



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

Synthese und Charakterisierung eines zuckermodifizierten Harnstoff-Formaldehyd Harzes mit niedriger Formaldehydemission

verfasst von / submitted by
Glatzl Stefan, BSc

angestrebter akademischer Grad /
in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing.)

Wien, 2021 / Vienna 2021

Studienkennzahl lt. Studienblatt / degree
programme code as it appears on the
student record sheet:

UA 066 658

Studienrichtung lt. Studienblatt / degree
programme as it appears on the student
record sheet:

Masterstudium Chemie und
Technologie der Materialien

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Alexander
Bismarck

Danksagung

Zuallererst gebührt mein Dank der Arbeitsgruppe des „Competence Center Chemie“ der Firma „FRITZ EGGER GmbH“ für die vielen hilfreichen Anregungen beim Erarbeiten der Synthesevorschriften und der Unterstützung bei den Messungen, insbesondere HPLC-Messungen vor Ort und an der TU Wien. Gesondert möchte ich mich bei Dipl. -Ing. Andreas Geyer für die Ideeneinbringung bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dr. Alexander Bismarck für das Korrekturlesen meiner Masterarbeit und für die Betreuung bedanken.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Freunden Robin, Vivien und Melanie für die Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Abstract	3
3	Einleitung	3
4	Materialien und Methoden	6
4.1	Materialien	6
4.2	Synthese eines Standard-UF-Harzes	6
4.3	Synthese des UF-Fruktose-Harzes	7
4.4	Messmethoden	8
5	Ergebnisse	10
5.1	Methylierungsphase	10
5.1.1	Fruktosezugabe	10
5.1.2	Harnstoffzugabe	13
5.2	Kondensationsphase	13
5.3	Post-Harnstoffzugabe	16
5.4	Einstellen des End-pH-Wertes	18
5.5	Aushärten des Harzes	18
6	Diskussion	21
6.1	Lagerstabilität	22
6.2	Plattenpressung / Aktivierungsenergie	25
6.3	Fruktoseeinbau	25
7	Fazit	28

1 Zusammenfassung

Diese Diplomarbeit stellt grundlegende Hypothesen auf, um die Formaldehydemission von Harnstoff-Formaldehyd-Harze (UF-Harze) durch Modifikation mittels Fruktose zu senken. Für diese Arbeit wurde das UF-Harz zur Verleimung von Holzspänen und somit zur Herstellung von Spanplatten verwendet. Die Modifikation des Harzes durch Fruktose soll zum einen Formaldehyd in der Polymermatrix stärker binden und zum anderen die für die Klebefestigkeit sorgende Vernetzung im Harz gewährleisten. Es konnte beobachtet werden, dass bereits geringe Mengen an Fruktose die durch Formaldehydverringerung bedingte geringere Adhäsion und Kohäsion ausgleichen kann. Letztendlich konnte ein Herstellungsprozess entwickelt werden, welcher durch gezielten Einsatz von Fruktose die Formaldehydemission des Harzes verringert und auch die für die Pressung von Spanplatten nötige Klebefestigkeit erreicht. UF-Fruktose-Harze haben eine geringe Lagerfähigkeit und erfordern hohe Temperaturen ($>100^{\circ}\text{C}$), um eine Härtung einzuleiten, wofür in dieser Arbeit Lösungsansätze erarbeitet und vorgeschlagen werden.

2 Abstract

This master thesis explore some solutions to reduce the formaldehyde emission of urea-formaldehyde resins (UF-resins) by modification with fructose. For this work, the UF-resin was used to glue wood chips to manufacture chipboards. The fructose modification should, on the one hand, bind formaldehyde more strongly into the polymer structure and, on the other hand, ensure the crosslinking in the resin. Thus, the focus of this thesis was to develop a manufacturing process for UF-fructose resins. It was observed that even small amounts of fructose can compensate the poorer adhesion and cohesion caused by the reduction of formaldehyde. The formaldehyde emission could be reduced and the required adhesion for the pressing of chipboards was achieved. The UF-fructose resin cannot be stored for periods of time and the temperature required to initiate the curing is also over 100°C high. However, this master thesis proposes solutions to overcome these disadvantages. Since this is a project in cooperation with a company, more work was done in theory and implementation than in clarifying the possible chemical and physical polymer structure.

3 Einleitung

Harnstoff-Formaldehyd-Harze, kurz UF-Harze, zugeordnet der Kategorie der duroplastischen Klebstoffe, gehören zu den meist verwendeten Bindemitteln für Spanplatten. UF-Harze überzeugen durch hohe Reaktivität, hohe Trockenbindefestigkeit (Holzhaftung) und durch den niedrigen Preis der Ausgangsprodukte. Bei den Ausgangsprodukten handelt es sich vorwiegend um Harnstoff und Formaldehyd. Durch unterschiedliche Reaktionsbedingungen ist aus diesen zwei Ausgangsprodukten eine Vielfalt an Reaktionen, die zu unzähligen unterschiedlichen Strukturen führen, möglich. Im Groben setzt sich das fertige Harz aus linearen wenig verzweigten Polymeren, Oligomeren und einer Restmenge an Ausgangsprodukten zusammen. Bei der Synthese von UF-Harzen muss aus mehreren Gründen stets mit einem Formaldehydüberschuss gearbeitet werden. Zu Beginn der

Kondensation verhindert freies Formaldehyd, dass sich schwerlösliche Verbindungen wie etwa 1,1'-Methyldiharnstoff bilden. Des Weiteren ist Formaldehyd aufgrund seiner höheren Polarität als Wasser ein besseres Solvationsmittel und sorgt so dafür, dass hochmolekulare relative unpolare Polymere nicht ausfallen.^[1] Auch die Kondensation an sich kann durch einen Überschuss an Formaldehyd sehr viel einfacher kontrolliert werden, da es die Reaktion verlangsamt. In späterer Folge wird freier Formaldehyd benötigt, um latente Härter wie Ammoniumsulfat verwenden zu können. Formaldehyd wirkt zwar im flüssigen Harz hauptsächlich als Kettenverlängerer, beim Aushärten aber zusätzlich auch als Vernetzer.^[1] In geringen Mengen führt Formaldehyd jedoch bereits im flüssigen Harz zu höheren Vernetzungsgraden.^[2] In Abbildung 1 werden die verschiedenen Polymere, die bei unterschiedlichen Molverhältnissen entstehen, illustriert.

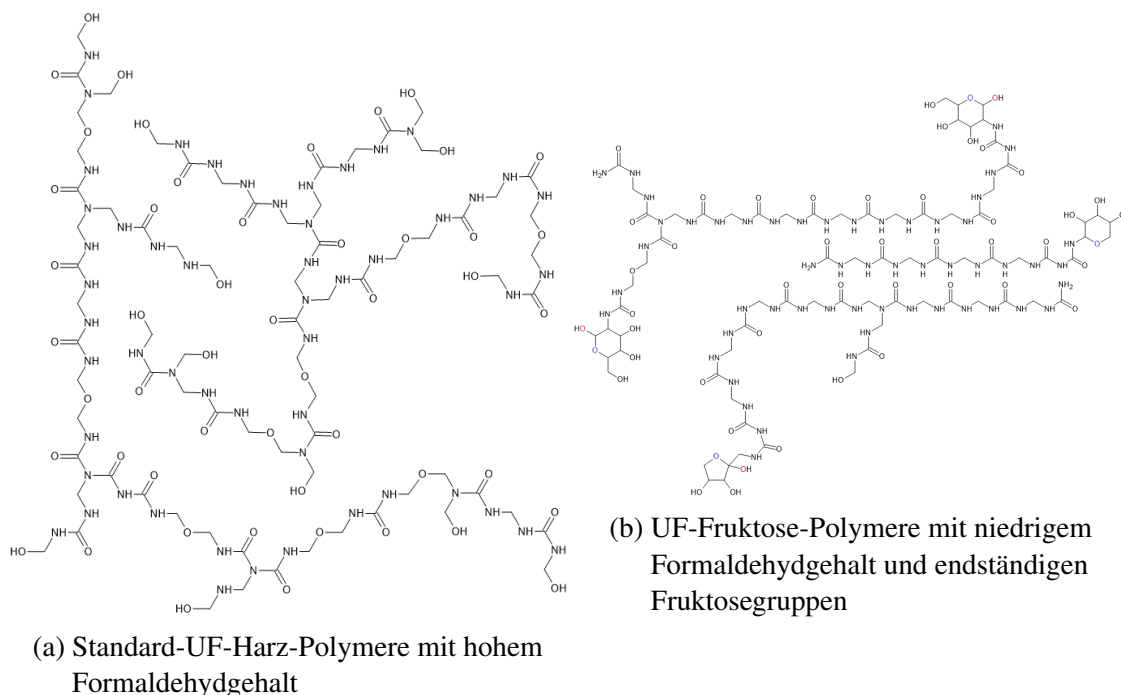


Abbildung 1: In beiden Fällen ist der Vernetzungsgrad zum Zweck der Veranschaulichung übertrieben dargestellt. In Abbildung (a) erkennt man, dass sich bei einem hohen Formaldehydgehalt mehr Etherbrücken bilden und die Polymere eine höhere Vernetzung aufweisen. In Abbildung (b) können sich aufgrund der niedrigeren Vernetzung leichter Wasserstoffbrücken ausbilden.

Neben den vielen Vorteilen bringt ein Formaldehydüberschuss aber auch einen großen Nachteil mit sich. Formaldehyd, der aus der fertigen Platte in die Umgebungsluft gelangt, wirkt in gewissen Mengen Krebsfördernd (Nasopharynxkarzinom), schädigt Organe und kann genetische Defekte verursachen.^[3] Die Formaldehydemission wird unter anderem durch Restformaldehyd verursacht, welches im Wassergehalt der Platten (Feuchtigkeit) gelöst ist. Weiters wird Formaldehyd durch die Hydrolyse von schwach gebundenem Formaldehyd aus den endständigen Methylolgruppen der Oligomere und Polymere, Acetalen und Hemiacetalen emittiert.^[2] Einen großen Beitrag liefert auch die Hydrolyse von Etherbrücken, ausgelöst durch z.B. hohe relative Luftfeuchtigkeit. Die Bildung dieser Etherbrücken benötigt zwei Formaldehydmoleküle, daher verschiebt sich das

Gleichgewicht in Richtung Etherbrücken, wenn ausreichend Formaldehyd vorhanden ist. Die Etherbrücken sind nicht so stabil wie die ansonsten entstehenden Methylenbrücken. Bei der Spaltung von Etherbrücken und bei der Umlagerung zu Methylenbrücken wird Formaldehyd freigesetzt.^[2] Letztendlich trägt auch das bei der Aushärtung entstehende Methylenetetramin zur Formaldehydemission bei.^[2]

Seit über 100 Jahren sind Harnstoff-Formaldehyd-Kunststoffe bekannt und werden seit deren industrieller Produktion um etwa 1930 auch als Klebstoffe verwendet.^[4] Durch die Umklassifizierung von Formaldehyd als „krebserregend für den Menschen“ ist es das Ziel, die Formaldehydemission zu reduzieren. Zu diesen Zweck sind in den letzten 3-4 Jahrzehnten zahlreiche Studien veröffentlicht worden, die verschiedene Gegenstrategien dazu bereitstellen.^[2,5-7] Der einfachste Weg, die Formaldehydemission zu senken, ist die Verringerung des Formaldehyd/Harnstoff-Verhältnisses. Unter dem äquimolaren Punkt geht dies auf Kosten der Reaktivität und der Klebefestigkeit, denn die Formaldehydmenge über den äquimolaren Punkt verursacht die endgültige Vernetzung. Eine Verringerung der Formaldehydmenge führt somit unvermeidlich zu einer geringeren Kohäsion.^[2] Außerdem reicht die Formaldehydverringerung allein nicht aus, um unter den Formaldehydgrenzwert zu kommen. Andere Ansätze wären z.B. die Verwendung von „Scavengern“ (Fänger), die Formaldehyd auffangen, oder die Verwendung von verschiedenen Modifizierungsmitteln zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Unter anderem führt der Einbau von Hydroxygruppen zu einer Verbesserung der Klebeleistung.^[8]

Will man die Formaldehydemission verringern, ohne den Harzpreis signifikant zu erhöhen, muss weiterhin Formaldehyd für das Grundgerüst des Polymers verwendet werden. Man benötigt jedoch eine zusätzliche Ersatz-Verbindung, welche die oben genannten Aufgaben des freien Formaldehyds übernimmt und dabei billig, ungiftig und nachhaltig ist. Durch den Ersatz von freiem Formaldehyd ändert sich die Chemie des Harzes recht stark, vor allem ist die Aushärtung des Harzes mit herkömmlichen Härtern nicht mehr möglich. Somit muss sich die Ersatz-Verbindung ans Polymer binden und sich einem Härtungsmechanismus unterziehen können. Fruktose wurde als Ersatz-Verbindung, die alle oben genannten Bedingungen erfüllen soll, gewählt, da bereits Costa et al.^[8] zeigen konnte, dass Glukose und Fruktose sich in die UF-Harz-Polymermatrix einbauen. Fruktose liegt im Vergleich zu anderen Zuckern am offenkettigsten vor^[9] und hat somit, wie in Abbildung 2 zu sehen ist, eine relativ gut zugängliche Carbonylgruppe.

