



Skript zur Laborübung Aushärtungsmechanismen

CHE.170 - LU und Exkursion Chemische Technologie

Sommersemester 2024

Betreuung der Übung: Christoph Schmidleitner

christoph.schmidleitner@pccl.at

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Technische Universität Graz

8010 Graz, Stremayrgasse 9

Kunststoffarten ^[1]

Kunststoffe können auf mehrere Arten unterschieden werden. Die wichtigste Klassifizierung ist dabei in Duromere, Thermoplaste und Elastomere. Unterschieden wird nach Vernetzungsgrad und ihren resultierenden charakteristischen Eigenschaften.

Thermoplasten sind amorphe unvernetzte beziehungsweise teilkristalline unvernetzte Polymere. Diese können nach Erwärmung verarbeitet werden, sind schmelzbar und oft in organischen Lösungsmitteln löslich. Einige Beispiele für Thermoplasten sind Polyamide, Polyethylen und Polypropylen.

Elastomere sind elastisch und reversibel verformbar. Diese Kunststoffklasse weist eine amorphe leichte Vernetzung auf, was dazu führt dass diese nach einer Verformung in ihre ursprüngliche Form zurückkehren. Elastomere sind etwa Kautschuk und Silikone.

Duromere, auch Duroplaste genannt, sind harte, amorphe und unlösliche Polymere, die nach der Aushärtung nicht mehr verformbar sind. Sie sind durch kovalente Bindungen engmaschig vernetzt und weisen keine Thermoelastizität auf. Beispiele für Duromere sind unter anderem Phenolharze oder Epoxidharze.

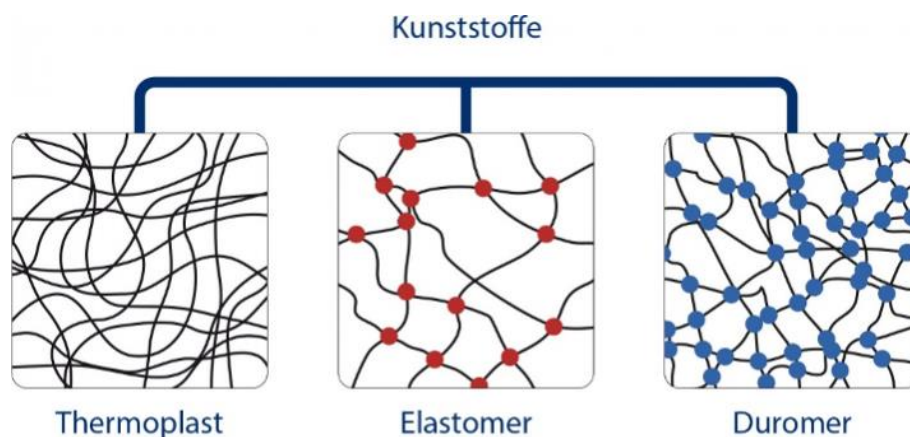


Abbildung 1_verschiedene Kunststoffarten ^[2]

Dabei werden wir in dieser Laborübung speziell auf die Gruppe der Duromere eingehen und diese mittels unterschiedlicher Aushärtemechanismen herstellen.

Epoxide ^[3]

Als Monomer unserer Polymerisationsreaktion werden wir Epoxidharze einsetzen. Ein Epoxid ist durch den dreigliedrigen Ring mit Sauerstoffatom charakterisiert. Epoxide oder auch Oxirane besitzen zudem meist eine hohe Reaktivität resultierend aus der Spannung des Dreirings. Das technisch bedeutsamste Epoxid ist der auf Bisphenol A (BPA) basierende Bisphenol-A-Diglycidyl-Ether (**DEGBA**). Dieses wird über die Epoxidierung des BPA mit Epichlorhydrin hergestellt.

