

Sarah Meyer

VPI-Harztränkung

Charakterisierung des Harz-Härter-Systems
Ermittlung des Emissionsrisikos

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Diplomingenieurin

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit ELIN Motoren

DI Dr. techn. Roland Fischer
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Graz

2010



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ii
Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Literaturstand	3
2.1 Allgemeines	3
2.2 Reaktivität der Epoxidfunktion	4
2.3 Beschleuniger für das Epoxy-Carboxy-System	5
3 Ergebnisse und Diskussion	7
3.1 Charakterisierung der Einzelkomponenten	7
3.1.1 Identifikation	7
3.1.2 Viskositätsmessung	20
3.1.3 Untersuchung der Stabilität	21
3.1.4 Physikalische Daten	23
3.2 Charakterisierung der Gemische	24
3.2.1 Mechanismen	24
3.2.2 Kinetikmessung	26
3.2.3 Gelierzeitbestimmung	34
3.3 Emissionsanalyse	38
3.3.1 Verwendete Messmethode	38
3.3.2 Qualitative Analyse	39
4 Experimenteller Teil	42
4.1 Charakterisierung der Einzelkomponenten	42
4.1.1 Identifikation	42

4.1.2	Viskositätsmessung	44
4.1.3	Untersuchung der Stabilität	45
4.2	Charakterisierung der Gemische	46
4.2.1	Kinetikmessung	46
4.2.2	Gelierzzeitbestimmung	49
4.3	Emissionsanalyse	51
4.3.1	Durchführung	51
4.3.2	GC-MS Messung	51
5	Zusammenfassung	53
	Abbildungsverzeichnis	55
	Tabellenverzeichnis	56
	Literaturverzeichnis	I
	Anhang	II

Abkürzungsverzeichnis

bp	Siedepunkt
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
d	Dichte
Eq	Äquivalent
fp	Flammpunkt
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
GC	Gaschromatographie
IR	Infrarot
M	Molekulargewicht
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
mp	Schmelzpunkt
MS	Massenspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
pbw	parts by weight
pKs	Säurekonstante (Maß für die Stärke einer Säure)
RT	Raumtemperatur
SPME	Solid Phase Micro Extraction
VPI	Vacuum Pressure Impregnation

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Firma ELIN Motoren hat im Jahr 2008 in Preding bei Weiz ein neues Entwicklungs- und Fertigungszentrum eröffnet. Dabei wurde besonders darauf geachtet verbesserte Arbeitsbedingungen in der Harztränkung zu schaffen. Die Imprägnierung der Bauteile erfolgt seither in verschlossenen Tränkbecken. Wird eines davon geöffnet, schaltet sich automatisch die Absaugung ein, um die Kontamination in der Werkshalle zu minimieren.

Im Zuge des Projektes *erfinderin* von *FEMtech Karrierewege* wurde als Kooperation mit der TU Graz diese Diplomarbeit in Auftrag gegeben. Dabei soll zum einen das bestehende VPI-Harzsystem, welches von der Firma Huntsman zugekauft wird, charakterisiert und zum anderen eine Emissionsanalyse in der VPI-Tränkung durchgeführt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Einzelkomponenten identifiziert. Man unterscheidet hierbei ein beschleunigtes und ein unbeschleunigtes Harzsystem. Beide bestehen aus einem Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A (Araldite® MY 790-1 CH) und einem Anhydridhärter (Aradur® HY 1102). Beim beschleunigten System wird ein Gemisch aus zwei Beschleunigern zugesetzt. Beschleuniger 1 (DY 9577 ES) ist ein Feststoff und enthält BCl_3 . Beschleuniger 2 (DY 073-1) ist eine Flüssigkeit die als Amin-Komplex beschrieben wird.¹ Beim unbeschleunigten System befindet sich der Katalysator (Zink-Naphthenat) in den Bändern mit denen die Bauteile umwickelt sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Kinetik des beschleunigten Harzsystems sowie die Gelierzeit bei verschiedenen Harz-Härter-Zusammensetzungen ermittelt.

Im dritten und letzten Teil wurde die Emissionsbelastung in der VPI-Tränkung überprüft. Dazu wurde eine qualitative Analyse durchgeführt um die vorhandenen Substanzen zu identifizieren und auf ihr Gefahrenpotential zu überprüfen.

Kapitel 2

Literaturstand

Die wirtschaftliche Bedeutung der Epoxidharze ist auf Grund des großen Anwendungsgebietes und der in allen Bereichen relativ guten Werkstoffeigenschaften sehr groß. Die Hauptanwendungsgebiete sind der Korrosionsschutz im Schiff- und Automobilbau, der Einsatz im Bauwesen und in der Elektrotechnik. Abhängig von der Anwendung und den damit verbundenen Anforderungen können Harz- und Härterkomponenten variiert werden.

Begonnen hat ihre Entwicklung 1934 mit dem Patent² von P. Schlack, in dem er die Umsetzung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin beschreibt. Bis heute bildet Bisphenol-A-diglycidylether das meistverwendete Epoxidharz.

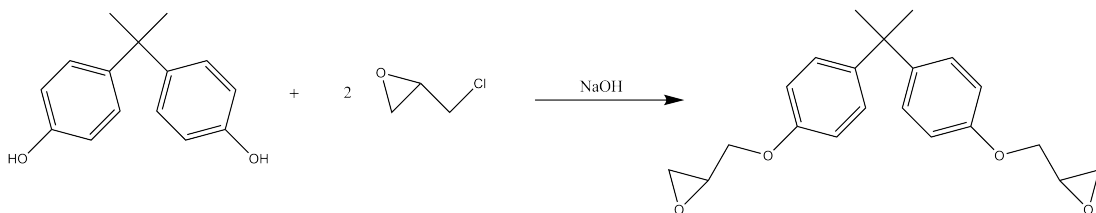


Abbildung 2.1: Herstellung von Bisphenol-A-diglycidylether

2.1 Allgemeines

Das reaktive Gemisch eines Epoxidharzbindemittels setzt sich aus dem Epoxidharz und dem Härter zusammen.

Die Harzkomponente kann entweder durch die Umsetzung von Epichlorhydrin

mit Phenolen, Alkoholen, Säuren und Aminen oder durch die direkte Epoxidierung von ungesättigten Verbindungen mit Peressigsäure hergestellt werden. Entscheidend ist, dass mehr als eine Epoxidfunktion pro Molekül enthalten ist, damit ein dreidimensionales Netzwerk gebildet werden kann.

Dasselbe gilt für den Härter. Auch er muss mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten. Hierbei unterscheidet man auch zwischen verschiedenen Härterklassen. Zum einen sind das die hauptsächlich kalthärtenden (RT bzw. $T = 50 - 70^\circ\text{C}$) Aminhärter und zum anderen die heißhärtenden ($T > 100^\circ\text{C}$) Polyester bzw. Anhydridhärter.

Zusätzlich können auch Beschleuniger und Reaktivverdünner zugesetzt werden. Beschleuniger dienen dazu die Vernetzung zu beschleunigen und die Härtungstemperatur herabzusetzen, der Zusatz von Reaktivverdünnern führt zu niedrigeren Viskositäten was die Verarbeitung erleichtert. Anders als bei Lösungsmitteln besitzen sie selbst auch eine funktionelle Gruppe und werden somit in das Netzwerk miteingebaut.

2.2 Reaktivität der Epoxidfunktion

Bevor genauer auf die Beschleuniger eingegangen wird, muss erst einmal die Reaktivität des Epoxids erläutert werden. Epoxide sind durch den relativ kleinen Bindungswinkel von 60° sehr reaktive Verbindungen, das heißt sie gehen im Gegensatz zu gewöhnlichen Ethern sowohl säure- als auch basenkatalysierte Reaktionen ein.

Bei der basenkatalysierten Ringspaltung bildet sich mit dem Alkoholat anion eine schlechte Austrittsgruppe. Deshalb braucht man stark nukleophile Verbindungen (Basen) um den Epoxidring anzugreifen. Der Angriff verläuft meist selektiv am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoff, da es keinen Übergangszustand mit Ladungsverteilung gibt. Durch den Zusatz von polaren Lösungsmitteln oder stärkeren Säuren als der Hydroxylgruppe kann der Reaktionsverlauf beeinflusst werden. Die Lösungsmittel solvatisieren das Anion und senken somit die Aktivierungsenergie, die Säuren protonieren das Alkoholat und verschieben somit das Gleichgewicht auf die Produktseite.

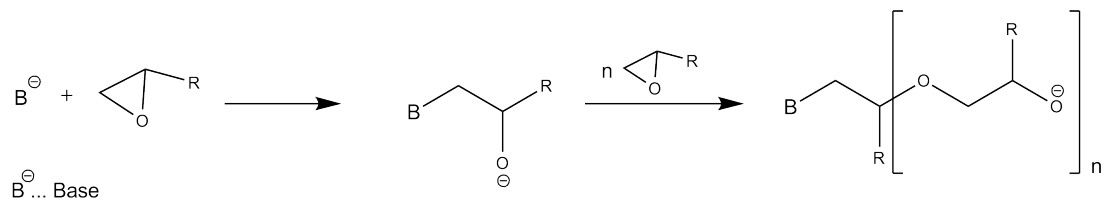


Abbildung 2.2: basische Katalyse

Bei der sauren Katalyse wird als erstes der Ringsauerstoff protoniert. Da die Hydroxylgruppe eine hervorragende Austrittsgruppe ist, kann der Ring auch durch schwach nukleophile Verbindungen (Wasser, Alkohol, Phenol) geöffnet werden. In diesem Fall erfolgt der Angriff überwiegend am höher substituierten Kohlenstoff, da dieser die positive Ladung des Übergangszustandes besser stabilisieren kann.³

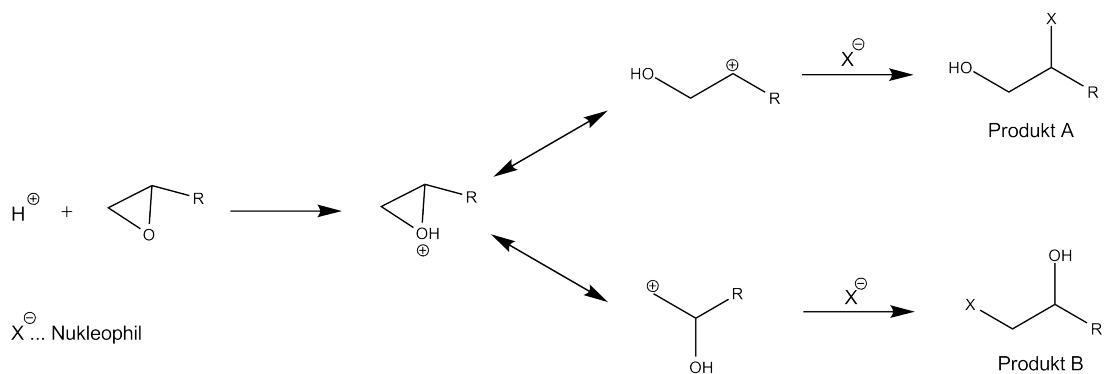


Abbildung 2.3: saure Katalyse

2.3 Beschleuniger für das Epoxy-Carboxy-System

Bei der Literaturrecherche wurde hauptsächlich nach Beschleunigern für das Epoxy-Carboxy-System gesucht, da es sich beim untersuchten Harzsystem um ein solches handelt.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 beschrieben wird bei der sauren Katalyse der Epoxidsauerstoff protoniert. Dadurch wird die C-O-Bindung polarisiert was die Ringöffnung durch das attackierende Nukleophil erleichtert. Die Katalyse über Lewis-Säuren funktioniert nach demselben Schema.

Häufig verwendete Beschleuniger sind organische Säuren, Phenole, Alkohole

oder sogar Wasser, unter den Lewis-Säuren sind FeCl_3 , AlCl_3 , BF_3 bzw. BF_3 -Amin-Addukte die gängigsten Vertreter.

Ein Problem das bei sauren Bedingungen auftritt, ist, dass die Epoxid-Alkohol-Reaktion der sekundären bei der Ringöffnung entstehenden Alkohole zu einer Konkurrenzreaktion wird. Somit besteht die Gefahr der Homopolymerisation.

Die Basische Katalyse funktioniert grundsätzlich anders. Sie erhöht die Nucleophilie des angreifenden Nucleophils indem sie ihm sein azides Proton entzieht. Unter basischen Bedingungen besteht eine viel geringere Wahrscheinlichkeit der Homopolymerisation. Sie gilt im Allgemeinen als hochspezifisch. Die Reaktivität mit dem Epoxid nimmt folgendermaßen ab: Säure > Phenol > Alkohol. Dies liegt an der abnehmenden Acidität und somit der Fähigkeit das Proton an die Base abzugeben. Gängige Beschleuniger sind tertiäre Amine oder basische Salze, wobei die Salze ganz allein beschleunigend wirken, die tertiären Amine aber Moleküle mit OH-Gruppen als Co-Beschleuniger benötigen. In neueren Arbeiten wird auch die Verwendung von Beschleunigern auf Zinkchelate Basis⁴ beschrieben.

Tertiäre Amine	Basische Salze	Zinkchelate
Diazabicyclo[2.2.2]octan	Alkalihydroxide	Zinkacetylacetonat
Benzyltrimethylamin	Ammoniumhydroxide	ZnCH (Handelsname)
	Phosphoniumhydroxide	

Tabelle 2.1: Beispiele für basische Katalysatoren

Werden anstelle von Carbonsäuren cyclische Anhydride als Härter verwendet muss zuerst das Anhydrid geöffnet werden, da dieses nicht von selbst mit dem Epoxid reagiert. Dies kann zum einen durch die nucleophile Addition einer Hydroxylgruppe (z.B die sekundäre Hydroxylgruppe vom Epoxid) oder durch basische Katalyse geschehen. Im zweiten Fall bildet sich ein Carboxylatanion das nucleophil genug ist um ein Epoxid zu öffnen.⁵

Die basischen Beschleuniger die hierfür verwendet werden sind dieselben wie in Tabelle 2.1 beschrieben.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der Einzelkomponenten

3.1.1 Identifikation

3.1.1.1 Harz: Araldite® MY 790-1 CH

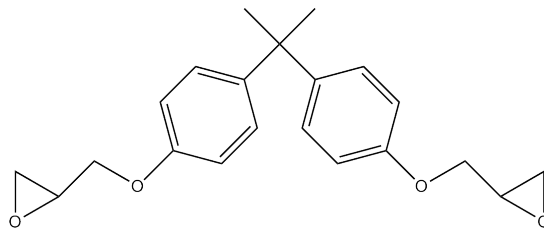


Abbildung 3.1: Struktur Harz

Es war bereits bekannt, dass es sich beim Harz um Bisphenol-A-diglycidylether handelt. Trotzdem wurde die erhaltene Probe spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigten, dass das Harz als Reinsubstanz vorliegt.