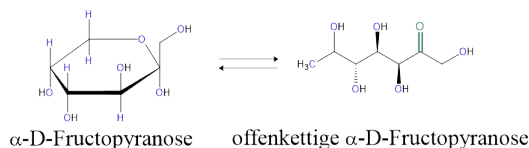


Abbildung 2: Fruktose in seiner Pyranoseform (links) und seiner offenkettigen Form (rechts). Nur ein offenkettiger Zucker mit einer Carbonylgruppe kann mit Aminen reagieren und eine Schiff'sche Base bilden.^[9]

Fruktose gehört zu den reduzierenden Zuckern und neigt daher zur Reaktion mit Aminogruppen. Somit kann Fruktose sich an ein Amin hängen und ist damit kovalent ans Polymer gebunden. Die OH-Gruppen der Fruktose machen die Oligomere und Polymere wasserlöslicher und sind dadurch leichter zu solvatisieren. Durch Acetalbildung mit Formaldehyd und/oder der Reaktion mit Harnstoff wird die Kondensation verlangsamt.

Zudem konnte bereits gezeigt werden, dass man aus reduzierenden Zuckern und einer Verbindung mit mindestens 3 primären Amingruppen Klebstoffe herstellen kann^[10]. Abbildung 3 dient zur Veranschaulichung der Theorie, wie sich trotz Formaldehydmangel ein Netzwerk ausbilden könnte. Ob Fruktose nun die Lösung für einen formaldehydfreien UF-Harz sein kann und wie die Kondensations- und Härtungsbedingungen aussehen müssten, war Aufgabe dieser Diplomarbeit.

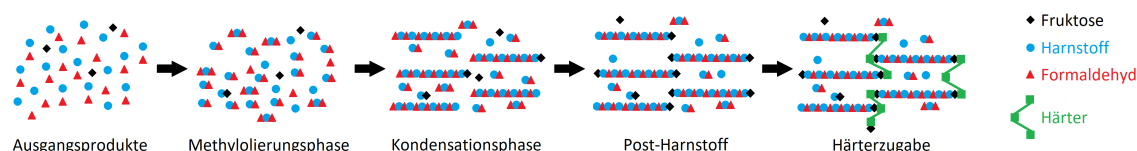


Abbildung 3: Zeigt die von mir gemeinsam mit der Firma Egger Holzwerkstoffe GmbH aufgestellte Hypothese hinter der Fruktosemodifikation. Harnstoff und Formaldehyd werden im Verhältnis 1:1 vermengt und zusätzlich wird Fruktose zugesetzt. Die Fruktose bindet sich ans Polymerende. Nach der Kondensation wird ein Härter, in diesem Fall eine Verbindung mit drei primären Amingruppen (4-Aminomethyl-1,8-octanediamine), zugegeben. Dieser vernetzt anschließend die Endgruppen der Polymere.

4 Materialien und Methoden

4.1 Materialien

Urea Formaldehyde Concentrate (UFC) wurde von der Firma LT Pro GmbH bezogen. Hergestellt und abgefüllt wurde es in Wismar (Deutschland). Das UFC bestand aus 57,45 % Formaldehyd, 24,2 % Harnstoff und 18,35 % Wasser.

Der Harnstoff (CAS: 57-13-6) wurde von der Firma Borealis AG in Linz (Österreich) bezogen.

Die für die Modifikation notwendige Fruktose wurde als kristalliner Feststoff (CAS: 57-48-7) von der Firma Cargill Handels GesmbH aus Wels (Österreich) zur Verfügung gestellt.

4-Aminomethyl-1,8-octanediamine (CAS: 1572-55-0), auch Triaminononane (TAN) genannt, wird unter dem Namen HexatranTM -100 von der Firma Ascend Performance Materials Operations LLC angeboten und bezogen.

4.2 Synthese eines Standard-UF-Harzes

Grob zusammengefasst besteht die klassische UF-Harz-Synthese (ohne Fruktosemodifikation) aus vier Teilschritten, die bereits in Abbildung 3 illustriert wurden:

- **Methylierungsphase:** In dieser Phase bilden sich unter alkalischen Bedingungen aus Formaldehyd und Harnstoff verschiedene Methylnharnstoffe. Hierzu wird in einem Formaldehyd zu Harnstoff (F/U) Verhältnis von 5:1 gearbeitet.
- **Kondensationsphase:** Bevor die Kondensationsphase beginnt, wird eine entsprechende Menge Harnstoff zugegeben, sodass ein F/U-Verhältnis von 2:1 erhalten

wird. Direkt nach der Zugabe wird mittels Schwefelsäure saurer gestellt, wodurch die oben erwähnten Methylharnstoffe zu kondensieren beginnen und sich Oligomere und Polymere bilden. Die Kondensation wird nach Erreichen des gewünschten Polymerisationsgrades durch Zugabe einer Base, meist Natronlauge, gestoppt. Der gewünschte Polymerisationsgrad ist erreicht, wenn sich hochmolekulare Polymere gebildet haben, das Harz sich aber noch im flüssigen Zustand befindet.

- Letzte Harnstoffzugabe: Hiermit wird das gewünschte F/U-Verhältnis eingestellt. Typischerweise liegt dieser im Bereich von 1-1,2:1. Dies sorgt dafür, dass Etherbrücken teilweise aufgespalten werden und endständige Methylole mit dem zugegebenen Harnstoff reagieren.
- Härtung: Um die Aushärtung einzuleiten, muss das Harz erneut sauer gestellt werden. Dies geschieht mittels latenten Härtern, um eine längere Topfzeit zu gewährleisten. Ein latenter Härter wäre zum Beispiel Ammoniumsulfat.

4.3 Synthese des UF-Fruktose-Harzes

Die Synthese des UF-Fruktose-Harzes verläuft ähnlich der Synthese von Standard-UF-Harzen. Jedoch befindet sich zusätzlich Fruktose im Harz und außerdem beträgt das F/U-Molverhältnis 1:1, wodurch die Prozessparameter angepasst werden mussten. Die neuen Parameter können aus der Tabelle 1 bzw. der Abbildung 4 entnommen werden. Die einzelnen Schritte werden im Kapitel „Ergebnisse“ genauer erörtert.

Tabelle 1: Übersicht des Herstellungsprozesses für 1 kg UF-Fruktose-Harz

Phase	Aktion	Menge
Methylierungsphase	In einem 2000 mL 4-Halsrundkolben UFC vorlegen	373,2 g UFC
	Rührer auf etwa 250 rpm stellen	
	Fruktose zugeben und mit Wasser nachspülen	125 g Fruktose, 63,3 g Wasser
	Mit einer Heizrate von 1 -2 °C pro Minute auf 70 °C erhitzen	
Kondensationsphase	Harnstoff zugeben und mit Wasser nachspülen	338,5 g Harnstoff, 63,3 g Wasser
	Bis 65 °C mitheizen	
	Sobald der pH Wert auf 7 absinkt, alle 5 min eine Probe entnehmen und die Viskosität mittels Rheometer bestimmen. Solange wiederholen, bis eine Viskosität von 1000 mPa·s bei einer Scherrate von 100 s ⁻¹ erreicht wurde.	
	Kondensation durch Einstellen des pH-Wertes auf 7,5 mittels Natronlauge stoppen	
	Auf 70 °C abkühlen	
Post-Harnstoff	Harnstoff zugeben und mit Wasser nachspülen	20,8 g Harnstoff, 14 g Wasser
	10 min auf einer Temperatur von 65 °C halten	
	Auf 40 °C abkühlen	
End-pH-Wert	Den pH-Wert mittels Natronlauge auf 8 einstellen	

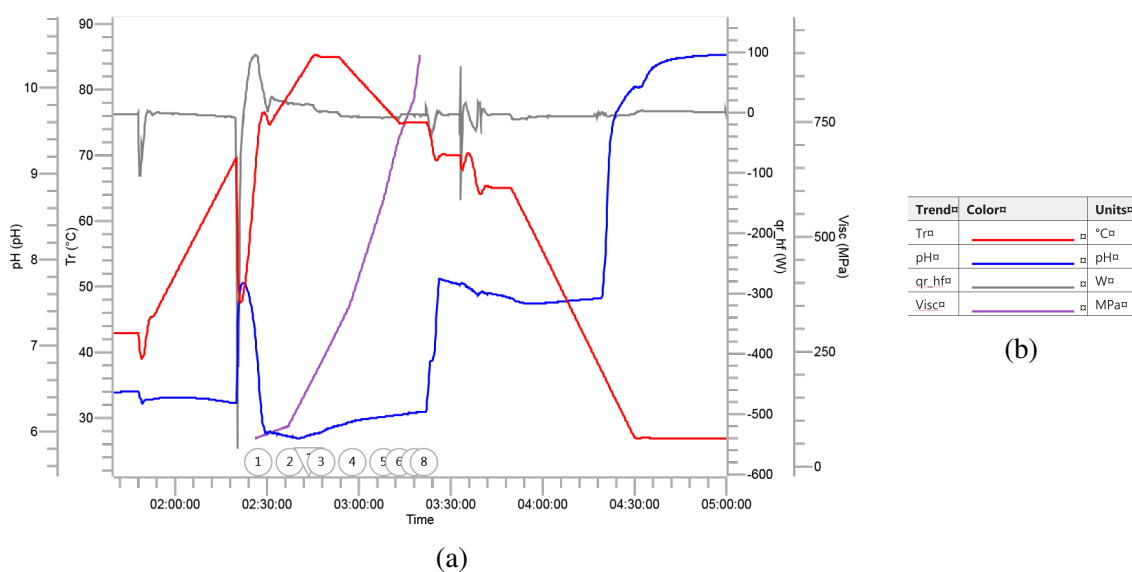


Abbildung 4: Grafische Abbildung des Reaktionsverlaufes. Da der Optimax (ein Laborreaktor mit Festkörperthermostat) keine adiabatische Funktion kennt, wurde der Temperaturverlauf (rot) mit Hilfe der Daten bei der Herstellung in einem 2000 mL Rundhalskolben nachgestellt. Man erkennt sehr schön die endothermische Lösungsenthalpien von Fruktose und Harnstoff (grau) und die durch Kondensation bedingte Exothermie nach der Harnstoffzugabe. Der pH-Wert steigt nach der Harnstoffzugabe stark an (blau), sinkt dann aber wieder durch Säurebildung und Verbrauch von Amingruppen. Bereits während der Kondensation steigt er aufgrund der Reaktion von Fruktose mit Harnstoff wieder. Nach basisch stellen der Lösung auf pH 7,5 sinkt der pH-Wert zunächst wieder, da die im Inneren der Kolloide befindlichen H^+ -Ionen erst an die Oberfläche diffundieren müssen. Würde man das Harz länger verfolgen, würde man einen weiteren Anstieg des pH-Wertes, ebenfalls ausgelöst aufgrund der Reaktion von Fruktose mit Harnstoff, beobachten können. Weiters sieht man den fast linearen Viskositätsanstieg (violett).

Das UF-Fruktose-Harz kann anschließend durch Zugabe von 42,5 g 4-Aminomethyl-1,8-octanediamine pro Kilogramm Harz ausgehärtet werden.

4.4 Messmethoden

Die Synthese des Harzes erfolgte unter anderem im Optimax 1001-Festkörperthermostat von der Firma Mettler Toledo. Die Batchgröße betrug stets 900 g. Auch die Exo- und Endothermie während der Reaktion wurden mittels Optimax aufgezeichnet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography, HPLC)-Messungen wurden mit einer Nexera XR LC-20AD durchgeführt. Dafür wurde eine LUNA-Säule [NH_2 (Amino) $3\ \mu\text{m}$ $100\ \text{\AA}$ $250 \times 4,6\ \text{mm}$] verwendet. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus 10 % H_2O und 90 % Acetonitril verwendet. Mittels Ofen wurde auf $40\ ^{\circ}\text{C}$ temperiert. Detektiert wurde mittels Brechungsindex-Detektor (RID-20A) bei 195 nm. Für die Probenvorbereitung wurden in etwa 0,5 g Harz in 20 g des oben genannten Laufmittels aufgenommen und für 30 min ins Ultraschallbad gestellt. Anschließend wurde mit einem $0,22\ \mu\text{m}$ hydrophilem Clarify-PTFE-Filter filtriert und $10\ \mu\text{L}$ in die Säule

eingetragen.

Der Aushärtungsverlauf wurde mittels Differentialthermoanalyse (differential scanning calorimetry, DSC) verfolgt. Verwendet wurde dafür die Applikation CC 200 von der Firma Netzsch. Gemessen wurde von -20°C bis 200°C in einem Hochdruck-Stahlriegel mit einer Stickstoffspülung von 20 mL/min. Die Heizrate betrug 10 K/min. In diesen Tiegel wurde 10,77 mg Harz inklusive 75 % TAN bezogen auf Fruktose eingewogen und sofort vermessen.

Der Kondensationsgrad wurde mittels Rheometer Physica MCR 301 von der Firma Anton Paar durchgeführt. Zur Messung diente der Messkegel CP50-2 (50 mm Durchmesser, 2° Kegelwinkel, $208\text{ }\mu\text{m}$ Kegelspitzenabschnitt). Für die Verfolgung des Kondensationsgrades wurde bei einer Scherrate von 100 s^{-1} bei 20°C gemessen. Für die Ergebnisse wurde der Mittelwert von 4 Messungen mit jeweils 5 Messsekunden herangezogen. Die Parameter für sonstige Analysen sind den entsprechenden Abbildungsbeschreibungen zu entnehmen.

