1 Einführung

1.1 Problemstellung

Die Umsetzung von Harnstoff mit wäßriger Formaldehydlösung ist von elementarer Bedeutung für die Holzindustrie. Die aus diesen beiden Komponenten gewonnenen UF-Leimharze (Urea-Formaldehyd), sowie MUF-Leimharze (Melamin-Urea-Formaldehyd) und MF-Leimharze (Melamin-Formaldehyd) stellen die wichtigsten Bindemittel bei der Produktion von Holzfaserplatten dar, denn die vereinen viele gute Eigenschaften mit einem günstigen Preis. Einen ausführlichen Überblick liefert das Buch "Holzwerkstoffe und Leime" von Dunky und Niemz [44]. Diese Leime sind einfach in der Verarbeitung, an verschiedene Einsatzbereiche problemlos anpassbar, schnell aushärtend und ergeben hochfeste und farblose Leimfugen. Der ausgehärtete Leim ist duroplastisch, unbrennbar und nach Aushärtung problemlos zu entsorgen. Reine UF-Leimharze sind nur sehr bedingt wasserbeständig, weshalb häufig ein Teil oder die gesamte Menge des Harnstoffs - K1[1] durch Melamin - K107 ersetzt wird. Dadurch wird das ausgehärtete Leimharz deutlich hydrolysebeständiger und der Holzwerkstoff damit wasserfester, aber auch deutlich teurer. Diese Arbeit behandelt ausschließlich Reaktionen mit Harnstoff.

Seit Beginn der Produktion von UF-Leimen in den 1930er Jahren bei der IG Farben wurde eine Vielzahl verschiedener Produktionsvorschriften entwickelt. Jeder Hersteller hat eigene Fahrweisen entwickelt und über die Jahre an sich verändernde Anforderungen angepaßt, wobei diese Vorschriften meist im Besitz der Hersteller und nicht öffentlich zugänglich sind. Alle diese Produktionsvorschriften haben gemein, daß sie empirisch an die Anforderungen des Endanwenders, an die vorhandenen Produktionsanlagen und an die verwendeten Ausgangsmaterialien angepasst wurden [44]. Es lassen sich jedoch grundlegende Gemeinsamkeiten finden. Die Abbildung 1 zeigt Temperatur- und pH-Wert-Profil eines typischen UF-Produktionsprozesses.

[1] Sämtliche vorkommenden Stoffe finden sich nach Komponentennummer geordnet mit Strukturformeln und alternativen Bezeichnungen in den Stofftabellen in Anhang C.