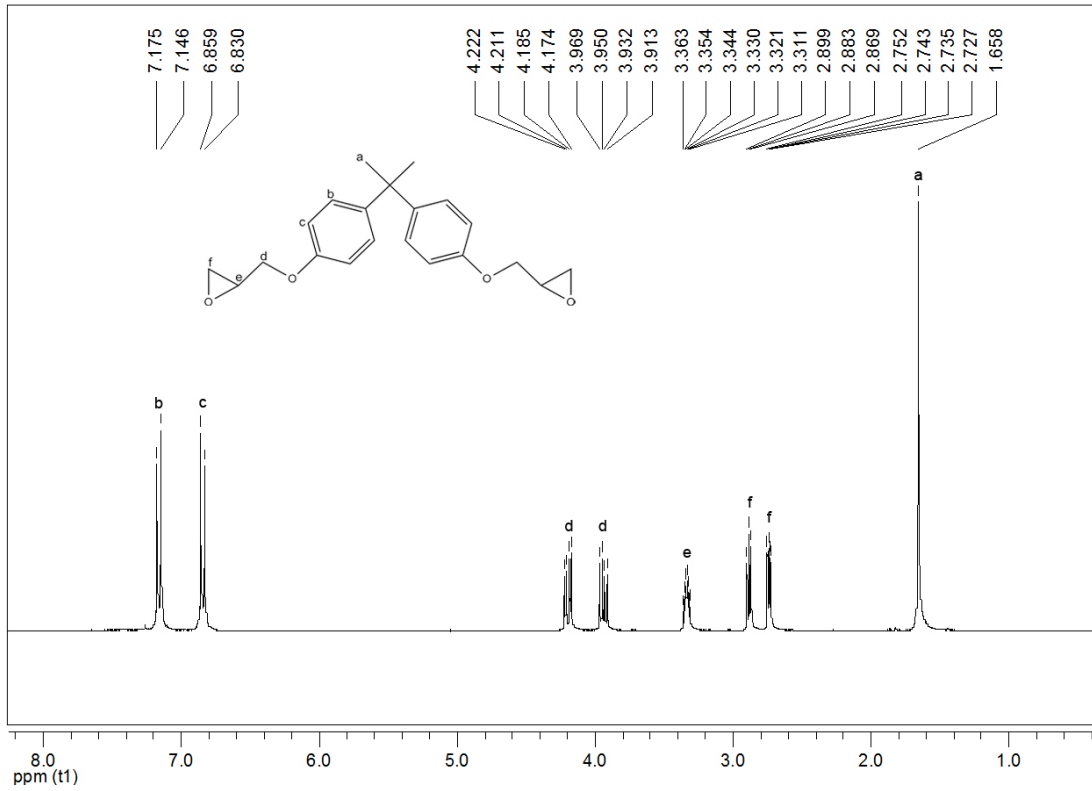


Abbildung 3.2: ¹H-NMR Harz

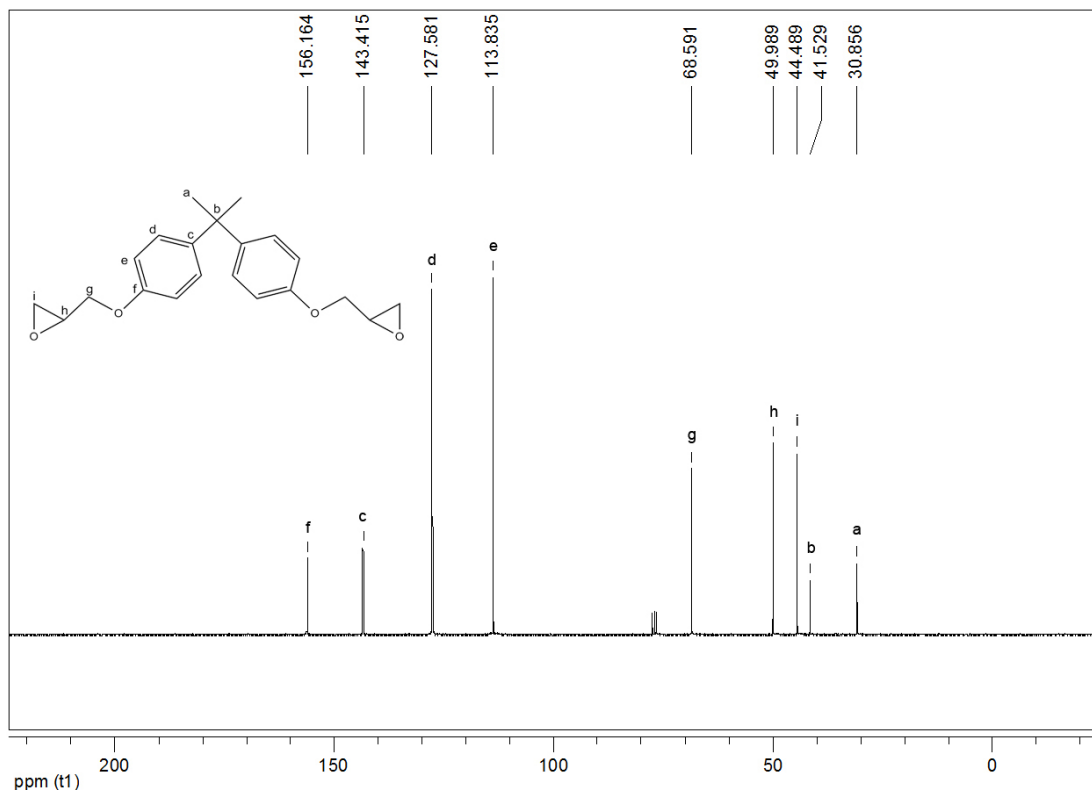


Abbildung 3.3: ¹³C-NMR Harz

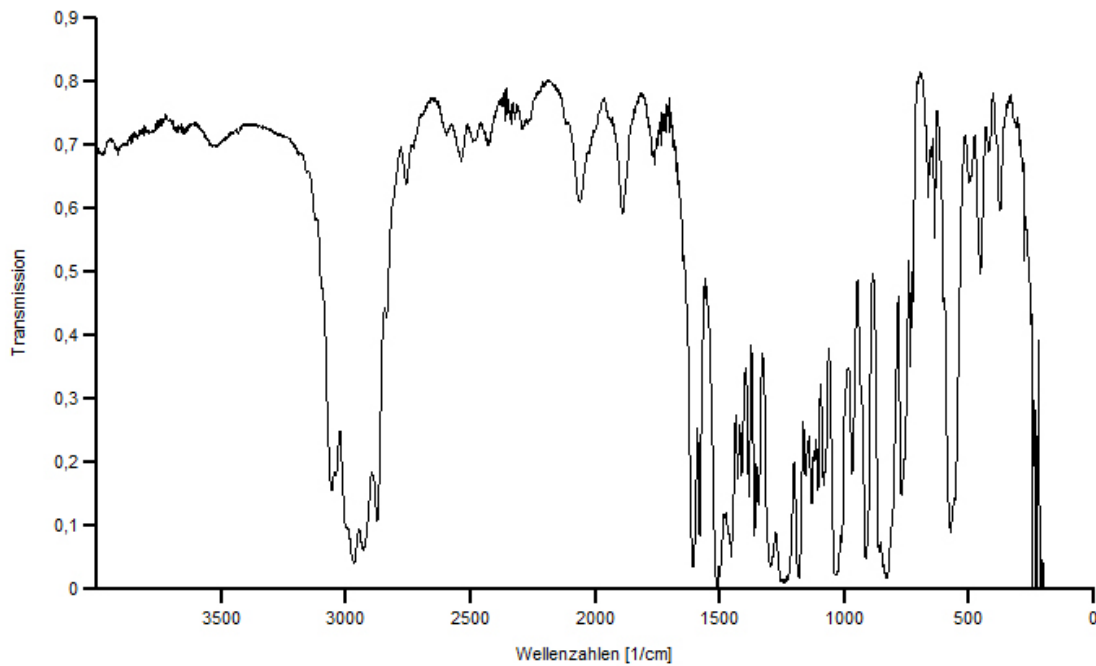


Abbildung 3.4: IR Harz

3.1.1.2 Härter: Aradur® HY 1102

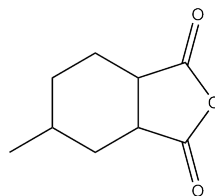


Abbildung 3.5: Struktur Härter

Beim Härter war bereits bekannt, dass es sich um einen Anhydrid-Härter handelt. Durch die Messung der NMR-Spektren konnte man erkennen dass eine aliphatische, asymmetrische Verbindung vorliegt.

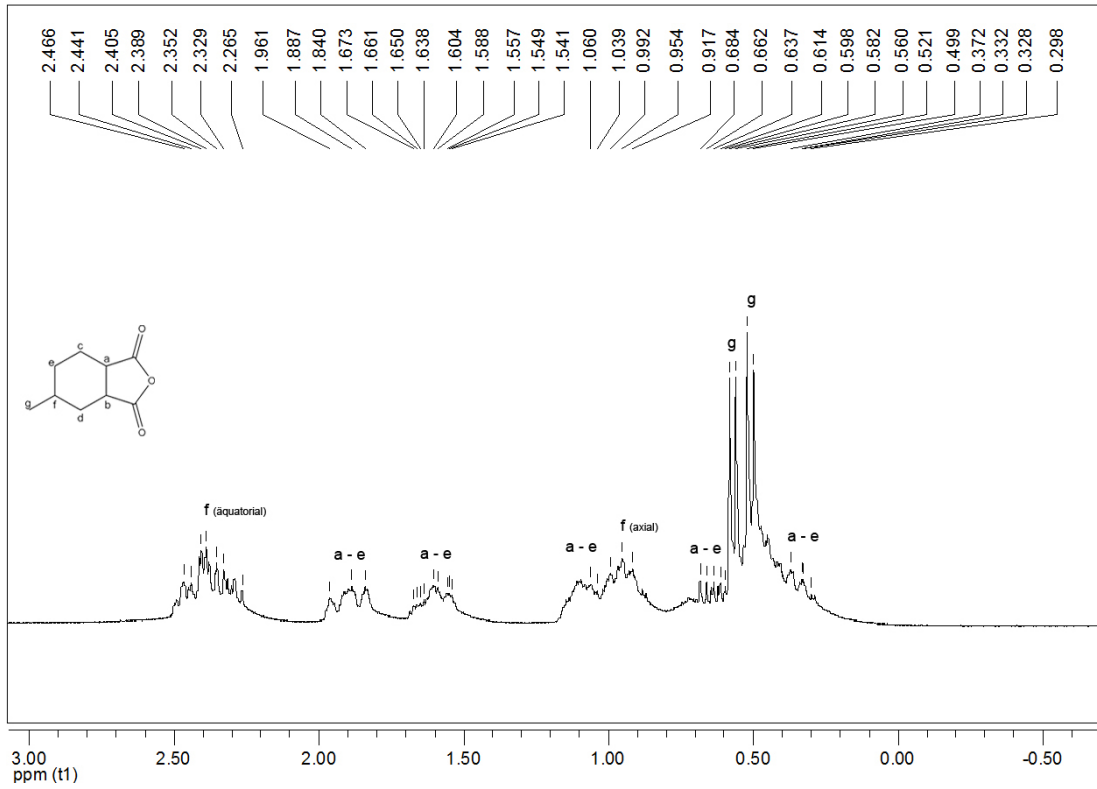


Abbildung 3.6: ¹H-NMR Härtter

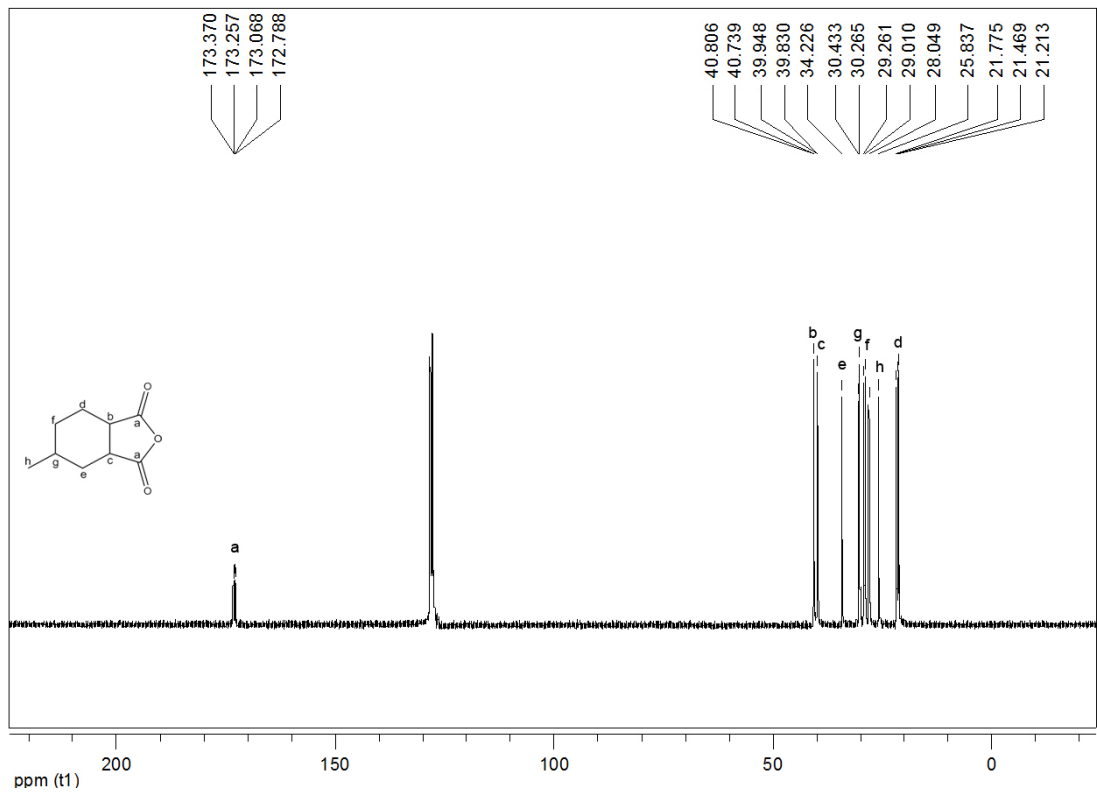


Abbildung 3.7: ¹³C-NMR Härtter

Die Konstitution des Härters konnte mit Hilfe einer Einkristall Röntgenstrukturanalyse des Hydrolyseproduktes 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure eindeutig bewiesen werden.

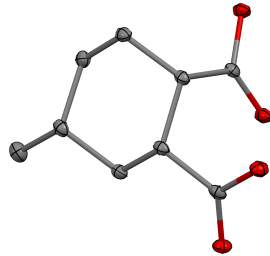


Abbildung 3.8: Einheitszelle von 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure

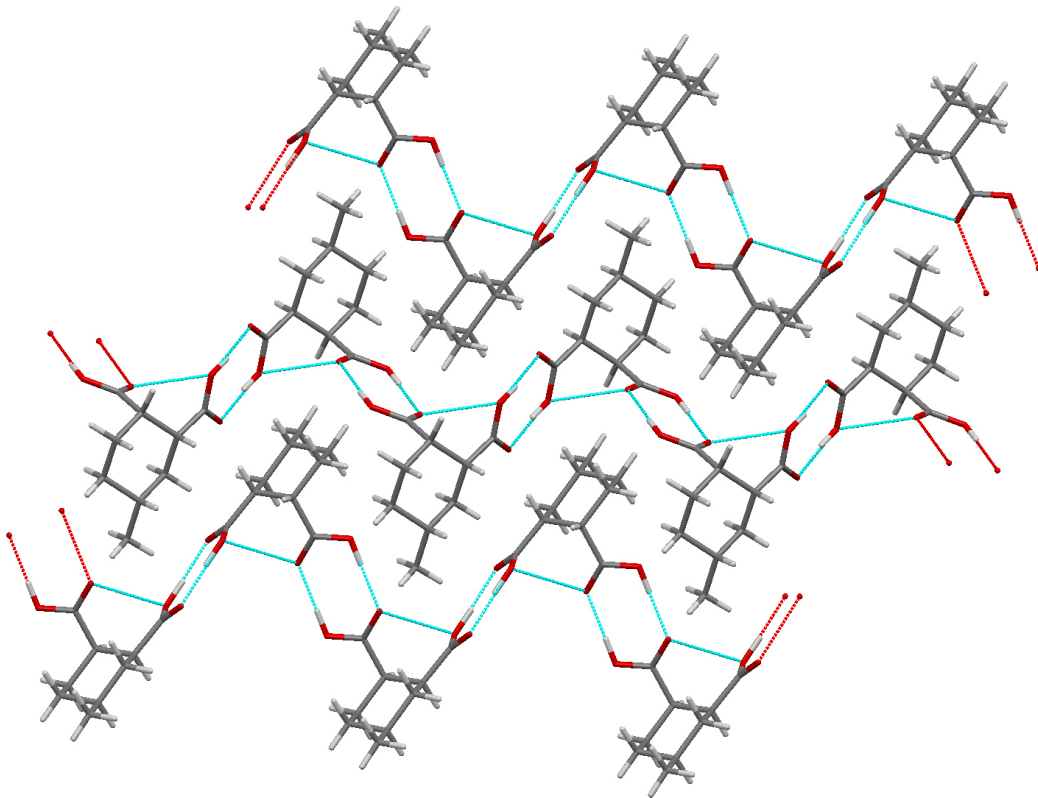


Abbildung 3.9: Kristallstruktur von 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure

Die exakten Kristalldaten befinden sich im Anhang.

Es stellte sich heraus, dass es sich um ein Gemisch von Stereoisomeren handelt. Da der Cyclohexanring in zwei verschiedenen Sesselkonformationen vorliegen kann und die Methylgruppe bei jeder Konformation entweder axial oder äquatorial orientiert sein kann ergeben sich vier Stereoisomere.

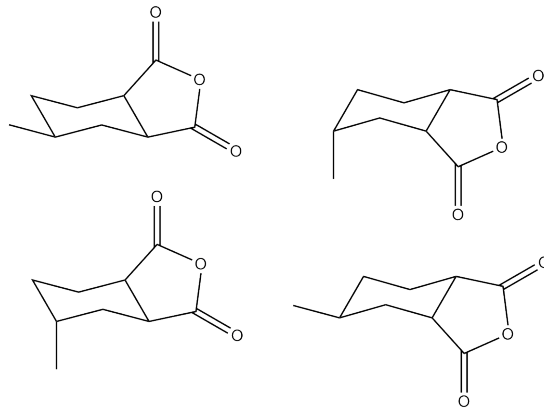


Abbildung 3.10: Stereoisomere des Härter

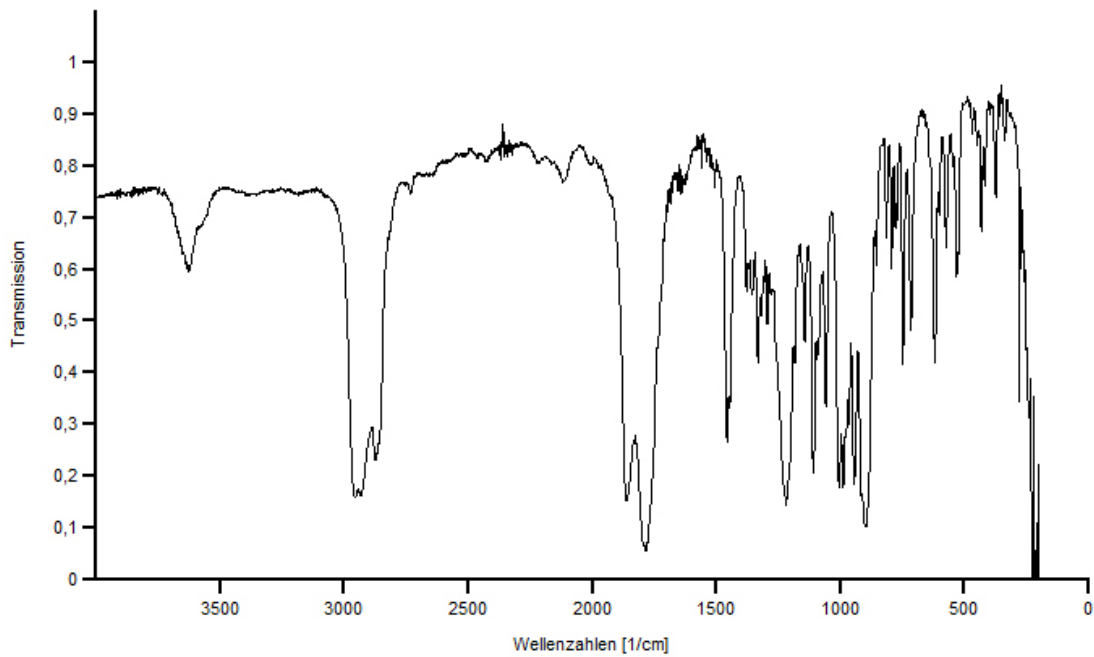


Abbildung 3.11: IR Härter

3.1.1.3 Beschleuniger 1: DY 9577 ES

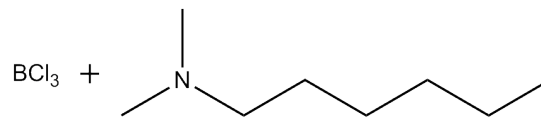


Abbildung 3.12: Struktur Beschleuniger 1

Bei Beschleuniger 1 war bereits bekannt das BCl_3 enthalten ist. Da es sich dabei um ein Gas handelt ($\text{bp} = 12,5^\circ\text{C}$) musste noch festgestellt werden wodurch es komplexiert wird. Anhand der ^{13}C -NMR Spektroskopie konnte bestimmt werden, dass es sich um ein tertiäres Amin mit zwei Methylresten handelt.