Die Messungen, um die Festigkeit der Klebeverbindung zu ermitteln, wurde mittels Automated Bonding Evaluation System (ABES) durchgeführt. Dafür wurde eine Flotte aus 10 g Harz mit in etwa 33 % TAN, bezogen auf Fruktosemenge im Harz, hergestellt. Direkt danach (bzw. nach gewünschter Reifezeit) wurden mittels Pipette 6 mg der Flotte auf ein Buchenfurnierplättchen ($117\text{ mm} \times 20\text{ mm}$) aufgetragen und bei 100°C mit unterschiedlichen Heizzeiten verpresst. Die Überlappung betrug 5 mm (100 mm^2). Die Messergebnisse wurden mittels Gompertz-Funktion (Gleichung 1) gefittet.

$$y(t) = A \cdot e^{-B \cdot e^{Ct}} \quad (1)$$

IR-Messungen wurden mittels Vertex 70 von der Firma Bruker im Bereich von $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ mittels ATR aufgenommen.

Spanplatten wurden hergestellt, indem zunächst 560,5 g Harz mit 35,1 g TAN und 273,9 g Wasser vermengt wurden. Anschließend wurde 10 min gewartet, um das UF-Fruktose-Harz reifen zu lassen. Unterdessen wurden 4718,8 g getrocknete grobspanige Mittelschicht Holzspäne (etwa 12mm Größe) mit 2 % Spanfeuchte in einem Pflugmischer vorgelegt. Nach den 10 min wurde das Harz zugegeben und für etwa 2 min gemischt. Die nun mit UF-Fruktose-Harz benetzten Späne wurden noch weitere 10 min zur Reifung stehen gelassen. Danach kamen die Späne in die Presse, wo sie auf eine Solldicke von 16 mm und einer Zieldichte von 650 kg/m^{-3} gepresst wurden. Die Temperatur der Pressplatten betrug 220°C . Der Pressfaktor betrug 16 bzw. 8 s/mm. Die Spanplatten aus Standardharzen wurden gleich, jedoch ohne Reifezeit, hergestellt, da diese bei UF-Harzen nicht notwendig ist.

Für die Formaldehydemissionsbestimmung wurden am nächsten Tag $15 \times 5\text{ cm}$ große Platten aus den gepressten Spanplatten herausgeschnitten. Acht dieser Platten kamen mit einer mit 300 mL Wasser gefüllten Kristallisierschale für 24 h in einen Exsikkator (Exsikkatormethode). 10 mL dieser Flüssigkeit wurden entnommen und mit 10 mL Acetylacetone (4 mL/L) und 10 mL Ammoniumacetat (200 g/L) vermengt. Anschließend wurde für 10 min bei 60°C temperiert und die Absorption photometrisch bei 412 nm gemessen. Mittels Kalibrationskurve konnte so die Formaldehydemission bestimmt werden.

Für die Quellung wurden $5 \times 5\text{ cm}$ große Platten aus den gepressten Spanplatten geschnitten, die Dicke gemessen und für 24 h bei 10°C in ein Wasserbad gestellt. Am nächsten Tag wurde erneut die Dicke gemessen.

5 Ergebnisse

5.1 Methylierungsphase

Heutzutage wird in den großtechnischen Harzanlagen die Methylierung meistens nicht mehr in einem Schritt mit der Kondensation des Harzes durchgeführt. Die Methylierung findet zuvor in eigenen Anlagen statt. In diesen Anlagen wird Formaldehyd in eine Harnstofflösung eingeleitet. Wie in Abbildung 5 zu sehen ist, reagiert das eingeleitete Formaldehyd mit dem Harnstoff vorwiegend zu Mono-, Di- und Trimethylharnstoff, wobei der Großteil der entstandenen Verbindungen als Mono- und Dimethylharnstoff vorliegt. Nebenprodukte sind unter anderem Acetale, Halbacetale und veretherte Produkte.^[2]

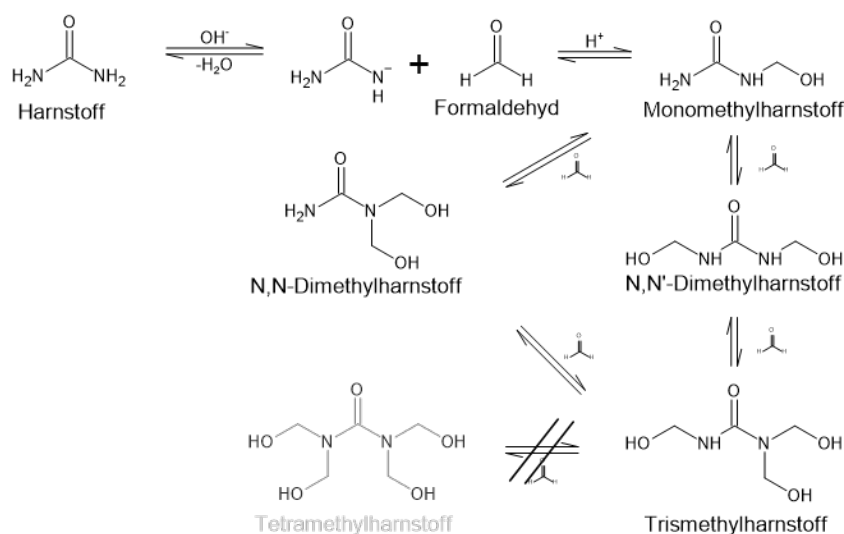


Abbildung 5: Zeigt die verschiedenen Reaktionen, die in der Methylierungsphase ablaufen, wobei die Bildung von Tetramethylharnstoff bisher nie nachgewiesen worden ist. Der N,N-Dimethylharnstoff ist relativ instabil und zerfällt entweder sofort oder reagiert weiter. Alle Reaktionen sind reversibel, wodurch sich ein Gleichgewicht einstellt.

Das durch die Einleitung von Formaldehyd in eine Harnstofflösung entstandene Urea Formaldehyde Concentrate (UFC) hat den Vorteil, dass bedingt durch die Stabilisierung durch Harnstoff eine hohe Konzentration an Formaldehyd im wässrigen Medium erreicht werden kann. Dadurch erspart man sich die spätere Destillation des Harzes auf einen gewünschten Feststoffgehalt. Somit wurden auch für die Laborversuche UFC zur Herstellung von UF-Fruktose-Harzen verwendet.

5.1.1 Fruktosezugabe

Wie bereits in der Einleitung erörtert worden ist, wird stets in einem Formaldehydüberschuss gearbeitet, wodurch sich vermehrt Etherbrücken bilden, welche Formaldehyd freisetzen können. Somit ist es wichtig, den Formaldehydüberschuss bereits vor der Kondensationsphase zu vermeiden. Außerdem würde die Kondensation bei einem Molverhältnis Formaldehyd/Harnstoff 1:1 ohne Störfaktor rasant ablaufen, weshalb es notwendig ist, Fruktose bereits vor dem Harnstoff zuzugeben, sodass Fruktose mit Formaldehyd und

Harnstoff reversibel reagiert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kondensation verlangsamt.

Daher wird direkt zu dem zuvor eingewogenen UFC Fruktose zugegeben und anschließend langsam (1-2 °C pro Minute) auf 70 °C erhitzt. Ab etwa einer Temperatur von 65-67 °C wird die Lösung transparent. Bei dieser Temperatur bilden Fruktose und Harnstoff ein Eutektikum^[11,12]. Dies würde nahelegen, dass Fruktose sich zumindest an den Harnstoff anlagert. Messungen mittels „High Pressure Liquid Chromatographie“ (HPLC) bestätigen, dass sich die Menge an freier Fruktose, wenn UFC und Fruktose vermengt worden ist, verringert. Das bedeutet, dass sich Fruktose durch elektrostatische Wechselwirkungen an die Methylharnstoffe, an freien Harnstoff oder/und dem freien Formaldehyd anlagert oder sogar kovalent bindet. Ebenfalls nahm die Menge an Dimethylharnstoff (DMU) im UFC stark ab. Die Menge an freiem Harnstoff erhöhte sich dagegen leicht. Dies legt den Schluss nahe, dass Fruktose unter anderem mit Formaldehyd reagieren könnte. Aufnahmen mittels Infrarotspektroskopie (IR) und unter Berücksichtigung der Literaturvorschläge^[8] weisen darauf hin, dass Formaldehyd mit Fruktose ein Hemiacetal ausbildet und die Carbonylgruppe von Fruktose diese stabilisiert. Diese vorgeschlagene Struktur ist in Abbildung 6 zu sehen.

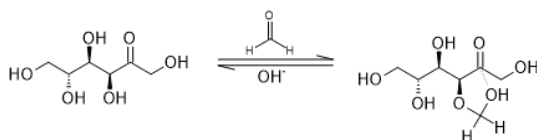


Abbildung 6: Eine von vielen möglichen Formen, wie Formaldehyd mit Fruktose reagieren könnte.

Vermischt man Harnstoff und Fruktose, so wird die Lösung alkalischer. Die exakte Struktur dieser alkalischen Verbindung konnte experimentell nicht bestimmt werden, da es nicht in ausreichender Reinheit und Menge isoliert werden konnte. Die Möglichkeit, das Produkt mittels HPLC zu bestimmen, wird im Kapitel „Fruktoseeinbau“ genauer erklärt. Auch auf die Kinetik wird dort eingegangen. Bei dem alkalischen Produkt könnte es sich um eine gebildete Schiff'sche Base handeln. Jedenfalls ist eine pH-Wert-Zunahme ein sehr guter Indikator für diese Reaktion. Außerdem steht fest, dass diese Reaktion sauer und alkalisch katalysiert wird. Da der pH-Wert nur leicht ansteigt, wenn UFC und Fruktose vermischt werden, ist davon auszugehen, dass diese Reaktion zwar bereits stattfindet, aber sehr langsam abläuft. Zum einen ist der pH-Wert relativ neutral und zum anderen sind die Amingruppen durch Methylolgruppen nicht zugänglich. Erst durch die Abspaltung des Formaldehyds vom Harnstoff werden diese zugänglich und reagieren mit der Fruktose. Die Reaktion von Fruktose und Harnstoff folgt wahrscheinlich, wie in Abbildung 7 zu sehen ist, der Heyns-Umlagerung. Zunächst würde sich das Amin vom Harnstoff an die Aldehydgruppe der Fruktose binden. Eine spätere Wasserabspaltung führt zur Schiff'schen Base. Diese steht im Gleichgewicht mit dem Enamin. Die Umlagerung zu den Heyns-Produkten läuft besser ab, je basischer das Amin und je saurer das Milieu ist.^[13] Ist die Lösung jedoch zu sauer, entstehen zunehmend Hydrolyseprodukte wie z.B. Hydroxymethylfurfural. Diese Hydrolyseprodukte machen sich makroskopisch durch Farbveränderung der Lösung von leicht gelblich über rot zu tief rot fast braun sichtbar. Auch im alkalischen Milieu reagiert Fruktose. Ab einen pH-Wert von etwa 9 beginnt

Fruktose mit einem ähnlichen Farbverlauf wie im sauren Milieu zu oxidieren.^[14]

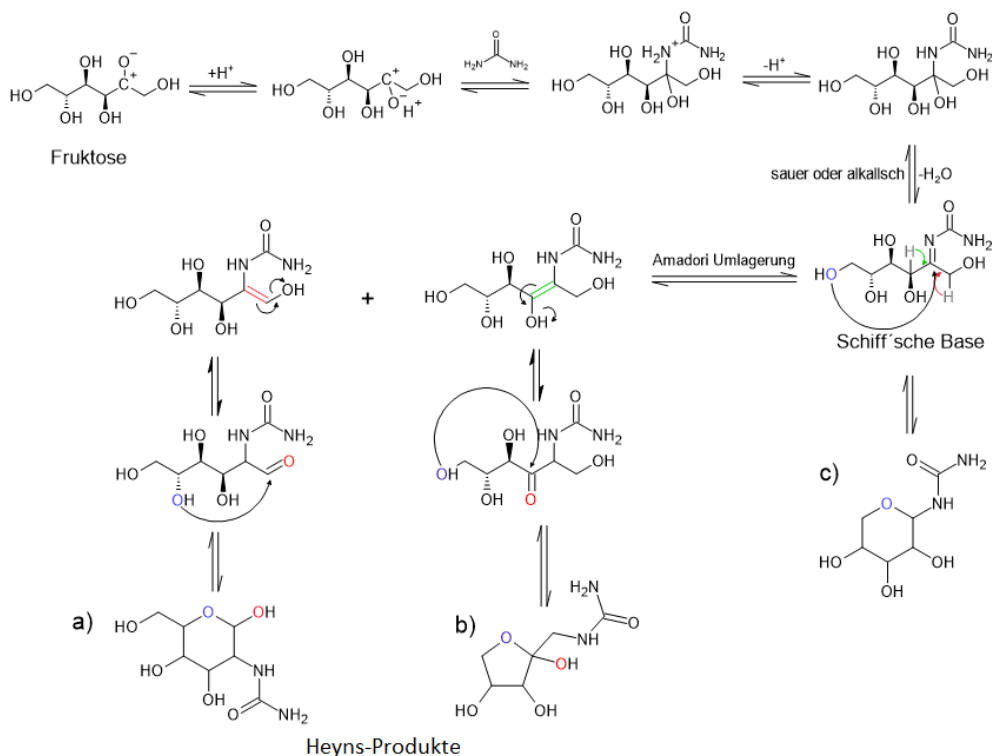


Abbildung 7: Reaktionen, die Fruktose mit Harnstoff unterliegen könnte. Dabei entsteht stets eine Isomerenmischung. Salze wie Ammoniumchlorid sollten Produkt c) fördern. In einem sauren Milieu wird hingegen die Amadori-Umlagerung begünstigt. Versuche, die Heyns-Produkte (a und b) durch Zugabe eines sauren Katalysators wie z.B. Amberlyst® 15 quantitativ zu erhalten, führten stets zu einer hohen Menge an Nebenprodukten.