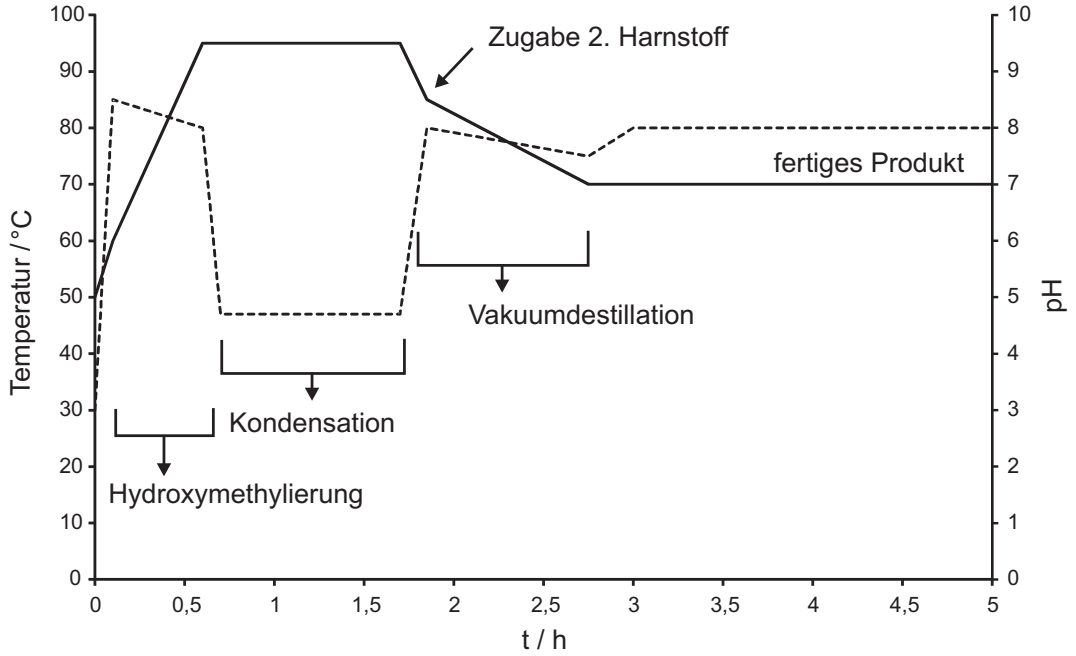

Abbildung 1: Typisches Temperatur/pH-Profil eines UF-Produktionsprozesses. Die genauen Temperaturen, pH-Werte und Zeiten können variieren. — Temperatur, ··· pH-Wert (erstellt in Anlehnung an [44]).

Die Synthese verläuft meist in zwei Teilschritten, wobei Formaldehyd in deutlichem Überschuß eingesetzt wird (Verhältnis FA/HS = 1,8–2,5). Im ersten Schritt addiert der Formaldehyd unter leicht basischen Bedingungen am Harnstoff unter Bildung von verschiedenen Methylolharnstoffen. Abbildung 2 zeigt diese Reaktion und das einfachste, mögliche Produkt. Die Methylolharnstoffe kondensieren in einem zweiten Schritt im leicht sauren Milieu zu methylenverbrückten Ketten (vgl. Abbildung 3). Mit Hilfe geeigneter Analytik (Viskositätsmessung, Messung des Trübungspunkts) wird der Polymerisationsgrad während der Kondensation überwacht. Anschließend wird die Kondensation am gewünschten Punkt durch Erhöhung des pH-Werts auf ca. 8 gestoppt. Bei modernen Leimen, bei denen ein sehr geringer Restgehalt an nicht umgesetzem Formaldehyd gefordert ist, wird nach dem Kondensationsschritt oft noch weiterer Harnstoff zugegeben. Dann folgt häufig noch ein Destillationsschritt, bei dem unter reduziertem Druck Wasser abdestilliert wird. Damit wird die Aktivität einer gegebenen Menge Leim erhöht, wodurch sich die Transport- und Lagerkosten reduzieren. Außerdem kann die Neigung zu Feststoffausfall durch einen geringeren Wassergehalt reduziert werden. Danach ist der Leim über eine Zeit von einigen Wochen lagerfähig und kann vertrieben werden. Der Endanwender vereinigt das Produkt unter Zugabe von sauren Katalysatoren mit den Holzfasern und verpreßt diese zu Platten. Bei den Katalysatoren handelt es sich meist um anorganische, saure Salze (z. B. Ammoniumsalze), die den pH-Wert in einen für eine schnelle Weiterkondensation günstigen Bereich absenken. Während des Preßvorgangs mit Hilfe von beheizten Walzen kommt es auf der Holzfaser zur schnellen

Weiterkondensation unter Bildung von Quervernetzungen (vgl. 2.3.4). Zusätzlich wird der Wasseranteil im Produkt reduziert.

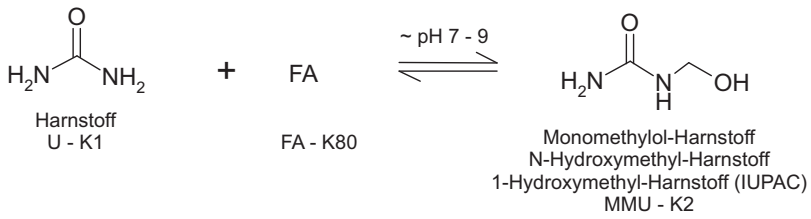

Abbildung 2: Erster Schritt bei der Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd (FA).

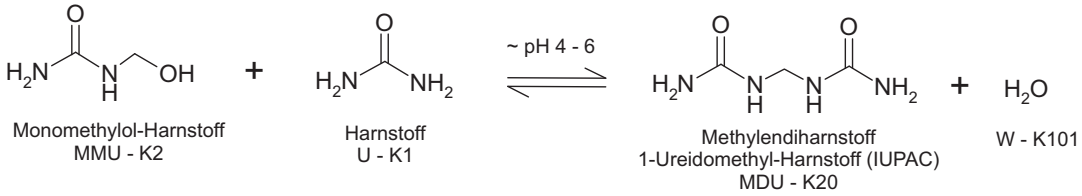

Abbildung 3: Einfachste Form der Kondensationsreaktion.