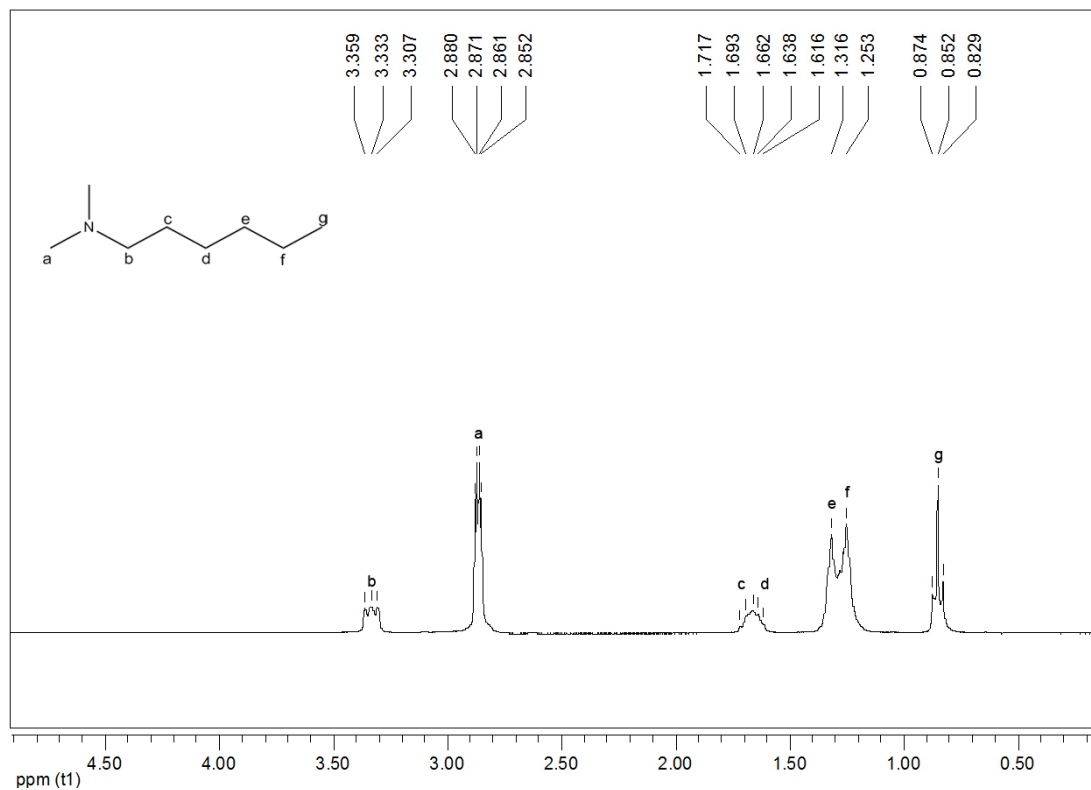
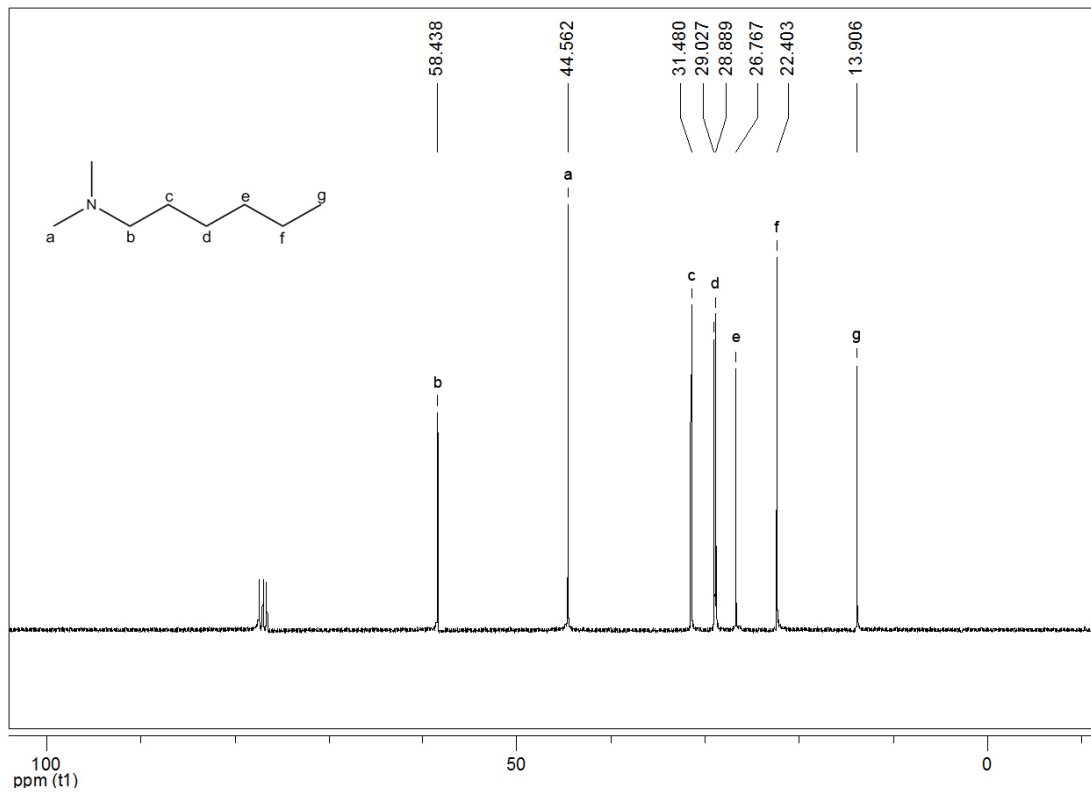
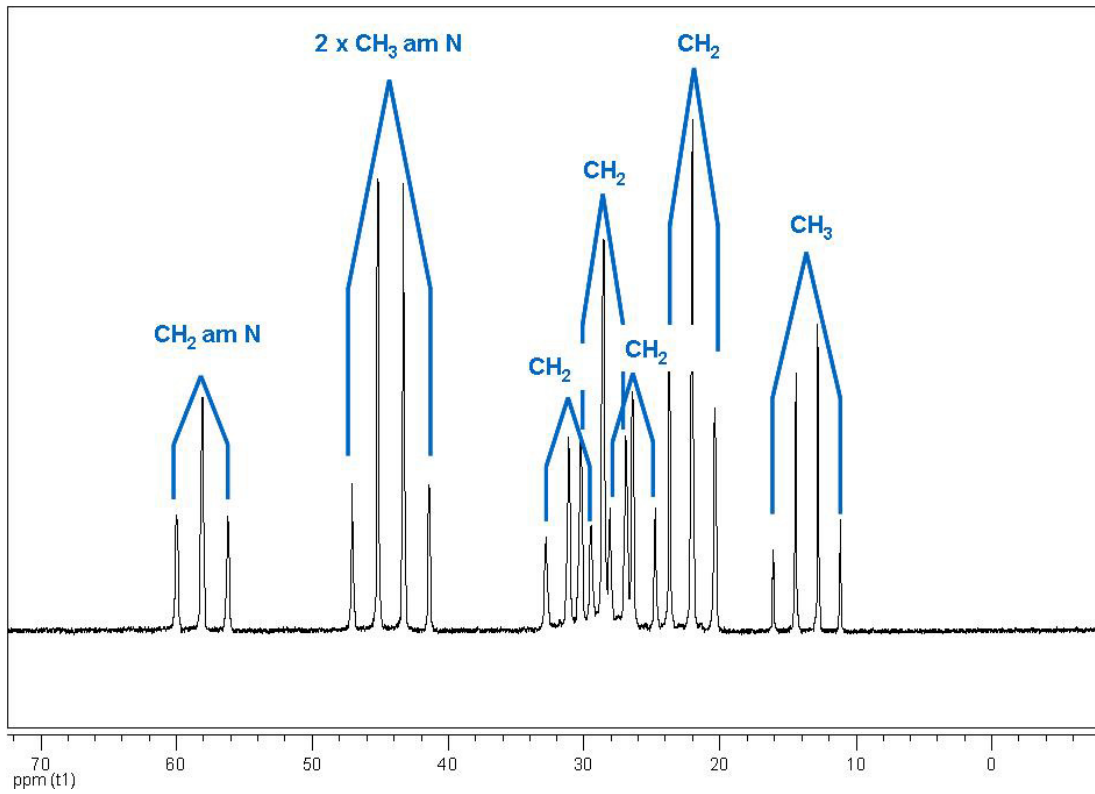
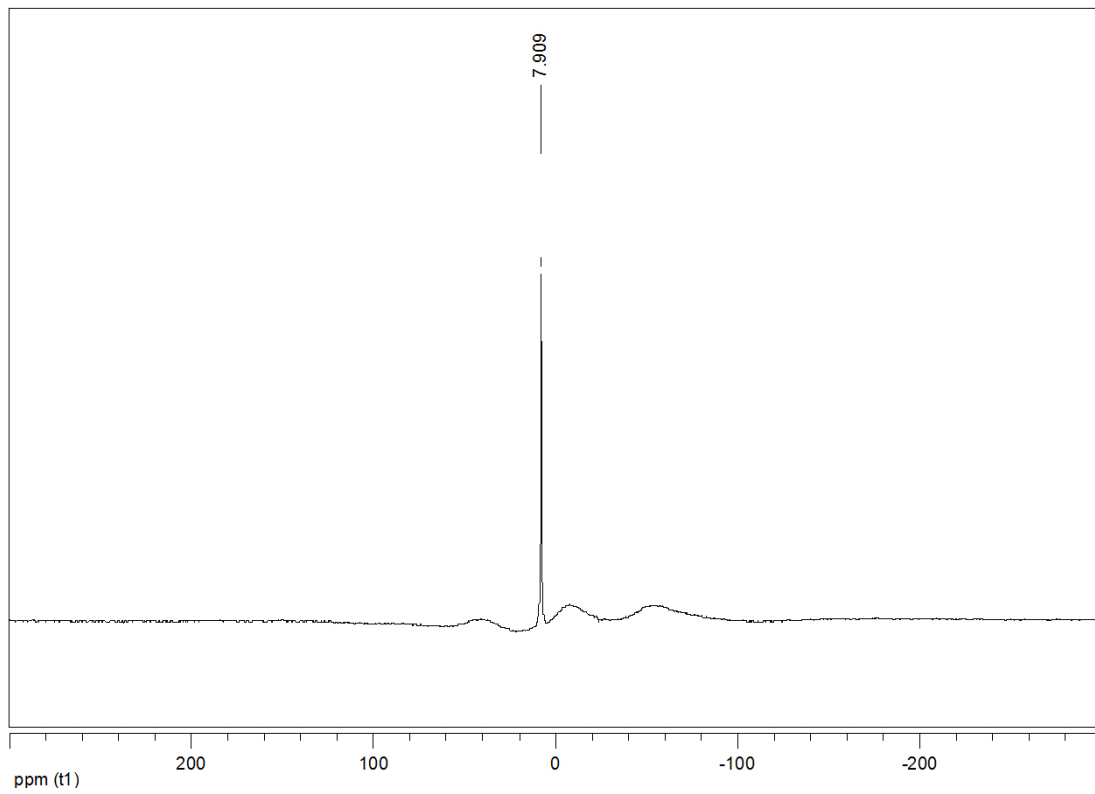


Abbildung 3.13: ^1H -NMR Beschleuniger 1

Abbildung 3.14: ^{13}C -NMR Beschleuniger 1

Durch Aufnahme eines ^1H gekoppelten ^{13}C -NMR konnte der noch fehlende Alkylrest als Hexyl identifiziert werden. Es handelt sich also um N,N-Dimethylhexylamin.

Abbildung 3.15: ^1H gekoppeltes ^{13}C -NMR Beschleuniger 1Abbildung 3.16: ^{11}B -NMR Beschleuniger 1

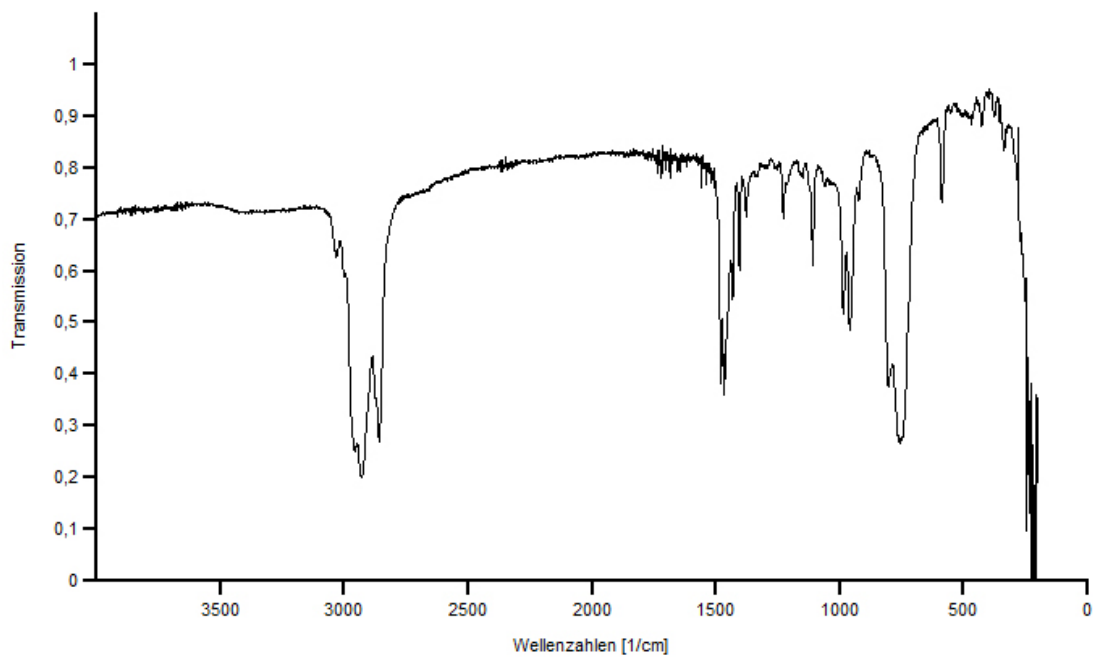


Abbildung 3.17: IR Beschleuniger 1

3.1.1.4 Beschleuniger 2: DY 073-1

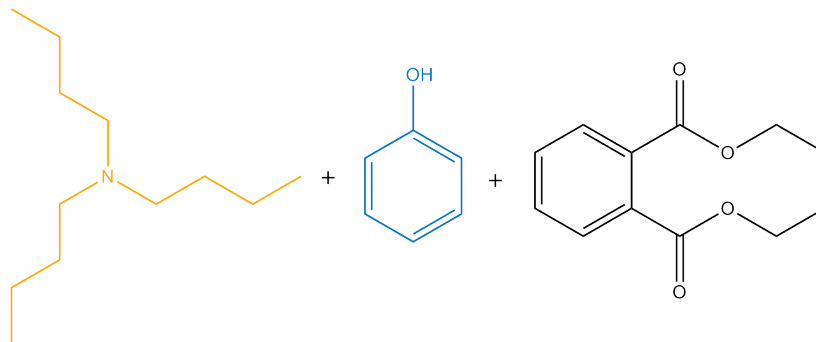
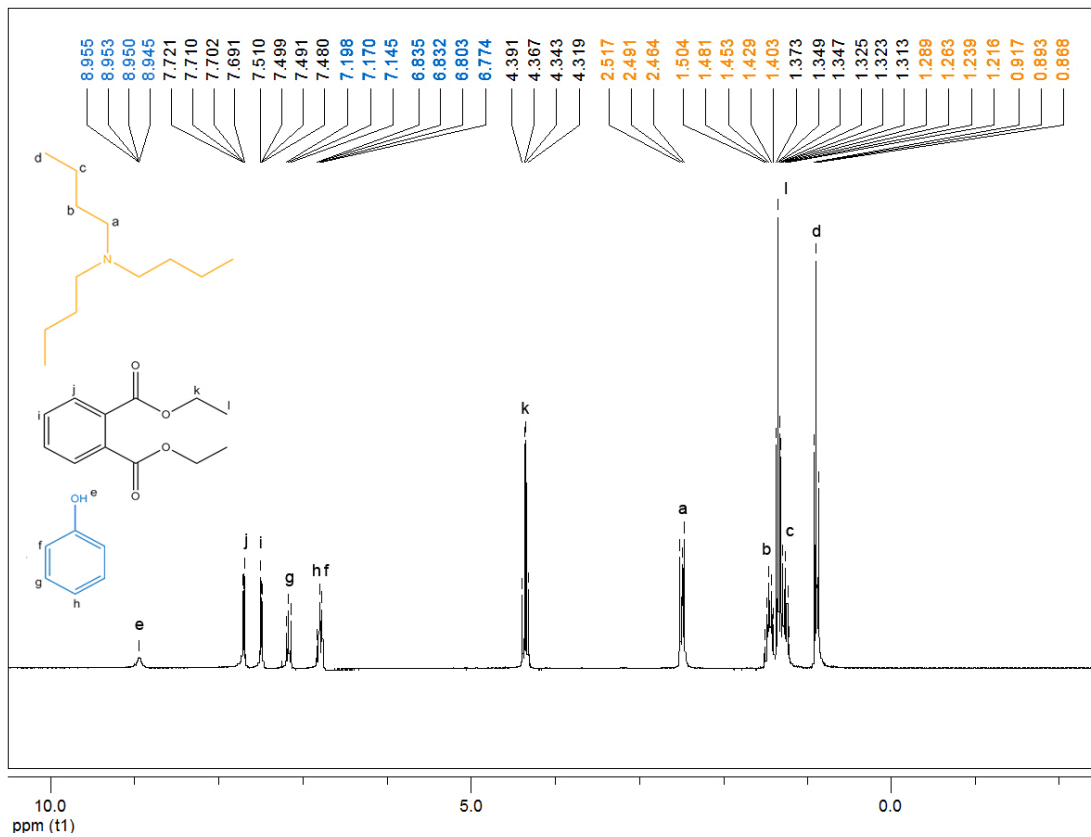


Abbildung 3.18: Struktur Beschleuniger 2

Die Bezeichnung für Beschleuniger 2 lautet Amin-Komplex. Es handelt sich dabei um ein Gemisch aus Phenol, Tributylamin und Diethylphthalat. Dies konnte mit Hilfe der GC-MS Messung herausgefunden und durch die NMR-Spektren bestätigt werden. Mit Hilfe des ¹H-Spektrums konnte auch das Verhältnis der drei Komponenten bestimmt werden. Der Beschleuniger besteht aus einem äquimolaren Gemisch aus Phenol und Tributylamin mit 1,4 Äquivalenten Diethylphthalat.

