels Headspace-GC-MS	51
Abbildung 40: GPC-Analyse der Edukte in THF (Messparameter s. 8.3.10)	53
Abbildung 41: LC-MS Analyse von Durez a) positiver Ionenmodus, b) negativer Ionen, c) UV-Detektor.....	54
Abbildung 42: Molekülstrukturen und -massen der detektierten Bestandteile von Durez mittels LC-MS.....	55
Abbildung 43: LC-MS Messung der Edukte, negativer Ionenmodus	56
Abbildung 44: Strukturen möglicher niedermolekularen Bestandteile in Komelol.....	57
Abbildung 45: Mögliche dimere Kondensationsprodukte von HMMM	58
Abbildung 46: Mögliche trimere Kondensationsprodukte von HMMM.....	58
Abbildung 47: Analyse der Stabilität von Komelol nach zeitabhängiger Lagerung bei 70 °C	59
Abbildung 48: Synthetisierte Harze aus Resorcin und HMMM im Molverhältnis 1:1,5 bei a) 80 °C, b) 100 °C und c) 120 °C.....	62
Abbildung 49: Temperaturabhängige Messungen der Glasübergangstemperatur(a) und der Molgewichtsverteilung (c) der synthetisierten Harze mit HMMM	62
Abbildung 50: a) Temperaturabhängige Messungen der Viskosität b) Ramanspektren der bei 100 °C synthetisierten Harzproben mit HMMM,	63
Abbildung 51: Berechnete Bandenverhältnisse aus Raman-Daten der HMMM-Proben zur Charakterisierung des Reaktionsfortschritts	64
Abbildung 52: Synthetisierte Proben bei (1): 80 °C, (2): 90 °C, (3): 100 °C, (4): 110 °C & (5): 120 °C	65
Abbildung 53: Temperaturabhängige Messungen der Glasübergangstemperatur(a), der Viskosität(b) und der Molgewichtsverteilung (c) der synthetisierten Harze mit Komelol	66
Abbildung 54: Bildung der Chinonmethidstrukturen durch intramolekulare Wasserabspaltung	66
Abbildung 55: Ramanspektren der temperaturabhängig synthetisierten Harze bei a) 80 °C, b) 100 °C und c) 120 °C.....	67
Abbildung 56: Abnahme des Bandenverhältnisses der charakteristischen Resorcinbanden in Abhängigkeit der Zeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.....	68

Abbildung 57: Synthetisierte Proben zur Untersuchung des Einflusses des molaren Verhältnisses (Komelol:Resorcin) bei 100 °C	69
Abbildung 58: Einfluss des molaren Verhältnisses auf die Harzbildungsreaktion durch Untersuchung von a) Viskosität und b) Glasübergang	70
Abbildung 59: Einfluss des molaren Verhältnisses auf die Harzbildungsreaktion durch Untersuchung von c) Molgewicht und d) Änderung des Bandenverhältnisses bei der Ramanspektroskopie.....	71
Abbildung 60: Vergleich der synthetisierten Proben bei 80 °C mit und ohne Katalysator (Molverhältnis 1:1,5).....	72
Abbildung 61: Untersuchung des Katalysatoreinflusses auf die Harzbildung mittels a) Rotationsrheometer, b) DSC- und c) GPC-Messungen.....	72
Abbildung 62: Vergleich der Ramanspektren mit und ohne Katalysator für eine Reaktionstemperatur von 80 °C in Abhängigkeit der Reaktionszeit.....	73
Abbildung 63: Postulierte Chelatbildungsmechanismus bei Verwendung von NaOH als Katalysator [29].....	74
Abbildung 64: UV-Chromatogramm der Referenzlösung mit a) Testgradienten 1 und b) Testgradient 2.....	77
Abbildung 65: a) Chromatogramm der Kalibrierlösung 3 (4 µg/mL Resorcin+IS), b) ermittelte Kalibrierfunktion für die kinetische Analyse (schwarz) sowie detektierte Peakfläche des internen Standards in den Kalibrierlösungen (rot)	78
Abbildung 66: a) Chromatogramm einer Harzprobe (80 °C, 30 min) und b) berechneter Umsatz der Harzbildungsreaktion in Abhängigkeit der Temperatur und der Zeit.....	79
Abbildung 67: links: Ermittlung der kinetischen Konstanten bei variierenden Temperaturen unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung, rechts: Ermittlung der Aktivierungsenergie der Harzbildungsreaktion.....	80
Abbildung 68: Harzproben mit HMMM zur Strukturaufklärung	82
Abbildung 69: LC-MS-Messungen der Harzproben mit HMMM zur Strukturaufklärung der gebildeten Produkte	83
Abbildung 70: Identifizierte Reaktionsprodukte aus je einem Molekül Resorcin und HMMM	84
Abbildung 71: Identifizierte Reaktionsprodukte aus zwei/drei Molekülen Resorcin und einem Molekül HMMM.....	85
Abbildung 72: Identifizierte Reaktionsprodukte aus einem Molekül Resorcin und zwei Molekülen HMMM	85
Abbildung 73: Identifizierte Reaktionsprodukte aus zwei Molekülen Resorcin und zwei Molekülen HMMM	86
Abbildung 74: Vergleich der LC-MS-Analyse von reinem Komelol mit einer Harzprobe (Ratio 1:1,5; 100 °C, 60 min).....	87
Abbildung 75: Pentamere Strukturen des Mischharzes aus Komelol und Resorcin.....	89
Abbildung 76: Mögliche Strukturen von Melaminkondensationsprodukten	90
Abbildung 77: Mögliche polymere Harzstrukturen aus der Reaktion von Komelol mit Resorcin	90
Abbildung 78: Möglicher Verlauf des Reaktionsmechanismus von Komelol/HMMM und Resorcin bei erhöhten Temperaturen.....	91
Abbildung 79: Mögliche Reaktionspfade, die zur Bildung von tetrameren Strukturelementen führen.....	92
Abbildung 80: LC-MS-Analyse zur Untersuchung des Temperatureinflusses nach Abzug des Chromatogramms von reinem Komelol (Verhältnis 1:1,5, Zeit 60 min)	93