Durch das gestiegene Umwelt- und Gesundheitsbewusstsein werden Schadstoffemissionen aus Industrieprodukten intensiv öffentlich diskutiert. Besonders die Emission von Formaldehyd aus Möbeln und Baumaterialien steht dabei aufgrund der vermuteten Karzinogenität des Formaldehyds im Fokus [15]. Der Gesetzgeber hat Grenzwerte für die Formaldehydemission aus Produkten zur Verwendung in Innenräumen erlassen. Für Spanplatten werden mehrere Emissionsklassen unterschieden, die sich durch die maximal zugelassenen Formaldehydkonzentrationen für einen Innenraum mit definierter Luftwechselrate unterscheiden.

Diese Arbeit entstand in Kooperation mit der BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland), einem der größten Produzenten von Leimharzen in Europa. Eines der Hauptziele war die Untersuchung der Ursprünge möglicher Emission von Formaldehyd. Die primäre Quelle ist dabei der bei der Herstellung der Leimharze nicht vollständig umgesetzte Formaldehyd. Bei allen Reaktionen, die bei der Synthese von UF-Leimharzen auftreten, handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Das Gleichgewicht des ersten Reaktionsschritts, also das der Addition von Harnstoff an den Formaldehyd liegt zwar größtenteils auf der Seite der Produkte [58], es ist aber gleichgewichtsbedingt nicht möglich den eingesetzten Formaldehyd vollständig umzusetzen. Zur Verringerung des Restgehalts an freiem Formaldehyd kann der Anteil eingesetzten Harnstoffs im Verhältnis zum Formaldehyd erhöht werden. Dadurch läßt sich zwar ein Teil des freien Formaldehyds im Endprodukt beseitigen, ein zu großer Harnstoffanteil führt jedoch schon während der Produktion zum Ausfall von wasserunlöslichen Kondensationsprodukten. Außerdem ändern sich damit auch die Klebe- und Verarbeitungseigenschaften des Leims. Die Aktivität des Leims,

also die Klebkraft pro Mengeneinheit, ist bei höherem Harnstoffanteil geringer. Die Gründe dafür liegen im unterschiedlichen Kondensationsverhalten im zweiten Produktionsschritt. Es muss also mehr Leim für die gleiche Klebeleistung eingesetzt werden, was die Produktkosten erhöht. Auch die Lagerstabilität kann beeinträchtigt sein. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von Harnstoff nach dem Kondensationsschritt. Dadurch erhält man ein Kondensationsverhalten wie bei einem Leim mit höherem Formaldehydgehalt, kann aber durch Zugabe von Harnstoff nach dem Kondensationsschritt den nicht umgesetzten Formaldehyd mit diesem zusätzlichen Harnstoff "abfangen". Die entstehenden Produkte sind deutlich weniger flüchtig als Formaldehyd, was die Emissionen stark reduziert. Allerdings reduziert diese Zugabe natürlich ebenfalls die Aktivität und erhöht damit die Produktkosten. In welcher Form dieser zusätzliche Harnstoff im fertigen Leim vorliegt, war bisher nicht bekannt und sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Mit diesen Maßnahmen konnte in den letzten 20 Jahren der größte Teil der Formaldehydemission beseitigt werden. Einhergehend mit der Verbesserung der Raumluftanalytik und dem steigenden Umweltbewusstsein wurden allerdings auch die Grenzwerte für Formaldehyd in der Raumluft weiter abgesenkt, so dass seitens der Hersteller in der Zukunft weitere Bemühungen nötig sein werden. Daher ist es wichtig, das bei der Synthese dieser Leime auftretende Reaktionsnetzwerk im Detail zu erforschen und auf weitere potentielle Quellen für Formaldehydemissionen zu untersuchen. Eine genaue Kenntnis des Reaktionssystems ermöglicht darüber hinaus natürlich auch andere Prozeß- und Produktoptimierungen. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei allen vorkommenden Reaktionen um Gleichgewichtsreaktionen. Im Kondensationsschritt wird Wasser abgespalten, woraus folgt, daß das Produkt bei Anwesenheit von Wasser auch wieder hydrolysiert werden kann. Die dabei entstehenden Methylolharnstoffe stehen dann direkt im Gleichgewicht mit freiem Formaldehyd [25]. Eine postulierte, bisher aber noch nicht untersuchte Quelle für dauerhafte Restemissionen könnte die Anlagerung von weiteren Formaldehydeinheiten an bereits gebildete Methylolgruppen sein. Es entstünden somit Hemiformale dieser Methylolverbindungen. Die Bildung dieser Stoffgruppe wurde bereits 1954 von Staudinger vorhergesagt [167] und konnte 1976 von Tomita mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden [172, 173]. Wenn diese Komponenten in das endgültige Polymernetzwerk eingebaut werden, so könnte es später im fertigen Produkt zu einem langsamen Zerfall dieser Einheiten und damit zu geringen aber stetigen Emissionen kommen (vgl.2.3.2). Die weitergehende Untersuchung dieser Stoffgruppe und die Klärung der Frage, ob der Einbau dieser Komponenten in Kondensationsprodukte möglich ist, stellt ein weiteres Ziel dieser Arbeit dar.