Abbildung 3.19: $^1\text{H-NMR}$ Beschleuniger 2

Im $^{13}\text{C-NMR}$ sind die Einzelkomponenten farblich gekennzeichnet um sie zuzuordnen zu können. Die Verschiebungen von Diethylphthalat sind schwarz, die von Phenol blau und die von Tributylamin orange.

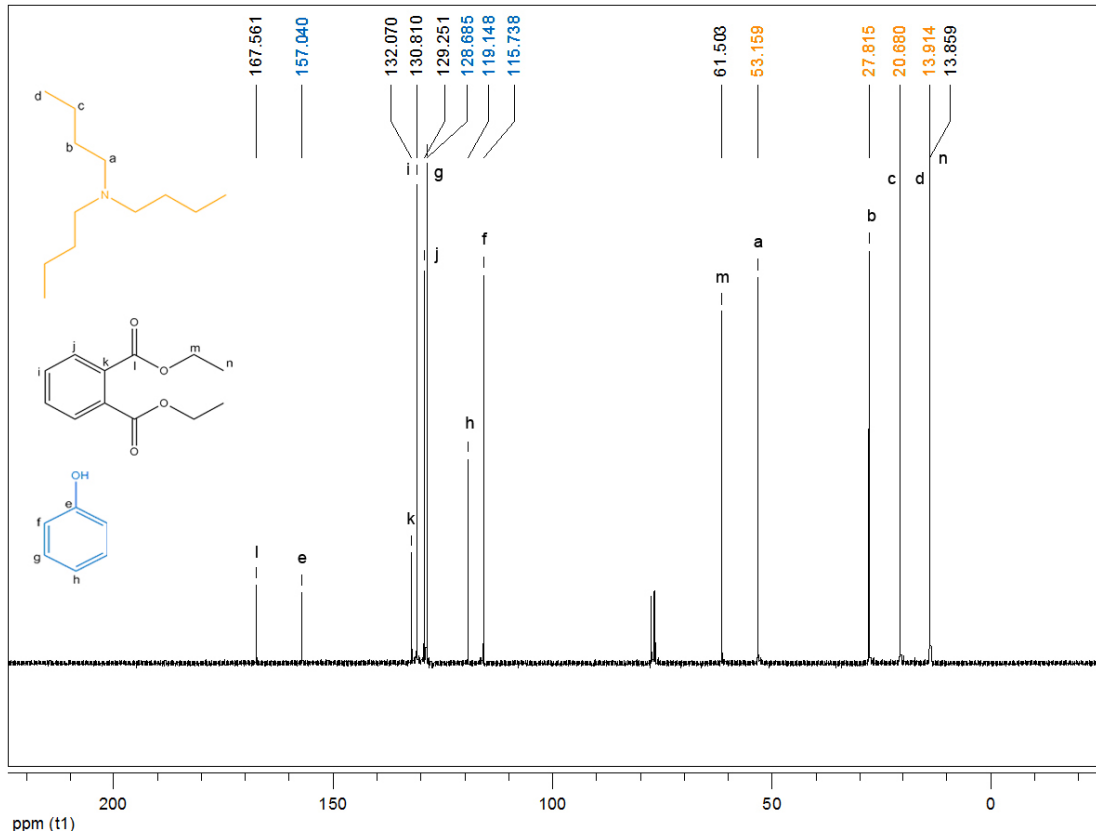


Abbildung 3.20: ^{13}C -NMR Beschleuniger 2

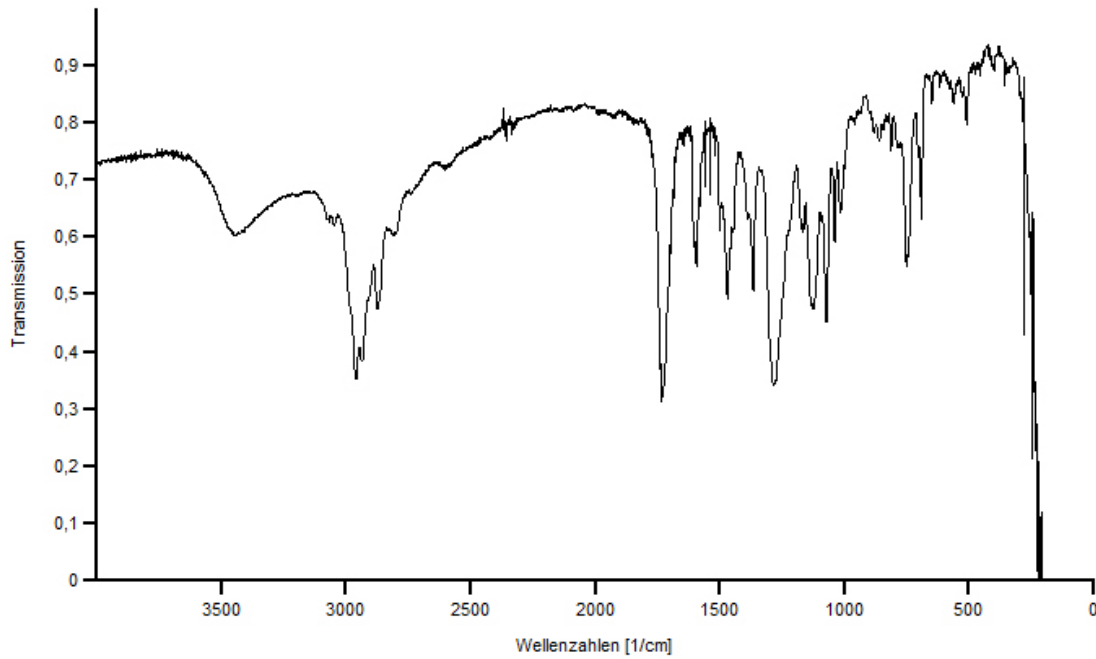


Abbildung 3.21: IR Beschleuniger 2

3.1.1.5 Beschleuniger des unbeschleunigten Systems: Zink-Naphthenat

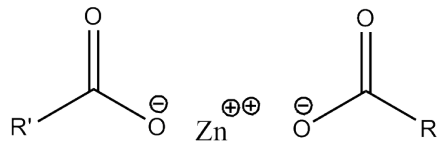


Abbildung 3.22: Struktur Zink-Naphthenat

Bei der Tränkung im unbeschleunigten Harzsystem werden die Bänder mit denen die Trommelläufer umwickelt sind mit einem anderen Beschleuniger, dem Zink-Naphthenat, getränkt. Unter Naphthensäure versteht man ein technisches Gemisch aus alicyclischen Monocarbonsäuren. Als Naphthenate bezeichnet man dementsprechend die Salze der Naphthensäure.

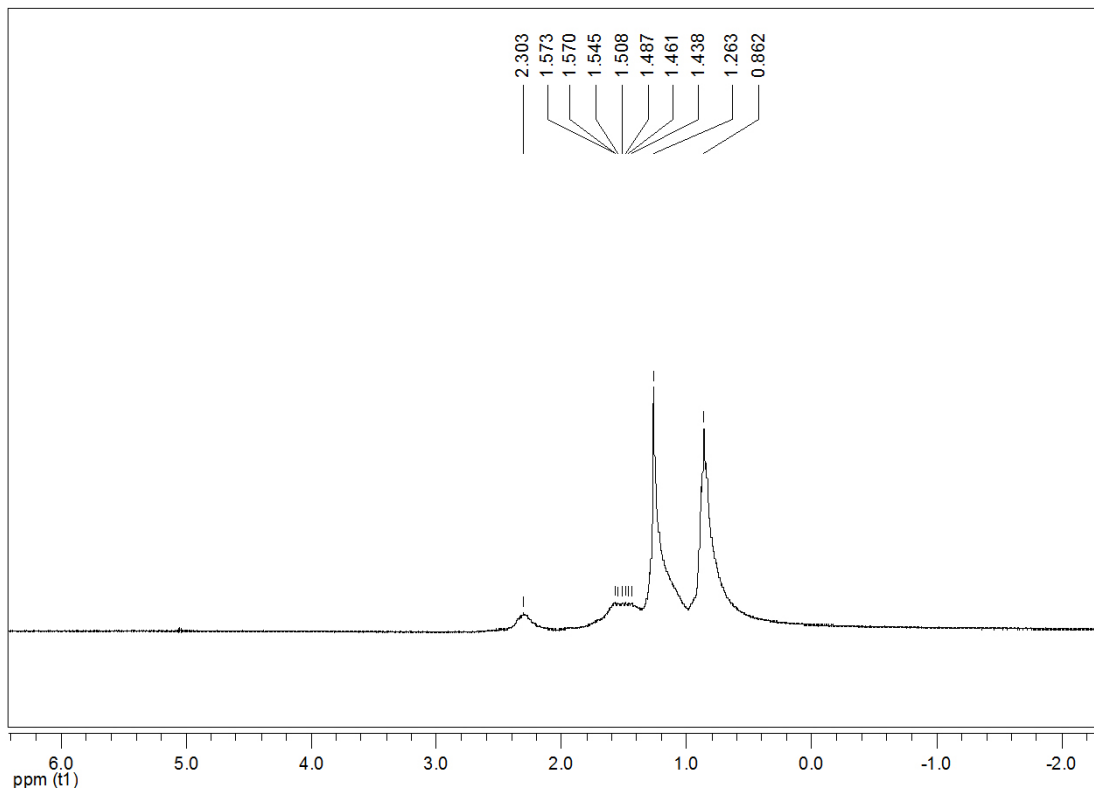
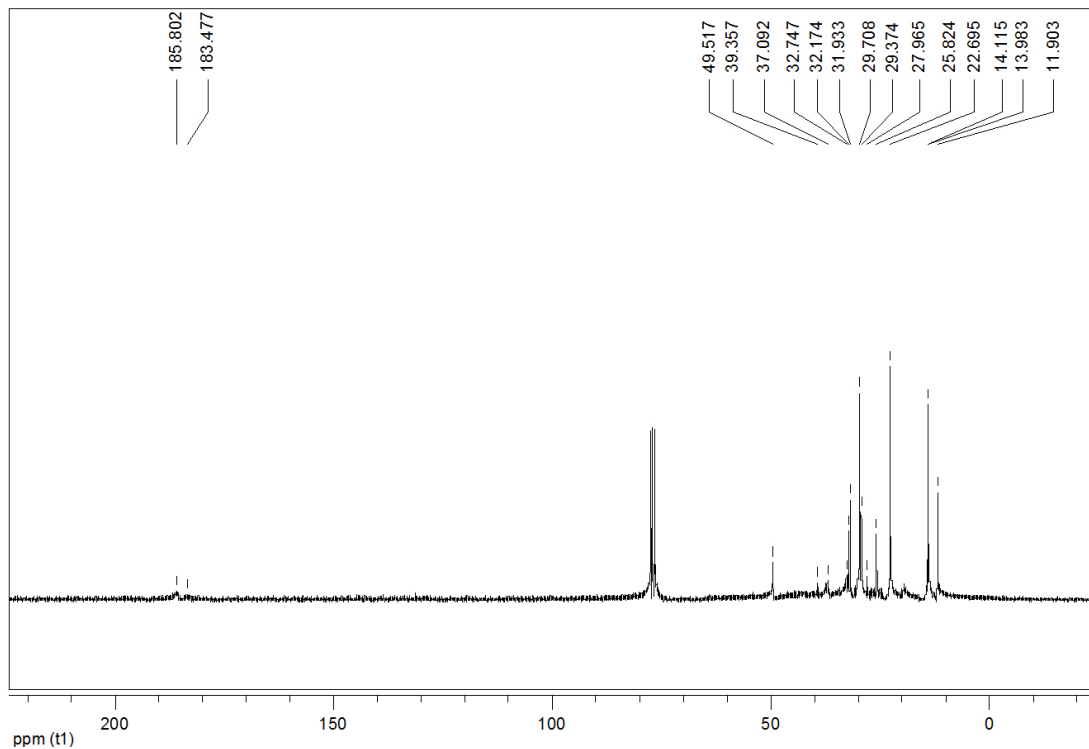


Abbildung 3.23: ¹H-NMR Zink-Naphthenat

Abbildung 3.24: ^{13}C -NMR Zink-Naphthenat

Das ^{13}C -NMR bestätigt diese Annahme. Es handelt sich um ein Gemisch aliphatischer Carbonsäuresalze.

3.1.2 Viskositätsmessung

Die Viskosität eines Harzsystems ist für die Verarbeitung und Handhabung von großer Bedeutung ist. Daher wurden die Viskositäten der einzelnen Komponenten bei 60°C , also der Tränktemperatur, gemessen.⁶

Die Viskositätsmessung wurde mit einem Kegel/Platte-Messsystem nach ISO 3219 durchgeführt. Gemessen wurde die dynamische Viskosität. Die Messparameter sind in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Der Vorteil dieses Messsystems ist, dass durch den konischen Messspalt eine homogene Scherrate in der gesamten Probe vorherrscht. Dadurch werden die Messergebnisse nicht so stark beeinflusst wie bei der Platte/Platte-Anordnung.

Es sollte ebenfalls bestimmt werden ob das Fließverhalten scherverlastungsabhängig ist. Bei Substanzen mit scherverdünnendem Verhalten werden

während der Messung die Moleküle in Richtung des Schergradienten angeordnet, was zu einer Verminderung des Fließwiderstandes führt.

Bei Substanzen die ein scherverdickendes Verhalten zeigen kommt es zur gegenseitigen Behinderung (Verhakung oder Verkantung) der Moleküle. Im Gegensatz zum scherverdünnenden Verhalten kann das zu ernsthaften Problemen, wie zum Beispiel der Zerstörung von Anlagenteilen führen.

Komponente	ν [mPa.s] ($\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$)	ν [mPa.s] ($\gamma = 10 - 1000 \text{ s}^{-1}$)
Harz	135,87	136,07
Härter	11,23	11,24
Beschleuniger 1	19,30	19,80
Beschleuniger 2	nicht messbar	

Tabelle 3.1: Viskosität der Einzelkomponenten

Das Harz ist bei RT eine klare, hochviskose Flüssigkeit. Daher ist es nicht überraschend dass seine Viskosität mit 136 mPa.s am höchsten liegt. Beim Härter handelt es sich ebenfalls um eine klare Flüssigkeit. Seine Viskosität ist bereits bei RT um einiges geringer. Beschleuniger 1 ist ein hellbrauner Feststoff dessen Schmelzpunkt allerdings knapp über der Raumtemperatur liegt. Bei 60°C besitzt er eine Viskosität die mit 19 mPa.s nur knapp über der des Härters liegt. Beschleuniger 2 ist bei RT bereits sehr niedrigviskos. Er ist mit dieser Messmethode weder bei 60 noch bei 25°C messbar.

Für alle Komponenten gilt, dass die Viskosität nicht abhängig von der Scherung ist. Es handelt sich also weder um scherverdickende noch um scherverdünnende Substanzen.

3.1.3 Untersuchung der Stabilität

Harz und Beschleuniger 2 zeigen gute Stabilität bei der Lagerung.

Beim Härter hingegen hydrolysiert das Anhydrid mit der Zeit durch die Luftfeuchtigkeit zur Dicarbonsäure. Das kann man an der sehr breiten Bande (blaues Spektrum) zwischen 3500 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} . Es hydrolysiert allerdings nur ein sehr kleiner Teil, denn die Anhydridbanden sind noch immer in derselben Intensität zu erkennen.

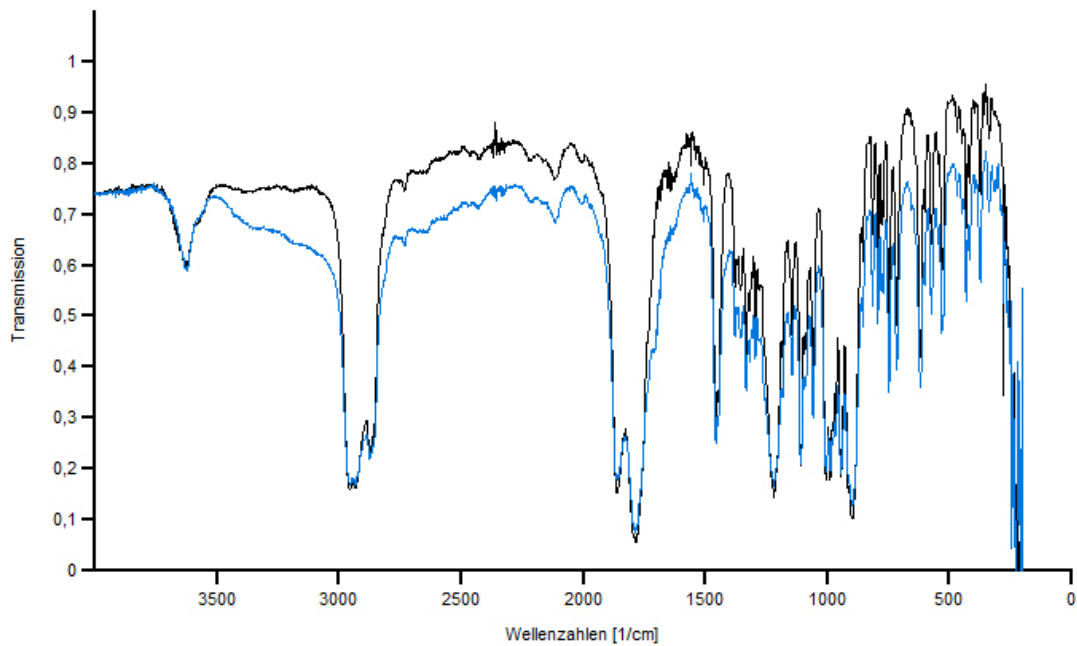


Abbildung 3.25: Stabilität Härter

Bei Beschleuniger 1 hydrolysiert BCl_3 durch die Luftfeuchtigkeit. Es bilden sich H_3BO_3 und HCl (blaues Spektrum). Die Borsäure ist deutlich an der zusätzlichen Bande bei 3230 cm^{-1} zu erkennen. Hier gilt allerdings dasselbe wie beim Härter, es wird ebenfalls nur ein kleiner Teil des BCl_3 hydrolysiert. Die Doppelbande von 986 cm^{-1} bis 960 cm^{-1} ist noch immer vorhanden.