Die Veränderung der Bedingungen vor, während und nach der Fruktosezugabe beeinflussen den Einbau der Fruktose und somit auch, welche Produkte entstehen und wie sie mengenmäßig verteilt sind. Zu Beginn könnte man das UFC auf einen pH von ca. 2-2,4 stellen. Bei niedrigem pH-Wert liegen Monosaccharide offener vor als bei neutralen Bedingungen. Dadurch wird die Carbonylgruppe zugänglicher und Reaktionen laufen schneller ab. Disaccharide wie Saccharose würden sich in ihre Monosaccharide spalten.^[8] Stellt man nach der Zuckerzugabe und vor der Harnstoffzugabe einen sehr sauren pH-Wert ein, können auch verschiedene Zucker verwendet werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Fruktose verwendet, da diese bereits bei milden Bedingungen reaktiv ist und daher kein saurer Schritt notwendig ist. HPLC-Messungen haben gezeigt, dass in sauren Milieu, mehr Fruktose gebunden wird. Wenn mehr Fruktose an Harnstoff bzw. Formaldehyd gebunden wird, ist auch die Kondensation einfacher zu kontrollieren, da die gebildeten reversiblen Produkte wieder zu deren Ausgangsprodukten zerlegt werden müssen. Laut Costa et al.^[8] bilden sich im sauren Milieu kaum Acetale, weshalb der gebundene Zucker hauptsächlich mit Harnstoff wechselwirken sollte. Das führt allerdings wieder zu einem Formaldehydüberschuss.

5.1.2 Harnstoffzugabe

Wenn 70 °C erreicht worden sind, wird eine entsprechende Menge Harnstoff zugegeben, sodass Formaldehyd und Harnstoff Moläquivalent in der Lösung vorliegen. Da die Lösungsenthalpie von Harnstoff positiv ist, kühlt die Lösung zunächst ab. Bereits, bevor sich der gesamte Harnstoff gelöst hat, beginnt die Temperatur aufgrund der exothermen Reaktionsenthalpie der Kondensationsreaktion zu steigen. Anfänglich wird durch leichtes Heizen bis maximal 70 °C mitgeholfen. Ab 70 °C steigt die Temperatur durch die Exothermie von selbst auf 85-90 °C. Die Lösung beginnt nach Erreichen der Höchsttemperatur langsam wieder auf die kühlere Außentemperatur zu sinken. Die Temperatur sollte nie über 90 °C steigen, da sonst die Fruktose vermehrt Milchsäure, verschiedene Carbonsäuren und Hydrolyseprodukte bildet.^[14] Dies lässt sich bereits an der gelben Färbung der Lösung und ebenfalls an der zum Stoppen der Kondensation notwendigen Menge Natronlauge erkennen. Dennoch sollte die Temperatur nicht weit unter 90 °C fallen, da sonst vermehrt die Bildung von Etherbrücken stattfindet.

Nach der Harnstoffzugabe steigt der pH-Wert, weil die Amingruppen vom Harnstoff alkalisch wirken. Jedoch sinkt bei voranschreitender Reaktion der pH-Wert wieder ab, da die Amingruppen mit dem Formaldehyd reagieren und somit verbraucht werden. Ebenfalls bilden sich kleine Mengen an Säuren, wodurch der pH-Wert auf 5,9-6 sinkt. Anschließend steigt der pH-Wert aufgrund der Reaktion von Fruktose mit Harnstoff wieder an. Hier gilt es, den pH-Wert so niedrig wie möglich zu halten, um die Bildung von Etherbrücken zu unterdrücken. Außerdem binden sich nur im sauren Milieu Methylenbrücken an tertiäre Amine. Man erhält also im sauren Milieu einen deutlich höheren Verzweigungsgrad.^[15] Jedoch geschieht auch hier noch die Bindung von Formaldehyd an ein primäres Amin vom Harnstoff etwa 100 Mal schneller als die Bindung an ein sekundäres Amin vom Harnstoff.^[16] Die Erhöhung des pH-Wertes und die langsame Abnahme der Temperatur ermöglichen es, die Reaktion kontrollierbar zu halten.

5.2 Kondensationsphase

Per Definition habe ich den Startpunkt der Kondensation an dem Punkt festgelegt, wenn der zuvor durch Zugabe von Harnstoff angestiegene pH-Wert wieder auf 7 abgefallen ist. Die Startbedingungen sind so gewählt, dass die Kondensation in etwa 60 min dauert. Da sich die Temperatur und der pH-Wert im Laufe der Kondensation von selbst regeln, ist es am einfachsten, die Kondensationsdauer durch Veränderung der Starttemperatur zu beeinflussen.

Kondensiert wurde bis zu einer Viskosität von 1000 mPa·s bei einer Scherrate von 100 s⁻¹. Danach wurde die Kondensation mittels Natronlauge durch Einstellen des pH-Wertes auf 7,5 abgebrochen. Durch Variation des Fruktosegehaltes ändert sich der optimale Kondensationsgrad, da je nach Fruktosegehalt verschieden hohe Kondensationsgrade möglich sind, bevor der Harz zu gelieren beginnt. Dies ist auf die Strukturviskosität zurückzuführen. Bei einem Fruktosegehalt über 15 % sieht man (Abbildung 8), dass das Harz eine niedrigere Strukturviskosität aufweist. Somit wirkt freie Fruktose als Weichmacher und trennt die Kolloide leicht voneinander. Die Strukturviskosität steigt jedoch mit dem Alter des Harzes wieder an, was vermutlich durch den Fruktoseeinbau bedingt ist. Der maximale Kondensationsgrad liegt bei etwa 3000 mPa·s bei einer Scherrate 100 s⁻¹. Wie hoch der optimale Kondensationsgrad ist, ist noch unklar, da dafür keine Messserie

durchgeführt worden ist. Jedoch erwies sich ein Kondensationsgrad zwischen 800 und 2000 mPa·s als praktikabel.

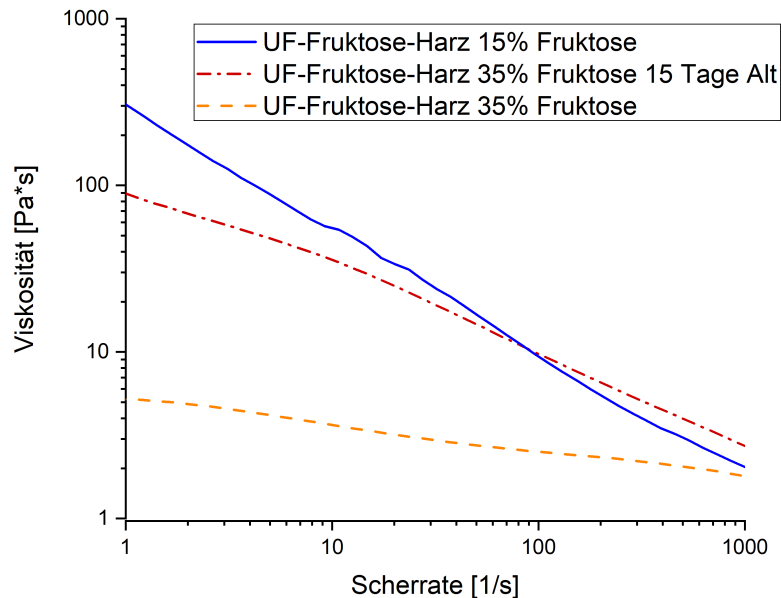


Abbildung 8: Der Fruktosegehalt im Harz hat eine starke Auswirkung auf die Strukturviskosität des Harzes.

Üblicherweise haben die Polymere in einem Standardharz eine Molmasse zwischen $2 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^4$ g/mol.^[17] Der Polymerisationsgrad und die Polymerisationsgradverteilungen der UF-Fruktose-Harze sind nicht bekannt. An sich würden die hohe Strukturviskosität und der hohe Kondensationsgrad auf höhere Molmassen hindeuten. Es könnte sich dabei jedoch ebenso gut nur um einen Scheineffekt aufgrund von hydrophilen Wechselwirkungen polymerer Ketten handeln. Zum einen sind aufgrund der Fruktose im Harz nun mehr Hydroxygruppen an und zwischen den Polymeren und zum anderen haben die Oligomere und Polymere aufgrund des F/U-Molverhältnisses von 1:1 weniger Verzweigungen. Dadurch können sich vermehrt Wasserstoffbrücken bilden, welche die Strukturviskosität begünstigen. Die genaue Größe der Oligomere und Polymere hat, wie weiter unten beschrieben wird, einen Einfluss auf die Viskosität und ist daher ebenfalls entscheidend für die Performance des Harzes. Die Verwendung von nur einem Kondensationsschritt ist somit nicht ausreichend, um eine gewünschte Molmassenverteilung zu erreichen. Daher werden für leistungstärkere UF-Fruktose-Harze zukünftig mehrere Kondensationsschritte verwendet werden müssen.

Nieder- und hochmolekulare Oligomere und Polymere haben jeweils ihre Vor- und Nachteile. Niedermolekulare Oligomere dringen tiefer ins Holz, erzeugen so eine große Oberfläche und sind für die Adhäsion zuständig. Hochmolekulare Polymere verbleiben in der Bindungslinie und sind daher für die Kohäsion und die Benetzung zuständig. Die niedermolekularen Oligomere sind reaktiver, da sie polarer sind. Jedoch haben hochmolekulare Polymere bereits ein vorgefertigtes Netzwerk. Die richtige Mengenkombination aus beiden führt zu einer geringeren Gelierzeit.^[18] Durch die Alterung erhöht sich das

Zahlenmittel der Molmasse bzw. die kolloidale Größe verändert sich.^[1,19] Jedoch werden bei der Alterung vermehrt die reaktiven Monomere und Oligomere verbraucht, somit sinkt die Gelierzeit.

Da die Strukturviskosität je nach Reaktionsbedingungen, Kondensationsgrad und Fruktosegehalt schwankt, ist es schwierig, den Kondensationsgrad und somit die erhaltenen Polymerisationsgrade zu vergleichen. Abhilfe könnte die Reaktionsverfolgung mittels IR-Messungen schaffen. Banden, die durch Polymerisationsprodukte entstehen, können durch Division von Banden der Edukte oder konstante Banden normiert werden. Im Falle eines UF-Fruktose-Harzes eignen sich hierzu die Bande bei etwa 1135 cm^{-1} die die symmetrische N-C-N-Schwingung im Polymer wiedergeben könnte, und die Bande bei etwa 1005 cm^{-1} die aufgrund der NH_2 -Schwingung des Harnstoffs entstehen könnte. Das dazugehörige Spektrum ist in Abbildung 9 zu sehen.

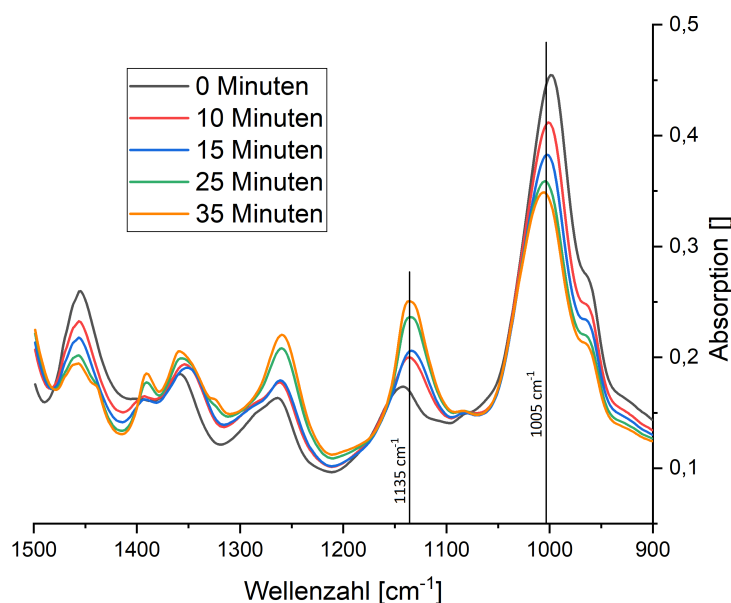
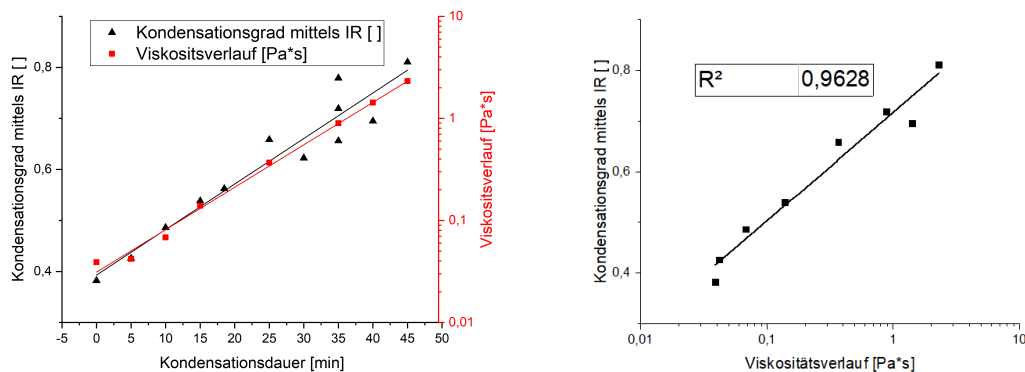


Abbildung 9: Um den Reaktionsverlauf zu verfolgen, kann die Bande bei 1135 cm^{-1} (N-C-N Schwingung vom Polymer) durch die Bande bei 1005 cm^{-1} (NH_2 Schwingung vom Harnstoff) dividiert werden.