Zur rationalen Auslegung von Produktionsprozessen, zur gezielten Einstellung von Produkteigenschaften und zur Abschätzung potentieller Emissionsquellen ist neben einer guten Kenntnis der entstehenden Komponenten auch eine klare Vorstellung von den Kinetiken und Gleichgewichte im Reaktionsnetzwerk erforderlich. Bisher wurden die Rezepturen und Fahrweisen in der Produktion von UF-Leimharzen weitgehend empi-

risch entwickelt, wobei die phänomenologische Analytik im Vordergrund stand. Eine gezielte Optimierung des Produktionsprozesses erfordert jedoch genauere Kenntnisse der ablaufenden chemischen Reaktionen. Der größere Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der systematischen Aufklärung und reaktionskinetischen Untersuchung des hier vorliegenden Reaktionssystems, um Grundlagen für die genannte Optimierung zu schaffen.

1.2 Stand der Forschung

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts wurden die ersten Untersuchungen zur Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff angestellt, zunächst noch ohne Bezug zu Polykondensaten. Die ersten Arbeiten stammen von Goldschmidt [59], die ersten systematischen Untersuchungen zunächst ganz allgemein zu Methylolierungen von Säureamiden[1] wurden von Einhorn [53, 52] durchgeführt, wobei dieser sich auf die im ersten Reaktionsschritt entstehenden Methylolharnstoffe beschränkte. Dixon [40] untersuchte die Kondensationsprodukte aus dem zweiten Reaktionsschritt. Seit 1914 bestand dank des Haber-Bosch-Verfahrens [6] ein günstiger, großtechnischer Zugang zu Harnstoff und anderen Stickstoffverbindungen so daß den Aminoplasten bezüglich der Verwendbarkeit als synthetischer Werkstoff größere Aufmerksamkeit zuteil wurde. Intensiver haben sich Scheibler et. al. [153] in den 1920er Jahren mit den entstehenden Produkten befaßt. Um den Aufbau der Kondensate zu verstehen, verfolgten sie zwei Wege. Sie versuchten, sowohl Zwischenprodukte direkt zu synthetisieren, als auch festen Polymer chemisch in seine Bestandteile zu zerlegen. Viele der damaligen Erkenntnisse sind auch nach heutigem Wissenstand noch aktuell. Man wollte damals die UF-Harze eher als Werkstoff für Produkte aus massivem Kunstharz einsetzen. Auch der heute noch übliche Einsatz als langsam wirkender Stickstoffdünger war bereits angedacht worden. Aus dieser Zeit stammt auch eines der ersten Patente zum Thema UF-Kondensate [113]. Die Verwendung als Bindemittel für Holzfaserplatten stand zu dieser Zeit noch nicht im Fokus. Bahnbrechende Pionierarbeiten zum Verständnis des Reaktionssystems Harnstoff–Formaldehyd wurden in den 1930er Jahren von Kadowaki [80] geleistet. Er synthetisierte und charakterisierte 30 verschiedene Produkte aus der Reaktion von Harnstoff und Alkylharnstoffen mit Formaldehyd, wobei ein großer Teil seiner Ergebnisse mit modernen Analysemethoden bestätigt werden konnte. In den 1930er Jahren wurden die Grundlagen für die industrielle Produktion von Holzfaserwerkstoffen gelegt [44]. Damit einhergehend verstärkte sich auch das Interesse an der Erforschung der UF-Harze. Erste Studien zur Zusammensetzung von kondensierten Harzen stammen von Walter [178]. Zur optimalen Auslegung industrieller Synthesen benötigt man verlässliche quantitative Informationen, womit neben den Gleichgewichtszusammensetzungen der Reaktionsmischungen vor allem auch reaktionskinetische Informationen gemeint sind. Die ersten Studien dieser Art wurden in den