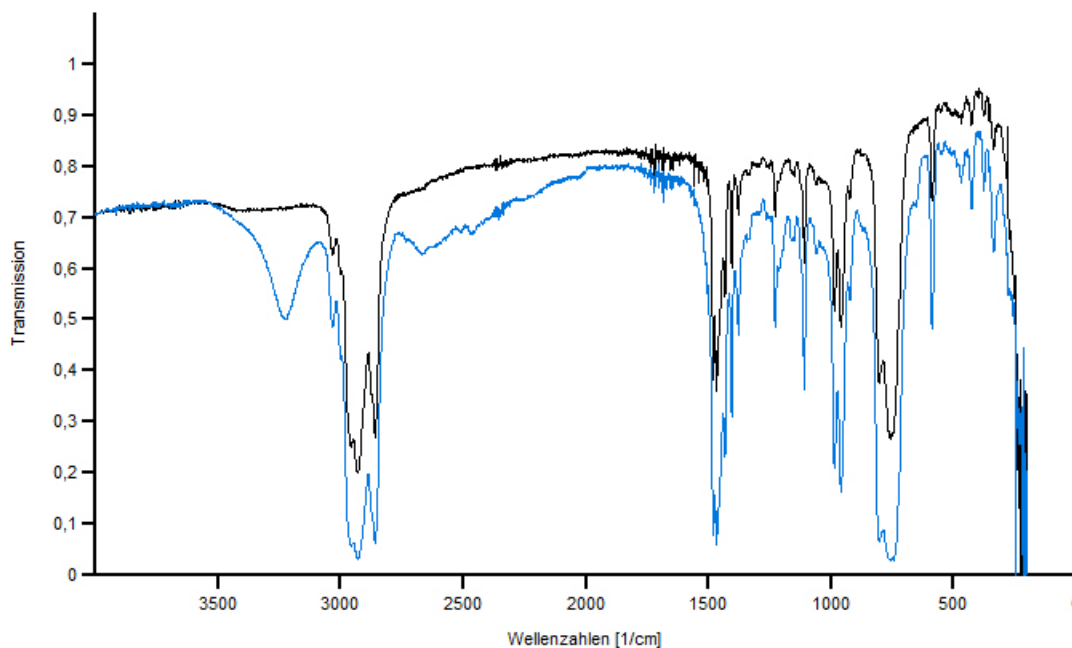


Abbildung 3.26: Stabilität Beschleuniger 1

3.1.4 Physikalische Daten

Um die Informationen zu den Einzelkomponenten zu vervollständigen wurden noch die in der Literatur bekannten physikalischen Daten gesammelt.⁷

Komponente	M [g mol ⁻¹]	mp [°C]	bp [°C]	fp [°C]	d [g cm ⁻³]
Harz	340,5	8-12		79	1,17
Härter	168,2	-29		350	1,16
Beschleuniger 1					
N,N-Dimethylhexylamin ⁸	129,3		146-150	33	0,74
Bortrichlorid	117,2	-107	12,5		1,35
Beschleuniger 2					
Diethylphthalat	222,3	-67- -44	295		1,10
Phenol	94,1	43	182	79	1,06
Tributylamin	185,3	-70	216-217	63	0,78

Tabelle 3.2: Physikalische Daten

3.2 Charakterisierung der Gemische

3.2.1 Mechanismen

Es war auch Teil der Arbeit einen Mechanismus für die beiden Beschleunigersysteme zu finden bzw. vorzuschlagen.

3.2.1.1 Mechanismus des beschleunigten Systems

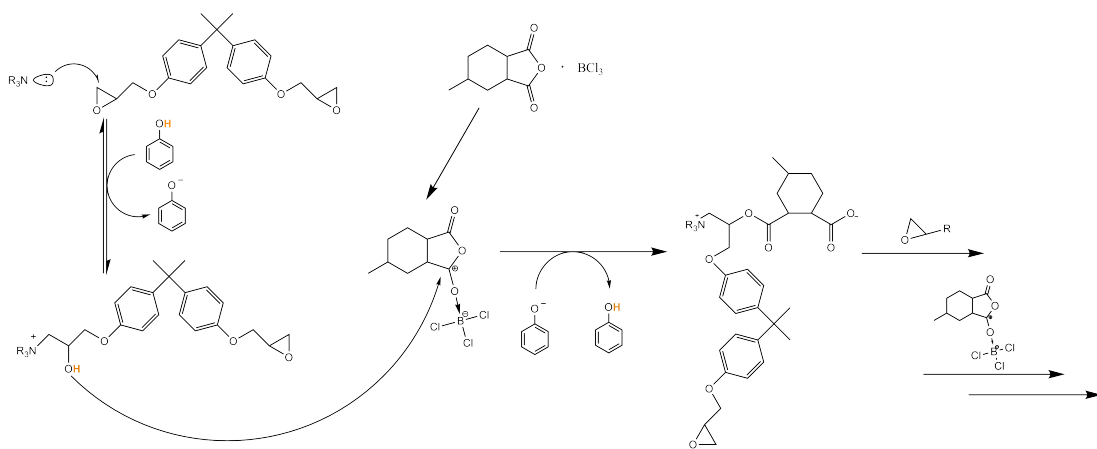


Abbildung 3.27: Mechanismus des beschleunigten Systems

Der in Abbildung 3.27 gezeigte Mechanismus ist ein Vorschlag wie die Reaktion ablaufen könnte.

Die Base (N,N-Dimethylhexylamin oder Tributylamin) greifen das weniger substituierte Kohlenstoffatom des Epoxids an und öffnen es. Es bildet sich ein Alkoholatanion. Da das Phenol mit einem pK_s-Wert von 9,99 acider ist als ein aliphatischer Alkohol (pK_s ca. 16) wird das Alkoholatanion protoniert. Dadurch wird das Produkt stabilisiert und somit das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben.

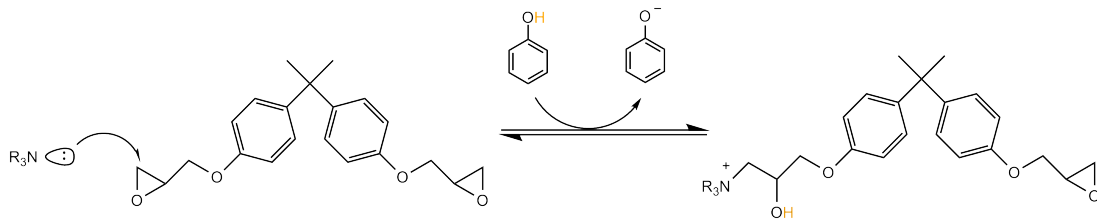


Abbildung 3.28: 1. Reaktionsschritt

BCl_3 bildet einen Lewis Säure/Base Komplex mit dem Sauerstoff des Anhydrids. Dadurch wird der Carbonylkohlenstoff positiv polarisiert, wodurch das Anhydrid leichter von der neugebildeten Hydroxygruppe des Harzes angegriffen werden kann. Da die entstehende Carbonsäure (pK_s ca. 2) acider ist als das Phenol, wird dieses wieder protoniert.

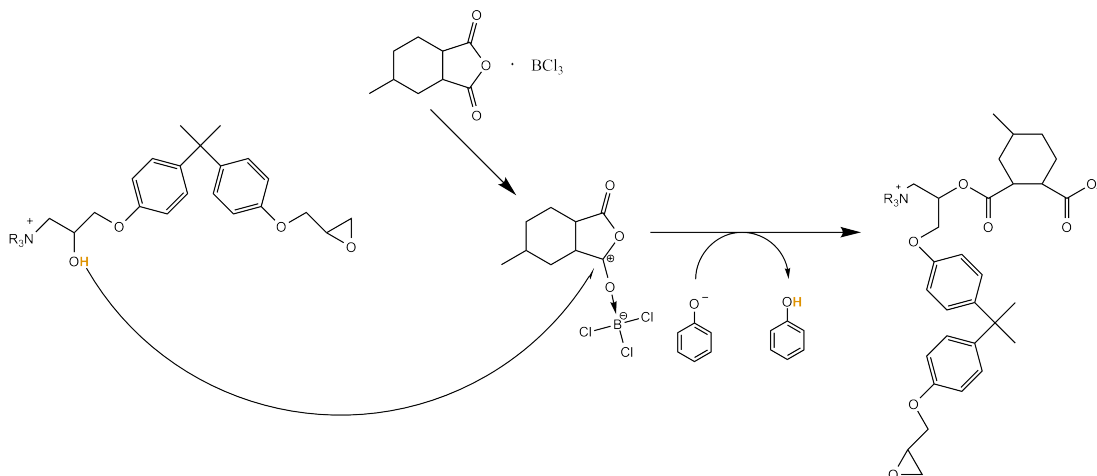


Abbildung 3.29: 2. Reaktionsschritt

Nun kann das gebildete Carboxylat-Anion das nächste Epoxid öffnen und die Reaktion beginnt wieder von vorne.

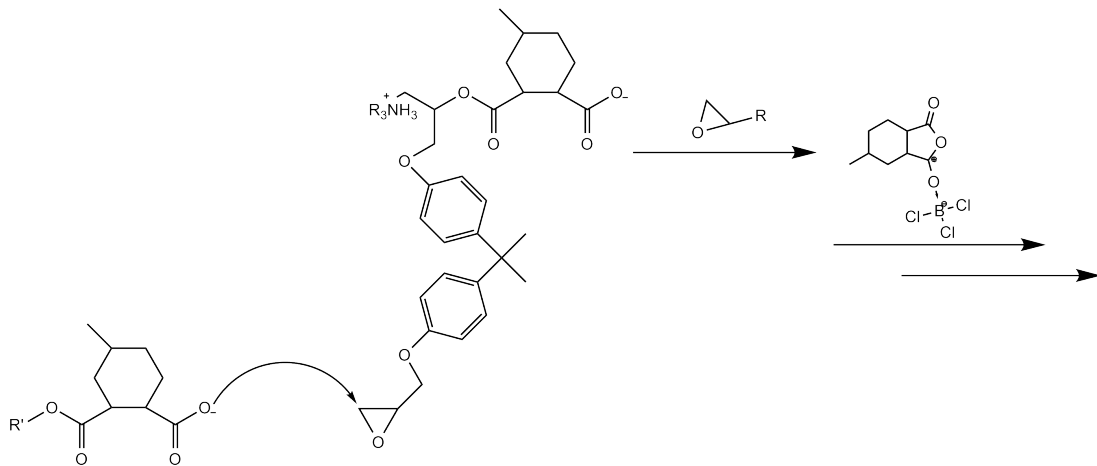


Abbildung 3.30: 3. Reaktionsschritt

3.2.1.2 Mechanismus des Zink-Naphthenats

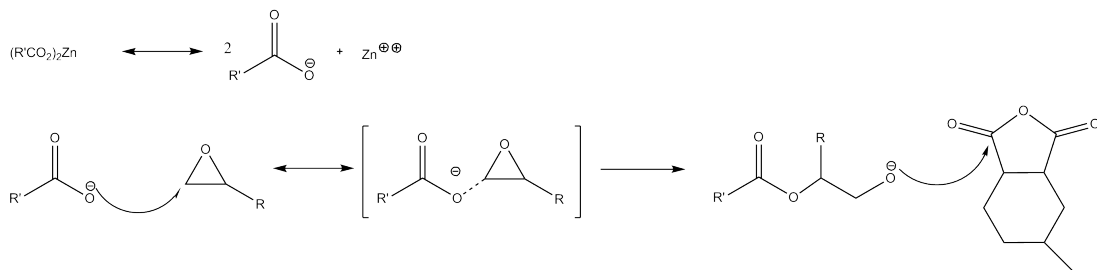


Abbildung 3.31: Mechanismus des Zink-Naphthenats

Das Zn-Naphthenat steht im Gleichgewicht mit seiner dissoziierten Form. In diesem Fall ist die Reaktion aber nicht, wie vielleicht anzunehmen, Lewis-Säure katalysiert. Sie wird vom Carboxylat-Anion gestartet, welches das Epoxid öffnet und so die Polymerisation startet.⁴

3.2.2 Kinetikmessung

Es wurde eine Kinetikmessung des beschleunigten Harzsystems durchgeführt. Da die Viskosität des Originalsystems in sehr kurzer Zeit stark ansteigt, musste das System etwas abgeändert werden um es weiterhin handhabbar zu machen.

3.2.2.1 Verändertes Harzsystem für die Kinetikmessung

Zum einen wurden die Versuche in Lösung durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorethen verwendet. Die Wahl fiel auf dieses Lösungsmittel, da es zum einen nur in einem Bereich absorbiert der sich nicht mit den charakteristischen Banden überschneidet und zum anderen einen Siedepunkt besitzt (bp = 121 °C) der ausreichend hoch liegt um die Kinetikversuche durchzuführen.

Zum anderen wurde nicht das tatsächliche Harz Bisphenol-A-diglycycylether, sondern 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan (siehe Abbildung 3.32) verwendet. Diese Verbindung besitzt dieselbe Reaktivität, bildet durch die einzelne Epoxidfunktion aber nur Ketten und keine Netzwerke aus. Dadurch steigt die Viskosität nicht so stark an und Probennahme und Messung konnten erleichtert werden.

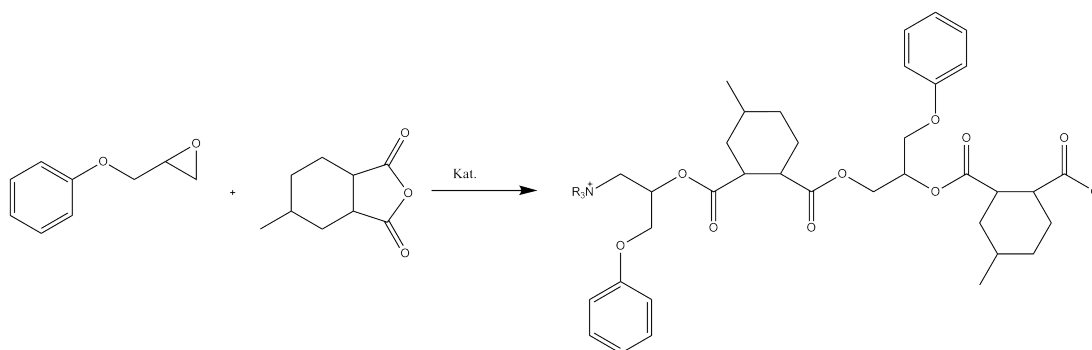


Abbildung 3.32: Reaktion Kinetikmessung

3.2.2.2 Verwendete Messmethode

Zur Messung der Kinetikproben wurde die IR-Spektroskopie gewählt. Sie besitzt zwar quantitativ eine geringere Genauigkeit als die NMR-Spektroskopie, diese stellte sich aber als ungeeignet heraus. Da sich im Laufe des Kinetikversuchs Oligomere und Polymere bilden kam es zu Überschneidungen der 1H -Peaks und man konnte keine eindeutigen Integrale mehr bestimmen. Bei der IR-Spektroskopie hingegen konnte gut die Abnahme der Anhydridbanden durch die Umsetzung mit dem Epoxid beobachtet werden.