Die Werte zur Reaktionsverfolgung der IR-Messungen und der Viskositätsmessungen korrelieren. Dies ist in Abbildung 10 zu sehen. Jedoch kommt es bei beiden Messsystemen zu Schwankungen, wenn man zu hohen Kondensationsgraden kommt.



(a) Kondensationsverlauf desselben Harzes, jeweils mittels IR und Viskosität verfolgt.

(b) Die IR-Werte zeigen eine gute Korrelation zu den Viskositäten.

Abbildung 10: Abbildung (a) zeigt, dass sowohl die Reaktionsverfolgung mittels Viskositätsmessungen und die Reaktionsverfolgung mittels IR-Messungen linearisierbar sind. In Abbildung (b) sieht man, dass die IR-Messungen mit den Viskositätsmessungen korrelieren. Somit sind die IR-Werte näherungsweise in Viskositätswerte überführbar, die Steigung ist jedoch abhängig vom Fruktosegehalt.

5.3 Post-Harnstoffzugabe

Nachdem die Kondensation durch Zugabe einer Base (Natronlauge) gestoppt worden ist, wird weiterer Harnstoff zugegeben. Die Menge wurde so ermittelt, wie wenn Fruktose ein einwertiges Formaldehyd wäre. Dies wurde angenommen, weil sich laut Theorie ein Molekül Fruktose an ein Molekül Harnstoff und die zweite Amingruppe des Harnstoffs an ein Formaldehyd oder ans endständige Methylol einer Polymerkette bindet. Bei einer Fruktosemenge von 12,5 % (g/g) im fertigen Harz ergibt dies, dass die Menge an zusätzlichen Harnstoff 2 % (g/g) des fertigen Harzes ausmacht. Das sind zirka 1/6 der Fruktose, da Fruktose etwa dreimal so schwer wie Harnstoff ist und der Harnstoff wegen der zwei Reaktionsgruppen doppelt gerechnet werden muss. Damit der Harnstoff mit den Oligomeren und Polymeren reagieren kann, wird die Temperatur für 10 min konstant auf 65 °C gehalten. Wie Abbildung 11 zu entnehmen ist, führt die zusätzliche Harnstoffzugabe zu einer Verbesserung der Klebefestigkeit.

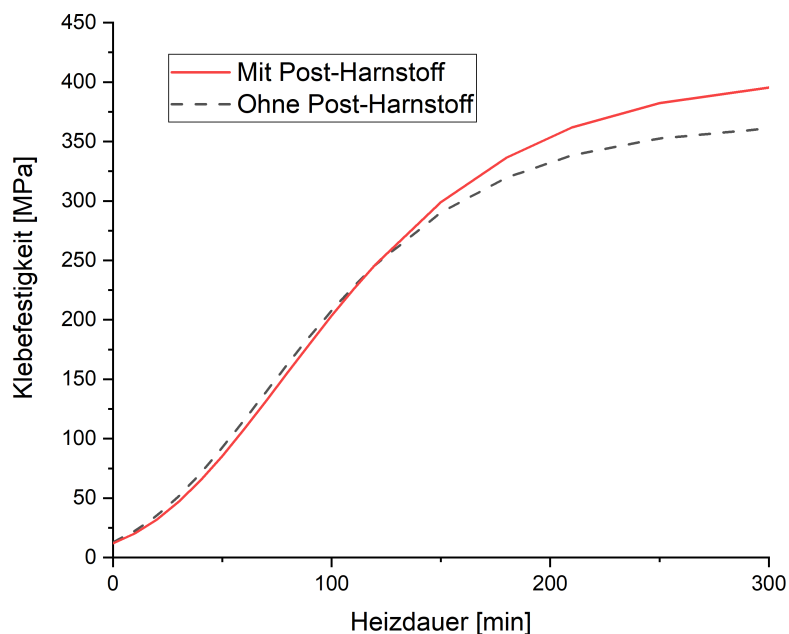


Abbildung 11: Zeigt die Kraft, die notwendig war, um zwei 2 cm breite Buchenfurnierstreifen mit einer Überlagerung von 5 mm und 6 mg Harz nach einer gewissen Presszeit (Heizdauer) wieder auseinanderzuziehen. Die Klebefestigkeit wurde mit Hilfe des Automated Bonding Evaluation System (ABES) ermittelt. Die Harze zeigen bereits bei einer Heizdauer von 0 min eine Klebefestigkeit, da das Harz bereits im flüssigen Zustand leicht klebrig ist.

Vermutlich führt die Post-Harnstoffzugabe zu einer Verbesserung der Klebefestigkeit, weil der Harnstoff teilweise mit den endständigen Methylolgruppen des Polymers reagiert und nun Fruktose an die entstandenen endständigen Amine addieren kann. Somit werden mehr Polymere funktionalisiert und tragen damit zur Klebefestigkeit beim ausgehärteten Harz bei. Die Fruktosemenge, die ans Polymer addiert, wird aber verhältnismäßig gering sein, da bereits die Einkondensation des Harnstoffs und somit die Menge an neu gebildeten Monomethylharnstoff gering sind.^[1] Daher bleibt eine größere Menge Harnstoff unreaktiv zurück. Die dafür verwendete Menge an Harnstoff ist nur eine erstmalige Schätzung und kann noch stark variiert werden. Dasselbe gilt für die Temperatur und die Einkondensationsdauer, die ebenfalls aus Zeitgründen nicht genauer untersucht werden konnten.

Der Post-Harnstoff führt aber auch zu Änderungen der chemischen Struktur. Die Polymere werden, falls sie nicht schon bereits vollkommen linear sind, noch unverzweigt. Dies ist unter anderem bedingt durch die Spaltung von Etherbrücken.^[20] Auch die Molmasse sinkt durch die Harnstoffzugabe.^[2] Durch Optimierung der Post-Harnstoffzugabe könnten so auch die Polydispersität und die Lagerstabilität erhöht werden, jedoch würde dadurch die Klebefestigkeit des Harzes sinken.

5.4 Einstellen des End-pH-Wertes

Nachdem der Post-Harnstoff für 10 min konstant auf 65 °C gehalten wird, wird der End-pH-Wert eingestellt. In Bezug auf die Lagerstabilität ist der End-pH-Wert besonders wichtig. Da die Kondensation nie richtig gestoppt wird, hat das Harz stets einen „lebenden“ Charakter. Das heißt, dass sich der pH-Wert aufgrund von verschiedenen Reaktionen, die im Harz stattfinden, stets ändert. Eine davon ist die Cannizzaro-Reaktion (Abbildung 12). Hier reagiert Formaldehyd unter Anwesenheit eines zweiten Aldehyds bzw. eines zweiten Formaldehyds zu Ameisensäure bzw. Methanol. Dies senkt den pH-Wert des Harzes und bringt die Kondensation wieder zum Laufen. Daher darf der End-pH-Wert nicht zu niedrig eingestellt werden. Ersetzt man freies Formaldehyd durch Fruktose, wird die Cannizzaro-Reaktion zwar weniger bedeutend, jedoch führt auch Fruktose eine Vielzahl von Reaktionen im Harz durch. Bei einem End-pH-Wert von über 9 fällt die Lagerstabilität stark ab, da Fruktose zu reagieren beginnt und zur Vernetzung der Oligomere und Polymere führt, die das Harz hochviskos werden lässt. Neben der Reaktion von Fruktose mit Formaldehyd, die im alkalischen Milieu Acetale und Hemiacetale bilden, findet auch die Reaktion von Fruktose und Harnstoff statt. Beide können zur Vernetzung des flüssigen Harzes führen und somit die Viskosität beeinflussen. Wie im Kapitel „Lagerstabilität“ genauer beschrieben, wird davon ausgegangen, dass die Viskositätserhöhung auch durch eine fortlaufende Verschlaufung bedingt ist. Somit tragen mehrere Faktoren zur Viskositätserhöhung bei. Aber die Reaktion von Fruktose mit Harnstoff, die im alkalischen beschleunigt abläuft, würde die Klebefestigkeit verbessern. Nebenbei wird auch die Bildung von Methylenen, die an sekundäre Aminogruppen gebunden sind, unter basischen Bedingungen gefördert und die an trisubstituierten Harnstoff gebundenen Gruppen überleben im basischen Milieu. Daher profitiert die Klebeleistung des Harzes von einem basischen End-pH-Wert.^[15] Unter bisherigen Bedingungen wird ein End-pH-Wert von etwa 8 als optimal eingestuft.

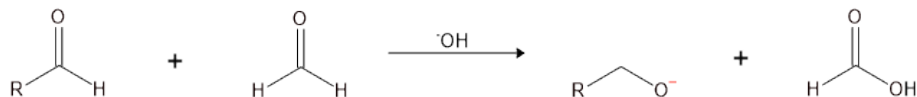


Abbildung 12: Reagieren zwei Aldehyde miteinander zu einer Carbonsäure und einem Alkohol, nennt man diese Reaktion Cannizzaro-Reaktion. In diesem Fall oxidiert Formaldehyd zu Ameisensäure, der andere Aldehyd wird zum Alkohol reduziert.

5.5 Aushärten des Harzes

Klassisch werden UF-Harze mittels latenten Härtern wie Ammoniumsulfat ausgehärtet. Bei Raumtemperatur ändert sich der pH-Wert durch Zugabe von Ammoniumsulfat nur wenig. Dadurch hat das Harz auch mit Härter eine lange Topfzeit. Bei höheren Temperaturen beginnt freies Formaldehyd mit Ammonium zu reagieren und bildet Methylen-tetramin. Dies entfernt durch Ammoniumsulfatzerfall entstandenen Ammoniak aus dem Gleichgewicht. Sulfat bleibt übrig, das Harz wird sauer und die Härtung wird eingeleitet.

Da die Aushärtung auf Grund des niedrigen freien Formaldehydgehaltes nicht mehr mittels Ammoniumsulfat oder ähnlichen latenten Härtern wie Ammoniumchlorid möglich ist, wird die Chemie des Zuckers ausgenutzt, um die Polymere zu vernetzen. Zur Vernetzung wurde eine stark basische 4-(Aminomethyl)octane-1,8-diamine Lösung (Triaminononane, TAN) verwendet. Nach der Zugabe von TAN ins Harz beginnt das Harz durch

den nun stark alkalischen pH-Wert zu „reifen“. Über die genauen Reaktionen, die im Laufe der Reifung und der anschließenden Härtung stattfinden, lässt sich nur mutmaßen. Im Allgemeinen reagieren Aldehyde im stark alkalischen Milieu zu Carbonsäuren und Alkoholen. Freier Formaldehyd unterliegt der Cannizzaro-Reaktion. Auch der Zucker bildet verschiedene Carbonsäuren und Hydrolyseprodukte und reagiert bevorzugt mit Amingruppen. Diese Reifung ist aber noch nicht die eigentliche Aushärtung. Die Aushärtung beginnt, wie man in Abbildung 13 sieht, erst bei höheren Temperaturen. Kristallisation, Karamellisierung, Dehydrolysierung und weitere Reaktionen der Hydroxygruppen sind einige Beispiele von Reaktionen, die während der Härtung stattfinden und zur notwendigen Aktivierungsenergie beisteuern.