[1] Harnstoff kann als das Diamid der Kohlensäure betrachtet werden

späten 1940er Jahren von Smythe [163], Bettelheim und Cedwall [14], sowie von Crowe und Lynch [33, 34] veröffentlich. Aufgrund des starken industriellen Interesses arbeitete in den 1950er Jahren eine Vielzahl an Forschergruppen an diesem Thema und veröffentlichte eine große Anzahl an Arbeiten zur Reaktionskinetik und zum Reaktionsnetzwerk des Systems. Besonders umfassend sind dabei die Arbeiten von de Jong und de Jonge [72, 73, 74, 76, 75, 77, 78, 79], von Landqvist [97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 106] und von Květoň [95, 91, 92, 93, 94]. Daneben sind noch die Arbeiten von Hamada [65, 66], Donnally [41], Iliceto [70] und Dunn [45] zu erwähnen. Die damals verfügbaren analytischen Methoden zur Verfolgung von derartigen Reaktionsverläufen beschränkte sich vor allem auf Titrationsmethoden (bei allen Autoren außer Crowe und Lynch) und polarographische Methoden (bei Crowe und Lynch und später bei Nastke [132]), wodurch i. a. keine Einzelkomponenten bestimmt werden konnten. Durch ausgeklügelte und hochgradig standardisierte Titrationsmethoden konnte man jedoch Komponenten mit relativ geringem Fehler nebeneinander bestimmen. Die Forschungsergebisse wurden zwischen den Gruppen intensiv diskutiert, wobei es auf einen Teil der damals strittigen Punkte nach wie vor keine endgültigen Antworten gibt. Zeitgleich untersuchten Zigeuner et al. [187, 184, 192, 189, 190, 191, 186, 185, 188] anhand von Derivatisierungen das Auftreten verschiedener Einzelkomponenten in UF-Harzen. Dabei wurden auch Modellsubstanzen eingesetzt, wobei als analytische Methoden nur die Elementaranalyse und die Schmelzpunktbestimmung verwendet wurden. Becher [9] nahm Ende der 1950er Jahre die ersten, rein qualitativen Infrarot-Schwingungsspektren von UF-Reaktionsprodukten auf. Vom Beginn der 1960er Jahren bis zum Aufkommen der NMR-Spektroskopie in den frühen 1970er Jahren ließ das Interesse an der Chemie des UF-Systems deutlich nach. Glutz und Zollinger [58] bestätigten 1969 die bisherige Vermutung daß die Reaktion von Harnstoff mit Formaldehyd der allgemeinen Säure-Base-Katalyse unterliegt. Lee [108] und Ludlam [110] veröffentlichten wichtige Arbeiten über die chromatographische Trennung und Anfärbung von UF-Reaktionsprodukten.