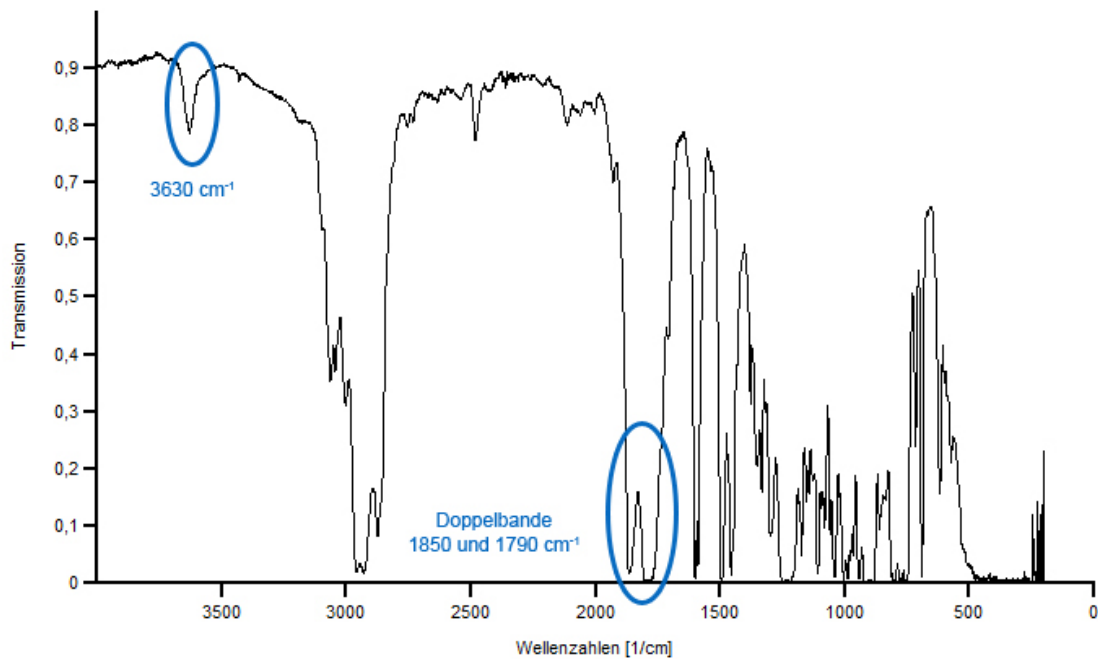
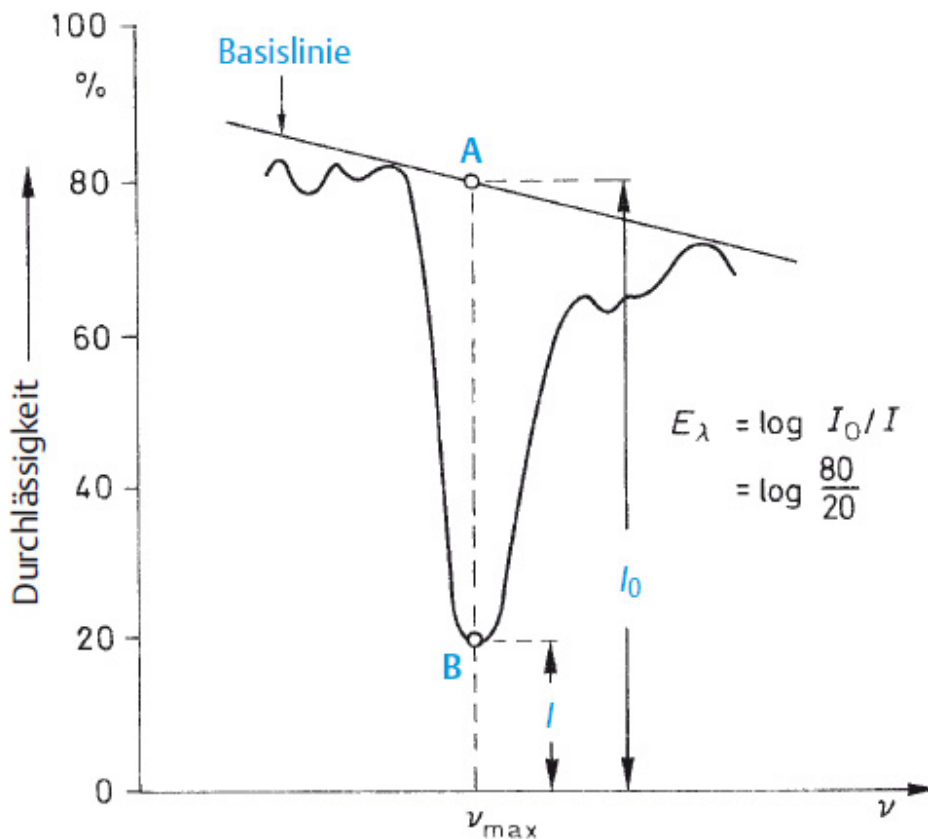


Abbildung 3.33: Anhydridbanden

Zur Quantifizierung wurde die Bande bei 1850 cm^{-1} gewählt, da die Oberschwingung bei 3630 cm^{-1} eine zu geringe Intensitätsabnahme aufweist und die Bande bei 1790 cm^{-1} zunehmend von der Esterbande überlagert wird je weiter der Kinetikversuch fortschreitet.

3.2.2.3 Auswertung der Kinetikmessung

Zur Auswertung wurde das Basislinienverfahren⁹ in leicht abgewandelter Form verwendet. Bei diesem Verfahren wird eine Basislinie, das heißt eine Kurve ohne Absorption, als willkürliche Gerade gelegt. Meist ist das die Tangente an die Absorptionsbande.

Abbildung 3.34: Basislinienverfahren⁹

E_{λ} ... Extinktion bei der Wellenlänge λ

I_0 ... Intensität des eingestrahnten Lichtes

I ... Intensität des transmittierenden Lichtes

Da sich bei diesem System die Tangente durch die Polymerisationsreaktion zu stark verschieben würde, wurde die Normale an einen relativ konstanten Punkt bei ca. 1985 cm^{-1} gelegt. Mit dieser Methode konnten I und I_0 abgelesen werden um daraus die Extinktion zu berechnen.

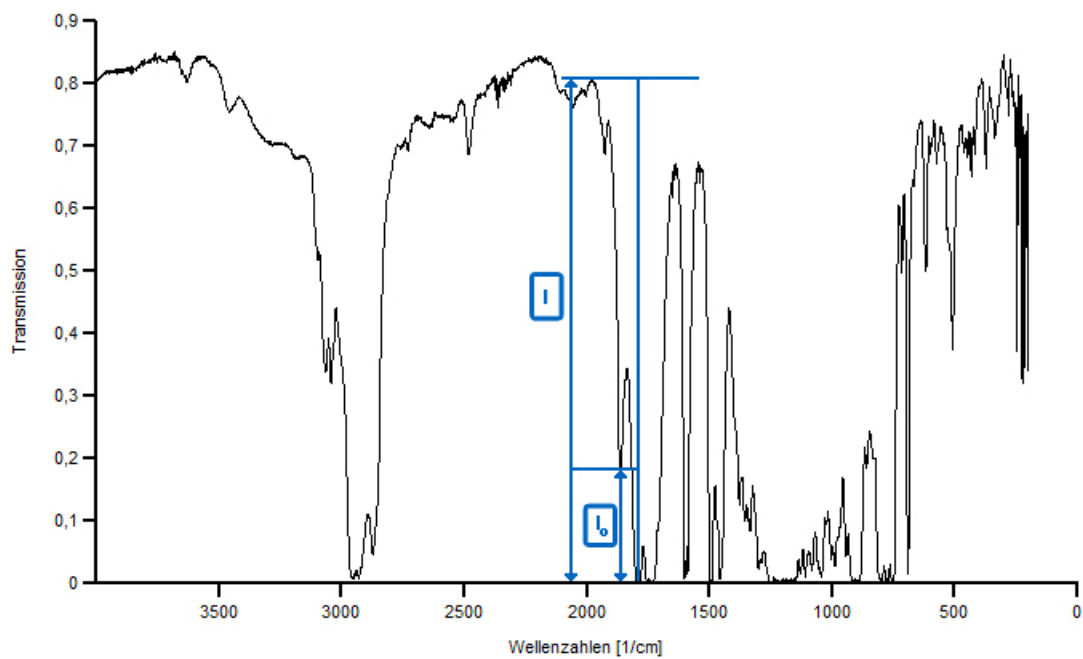


Abbildung 3.35: verändertes Basislinienverfahren

Da die IR-Spektroskopie nur eine halbquantitative Methode ist musste eine Kalibrationsgerade erstellt werden um die erhaltenen Extinktionen in Konzentrationen umrechnen zu können.

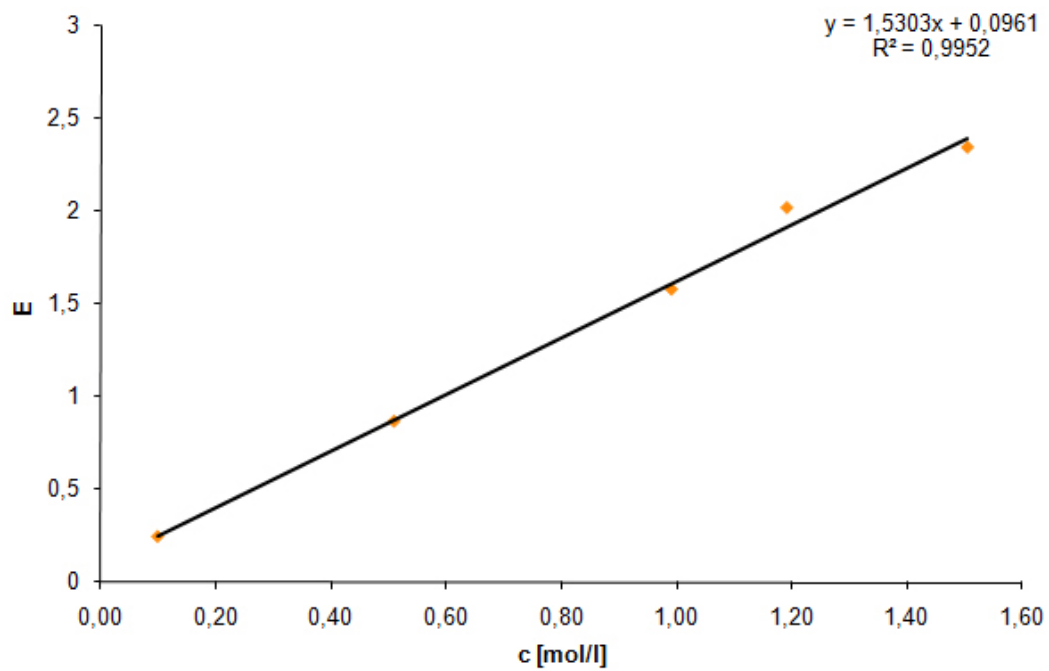


Abbildung 3.36: Kalibrationsgerade

Der nächste Schritt der Auswertung war die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten. Bei Polymerisationsreaktionen wird eine Kinetik 1. Ordnung angenommen, das heißt ein linearer Zusammenhang zw. $\ln(c)$ und t . Die Geschwindigkeitskonstante entspricht der Steigung der Geraden.

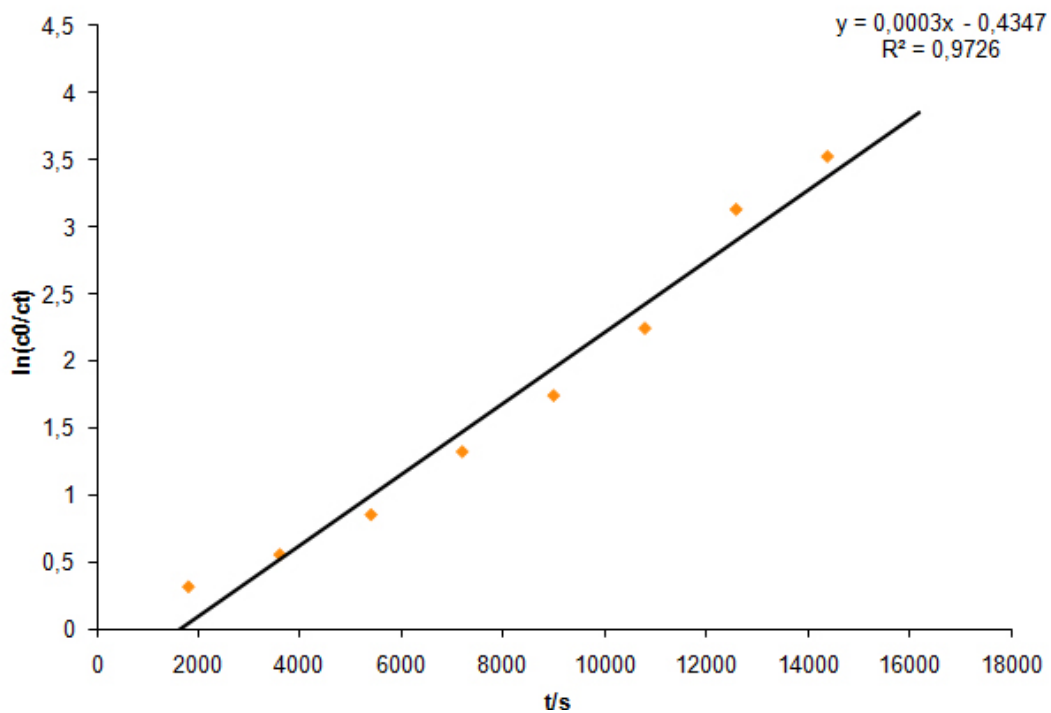


Abbildung 3.37: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante

Als nächstes wurden die Arrheniusplots bei verschiedener Katalysatorkonzentration erstellt. Aus ihnen kann man die Aktivierungsenergie und den Arrheniusfaktor bestimmen.

$$E_a = -R * k$$

$$\ln(A) = d$$

E_a ... Aktivierungsenergie [J mol^{-1}]

R ... Universelle Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

k ... Steigung

A ... Arrheniusfaktor

d ... Achsenabschnitt

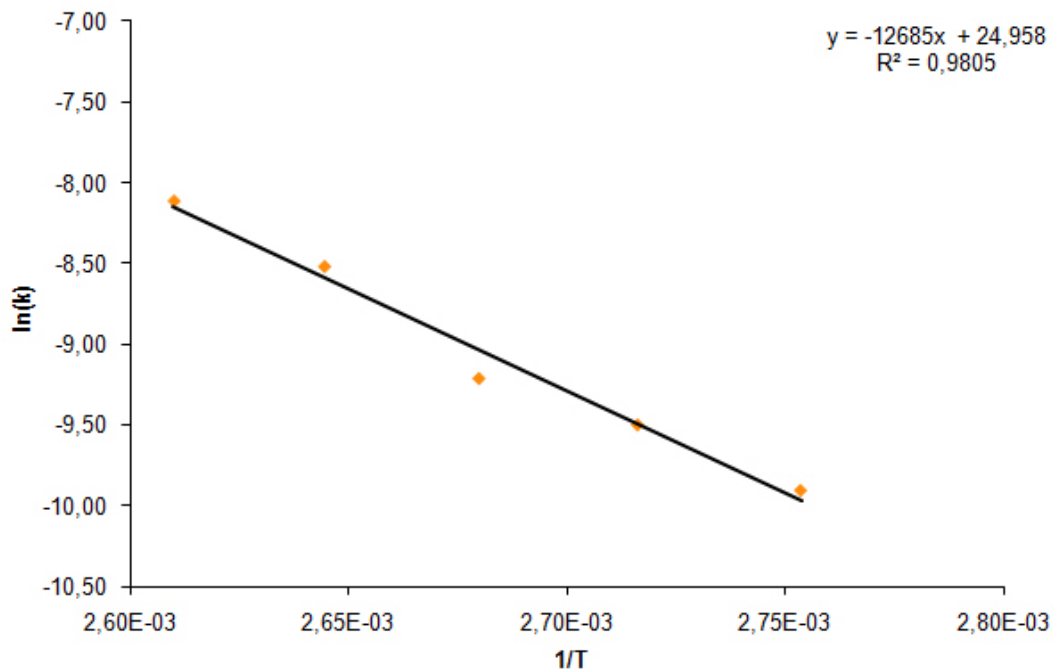


Abbildung 3.38: Arrheniusplot

3.2.2.4 Ergebnisse der Kinetikmessung

Die Erhaltene Aktivierungsenergie liegt mit $99,50 \text{ kJ mol}^{-1}$ im erwarteten Bereich zwischen 50 und 200 kJ mol^{-1} . Die Standardabweichung ist mit $5,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ allgemein betrachtet relativ hoch. Wenn man aber bedenkt, dass die IR-Spektroskopie mit einem relativ großen Fehler behaftet ist, liegt sie in einem akzeptablen Bereich.

	Katalysatorkonzentration			
	0,5 mol%	1 mol%	1,5 mol%	2 mol%
$E_a \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	93,86	96,28	102,38	105,47
A	$4,14 \cdot 10^8$	$1,79 \cdot 10^9$	$2,05 \cdot 10^{10}$	$6,90 \cdot 10^{10}$

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Kinetikmessung

$$E_a = 99,50 \pm 5,36 \text{ kJ/mol}$$

3.2.3 Gelierzeitbestimmung

Im Zuge der Charakterisierung der Gemische wurde zusätzlich zur Kinetikmessung auch eine Gelierzeitbestimmung des beschleunigten und des unbeschleunigten Systems (ohne Zink-Naphthenat) durchgeführt.⁶ Dabei wurde bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenem Harz-Härter Verhältnis gemessen.

Die Bestimmung der Gelierzeit wurde durch Oszillationsversuche mit einem Platte/Platte-Messsystem durchgeführt. Die Messparameter der Messung sind in Kapitel 4.2.2.2 beschrieben.

Bei Gelierprozessen ist im flüssigen Zustand das Verlustmodul (G'') größer als das Speichermodul (G'). Im Gelzustand kehrt sich das um. Trägt man G' und G'' logarithmisch gegen die Zeit auf ist der Schnittpunkt der beiden Kurven die Gelierzeit t_{SG} , also der Übergang vom Sol- in den Gelzustand. Dieser Verlauf kann in Abbildung 3.39 gut verfolgt werden.

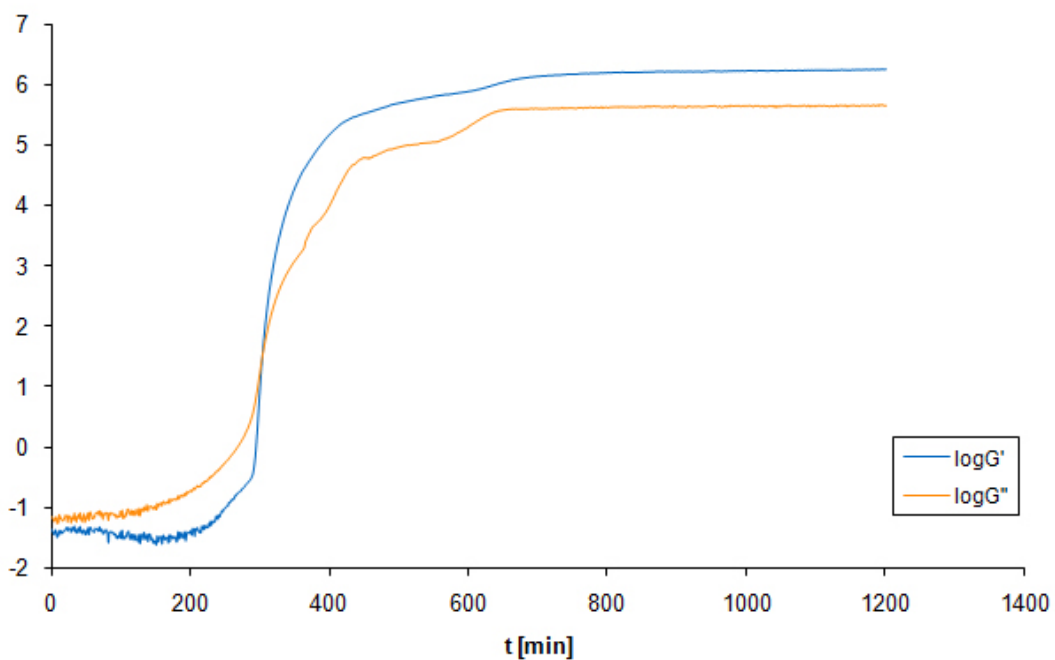


Abbildung 3.39: Gelierzeitbestimmung

Das Speichermodul beschreibt das elastische Verhalten der Messprobe, also das Maß für die während des Scherprozesses gespeicherte Deformationsenergie. Das Verlustmodul ist ein Maß für die verlorene Deformationsenergie und beschreibt somit das viskose Verhalten.