Abbildung 81: LC-MS-Analyse des Katalysatoreinflusses auf die Harzreaktion nach Abzug des Chromatogramms von reinem Komelol	94
Abbildung 82: LC-MS-Analyse zur Untersuchung des Einflusses des Molverhältnisses bei 100 °C, 60 min	95
Abbildung 83: Strukturformel von DMB	97
Abbildung 84: Strukturformel von Squalen.....	98
Abbildung 85: Chroman-Mechanismus der Vulkanisation eines Dienkautschuks mit einem Harz	98
Abbildung 86: Mechanismus des allylischen Wasserstoffes für die Vulkanisation eines Dienkautschuks mit einem Harz.....	99
Abbildung 87: Autoklav zur Umsetzung von DMB mit Harzkomponenten	100
Abbildung 88: Zeitabhängige GC-MS Analyse des DMB-Modellsystems	101
Abbildung 89: Rückstand im Autoklaven nach der Reaktion bei 120 °C	101
Abbildung 90: a) Synthese des Modellsystems mit Squalen, b) Probe nach Beendigung der Reaktion	102
Abbildung 91: Zeitabhängig synthetisierte Proben bei 100 °C nach Abtrennung der flüssigen Squalenphase: a) Molverhältnis 1:1, b) Molverhältnis 1:1,5 c) Molverhältnis 3,5:1.....	103
Abbildung 92: Massenspektrum des Modellsystems bei einer Retentionszeit von 18,80 min	104
Abbildung 93: Mögliche Strukturformeln von Kondensationsprodukten aus Squalen und Harz oligomeren.....	105
Abbildung 94: Zeit- und temperaturabhängige LC-MS-Analyse des Polymermodellsystems (Molverhältnis 1:1), LC-MS Analyse in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses bei 100 °C und 60 min	106
Abbildung 95: Zusätzlich identifizierte Harzaddukte im Modellsystem.....	108
Abbildung 96: Erste Kondensationsreaktion zwischen Squalen, HMMM und Resorcin	110
Abbildung 97: Kondensationsreaktion zwischen HMMM und Resorcin	111
Abbildung 98: Kondensationsreaktion zwischen Resorcin und zwei Molekülen HMMM....	112
Abbildung 99: Kondensationsreaktion von HMMM und Resorcin zu tetrameren Strukturen	113
Abbildung 100: Versuchsanordnung zur temperatur- und zeitabhängigen Synthese der Harze	118
Abbildung 101: Heizblock zur Synthese der Proben für die kinetische Analyse der Harzbildungsreaktion (oben) und die synthetisierten Proben bei 120 °C	119
Abbildung 102: Massenspektrum bei der Retentionszeit von 14,9 min von a) Resorcin im Vergleich zum Datenbankspektrum b).....	125
Abbildung 103: Massenspektrum bei der Retentionszeit von 28,3 min von a) HMMM im Vergleich zum Datenbankspektrum b).....	126
Abbildung 104: Massenspektren der Komelol-Peaks bei 26,3 min (oben) und 29,5 min (unten)	127
Abbildung 105: Gesamtchromatogramm von Durez 37097	128
Abbildung 106: Detektiertes Massenspektrum bei 6,66 min.....	128
Abbildung 107: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 6,66 min	129
Abbildung 108: Detektiertes Massenspektrum bei 7,18 min.....	129
Abbildung 109: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 7,18 min	129
Abbildung 110: Detektiertes Massenspektrum bei 8,16 min.....	130
Abbildung 111: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 8,16 min	130