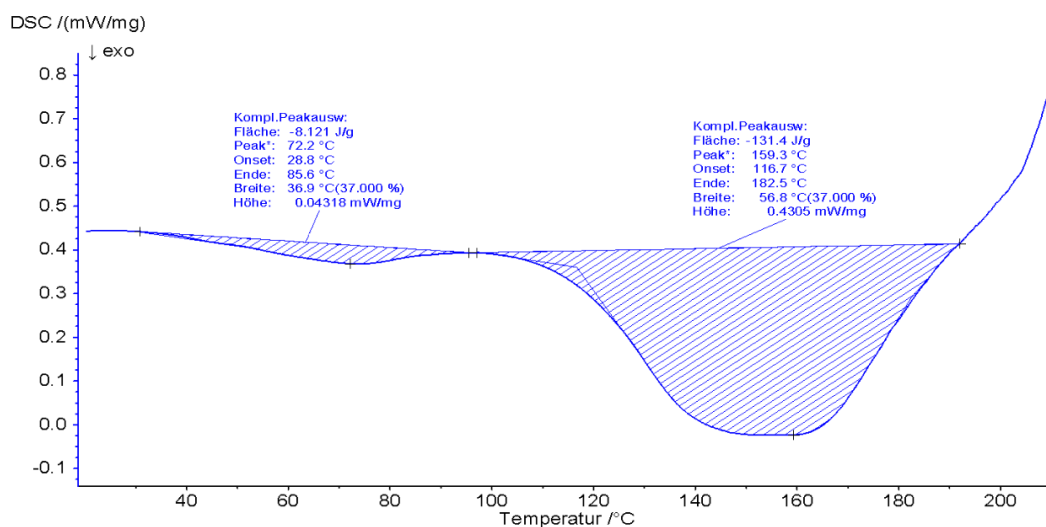
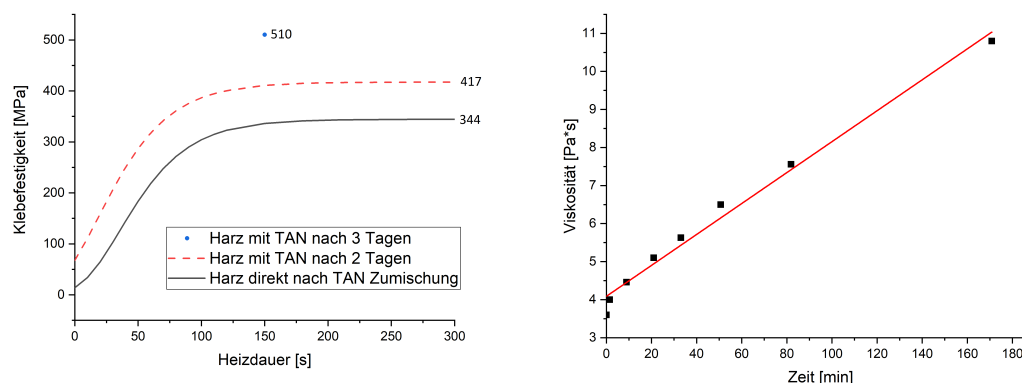


Abbildung 13: Zwei Peaks konnten mittels DSC in einem Hochdrucktiegel ermittelt werden. Der erste Peak, der bereits bei Raumtemperatur beginnt und um die 70 °C sein Maximum erreicht, wird als Reifung bezeichnet. Die Reaktionen, die beim zweiten Peak, der bei etwa 100 °C beginnt, ablaufen, führen zur Härtung des Harzes. Da beide Peaks verbreitert sind, erfolgen darin verschiedenste Reaktionen.

Je länger man das Harz reifen lässt, desto besser wird seine Klebeleistung (Abbildung 14). Ebenfalls sinkt durch die Reifezeit die Formaldehydemission (Abbildung 16). Jedoch steigt durch die Reifung auch die Viskosität stark an. Dadurch ist es schwierig, das Harz reifen zu lassen und es dennoch bearbeitbar zu halten. Nach etwa 80 min bei 20 °C verdoppelt sich die Viskosität des Harzes. Die Reifungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Zuckermenge, der Verdünnung, vom Kondensationsgrad und von der Menge an Härter.



(a) Festigkeit bei verschiedenen Reifezeiten

(b) Viskositätsanstieg nach TAN Zugabe

Abbildung 14: In Abbildung (a) sieht man, dass die Klebefestigkeit umso besser wird, je länger die Reifezeit in einem abgeschlossenen Gefäß andauert. Dazu wurden 10 g Harz und 0,8 g TAN in einem Plastikbehälter vermengt, das Gefäß verschlossen und bis zur jeweiligen Verwendung bei 20 °C gelagert. Für die Messung nach 3-tägiger Reifung mit Härter wurde nur bei einer Heizzeit 150 min gemessen und nicht die Gompertz-Funktion ermittelt, da das Harz durch den Viskositätsanstieg (Abbildung (b)) schon sehr schwer zu bearbeiten war. Für Abbildung (b) wurde die Viskosität bei einer Scherrate von 100 s^{-1} gemessen.

Wie in Abbildung 13 zu sehen ist, liegt das Optimum der Reifung bei etwa 60-70 °C. Das Harz reift jedoch auch bereits bei Raumtemperatur. Bei Raumtemperatur sollte das Harz zumindest 2 h reifen, bei 40 °C halbiert sich die Reifezeit. Gibt man das Harz gleich nach der Vermischung mit dem Härter aufs Holz, gibt es einen Zeitpunkt, an dem die Klebefestigkeit ihr Maximum erreicht. Der Zeitpunkt ist aber abhängig von der Feuchtigkeit der Holzspäne, da die Späne Wasser entziehen und somit die Diffusion abnimmt. Neben der Temperatur beschleunigt auch eine Erhöhung der TAN-Menge die Reifung. Eine Verringerung der Fruktosemenge verkürzt ebenfalls die Reifezeit. Das ist vermutlich so, weil die freie Fruktose mit TAN reagiert und somit TAN entzieht, welches dann für die Bindung an ein ans Polymer gebundene Fruktosemolekül nicht mehr zur Verfügung steht. HPLC-Daten zeigten, dass durch die TAN-Zugabe die Menge an freier Fruktose abnimmt. Die Menge an freier Fruktose könnte jedoch auch durch Reaktionen aufgrund des alkalischen Milieus z.B. Oxidation ebenfalls abnehmen.

Die Reifung ist vermutlich notwendig, um Carbonsäuren zu bilden, die später bei der Aushärtung mit den Aminen Amide bilden. Zum anderen ist es eine kinetische Frage, wie schnell der Härter die Fruktosemoleküle, die ans Polymer gebunden sind, finden kann. Ist die Reifezeit kurz und die Härtung findet bei hohen Temperaturen statt (schnellere Wasserverdampfung), werden viele der Härtermoleküle nicht genügend Zeit haben um passende Bindungsstellen am Polymer zu finden und sich daran zu binden. Somit können jene nicht zur Klebefestigkeit beitragen.

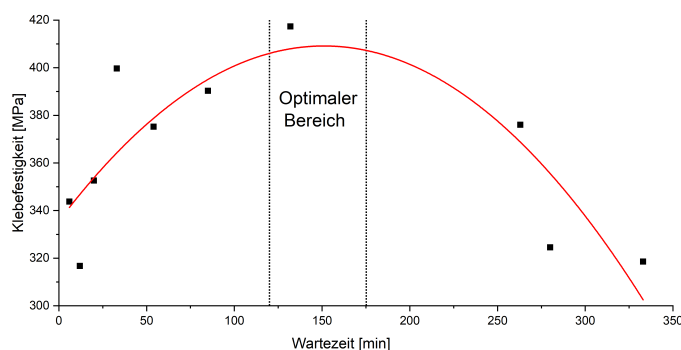
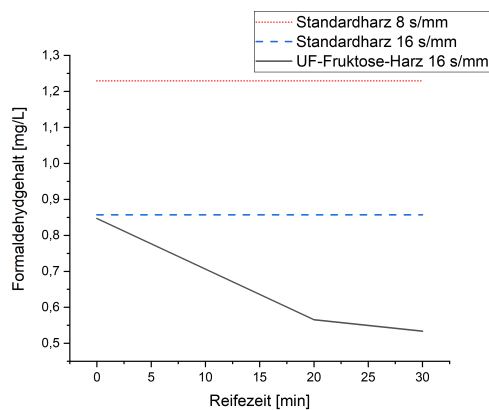


Abbildung 15: Zu Beginn steigt die Klebefestigkeit, da die Reifung voranschreitet. Jedoch entziehen die Späne dem Harz Wasser und Monomere. Dadurch nimmt die Klebefestigkeit wieder ab, da die Ketten in ihrer Bewegung eingeschränkt werden und somit bei der Härtung nicht mehr vernetzen können.

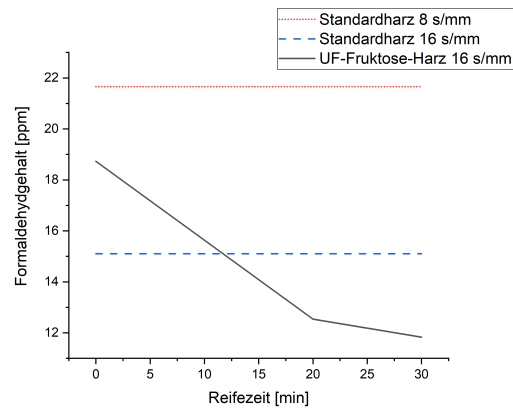
Da das 4-(Aminomethyl)octane-1,8-diamine drei Amingruppen besitzt und sich somit an drei Fruktosemoleküle binden kann, beträgt die theoretisch notwendige Härtermenge 33 % (mol/mol) der eingesetzten Fruktosemenge. Da Fruktose und TAN in etwa die gleiche Masse haben, kann näherungsweise 33 % (g/g) angenommen werden. 35-50 % TAN in (g/g) zur Fruktose wurden als ausreichend empfunden. Eine höhere Härtermenge beschleunigt zwar die Reifung, führt aber nur zu sehr geringer Verbesserung der Klebefestigkeit. Da die Härtermenge auf die Fruktosemenge abzustimmen ist, bedeutet das, dass bei geringeren Fruktosemengen weniger Polymerketten vernetzt werden können. Bei gleichem Polymerisationsgrad führt dies zwangsweise dazu, dass bei geringeren Fruktosemengen die Klebefestigkeit schlechter ist als bei höheren Fruktosemengen. Jedoch steigt auch der Preis, wenn mehr Fruktose und TAN verwendet werden müssen.

6 Diskussion

Der durch Fruktose modifizierte UF-Harz zeigt nahezu gleich hohe Klebefestigkeiten wie die Standard-UF-Harze mit niedrigem F/U-Molverhältnissen. Durch das niedrige F/U-Molverhältnis bei der Kondensation (dadurch wird die Anzahl der Etherbrücken reduziert), die Fruktose (die teilweise Formaldehyd ersetzt) und den Ersatz des latenten Härters Ammoniumsulfat (dadurch wird die Bildung von Methylenetetramin vermieden) konnte die Formaldehydmission der fertigen Spanplatte um 40 % gegenüber Standard-Harzen mit niedrigem F/U-Molverhältnissen verringert werden (siehe Abbildung 16a). Bezieht man die Formaldehydmission darauf, wie viele der im Harz eingesetzten Formaldehydmoleküle wieder emittieren, so ist die Formaldehydmission um 25 % niedriger als in Standardharzen (siehe Abbildung 16b). Das bedeutet, dass im UF-Fruktose-Harz 25 % der Formaldehydmoleküle stärker gebunden sind als in klassischen niedermolekularen Harzen. Eine längere Reifezeit und eine Optimierung des Herstellungsprozesses wären mit weiteren Verbesserungen verbunden.



(a) Formaldehydemission von acht Spanplatten, ermittelt mittels Exikkatormethode



(b) Formaldehydemission [mol/mol] der in der Platte befindlichen Formaldehydmoleküle

Abbildung 16: Die Reifezeit hat einen großen Einfluss auf die Formaldehydemission. Großtechnisch wird mit einer Pressdauer von 8 s/mm gepresst. Da die Platte in der Mitte nie über 105 °C kommt und hier die Härtung erst beginnt, musste mit einer Pressdauer von 16 s/mm gearbeitet werden. Für Abbildung (a) wurde die gesamte Formaldehydemission von acht 15 x 5 cm großen Spanplatten über 24 h gemessen. Hingegen wurde für Abbildung (b) die Menge an emittierten Formaldehyd durch die Menge der im Harz befindlichen Gesamtformaldehydkonzentration dividiert.

Leider weist das UF-Fruktose-Harz noch Nachteile auf, die im Zuge weiterer Forschung eliminiert oder zumindest verringert werden müssen. Im Groben hat man 2 Nachteile, die eine industrielle Verwendbarkeit des UF-Fruktose-Harzes erschweren. Das ist zum einen die hohe Strukturviskosität, die bewirkt, dass das ruhende Harz Hochviskose wird. Im Laufe der Lagerung nimmt die Viskosität weiterhin zu. Dadurch wird das UF-Fruktose-Harz nach nur wenigen Tagen unbearbeitbar. Zum anderen ist eine hohe Aktivierungsenergie für die Aushärtung des UF-Fruktose-Harzes notwendig. Da die Aushärtung in Gegenwart von Wasser stattfinden muss, darf sich die notwendige Temperatur nicht über 100 °C befinden.