Im Realsystem werden Harz und Härter in einem massenbezogenen Verhältnis von 1:0,9 eingesetzt.¹ Das entspricht einem molaren Verhältnis von 1:1,8. In diesem Fall bedeutet das, dass der Härter im Unterschuss eingesetzt wird, denn das stöchiometrisch berechnete Verhältnis wäre 1:2.

Es wurden drei verschiedene Gemische vermessen: das Realsystem, ein Gemisch mit Harz und Härter zu gleichen Gewichtsteilen und ein Gemisch mit Härter im Überschuss. Auf diese Weise sollte überprüft werden ob das Realsystem tatsächlich die beste Lösung darstellt oder ob bei einer anderen Zusammensetzung die Härtungsdauer verkürzt werden könnte.

3.2.3.1 Unbeschleunigtes System

In Abbildung 3.40 sind die Messungen des unbeschleunigten Systems dargestellt, wobei die scharze Kurve das Realsystems darstellt. Dieses wurde mit 4 verschiedenen Messpunkten am genauesten charakterisiert, die anderen Gemische wurden nur bei der Härtungstemperatur und bei 160 °C untersucht.

Mann kann erkennen, dass bei 140 °C, also bei der Härtungstemperatur, die Gelierzeit des Realsystems am kürzesten ist. Erhöht man die Temperatur allerdings auf 160 °C ist die Gelierzeit des Realsystems mit 190 min die längste.

Man muss an dieser Stelle erwähnen, dass das System in dieser Art und Weise nie eingesetzt wird. Das System, das gewöhnlich als unbeschleunigtes System bezeichnet wird, wird von Zink-Naphthenat, mit dem die Bändern getränkt sind, beschleunigt. Dieses setzt sich wirklich nur aus Harz und Härter zusammen.

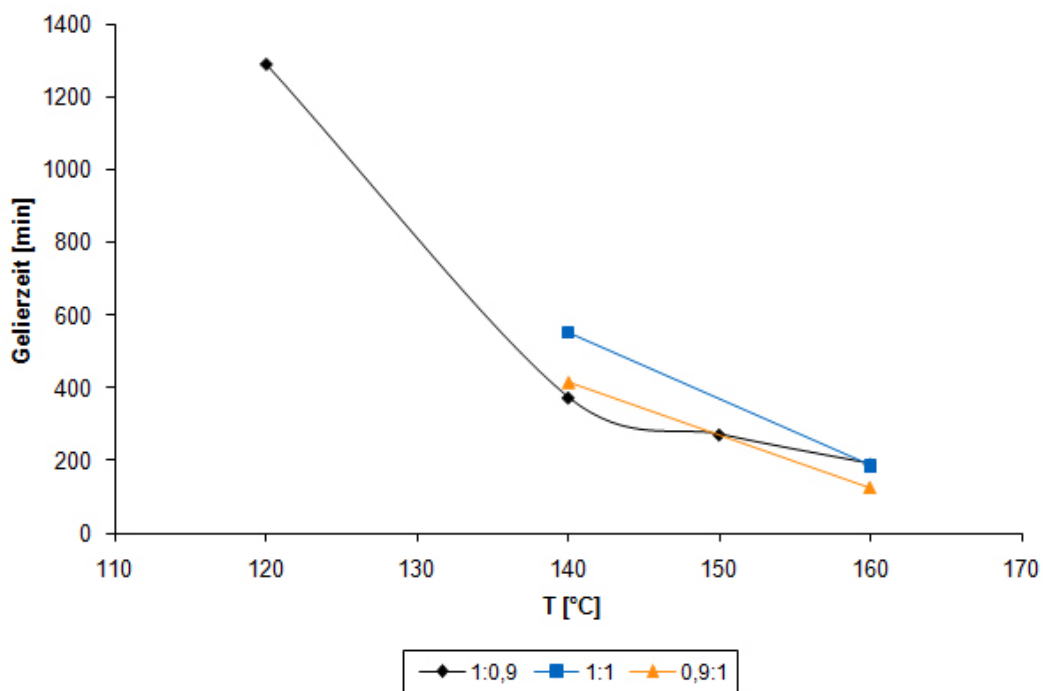


Abbildung 3.40: Gelierzeitbestimmung des unbeschleunigten Systems

3.2.3.2 Beschleunigtes System

In Abbildung 3.41 sind die Ergebnisse der Messung des beschleunigten Systems dargestellt. In diesem Fall ist das Realsystem das bei jeder Temperatur am schnellsten härtende System.

Das bedeutet, dass die ideale Zusammensetzung für möglichst kurze Härtezeiten gewählt wurde.

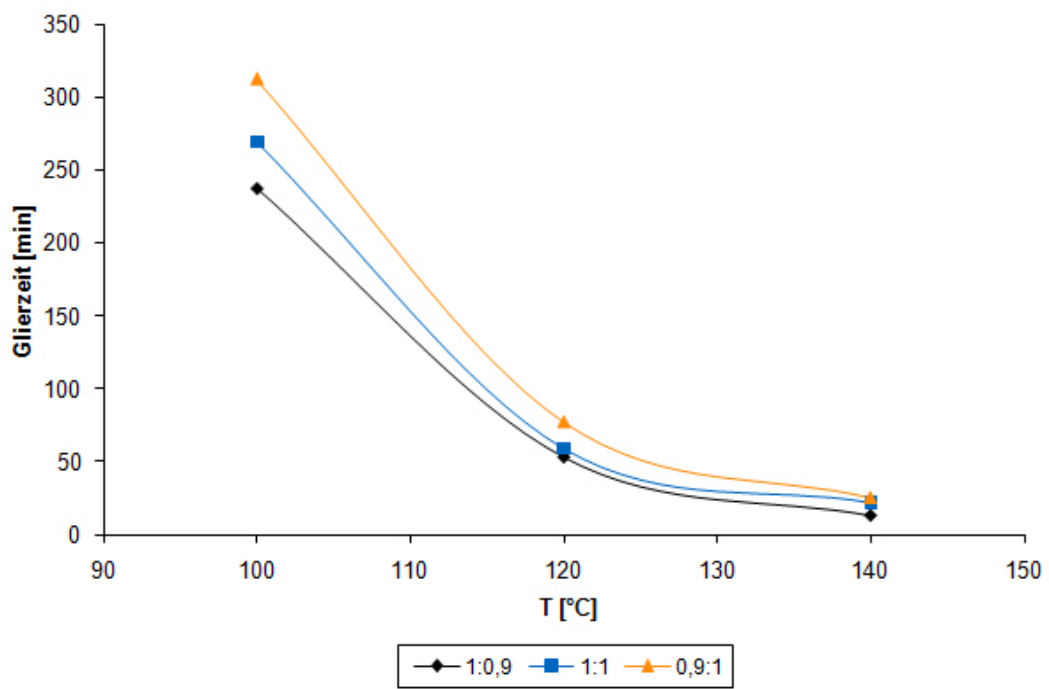


Abbildung 3.41: Gelierzeitbestimmung des beschleunigten Systems

3.3 Emissionsanalyse

3.3.1 Verwendete Messmethode

Die Probennahme der Emissionsmessung erfolgte mittels SPME-Portable Field Sampler. SPME steht hierbei für „Solid Phase Micro Extraction“. Der Sampler (Probengefäß) besteht aus einer Führung für den Kolben, einem Kolben, einer Schutzkanüle und einer Quarzfaser die mit einem Adsorbens (zB Aktivkohle) beschichtet ist.

Um die Probennahme durchzuführen wird durch Betätigung des Kolbens die Schutzkanüle durch ein Septum am Probengefäß gestochen. Anschließend wird die Faser ausgefahren. Der Sampler wird für einige Zeit in diesem Zustand gelassen, damit die vorhandenen Substanzen adsorbiert werden können. Um die Anreicherung zu beenden zieht man die Faser wieder zurück in die Schutzkanüle. Damit sich die Menge der adsorbierten Substanzen nicht mehr grob verändert muss die Messung innerhalb weniger Stunden erfolgen. Dazu kann die Schutzkanüle direkt in den Injektor des Gaschromatographen gesteckt und die Faser ausgefahren werden. Die angereicherten Substanzen werden desorbiert und mittels GC-MS aufgetrennt und identifiziert.¹⁰

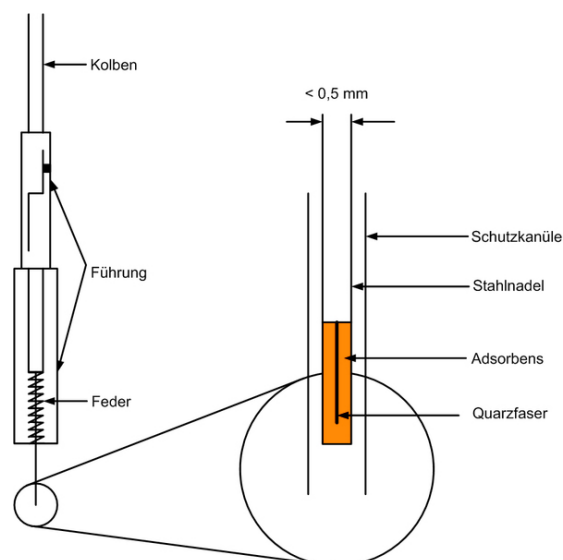


Abbildung 3.42: SPME-Portable Field Sampler¹¹

3.3.2 Qualitative Analyse



Abbildung 3.43: Positionen der Portable Field Sampler

In Abbildung 3.43 sind die positionierten SPME-Portable Field Sampler abgebildet, um die Zuordnung zu erleichtern. Bild 1 zeigt die Öffnung des Tränkkessels und den Sampler der an einer Halterung festgeklebt darüber positioniert wurde. Bild 2 zeigt die Öffnung von Ofen 1, Bild 3 den Kasten neben Ofen 2 auf dem sich der Sampler befindetet, Bild 4 den Sampler der auf einem Brett über der Tränkwanne positioniert ist und Bild 5 den Sampler auf dem Büroschrank.

Die Portable Field Sampler wurden an verschiedenen Positionen in der VPI-Tränkung ausgelegt um zu überprüfen ob die Emissionen überall gleich hoch sind bzw. ob an verschiedenen Stellen auch verschiedene Substanzen gefunden werden.

Es war zu erwarten, dass bei der Messung zum einen Harz und Härter

und zum anderen Aceton oder Spuren anderer möglicherweise verwendeter Lösungsmittel gefunden werden.

3.3.2.1 Ergebnisse der Messung

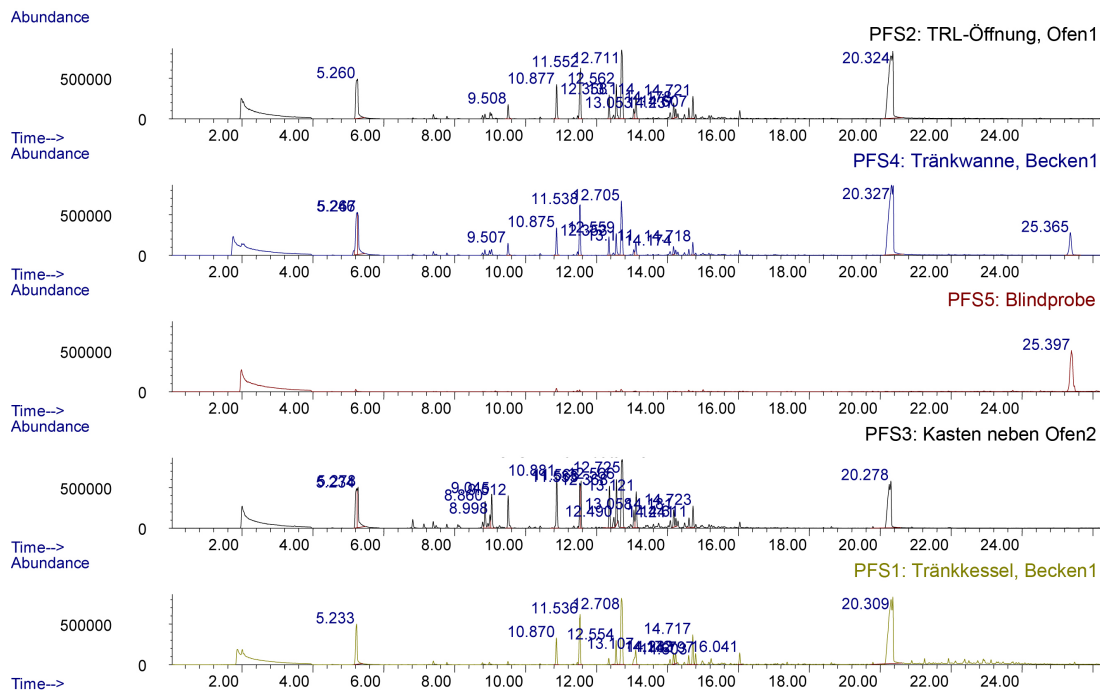


Abbildung 3.44: Chromatogramme

In Abbildung 3.44 sind die Chromatogramme der GC-MS Messung zu sehen. Bei der Messung wurden wie erwartet Aceton mit einer Retentionszeit von 5,2 Minuten und der Härter mit einer Retentionszeit von 20,3 Minuten gefunden. Im Bereich von 9 bis 16 Minuten liegen diverse Alkane und Aromaten und bei 25,4 Minuten der Weichmacher Di-(2-ethylhexyl)phthalat.

Die gefundenen Alkane lassen sich durch verwendeten Schmiermittel und Lösungsmittel erklären. Es werden allerdings keine aromatischen Lösungsmittel wie BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) oder Trimethylbenzole in der VPI-Tränkung verwendet. Deshalb wäre eine naheliegende Erklärung, dass das Harz zwar an den Fasern der Portable Field Sampler adsorbiert wurde, aber bei der Messung mittels GC-MS im Injektor zerstört wurde. Eine andere Erklärung wäre, dass der Dampfdruck des Harzes zu gering ist um es in der Luft nachzuweisen und dass die gefundenen Aromaten in anderen Teilen der Werkshalle verwendet werden und Spuren davon in die

VPI-Tränkung gelangt sind. Wenn man die Menge in der sie auftreten beachtet ist das allerdings unwahrscheinlicher.

Auffällig ist auch, dass sogar in der Blindprobe Spuren von Di-(2-ethylhexyl)phthalat gefunden wurde. Da Weichmacher aber in sehr vielen Kunststoffen eingesetzt werden und der Sampler auf Büromöbeln mit Kunststoffbeschichtung positioniert wurde, ist das nicht weiter verwunderlich. Allerdings stellt sich die Frage warum es nur bei einem der Sampler in der VPI-Tränkung gefunden wurde.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass bis auf eine Ausnahme, überall in der VPI-Tränkung dieselben Substanzen in etwa derselben Mengenverteilung gefunden wurden.

Da es weder für die beiden Harzkomponenten, noch für die meisten Alkane einen gültigen MAK-Wert gibt, und der für Aceton mit 1200 mg/m^3 sehr hoch liegt wurde davon abgesehen im Zuge dieser Arbeit noch eine quantitative Messung durchzuführen.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

4.1 Charakterisierung der Einzelkomponenten

4.1.1 Identifikation

Zur Identifikation der Einzelkomponenten wurden mehrere Analysenmethoden herangezogen. Zur Aufnahme der ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren wurden die Substanzen in CDCl_3 bzw. C_6D_6 gelöst (ca. 150 mg/0,5 ml), die IR-Spektren wurden in Substanz aufgenommen und zur GC-MS Messung wurden die Substanzen in Essigsäureethylester gelöst.