Abbildung 112: Detektiertes Massenspektrum bei 8,30 min.....	130
Abbildung 113: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 8,30min	131
Abbildung 114: Detektiertes Massenspektrum bei 8,73 min.....	131
Abbildung 115: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 8,73 min	131
Abbildung 116: Detektiertes Massenspektrum bei 13,84 min.....	132
Abbildung 117: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 13,84 min	132
Abbildung 118: Detektiertes Massenspektrum bei 14,83 min.....	132
Abbildung 119: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 14,83 min	133
Abbildung 120: Detektiertes Massenspektrum bei 15,87 min.....	133
Abbildung 121: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 15,87 min	133
Abbildung 122: Detektiertes Massenspektrum bei 16,16 min.....	134
Abbildung 123: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 16,16 min	134
Abbildung 124: Detektiertes Massenspektrum bei 16,90 min.....	134
Abbildung 125: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 16,90 min	135
Abbildung 126: Detektiertes Massenspektrum bei 17,41 min.....	135
Abbildung 127: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 17,41 min	135
Abbildung 128: Detektiertes Massenspektrum bei 17,58 min.....	136
Abbildung 129: Datenbankspektrum zur Identifizierung der Substanz bei 17,58 min	136
Abbildung 130: Detektiertes Massenspektrum bei 3,91 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	137
Abbildung 131: Detektiertes Massenspektrum bei 4,06 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	137
Abbildung 132: Detektiertes Massenspektrum bei 4,18 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	138
Abbildung 133: Detektiertes Massenspektrum bei 4,53 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	138
Abbildung 134: Detektiertes Massenspektrum bei 13,69 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	139
Abbildung 135: Detektiertes Massenspektrum bei 15,10 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	140
Abbildung 136: Detektiertes Massenspektrum bei 15,146 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung.....	140
Abbildung 137: Detektiertes Massenspektrum bei 16,76 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	141
Abbildung 138: Detektiertes Massenspektrum bei 17,00 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	141
Abbildung 139: Detektiertes Massenspektrum bei 17,04 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	142
Abbildung 140: Detektiertes Massenspektrum bei 17,32 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	142
Abbildung 141: Detektiertes Massenspektrum bei 17,46 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	143
Abbildung 142: Detektiertes Massenspektrum bei 17,94 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	143
Abbildung 143: Detektiertes Massenspektrum bei 18,73 min (oben) im Vergleich zum NIST- Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	144

Abbildung 144: Detektiertes Massenspektrum bei 19,42min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	144
Abbildung 145: Detektiertes Massenspektrum bei 19,72 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	145
Abbildung 146: Detektiertes Massenspektrum bei 20,01 min (oben) im Vergleich zum NIST-Datenbankspektrum (unten) zur Substanzidentifizierung	145
Abbildung 147: Detektiertes Massenspektrum von reinem Resorcin bei einer Retentionszeit von 2,34min (negativer Ionenmodus).....	146
Abbildung 148: Detektiertes Massenspektrum von reinem HMMM bei einer Retentionszeit von 33 min (positiver Ionenmodus)	146
Abbildung 149: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 8,66 min (negativer Ionenmodus).....	147
Abbildung 150: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 20,83 min (negativer Ionenmodus)	147
Abbildung 151: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 23,28 min (negativer Ionenmodus)	147
Abbildung 152: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 33 min (positiver Ionenmodus).....	148
Abbildung 153: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 35,63 min (negativer Ionenmodus)	148
Abbildung 154: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 42,84 min (negativer Ionenmodus)	148
Abbildung 155: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 45,53 min (negativer Ionenmodus)	149
Abbildung 156: Detektiertes Massenspektrum von Komelol bei einer Retentionszeit von 47,08 min (negativer Ionenmodus)	149
Abbildung 157: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 2,34 min (negativer Ionenmodus)	149
Abbildung 158: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 6,58 min (negativer Ionenmodus)	150
Abbildung 159: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 7,68 min (negativer Ionenmodus)	150
Abbildung 160: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 28,84 min (negativer Ionenmodus)	150
Abbildung 161: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 36,71 min (negativer Ionenmodus)	151
Abbildung 162: Ramanspektren der bei 100 °C synthetisierten Harzproben mit HMMM....	151
Abbildung 163: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1; Synthesetemperatur 100 °C.....	152
Abbildung 164: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1,3; Synthesetemperatur 100 °C.....	152
Abbildung 165: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1,5; Synthesetemperatur 100 °C.....	153
Abbildung 166: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:1,8; Synthesetemperatur 100 °C.....	153
Abbildung 167: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:2; Synthesetemperatur 100 °C.....	154