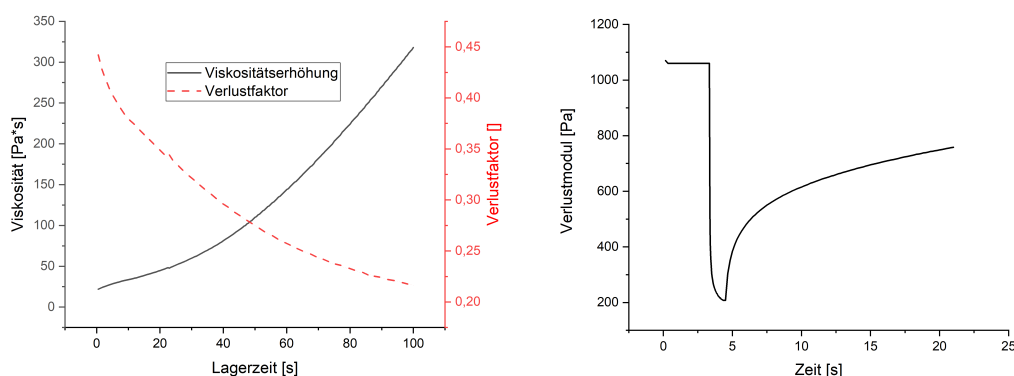
6.1 Lagerstabilität

Die Strukturviskosität wäre an sich nicht unbedingt von Nachteil. Durch ein strukturviskoses Harz würde zunächst das durch die Aufsprühung belastete dünnflüssige Harz in die Poren des Holzes eindringen, nach etwas Ruhezeit wieder zähflüssiger werden und weniger Monomere und Oligomere, die dann bei der Aushärtung nicht mehr zur Verfügung stehen würden, ins Holz diffundieren. Somit würde sich die benötigte Harzmenge verringern. Jedoch führt die Strukturviskosität auch dazu, dass bei bereits niedrigen Kondensationsgraden ruhendes Harz zähflüssig ist. Dadurch wird es besonders schwierig, das Harz nach der Härterzugabe ohne starkes Zunehmen der Viskosität reifen zu lassen. Daher muss versucht werden, die Strukturviskosität zu senken um das Harz niederviskos zu halten. Es gibt viele Möglichkeiten, die Viskosität zu senken. Dies wären zum Beispiel der Einsatz von Weichmachern, die Erniedrigung des Feststoffgehaltes, die Verringerung

des Kondensationsgrades, usw. Mit diesen Ansätzen könnte man die Viskosität senken, jedoch sind diese auch mit Nachteilen wie geringerer Klebefestigkeit und höherer Formaldehydemission verbunden. Eine Optimierung jeder der einzelnen Teilbereiche senkt die Viskosität, ohne dass diese Nachteile sich stark bemerkbar machen.

Es gibt jedoch auch vielversprechendere Ansätze, um die Viskosität zu senken. Zum Beispiel ist freies Formaldehyd aufgrund seiner hohen Polarität ein gutes Solvationsmittel. Da diese aber im UF-Fruktose-Harz kaum mehr vorhanden sind, müssen andere Surfactants gefunden werden. Getestet wurden dahingehend verschiedene Salze. Am besten wirkte Lithiumchlorid. Lithiumchlorid konnte die Lagerstabilität um über 100 % verbessern. Laut IR-Messungen scheint es so, dass das Salz Wasserstoffbrückenbindungen trennt und so die Assoziate auflöst (die Wasserbande bei 1650 cm^{-1} nahm zu). Die Zugabe von Salz bewirkt zusätzlich einen Ionenaustausch, der dazu führt, dass sich der pH-Wert ändert. Solgröße, Viskosität und Oberflächenenergie werden dadurch beeinflusst.^[1] Jedoch zeigten Klebefestigkeitsmessungen, dass durch die Salzzugabe die Klebefestigkeit leicht sinkt. Verwendet wurden jeweils 5 % (g/g) aufs Gesamtharz. Auf der Suche nach den passenden Surfactants sollte die Oberflächenladung der Kolloide beachtet werden. Die gebildeten Polymerkolloide sind laut Literatur außen negativ geladen. Ein passendes Surfactant sollte zudem eine höhere Polarität als Wasser besitzen.^[1]

Die Viskosität beginnt bereits direkt nach der Kondensation zu steigen. Zu sehen ist dies in Abbildung 17a. Nach einer erneuten Stressung durch z.B. eine Scherung verringert sich die Viskosität wieder. Somit ist auch eine ausgeprägte Thixotropie zu sehen.



(a) Der Viskositätsanstieg und der Verlustfaktor steigen bereits nach der Harnstoffzugabe rasch an.

(b) Thixotropes Verhalten. Rückkehr zur Ausgangsviskosität im Minutenbereich.

Abbildung 17: Mit Hilfe oszillierender Viskositätsmessungen unter einer Deformation von 1 % wurde das Ruhen vom Harz simuliert. Bereits nach wenigen Sekunden (siehe Abbildung (a)) war eine starke Erhöhung der Viskosität zu beobachten. Zwar kann man diese durch Krafteinwirkung wieder verringern (siehe Abbildung (b)) der Effekt hält jedoch nur wenige Minuten an.

Eine phänomenologische Interpretation zum viskosem Verhalten ist, dass zu Beginn der Kondensation die recht gut wasserlöslichen Oligomere gut solvatisiert sind. Bei steigendem Kondensationsgrad sinkt die Löslichkeit der Oligomere. Gebildete Polymere haben somit eine geringe Grenzfläche zum Lösungsmittel Wasser und liegen somit zunächst

als kompakte Kolloide vor. Um die Grenzfläche weiter zu verringern, verschlaufen die Polymere nach der Zeit miteinander. Eine anschließende Scherrung durch zum Beispiel Rühren hilft nur dabei, die recht linearen Polymere entlang der Scherrichtung zu glätten, nicht aber dabei, die einzelnen Polymere zu trennen. Die Viskositätsverminderung durch eine Scherung ist nur von kurzer Dauer. Daher ist es notwendig, die Ursache der Strukturviskosität spätestens nach der Kondensationsphase zu bekämpfen.

Laut dieser Hypothese würde das Einbringen eines Solvatationsmittel zu einer Verminderung der Viskosität führen und sollte direkt bei der Kondensation schon verfügbar sein. Aber auch die Zugabe von niedermolekularen Oligomeren sollte die Viskosität senken, denn die Viskosität ist ebenfalls von der Teilchengrößenverteilung abhängig. Die Teilchengrößenverteilung sollte möglichst groß sein, sodass jeweils kleinere Teilchen, z.B. Oligomere, verfügbar sind, die in den Hohlraum zwischen den Polymeren passen. Dies könnte die Grenzflächenspannung senken, da die Polarität von Oligomeren zwischen den von Polymeren und dem Lösungsmittel Wasser liegt.

Durch die nun verringerte Viskosität des UF-Fruktose-Harzes kann eine längere Reifezeit herbeigeführt werden, ohne dass das Harz unbearbeitbar wird. Warum dies notwendig ist, zeigen neben der Verringerung der Formaldehydemission und die Erhöhung der Klebefestigkeit auch andere wichtige Kenngrößen. Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, ist die Wasseraufnahme, die eine Quellung der Spanplatte auslöst, ebenfalls von der Reifezeit abhängig. Ohne Reifezeit ist das Holz schon nach wenigen Minuten im Wasser aufgequollen. Nach einer Reifezeit von nur 10-20 min konnte das Quellverhalten um 30 % verbessert werden und war nur noch um weitere 30 % schlechter als die Standardplatte. (Quellung um 55 %, Standard quellte um 40 %). Querszugsversuche zeigten die gleiche Abhängigkeit.

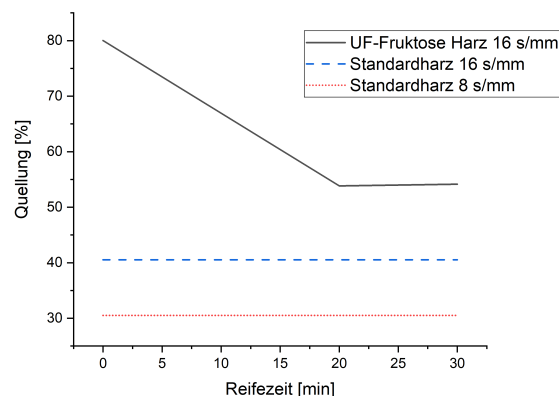


Abbildung 18: Ohne eine entsprechende Reifezeit nimmt das UF-Fruktose-Harz stark Wasser auf. Die maximale Quellung wurde ohne Reifezeit bereits nach wenigen Minuten erreicht. Insgesamt wurden die Spanplatten für 24 h eingeweicht.

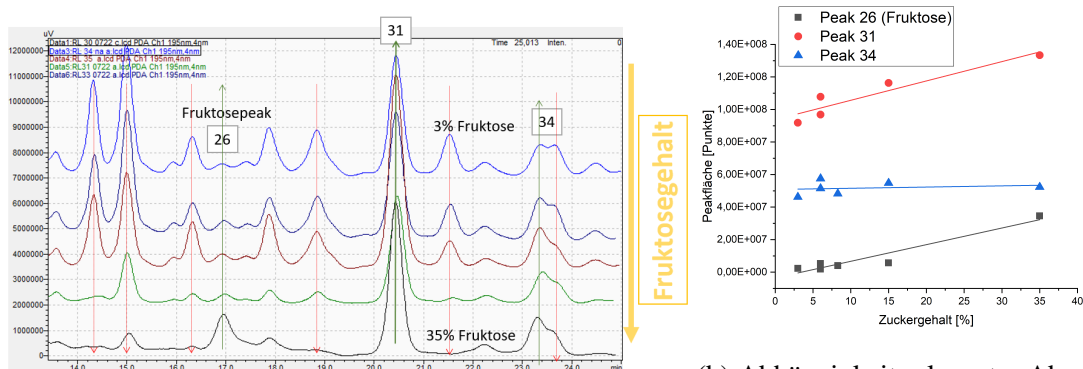
6.2 Plattenpressung / Aktivierungsenergie

Für die Pressung wurde eine Pressdauer von 16 s/mm bei einer Heizplattentemperatur von 220 °C veranlasst. Gepresst wurde eine 16 mm Spanplatte aus Mittelschichtspänen. Dies ergibt eine Presszeit von 256 s. Da jedoch das Wasser in der Platte verdampft und dabei stets Energie entzieht, erreicht die Mitte der Spanplatte während der Pressung nur leicht über 100 °C. Und da, wie man in Abbildung 13 bereits sehen konnte, die optimale Temperatur zum Härten bei etwa 140 °C liegt, konnte die Platte in der Mitte nicht vollständig aushärten. Zwar beginnt die Härtung bereits bei 100 °C, die Aushärtung dauert dann jedoch schon so lange, dass die Kosten pro Pressung stark steigen würden und die Holzplatte außen bereits überhitzt und an Festigkeit verliert. Um die Aktivierungsenergie auf unter 100 °C zu bekommen, stehen verschiedene Ansätze zur Auswahl. Auch hier wird die Reifung eine große Rolle spielen. Zwar ist nicht untersucht worden, inwiefern die Reifung einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat, jedoch sollte, je höher der Reifungsgrad ist, die Aktivierungsenergie abnehmen. Bei klassischen UF-Harzen bedeutet ein höherer Anteil an hohen Molmassen, dass sich die Aktivierungsenergie und die Gelierzeit verringern.^[18] Eventuell könnte sich dies auch auf UF-Fruktose-Harze beziehen. Jedoch sollte der höhere Anteil an hohen Molmassen durch die Kondensation erfolgen und nicht durch Alterung, da durch die Alterung vermehrt die reaktiven Monomere und Oligomere in Polymere einreagieren.^[1]

Durch Verminderung der zugegebenen Wassermenge könnte der Wärmefluss begünstigt werden, da weniger Wasser verdampft werden muss. Da sich bei der Aushärtung Wasser abspaltet, ist es ebenfalls von Vorteil, dass sich möglichst wenig Wasser im Harz befindet, da sich somit das Gleichgewicht Richtung ausgehärtetem Harz verschiebt und so die Härtung schneller abläuft. Die Verwendung eines Katalysators, beispielsweise eines 2-wertigen Kupfersalzes, könnte hilfreich sein. 2-wertige Kupfersalze zeigten bereits bei der Katalysierung von Aminen mit Carbonsäuren positive Effekte.^[21] Eventuell könnten auch Peroxide helfen, die kurz vor der Harzaufbringung zugegeben werden, um die notwendige Reifezeit durch Carbonsäurebildung zu verringern. Die Zugabe von zum Beispiel Epichlorhydrin, welches reaktionsfreudige Epoxide an den Polymerenden erzeugt, könnte die benötigte Aktivierungsenergie senken. Der wichtigste Forschungsbereich befindet sich hier jedoch in der Entwicklung eines neuen, speziell auf das System angepassten Härters.

6.3 Fruktoseeinbau

Die genaue Struktur des Fruktose-Harnstoff-Produktes liefert wichtige Informationen, um die Chemie des Harzes besser verstehen zu können. Um herauszufinden, wie sich Fruktose an die Polymere bindet, wurden vier UF-Fruktose-Harze hergestellt, die sich nur in der zugegebenen Fruktosemenge unterschieden. Mittels HPLC wurden die Monomere und kleinere Oligomere in den fertigen Harzen untersucht. Dabei wurden 35 markante Absorptionsbanden gefunden. Nur eine einzige (ausgenommen die Fruktose-Bande und eine überlagerte Bande) steigt bei Erhöhung der Fruktosemenge. Diese Absorptionsbande wird in Abbildung 19 gezeigt, konnte aber nicht in ausreichender Menge bzw. in ausreichender Reinheit für eine NMR-Analyse extrahiert werden, weshalb keine Strukturaufklärung möglich war. Längere Säulen und bessere Laufmittel würden Abhilfe schaffen.