Im Jahr 1971 veröffentlichte Kambanis [81] dann die ersten Untersuchungen von UF-Reaktionsprodukten mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Durch verschiedene Derivatisierungstechniken konnte er trotz der schlechten Auflösung der damaligen 60 MHz–Protonenspektren tiefergehende Informationen über den Gehalt an einzelnen funktionellen Gruppen gewinnen. Yuska und Fishkin [183] arbeiteten die zweite NMR-Studie am UF-System aus, wobei sie das Anfangsstadium der Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd semiquantitativ beobachteten. Chiavarini [26, 27] kombinierte die NMR-Spektroskopie mit Formaldehyd-Titrationsmethoden zur quantitativen Analyse von Reaktionsmischungen, während Duclairoir [43] erstmalig mit Hilfe der NMR-Spektroskopie *quantitative* Untersuchungen an auskondensierten UF-Harzen anstellte. Er zog so Rückschlüsse auf die Anteile an funktionalen Gruppen im Harz. Dankelmann kombinierte chromatographische Methoden mit ^{1}H-NMR [35]. Tomita [172, 173] untersuchte NMR-spektroskopisch die Methylolierungsreaktionen und schlug 1976 erstmalig die Bildung von Methylol-Hemiformalen, also die Anlagerung von Formaldehyd an Methylolharn-

stoffen vor. Ebdon und Heaton [48], sowie Dankelmann und de Breet [35, 20] wendeten 1977 erstmalig mit Erfolg die ^{13}C-NMR-Spektroskopie auf das UF-Reaktionssystem an. Es handelt sich hier jedoch um rein qualitative Studien. Tomita verbesserte die Signalzuordnungen der ^{13}C-Spektren und führte auch quantitative Analysen [171, 176] durch, während Horn et. al. [69] eine Strukturgruppenanalyse für UF-Harze entwickelten. Dabei kamen neben der ^{1}H-NMR-Spektroskopie auch andere analytische Techniken zum Einsatz. Kumlin [87, 88, 89, 90] entwickelte 1978 eine Methode zur Trennung von UF-Reaktionsprodukten durch HPLC, wobei er die abgetrennten Komponenten NMR-spektroskopisch charakterisierte. Er fand erstmalig spektroskopische Hinweise auf die lange postulierten, durch Etherbrücken verbundenen Diharnstoffe (K30–39, vgl. Abbildung 15). Myers [130] verband 1981 die NMR-Spektroskopie mit der Infrarotspektroskopie, um einen analytischen Zugang zu nicht mehr löslichen Harzen zu bekommen. Dasselbe Ziel verfolgten Untersuchungen ausgehärteter Harze mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie [29, 30, 114]. Die ersten Untersuchungen der UF-Reaktionen mit Hilfe von ^{15}N-NMR-Spektroskopie veröffentlichte Ebdon et. al. im Jahr 1984 [46]. Tomita untersuchte 1995 Melamin-Harnstoff-Harze mit Hilfe von ^{13}C-NMR-Spektroskopie, wobei ihn die Verknüpfung der Melamin- mit den Harnstoffkomponenten besonders interessierte [174, 175]. Er setzte u. a. auch ^{13}C-angereicherten Formaldehyd ein. Soulard und Pizzi [165] untersuchten 1998 mit derselben Technik, jedoch ohne Isotopenanreicherung, den Einfluß verschiedener Prozeßparameter auf die Bildung von Uronen bei der UF-Synthese. Siimer [160] untersuchte den Einfluß dieser Parameter auf die Verteilung der funktionellen Gruppen im fertigen UF-Harz. Pizzi et. al. [136, 144, 145] sowie Kim [124, 125, 126, 127, 128] verknüpften makroskopische Eigenschaften (Viskosität, Klebkraft etc.) der fertigen UF- und MUF-Leime mit NMR-Daten, um den Einfluß der Prozeßparameter besser zu verstehen. Philbrook untersuchte 2005 [143] die Copolymerisation von MUF-Harzen mit Hilfe zweidimensionaler ^{1}H^{15}N-NMR-Spektroskopie, um die Verbindung von Melamin und Harnstoff über Methylenbrücken direkt nachzuweisen. Christjanson [28] untersuchte Komponentenverteilungen und die Einflüsse von Prozeßparametern darauf mit Hilfe semiquantitativer ^{13}C-NMR-Spektroskopie. In einer 2007 veröffentlichten Arbeit vergleicht Despres [39] die Ergebnisse aus massenspektrometrischen Untersuchungen von MUF-Harzen mit denen aus der ^{13}C-NMR-Spektroskopie.