Abbildung 168 Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 1:3; Synthesetemperatur 100 °C.....	154
Abbildung 169: Ramanspektren in Abhängigkeit der Reaktionszeit für ein molares Verhältnis von 3,5:1; Synthesetemperatur 100 °C.....	155
Abbildung 170: Chromatogramm des 10µg/mL Resorcinstandards gelöst in THF	155
Abbildung 171: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 4,15 min (positiver Ionenmodus)	156
Abbildung 172: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 5,62 min (positiver Ionenmodus)	157
Abbildung 173: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 6,49 min (positiver Ionenmodus)	157
Abbildung 174: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 8,22 min (positiver Ionenmodus)	158
Abbildung 175: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 9,72 min (positiver Ionenmodus)	158
Abbildung 176: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 11,77 min (positiver Ionenmodus)	159
Abbildung 177: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 12,85 min (positiver Ionenmodus)	159
Abbildung 178: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 13,79 min (positiver Ionenmodus)	160
Abbildung 179: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 17,30 min (positiver Ionenmodus)	160
Abbildung 180: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 18,17 min (positiver Ionenmodus)	161
Abbildung 181: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 18,76 min (positiver Ionenmodus)	161
Abbildung 182: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 25,86 min (positiver Ionenmodus)	162
Abbildung 183: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 27,04 min (positiver Ionenmodus)	162
Abbildung 184: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 30,46 min (positiver Ionenmodus)	163
Abbildung 185: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 32,61 min (positiver Ionenmodus)	163
Abbildung 186: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum bei 34,40 min (positiver Ionenmodus)	164
Abbildung 187: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 5,47 min (positiver Ionenmodus).....	165
Abbildung 188: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 7,06 min (positiver Ionenmodus).....	166
Abbildung 189: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 8,37 min (positiver Ionenmodus).....	167
Abbildung 190: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 9,67 min (positiver Ionenmodus).....	168
Abbildung 191: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 11,13 min (positiver Ionenmodus).....	169

Abbildung 192: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 12,60 min (positiver Ionenmodus).....	170
Abbildung 193: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 13,98 min (positiver Ionenmodus).....	171
Abbildung 194: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 14,96 min (positiver Ionenmodus).....	172
Abbildung 195: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 17,33 min (positiver Ionenmodus).....	173
Abbildung 196: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 18,74 min (positiver Ionenmodus).....	174
Abbildung 197: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 19,39 min (positiver Ionenmodus).....	175
Abbildung 198: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 31,75 min (positiver Ionenmodus).....	176
Abbildung 199: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 32,66 min (positiver Ionenmodus).....	177
Abbildung 200: Detektiertes LC-MS-Massenspektrum des Harzes bei 34,41 min (positiver Ionenmodus).....	178