(a) Ausschnitt der gemessenen HPLC Spektren.

(b) Abhängigkeit relevanter Absorptionsbanden von der Fructosezugabe.

Abbildung 19: Die Absorptionsbande 31 (zu sehen in Abbildung (a)) nimmt zu, wenn man mehr Fructose ins Harz mischt. Die Absorptionsbande 34 könnte ebenfalls interessant sein, da diese links zu- und rechts abnimmt. In Abbildung (b) bleibt der Flächeninhalt der Absorptionsbande 34 daher konstant. Eine Fructoseverbindung sollte nach der Fructose eluieren, somit könnten die Absorptionsbanden 31 und 34 Fructoseprodukte sein.

Nach der Herstellung des Harzes reagiert die Fructose weiterhin mit Harnstoff oder endständigen Amingruppen der Oligomere und Polymere. Daher führt eine gewisse Lagerzeit zu einer Erhöhung der Klebefestigkeit. Die notwendige Lagerzeit lässt sich mittels Kinetik-Messungen bestimmen. Die Bestimmung der Reaktionskinetik gestaltet sich aber schwierig, da sich die Kinetik im Harz in Gegensatz zur isolierten Fructose-Harnstoff-Lösung unterscheidet. Im Harz werden Messungen zusätzlich erschwert, da eine Menge an verschiedenen Reaktionen abläuft. Welche Reaktionen genau im fertigen Harz ablaufen, ist schwer zu ermitteln. Aber es zeigte sich, dass manche der Reaktionen, die im Harz ablaufen, die Klebefestigkeit des Harzes erhöhen. Zum einen reagiert Fructose mit den verschiedenen Aminen im Harz, zum anderen oxidiert Fructose. Daneben finden auch noch Acetalbildung, Hydrolyse und physikalische Strukturänderungen statt.

Ein Vorschlag zur Bestimmung der Kinetik wäre, die Geschwindigkeitsgesetze der verschiedenen Reaktionsordnungen als Funktion der pH-Wert-Änderung zu betrachten. Dies liefert eine Gleichung, die nur durch iterative Verfahren gelöst werden kann und viele Unbekannten besitzt. Will man aber mit Hilfe der Kinetik nur den Reaktionsverlauf verfolgen, um dadurch den optimalen Verwendungszeitpunkt zu bestimmen, genügt eine Näherung, wie sie in Gleichung 2 gezeigt wird.

Da die Reaktion von Fructose mit Harnstoff zu einer Änderung des pH-Werts führt, lässt sich der Reaktionsverlauf durch pH-Wert-Messungen verfolgen. Zusätzlich bilden sich aber durch Fructose und Formaldehyd diverse Säuren im Harz, die den pH-Wert senken. Daher setzt sich die Gleichung aus 2 Schritten zusammen und geht davon aus, dass es sich bei dem alkalischen Fructose-Harnstoff-Produkt um ein Zwischenprodukt handelt, da dadurch die Kurve besser gefittet werden konnte. Sollte dies nicht der Fall sein, ist die Konstante der Rückreaktion Null.

$$pH(t) = e^{k_a t} \cdot (pH_{Anfang} - pH_{Ende}) + (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \cdot [FU] \cdot z + pH_{Ende} \quad (2)$$

Wobei:

k_a = durchschnittliche Geschwindigkeitskonstante aller Säurebildungen

k_1 = Geschwindigkeitskonstante der Bildung des alkalischen Fruktose-Harnstoff-Produktes

k_2 = Geschwindigkeitskonstante der Weiterreaktion des alkalischen Fruktose-Harnstoff-Produktes

$[FU]$ = Menge an verfügbarer Fruktose

z = Variable, die sich aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 zusammensetzt, da diese neben der pH und Temperaturabhängigkeit auch das Molekularverhältnis beinhalten. $z = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$

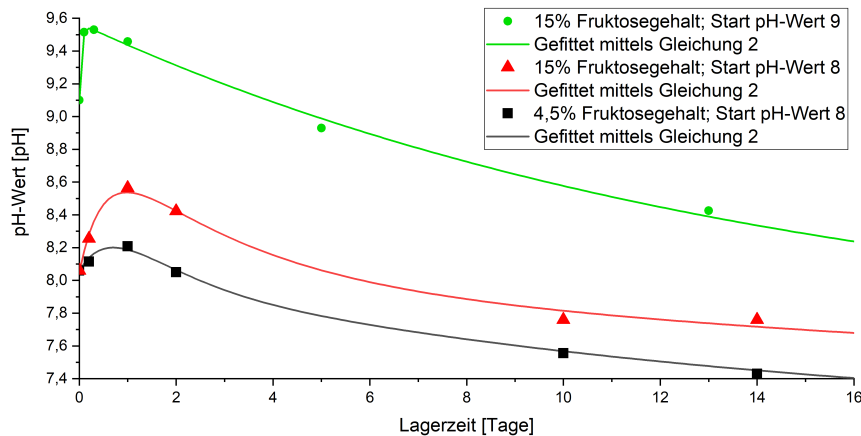


Abbildung 20: Eine Erhöhung der Fruktosemenge (schwarze und rote Kurve) bewirkt, dass der pH-Wert höher ansteigt, da mehr vom alkalischen Produkt gebildet werden kann. Es zeigte sich, dass im alkalischen Milieu Fruktose rascher mit Harnstoff reagiert (grüne Kurve). Dies ist am starken Anstieg des pH-Werts am Beginn zu sehen. Nach der Zeit fällt der pH-Wert wieder, da Fruktose und Formaldehyd Säuren bilden. Stellt man den End-pH-Wert auf 8 ein, dauert es bis zu 2 Tage, bis der maximale pH-Wert erreicht wird. Bei pH 9 oder höher ist der maximale pH-Wert binnen Stunden erreicht.

Um aus Gleichung 2 den optimalen Verwendungszeitpunkt zu ermitteln, wurde der Gleichungsteil für die Bildung und den Zerfall des Fruktose-Harnstoff-Produktes zweimal nach der Zeit abgeleitet und gegen Null gesetzt, um den Wendepunkt zu erhalten (Gleichung 3). An diesem Wendepunkt haben bereits ausreichende Mengen an Fruktose und Harnstoff reagiert und das Harz ist noch nicht am Ende seiner Lebenszeit angelangt. Die Konstanten können durch Herstellung von UF-Fruktose-Harzen mit verschiedenen End-pH-Werten, verschiedenen Molverhältnissen, verschiedenen Fruktosemengen und unterschiedlichen Lagertemperaturen ermittelt werden.

$$t_{opt} = \frac{\log \frac{k_1^2}{k_2^2}}{k_1 - k_2} \quad (3)$$

7 Fazit

Durch die Zugabe von Fruktose in ein UF-Harz mit modifiziertem Rezept ist es möglich die Formaldehydemission um mindestens 40 %, gegenüber Standard-UF-Harzen mit niedrigen F/U-Molverhältnissen zu verringern. Noch dazu hat UF-Fruktose-Harz das Potential, gleiche Klebefestigkeiten wie bisher eingesetzte Standardharze zu erreichen. Auch die Herstellung ist recht simpel und mit den bisher verwendeten Anlagen durchführbar. Zusätzlich kann die Verwendung von Säuren vermieden werden.

Als nachteilig stellt sich heraus, dass die Lagerstabilität auf nur wenige Tage begrenzt ist. Es gibt jedoch viele verschiedene Ansätze, wie die Strukturviskosität verringert werden kann. Aus bisheriger Sicht lässt sich vermuten, dass es durch Optimierung möglich sein wird, die Strukturviskosität stark zu verringern und die Lagerstabilität bis zu einem Monat verbessert werden kann.

Einer intensiveren Forschung bedarf es bezüglich des Härtungsmittels. Aufgrund der Modifizierung durch Fruktose sind aminhaltige Vernetzer eine gute Wahl, um eine Aushärtung des Harzes durchzuführen. Auch wird dieser mindestens dreiwertige aminhaltige Härter sehr alkalisch sein müssen. Er wird sich aber in seiner Struktur und Größe ändern. Auch Begleitstoffe wie Oxidationsmittel und verschiedene anorganische oder organische Ionen werden enthalten sein müssen, um die Aktivierungsenergie stark zu senken.

Nichtsdestotrotz konnte ein formaldehydarmes Harz mit einer guten Gesamtleistung erhalten werden, das zukünftige Anforderungen im Bereich des Gesundheitsschutzes einhalten kann.

Literatur

- [1] D. Grunwald, *Kombinierte analytische Untersuchungen von Klebstoffen für Holzwerkstoffe*. Mensch-und-Buch-Verlag, 2002.
- [2] M. Dunky, "Urea-formaldehyde (uf) adhesive resins for wood," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 18, no. 2, pp. 95–107, 1998.
- [3] d. A. Heck, M. Casanova, and T. B. Starr, "Formaldehyde toxicity—new understanding," *Critical reviews in toxicology*, vol. 20, no. 6, pp. 397–426, 1990.
- [4] A. Suurpere, P. Christjanson, and K. Siimer, "Rotational viscometry for the study of urea-formaldehyde resins," *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng*, vol. 12, no. 2, pp. 134–146, 2006.
- [5] N. A. Costa, J. Pereira, J. Ferra, P. Cruz, J. Martins, F. D. Magalhães, A. Mendes, and L. H. Carvalho, "Scavengers for achieving zero formaldehyde emission of wood-based panels," *Wood science and technology*, vol. 47, no. 6, pp. 1261–1272, 2013.
- [6] N. Costa, J. Pereira, J. Martins, J. Ferra, P. Cruz, F. Magalhães, A. Mendes, and L. Carvalho, "Alternative to latent catalysts for curing uf resins used in the production of low formaldehyde emission wood-based panels," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 33, pp. 56–60, 2012.

- [7] X. Li, Q. Gao, C. Xia, J. Li, and X. Zhou, "Urea formaldehyde resin resultant plywood with rapid formaldehyde release modified by tunnel-structured sepiolite," *Polymers*, vol. 11, no. 8, p. 1286, 2019.
- [8] N. A. Costa, J. Pereira, J. Ferra, P. Cruz, J. A. Moreira, J. Martins, F. D. Magalhães, A. Mendes, and L. H. Carvalho, "The role of sucrose in amino polymers synthesized by the strongly acid process," *Journal of adhesion science and technology*, vol. 27, no. 7, pp. 763–774, 2013.
- [9] Y. Takagi, A. Kashiwagi, Y. Tanaka, T. Asahina, R. Kikkawa, and Y. Shigeta, "Significance of fructose-induced protein oxidation and formation of advanced glycation end product," *Journal of diabetes and its complications*, vol. 9, no. 2, pp. 87–91, 1995.
- [10] B. Pacorel, "Binders," Oct. 22 2015. US Patent App. 14/649,277.
- [11] C. Ruß, F. Ilgen, C. Reil, C. Luff, A. H. Begli, and B. König, "Efficient preparation of β -d-glucosyl and β -d-mannosyl ureas and other n-glucosides in carbohydrate melts," *Green chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 156–161, 2011.
- [12] G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, and B. König, "Low-melting sugar–urea–salt mixtures as solvents for diels–alder reactions," *Chemical Communications*, no. 9, pp. 1170–1172, 2005.
- [13] K. Heyns, H. Paulsen, R. Eichstedt, and M. Rolle, "Über die gewinnung von 2-amino-aldosen durch umlagerung von ketosylaminen," *Chemische Berichte*, vol. 90, no. 9, pp. 2039–2049, 1957.
- [14] J. Meisenheimer, "Über das verhalten der glucose, fructose und galaktose gegen verdünnte natronlauge," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 41, no. 1, pp. 1009–1019, 1908.
- [15] P. Christjanson, T. Pehk, and K. Siimer, "Structure formation in urea-formaldehyde resin synthesis," in *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, vol. 55, pp. 212–225, 2006.
- [16] J. Stuligross and J. A. Koutsky, "A morphological study of urea-formaldehyde resins," *The Journal of Adhesion*, vol. 18, no. 4, pp. 281–299, 1985.
- [17] G. Zeppenfeld, *Klebstoffe in der Holz-und Möbelindustrie: mit 80 Tabellen*. Fachbuchverlag, 1991.
- [18] B. Jeong and B.-D. Park, "Effect of molecular weight of urea–formaldehyde resins on their cure kinetics, interphase, penetration into wood, and adhesion in bonding wood," *Wood Science and Technology*, vol. 53, no. 3, pp. 665–685, 2019.
- [19] B. Jeong and B.-D. Park, "Practical relationship between apparent viscosity and molecular weight of urea-formaldehyde resin adhesives," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 33, no. 3, pp. 209–216, 2019.
- [20] H. Wang, M. Cao, T. Li, L. Yang, Z. Duan, X. Zhou, and G. Du, "Characterization of the low molar ratio urea–formaldehyde resin with ^{13}C nmr and esi–ms: Negative effects of the post-added urea on the urea–formaldehyde polymers," *Polymers*, vol. 10, no. 6, p. 602, 2018.

- [21] D. Sridaeng, B. Sukkaneewat, N. Chueasakol, and N. Chantarasiri, “Copper-amine complex solution as a low-emission catalyst for flexible polyurethane foam preparation,” *e-Polymers*, vol. 15, no. 2, pp. 119–126, 2015.