Für quantitative Abschätzungen der Zusammensetzung von Leimharzen wurde die NMR-Spektroskopie seit den Anfängen in 1970er Jahren von mehreren Autoren herangezogen. Die ^{1}H-NMR-Spektroskopie kam ganz zu Beginn bei Chiavarini [27, 26], später dann bei Horn [69] und Myers [130] zum Einsatz. Wesentlich häufiger wurde und wird die ^{13}C-NMR-Spektroskopie zur Quantifizierung eingesetzt. Dabei wurden praktisch nur fertig kondensierte, sowie bereits getrocknete und wieder gelöste Leimharze untersucht. Zu nennen sind die Arbeiten von Ebdon [49], Kim [128, 124, 125, 126, 127], Panangama und Pizzi [136, 145], Soulard [165], Siimer [160] und Despres [39]. Die ^{15}N-NMR-Spektroskopie wurde zur Quantifizierung dieses Reaktionssytems bisher nicht eingesetzt. Ebenso fand die NMR-Spektroskopie bisher keine Verwendung bei der Verfolgung der

Umsetzung von Harnstoff mit Formaldehyd. Entsprechend wurden mit dieser Technik auch keine reaktionskinetischen Studien an diesem System durchgeführt.

Reaktionskinetische Modellierungen des komplexen, bei der Synthese von UF-Harzen auftretenden Reaktionsnetzwerks sind, im Gegensatz zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen, in der Literatur bisher kaum zu finden. Die erste Arbeit zum Thema wurde 1980 von Price et. al. [146] veröffentlicht. Er berichtet von einem einfachen Modell als Hilfsmittel zur Reaktionsplanung und -optimierung, das mit Hilfe eigener reaktionskinetischer Versuche parametriert wurde. 1990 folgte diesbezüglich ein weiterer Versuch von Kumar und Sood [86]. Sie verfolgten einen auf funktionellen Gruppen basierenden Ansatz, beschränkten sich jedoch auf die Methylolierungsreaktionen. Eigene kinetische Messungen führten sie nicht durch, alle Daten stammten aus der Literatur, vor allem von de Jong und de Jonge [s. o.]. Eine neuere Arbeit stammt von Mejdell und Schjønsby [123], die ebenfalls einen Ansatz auf Basis funktioneller Gruppen verwendeten. Sie schlossen jedoch mehr Gruppen als Kumar und Sood ein, denn sie berücksichtigten ebenfalls die Kondensationsreaktionen. Die kinetischen Daten entnahmen auch sie der Literatur, korrigierten diese aber anhand von zwei eigenen Experimenten. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bestimmten sie dabei mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, sowie durch Titration und chromatographische Methoden. Die zum Zeitpunkt der Schriftlegung neueste Arbeit stammt Carvalho et. al. [23]. Sie beschreibt ein relativ einfaches Modell zur Vorhersage der Temperaturabhängigkeit des Kondensationsprozesses und basiert auf reaktionskinetischen Messungen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie, die mittels ^{13}C-NMR-Spektroskopie überprüft wurden.

1.3 Experimentelle Herausforderungen und eingesetzte Techniken

Die analytische Herausforderung des Systems Harnstoff–Formaldehyd liegt neben der Arbeit am "lebenden System" eindeutig in der großen chemischen Ähnlichkeit der entstehenden Zwischenprodukte. Im optimalen Fall lassen sich alle vorkommenden Komponenten eindeutig identifizieren und auch noch quantifizieren. Der größte Teil der bekannten analytischen Techniken ist nicht in der Lage, zufriedenstellend zwischen den verschiedenen Einzelkomponenten einer UF-Reaktionsmischung zu unterscheiden. Die in der Vergangenheit bei kinetischen Untersuchungen eingesetzten Titrationstechniken liefern zwar sehr genaue Ergebnisse, können aber nur pauschal quantifizieren. Die am weitesten entwickelten Methoden können dabei zwischen nicht reagiertem Formaldehyd, in Methylolgruppen gebundenem Formaldehyd, sowie in Methylenbrücken gebundenem Formaldehyd unterscheiden [97, 103]. Eine Differenzierung nach Einzelkomponenten ist nicht möglich. Die optische Schwingungsspektroskopie (Infrarot-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie) ist zwar in der Lage, funktionelle Gruppen zu unterscheiden und deren ungefähre Menge zu bestimmen. Für eine quantitative Bestimmung einzel-