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der relativen Reaktionsraten verschiedener Phenolderivate bei der Reaktion mit Formaldehyd [8]	9
Tabelle 2: Identifikation der IR-Banden von Resorcin [139], [173]–[176].....	42
Tabelle 3: Bandenzuordnung von HMMM anhand von Literaturdaten [173], [177]–[179]	42
Tabelle 4: Verunreinigungen der Eduktanlyse mittels GC-MS durch das verwendete Lösemittel THF	47
Tabelle 5: Identifizierte Probenbestandteile des Phenolharz Durez mittels GC-MS	48
Tabelle 6: Identifizierte Probenbestandteile der HS-GC-MS-Analyse von Durez bei Temperaturen von 70 - 150 °C.....	52
Tabelle 7: Elutionsgradient für die LC-MS Analyse der Edukte	53
Tabelle 8: Detektierte m/z-Verhältnisse des Durez.....	55
Tabelle 9: Detektierte Massen des Komelols mittels LC-MS	57
Tabelle 10: Testgradient 1 zur Optimierung der HPLC-Methode für die kinetische Analyse .	76
Tabelle 11: Testgradient 2 zur Optimierung der HPLC-Methode für die kinetische Analyse .	76
Tabelle 12: Optimierter Gradient für die Kinetikanalyse	77
Tabelle 13: Validierungsdaten der HPLC-Methode zur Quantifizierung des Resorcin-Restgehalts.	78
Tabelle 14: Graphisch ermittelte temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten der Harzreaktion.....	80
Tabelle 15: Übersicht der mit verschiedenen Methoden ermittelten Aktivierungsenergien der Harzreaktion.....	81
Tabelle 16: Modifizierter Gradient zur LC-MS- Strukturanalyse.....	82
Tabelle 17: Detektierte Masse/Ladungsverhältnisse der Harzprobe mit einem Molverhältnis 1:1,5 (Resorcin:HMMM).....	84
Tabelle 18: Detektierte m/z-Verhältnisse von reinem Komelol und einer Harzprobe.....	88
Tabelle 19: Detektierte m/z-Verhältnisse nach Abzug des Untergrundsignals von Komelol. .	88
Tabelle 20: Parameter der Modellstudie mit Squalen	102
Tabelle 21: Zuordnung der detektierten Massen aus dem Polymermodelsystem.....	107
Tabelle 22: Detektierte Massen bei 125 °C, 30 min Reaktionszeit.....	107
Tabelle 23: Überblick über die verwendeten Chemikalien zur Synthese und Analyse der Harzprodukte.....	117
Tabelle 24: Parameter zur zeit- und temperaturabhängigen Synthese der Harze mit HMMM	117
Tabelle 25: Parameter zur zeit- und temperaturabhängigen Synthese der Harze mit Komelol	118
Tabelle 26: Syntheseparameter zur Ermittlung des Einflusses vom molaren Verhältnis auf die gebildeten Harze.....	118
Tabelle 27: Synthesebedingungen zur Probenpräparation für die Untersuchung des Katalysatoreinflusses	119
Tabelle 28: Synthesebedingungen zur Probenpräparation für die kinetische Analyse der Harzreaktion.....	119
Tabelle 29: Synthesebedingungen zur Probenpräparation für die Produktidentifizierung mittels LC-MS.....	120
Tabelle 30: HPLC-Gradientenelutionsprogramm für die quantitative Analyse der Harzproben	122

Tabelle 31: Gradientenelutionsprogramm für die Analyse der Edukte.....	123
Tabelle 32: Gradientenelutionsprogramm für die Analyse der Harzproben.....	123

Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

Poster

D. Fuchs, U. Giese, „Investigation of the effect and reaction mechanism of reinforcing resins in polydienes“, 12. Kautschuk Herbst Kolloqium, KHK, 2016, Hannover, 22.-24.11.2016

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Dorothee Fuchs
Geburtsdatum: 08.09.1987
Geburtsort: Langenhagen/ Hannover

Schule und Studium

08/2000 – 07/2007 **Bischöfliches Gymnasium Josephinum Hildesheim**
Erlangung der allgemeinen Hochschulreife, Abitur

10/2007 – 11/2011 **Bachelorstudium an der Leibniz Universität Hannover**
Abschluss: Bachelor of Science in Chemie

- Bachelorarbeit: „Analyse von Verunreinigungen im Ultraspurenbereich an Polymer – und Glasmaterialien für den Laborgebrauch“

10/2011 – 11/2013 **Masterstudium an der Leibniz Universität Hannover**
Abschluss: Master of Science in Analytik

- Masterarbeit: „Analytische Charakterisierung der Nitrosaminbildung in wässriger Phase mittels chromatographischer Methoden“

Auszeichnung der Masterarbeit mit dem Förderpreis der Deutschen Kautschukindustrie 2015

Berufstätigkeit

01/2014 – 05/2014 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.,
Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Qualitätsmanagement

- Ermittlung von Messunsicherheit nach GUM für Nitrosaminanalytik in Luftproben, DSC und TGA, sowie für physikalische Prüfverfahren nach DIN-Norm

05/2014 – 04/2018 Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.
Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Elastomerchemie

- Thema der Promotion: „Beitrag zum Verständnis der Wirkungsweise und Reaktionsmechanismen von Verstärkerharzen auf Basis von Resorcin in Polydienen“
- Organisation und Durchführung von vorlesungsbegleitenden Firmenbesuchen im Weiterbildungsstudiums „Kautschuktechnologie“

09/2018 – heute ContiTech AG; BU Surface Solutions
Angestellte, Einkauf und Labor

- Strategische Produktmaterialentwicklung