Die gemessenen Spektren wurden, soweit vorhanden, mit den Spektren der „Spectral Database for Organic Compounds“ verglichen.¹²

4.1.1.1 Harz: Araldite® MY 790-1 CH

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 20 °C, 300,225 MHz, CDCl_3): 7,18 - 7,15 (d, aromatisch, 4H); 6,86 - 6,83 (d, aromatisch, 4H); 4,22 - 4,21 (d, CH_2 , 1H); 4,19 - 4,17 (d, CH_2 , 1H); 3,97 - 3,95 (d, CH_2 , 1H); 3,93 - 3,91 (d, CH_2 , 1H); 3,36 - 3,31 (m, Epoxid, 2H); 2,90 - 2,87 (t, Epoxid, 2H); 2,75 - 2,73 (q, Epoxid, 2H), 1,66 (s, Methyl, 6H) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 20 °C, 75,499 MHz, CDCl_3): 156,16 (aromat. C); 143,42 (aromat. C); 127,58 (aromat. C); 113,84 (aromat. C); 68,59 (CH_2); 49,99 (Epoxid); 44,49 (Epoxid); 41,53; 30,86 ppm

IR: 3085 (w, Epoxid), 2970 - 2930 (s, aliphatische CH's) cm^{-1}

4.1.1.2 Härter: Aradur® HY 1102

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 20 °C, 300,225 MHz, C_6D_6): 2,50 - 2,27 (m); 1,96 - 1,84 (m); 1,67 - 1,54 (m); 1,14 - 0,09 (m), 1,04 - 0,87 (m); 0,68 - 0,60 (m); 0,58 - 0,56 (d); 0,52 - 0,50 (d), 0,60 - 0,30 (m) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 20 °C, 75,499 MHz, C_6D_6): 173,37 - 172,79 (Carbonyl-C); 40,81 - 39,83 ppm

IR: 3628 (w, Anhydrid Oberschwingung), 2957 - 2873 (s, aliphatische CH's), 1861 - 1785 (s, Anhydrid) cm^{-1}

4.1.1.3 Beschleuniger 1: DY 9577 ES

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 20 °C, 300,225 MHz, CDCl_3): 3,36 - 3,31 (t, CH_2 am N); 2,88 - 2,85 (q, CH_3 am N); 1,72 - 1,62 (m, CH_2); 1,32 - 1,25 (d, CH_2); 0,87 - 0,83 (t, CH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 20 °C, 75,499 MHz, CDCl_3): 58,44 (CH_2 am N); 44,56 (CH_2 am N); 31,48 (CH_2); 29,03 (CH_2); 28,89 (CH_2); 26,77 (CH_2); 22,40 (CH_2); 13,91 (CH_3) ppm

$^{11}\text{B-NMR}$ (δ , 20 °C, 96,233 MHz, CDCl_3): 7,91 ppm

IR: 2930 - 2860 (s, aliphatische CH's), 987 - 960 (w, BCl_3)¹³ cm^{-1}

4.1.1.4 Beschleuniger 2: DY 073-1

$^1\text{H-NMR}$ (δ , 20 °C, 300,225 MHz, CDCl_3):

Diethylphthalat: 7,72 - 7,48 (m); 4,39 - 4,32 (q); 1,37 - 1,31 (t)

Phenol: 9,95 (bs); 7,20 - 7,15 (t); 6,84 - 6,77 (t); 6,80 - 6,77 (d)

Tributylamin: 2,52 - 2,46 (t); 1,50 - 1,40 (m); 1,29 - 1,22 (m); 0,92 - 0,87 (t)

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ , 20 °C, 75,499 MHz, CDCl_3):

Diethylphthalat: 167,56; 132,07; 130,81; 129,25; 61,50; 13,86 ppm

Phenol: 157,04; 128,69; 119,15; 115,74 ppm

Tributylamin: 53,16; 27,82; 20,68; 13,91 ppm

IR: 3450 (w, breit, OH), 2960 - 2936 (s, aliphatische CH's), 1733 (s, Ester) cm⁻¹

m/z (%): 94 (6) [M⁺] (Phenol), 185 (28) [M⁺] (Tributylamin), 222 (66) [M⁺] (Diethylphthalat)

4.1.1.5 Beschleuniger für das unbeschleunigte System: Zink-Naphthenat

¹H-NMR (δ , 20 °C, 300,225 MHz, CDCl₃): 2,30 - 0,86 (aliphatische CH's) ppm

¹³C-NMR (δ , 20 °C, 75,499 MHz, CDCl₃): 185,80 (Carboxylat); 183,48 (Carboxylat); 49,52; 39,36; 37,09; 32,75; 32,17; 31,93; 29,71; 29,37; 27,97; 25,82; 22,70; 14,12; 13,98; 11,90 ppm

4.1.2 Viskositätsmessung

Durchführung

Es wurden von jeder Probe 5 Messungen durchgeführt. Dafür wurde jedes Mal frische Probe auf die Platte aufgebracht. Das Messgerät wurde zwischen den einzelnen Messungen immer mit Aceton gereinigt.

Messparameter

Messgerät: Paar-Physica MCR300

Messsystem: Kegel/Platte nach ISO 3219 (CP50-1)

Kegeldurchmesser: 50mm

Kegelwinkel: 1 °

Abgeflachte Kegelspitze: 50 μ m

Messart: CSR (Rotation)

Schergeschwindigkeit: 100 s⁻¹ bzw. steigend von 10 s⁻¹ bis 1000 s⁻¹

Temperatur: 60 °C

Messpunktdauer: 2 s

4.1.3 Untersuchung der Stabilität

Zur Untersuchung der Stabilität wurden die erhaltenen Proben nach längerer Lagerung bei Umgebungsbedingungen (RT, schwankende Luftfeuchtigkeit) noch einmal mittels IR-Spektroskopie untersucht.

4.2 Charakterisierung der Gemische

4.2.1 Kinetikmessung

4.2.1.1 Reaktionsgemisch und Katalysator-Stocklösung

Für die Kinetikmessungen wurde immer das in Tabelle 4.1 beschriebene Harz-Härter-Gemisch hergestellt. Als Lösungsmittel wurde Tetrachlorethen verwendet.

Substanz	m [g]	V [ml]	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	Eq.
1,2-Epoxy-3-phenoxypropan	4,46		150,18	29,73	1
Härter	5,00		168,20	29,73	1
Tetrachlorethylen	29,58	18,26	165,83	178,36	6

Tabelle 4.1: Reaktionsgemisch Kinetikversuche

Es wurde eine 0,5 M Stocklösung Katalysatorgemisch (bezogen auf Beschleuniger 1) in Tetrachlorethen hergestellt. Dabei wurde davon ausgegangen dass Beschleuniger 1 äquimolar aus BCl₃ und N,N-Dimethylhexylamin besteht. Daraus ergibt sich ein Gesamtmolekulargewicht des Komplexes von 246,402 g/mol. Von Beschleuniger 2 wurden wie üblich 0,25 Äquivalente (bezogen auf die Masse) von Beschleuniger 1 eingesetzt.

Substanz	m [g]	M [g mol ⁻¹]	n [mol]	Eq.
Beschleuniger 1	12,32	246,40	0,05	1
Beschleuniger 2	3,08			0,25

Tabelle 4.2: Katalysator Stocklösung

Die in Tabelle 4.2 angegebenen Mengen wurden in einen 100 ml Maßkolben eingewogen und mit Tetrachlorethen auf 100 ml aufgefüllt.

4.2.1.2 Herstellung der Kalibrationslösungen

Für die Erstellung der Kalibrationsgerade wurden 5 Kalibrationslösungen hergestellt. Dabei wurde jeweils ein 1:1 Gemisch aus Harz und Härter in Tetrachlo-

rethen hergestellt um dasselbe Spektrum, und somit auch dieselbe Grundlage zur Bestimmung der Extinktion, wie bei den Kinetikmessungen zu erhalten. Es wurden die Konzentrationen 1,5 M; 1,2 M; 1 M; 0,5 M und 0,1 M gewählt, da sich die Konzentration des Anhydrids in diesem Bereich bewegt.

4.2.1.3 Durchführung der Kinetikversuche

Apparativer Aufbau

Das in Reaktionsgemisch wurde in einen 100 ml 2-Hals-Spitzkolben eingewogen. Die Versuche wurden ohne Schutzgas und bei Normaldruck durchgeführt. Die Rührung erfolgte mit einem Rührfisch und einem Magnetrührer. Es wurde auf ideale Durchmischung geachtet (die Höhe der Trombe beträgt ein Drittel der Gesamthöhe des Reaktionsgemisches). Das Ölbad wurde mit einem Thermostaten vor Beginn der Messung auf die gewünschte Temperatur (jeweils 5°C über der angegebenen Temperatur, das entspricht der Temperaturdifferenz zwischen Ölbad und Reaktionsgemisch) erwärmt. Gestartet wurden die Kinetikversuche mit dem Eintauchen des Kolbens und der Zugabe des Katalysators.

Probenahme

Die 1. Probennahme erfolgte direkt nach dem Starten des Kinetikversuchs. Anschließend wurde alle 30 Minuten eine Probe gezogen. Die Proben wurden in GC-Vials gefüllt und in den Kühlschrank gestellt um die Reaktion zu quenchen.

Messparameter

Die Kinetikversuche wurden mit 4 verschiedenen Katalysatorkonzentrationen (0,5 mol%; 1 mol%; 1,5 mol% und 2 mol%) bei jeweils 5 verschiedenen Temperaturen (90, 95, 100, 105 und 110°C) durchgeführt.

Katalysatorkonzentration [mol%]	V [μ l]
0,5	298
1	590
1,5	890
2	1190

Tabelle 4.3: Katalysatormenge

4.2.1.4 Messung der Kinetikproben durch IR-Spektroskopie

Messparameter

Messgerät: Perkin-Elmer 883 Infrared Spectrophotometer

Messzelle: Flüssigmesszelle

Presslinge: NaCl

Messspalt: 0,100 mm

Transmission: 90 %

Messbereich: 4000 - 200 cm^{-1}

4.2.2 Gelierzeitbestimmung

4.2.2.1 Messprogramm

Messung	Gemisch	Temperatur [°C]	Beschleunigt
1.1	1	100	ja
1.2	1	120	ja
1.3	1	140	ja
2.1	2	100	ja
2.2	2	120	ja
2.3	2	140	ja
3.1	3	100	ja
3.2	3	120	ja
3.3	3	140	ja
4.1	1	120	nein
4.2	1	140	nein
4.3	1	150	nein
4.4	1	160	nein
5.1	2	140	nein
5.2	2	160	nein
6.1	3	140	nein
6.2	3	160	nein

Tabelle 4.4: Messprogramm Gelierzeitbestimmung

Gemisch	Harz [pbw]	Härter [pbw]
1	100	90
2	100	100
3	90	100

Tabelle 4.5: Gemische Gelierzeitbestimmung

Beim beschleunigten System wurden jeweils 0,16 pbw Beschleuniger 1 und 0,04 pbw Beschleuniger 2 zugegeben.

4.2.2.2 Durchführung

Die Gelierzeitbestimmungen wurden in der Firma ELIN Motoren von Philipp Hütter bzw. Gernot Fuchs durchgeführt.

Vor jeder Messung wurde das zu messende Harzgemisch frisch hergestellt.

Messparameter

Messgerät: Paar-Physica MCR300

Messsystem: Platte/Platte nach ISO 3219 (PP50)

Plattendurchmesser: 50mm

Messspalt: 0,50 mm

Messart: CSD (Oszillation)

Auslenkung: 10%

Frequenz: 1Hz

Messpunktdauer: 60s

4.3 Emissionsanalyse

4.3.1 Durchführung

Um herauszufinden welche Substanzen sich überhaupt in der Atmosphäre der VPI-Tränkung befinden, wurde als erstes eine qualitative Emissionsmessung mit SPME-Portable Field Samplern durchgeführt. Es wurden vier davon in der Tränkung und eine als Blindprobe in den Büroräumen, jeweils zwischen 45 Minuten und 2 Stunden, positioniert.

Sampler	Startzeit	Endzeit	Position
1	12:38	14:10	Über Tränkkessel Becken 1
2	12:45	14:14	Über TRL-Öffnung von Ofen 1
3	12:52	14:23	Auf Kasten neben Ofen 2
4	13:05	13:46	Auf Tränkwanne Becken 1
5	13:49	14:50	Sitzplatz Fuchs

Tabelle 4.6: Qualitative Emissionsmessung

Die Messung wurde am 17.03.2010 durchgeführt. An diesem Tag wurde eine Tränkung mit dem unbeschleunigten System durchgeführt. In Ofen 1 befand sich schon seit längerem ein Trommelläufer zur Härtung. Da der Trommelläufer zu groß für den Ofen war, stand er an beiden Seiten des Ofens über. Zur Zeit der Messung wurde gerade die Tränkung (Becken 1) geöffnet um die getränkten Trommelläufer herauszuholen und für die Härtung in Ofen 2 vorzubereiten. Dazu wurden die Wellen mit Aceton gereinigt damit das Harz nicht dort aushärtet. Die Blindprobe wurde im Bürotrakt positioniert. Dieser besitzt keine direkte Verbindung zur Werkshalle bzw. VPI-Tränkung.

4.3.2 GC-MS Messung

Die Portable Field Sampler wurden direkt ins GC-MS injiziert um so die adsorbierten Substanzen zu identifizieren.

Messparameter

Säule: 30 m; HP-5; 0,25 mm ID; 1 μ Schicht

Trägergas: Helium 5.0; 0,8 ml/min Constant Flow

Injektor: Splitless, 270 °C

Temperaturprogramm: -10 °C für 1 Minute halten, Aufheizen bei 12 °C/min,
280 °C für 1 Minute halten

Detektor: 280 °C

Scan: 20 - 300 amu; 2,67 Scans/s

Kapitel 5

Zusammenfassung

Das von der Firma ELIN Motoren verwendete Harzsystem konnte identifiziert werden. Es handelt sich um Bisphenol-A-diglycylether und 4-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid als Härter. Beim beschleunigten System wird ein Katalysatormischung bestehend aus Bortrichlorid, N,N-Dimethylhexylamin, Tributylamin, Phenol und Diethylphthalat zugemischt. Beim unbeschleunigten System sind die Bänder mit denen die elektronischen Bauteile umwickelt sind mit Zink-Naphthenat, einem Zink-Salz verschieden langer, aliphatischer Carbonsäuren, getränkt.

Es gelang auch die Kinetik des beschleunigten Systems zu untersuchen. Anhand der erhaltenen Daten ist es nun möglich die veränderte Härtedauer durch eine Veränderung der Aushärtetemperatur oder Katalysatorkonzentration vorherzusagen. Durch die Gelierzeitbestimmungen konnte bestätigt werden, dass das eingesetzte Harz-Härter-Verhältnis die ideale Lösung für eine möglichst kurze Härtedauer ist.

Schlussendlich wurde durch die Emissionmessung in der VPI-Tränkung sichergestellt, dass sich keinerlei giftige oder gesundheitsgefährdenden Substanzen in bemerkbarer Konzentration in der Luft befinden. Abgesehen von Aceton und diversen Alkanen wurden nur die beiden Hauptkomponenten des Harzes nachgewiesen. Diese besitzen lediglich eine sensibilisierende aber keine schädliche Wirkung auf den Menschen. Außerdem wurden sie nur in der selben Größenordnung wie Aceton nachgewiesen, welches ja in viel geringeren Mengen in der VPI-Tränkung eingesetzt wird. Aus diesem Grund kann die Emissionsbelastung als unbedenklich angesehen werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Herstellung von Bisphenol-A-diglycidylether	3
2.2	basische Katalyse	5
2.3	saure Katalyse	5
3.1	Struktur Harz	7
3.2	¹ H-NMR Harz	8
3.3	¹³ C-NMR Harz	8
3.4	IR Harz	9
3.5	Struktur Härter	9
3.6	¹ H-NMR Härter	10
3.7	¹³ C-NMR Härter	10
3.8	Einheitszelle von 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure	11
3.9	Kristallstruktur von 4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäure	11
3.10	Stereoisomere des Härters	12
3.11	IR Härter	12
3.12	Struktur Beschleuniger 1	13
3.13	¹ H-NMR Beschleuniger 1	13
3.14	¹³ C-NMR Beschleuniger 1	14
3.15	¹ H gekoppeltes ¹³ C-NMR Beschleuniger 1	15
3.16	¹¹ B-NMR Beschleuniger 1	15
3.17	IR Beschleuniger 1	16
3.18	Struktur Beschleuniger 2	16
3.19	¹ H-NMR Beschleuniger 2	17
3.20	¹³ C-NMR Beschleuniger 2	18
3.21	IR Beschleuniger 2	18
3.22	Struktur Zink-Naphthenat	19
3.23	¹ H-NMR Zink-Naphthenat	19
3.24	¹³ C-NMR Zink-Naphthenat	20
3.25	Stabilität Härter	22

3.26 Stabilität Beschleuniger 1	23
3.27 Mechanismus des beschleunigten Systems	24
3.28 1. Reaktionsschritt	25
3.29 2. Reaktionsschritt	25
3.30 3. Reaktionsschritt	26
3.31 Mechanismus des Zink-Naphthenats	26
3.32 Reaktion Kinetikmessung	27
3.33 Anhydridbanden	28
3.34 Basislinienverfahren ⁹	29
3.35 verändertes Basislinienverfahren	30
3.36 Kalibrationsgerade	31
3.37 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante	32
3.38 Arrheniusplot	33
3.39 Gelierzeitbestimmung	34
3.40 Gelierzeitbestimmung des unbeschleunigten Systems	36
3.41 Gelierzeitbestimmung des beschleunigten Systems	37
3.42 SPME-Portable Field Sampler ¹¹	38
3.43 Positionen der Portable Field Sampler	39
3.44 Chromatogramme	40

Tabellenverzeichnis

2.1	Beispiele für basische Katalysatoren	6
3.1	Viskosität der Einzelkomponenten	21
3.2	Phyiskalische Daten	23
3.3	Ergebnisse der Kinetikmessung	33
4.1	Reaktionsgemisch Kinetikversuche	46
4.2	Katalysator Stocklösung	46
4.3	Katalysatormenge	48
4.4	Messprogramm Gelierzeitbestimmung	49
4.5	Gemische Gelierzeitbestimmung	49
4.6	Qualitative Emissionsmessung	51

Literaturverzeichnis

- [1] Huntsman. *Araldite Impregnation Resin System*, März 2007.
- [2] Schlack, P. Patent DRP 676117. Technical report, I.G. Farben, 1934.
- [3] Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, Band 2. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 1998.
- [4] Blank, W.; He, Z.; Picci, M. Catalysis of the Epoxy-Carboxyl Reaction, February 2001.
- [5] Kittel, H. *Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen*, Band 4. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 2007.
- [6] Qualitätskontrolle für Tränklarze der Hochspannungs- und Niederspannungstränkanlage. Technical report, ELIN Motoren, 2009.
- [7] *GESTIS-Stoffdatenbank*. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-h.htm>.
- [8] *Produktdatenblatt N,N-Dimethylhexylamin*. Alfa Aesar, <http://www.alfa.com/de/GP100W.pgm?DSSTK=A17364&rnd=011218310>.
- [9] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag KG Stuttgart, 7. Auflage, 2005.
- [10] Arthur, C.; Pawliszyn, J. *Analytical Chemistry*, **1990**, pp 2145 – 2148.
- [11] Mattern, R., http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Festphasenmikroextraktion_Probennehmer.png&filetimestamp=20090918183636.
- [12] *Spectral Database for Organic Compounds*. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng.
- [13] Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley and Sons, 1963.

Anhang

Empirical formula	C ₉ H ₁₄ O ₄	
Formula weight	186.20	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 9.7289(4) Å	α = 90°.
	b = 9.1830(4) Å	β = 97.2550(10)°.
	c = 10.9625(5) Å	γ = 90°.
Volume	971.55(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.273 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.100 mm ⁻¹	
F(000)	400	
Crystal size	0.46 x 0.39 x 0.37 mm ³	
Theta range for data collection	2.11 to 30.04°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	29568	
Independent reflections	2837 [R(int) = 0.0258]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9637 and 0.9559	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2837 / 0 / 128	
Goodness-of-fit on F ²	6.481	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0857	
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0858	
Extinction coefficient	0.005(2)	
Largest diff. peak and hole	0.387 and -0.326 e.Å ⁻³	