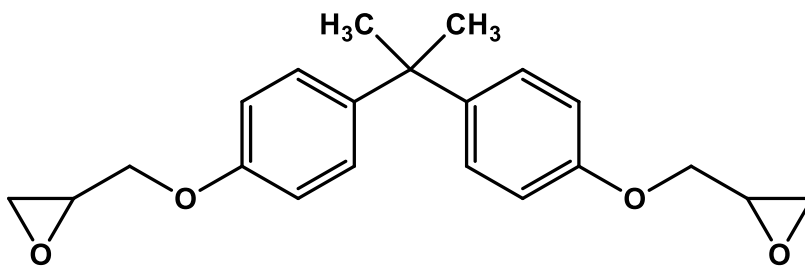


Abbildung 2_Bisphenol-A-Diglycidylether

Bisphenol A-haltige Epoxide stehen seit geraumer Zeit in der Kritik. Dies liegt an der Wirkung des Bisphenols A als endogener Disruptor, also als hormonähnlicher Stoff, der Krankheiten wie Diabetes mellitus, Entwicklungsstörungen oder Unfruchtbarkeit auslösen kann. Die Polymere, welche auf BPA basieren sind weitgehend inert, jedoch kann über längere Zeiträume, bei erhöhter Temperatur oder beim Einsatz starker Säuren die Ausgangssubstanz BPA wieder freigesetzt werden.

Alternative Klassen von Epoxiden basieren zum Beispiel auf Novolak oder sind aliphatisch aufgebaut. Diese reagieren jedoch nur träge mit Nukleophilen, weswegen diese selten zur Härtung mit Aminen eingesetzt werden. Meist erfolgt die Aushärtung aliphatischer Epoxide daher kationisch.

Dabei können Epoxidharze für umfangreiche Anwendungen eingesetzt werden. So in etwa als Klebstoffe, als Gußharz, wie wir es verwenden werden, als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe, wie in der Übung Faserverstärkte Kunststoffe noch genauer besprochen wird, für Anwendungen im Elektronikbereich oder auch in Bereichen wo man es weniger erwartet wie zum Beispiel für Skateboard-Rampen um deren Rutschfähigkeit zu erhöhen.

Vernetzungsarten^[3]

Grundsätzlich können Epoxidharze auf mehrere Arten vernetzt werden. Die Vernetzungskomponente besitzt dabei immer eine Funktionalität höher als zwei, da bei einer Funktionalität von zwei nur Ketten entstehen würden, bei einer Funktionalität von 1 würde keine Polymerisation stattfinden. Dabei ist wichtig zu beachten, dass die Funktionalität nicht unbedingt äquivalent zur Anzahl der funktionellen Gruppen ist, sondern von der Anzahl der polymerisierbaren Gruppen abhängt. Das heißt in Folge, dass zum Beispiel ein Amin, welches zwei funktionelle Gruppen besitzt folglich eine Funktionalität von 4 hat, da jede Amingruppe mit zwei Epoxiden reagieren kann. Thiole besitzen in etwa nur eine Funktionalität von eins pro funktionelle Gruppe.

Um Epoxidharze zu vernetzen gibt es diverse mögliche Härter. So können die bereits oben erwähnten Thiole sowie Amine eingesetzt werden. Jedoch können auch Dihydrazide, Carbonsäuren, Anhydride oder Isocyanate eingesetzt werden.

Epoxid Amin ^[3]

Die Epoxid-Amin Reaktion zählt zu den technisch wichtigsten Vernetzungsarten von Epoxidharzen. Diese wird unter anderem für Zwei-Komponenten-Kleber, als Oberflächenschutz, auf der Baustelle und neuerdings auch immer öfter in der Tischlerei eingesetzt. Dabei läuft diese Reaktion als Polyaddition über eine nukleophile Addition mit SN_2 -Mechanismus ab. Das Amin ist hierbei das Nukleophil, da es eine hohe Elektronendichte aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff besitzt. Angegriffen wird das äußere Kohlenstoffatom des Oxiran-Ringes, da dieses eine niedrige Elektronendichte besitzt. Folglich wird der Ring geöffnet und ein negatives geladenes Sauerstoffatom resultiert, welches sich in Folge das positiv geladene Amin deprotoniert. Das nun resultierende sekundäre Amin kann hierbei wieder als Nukleophil agieren und ein weiteres Epoxid angreifen.

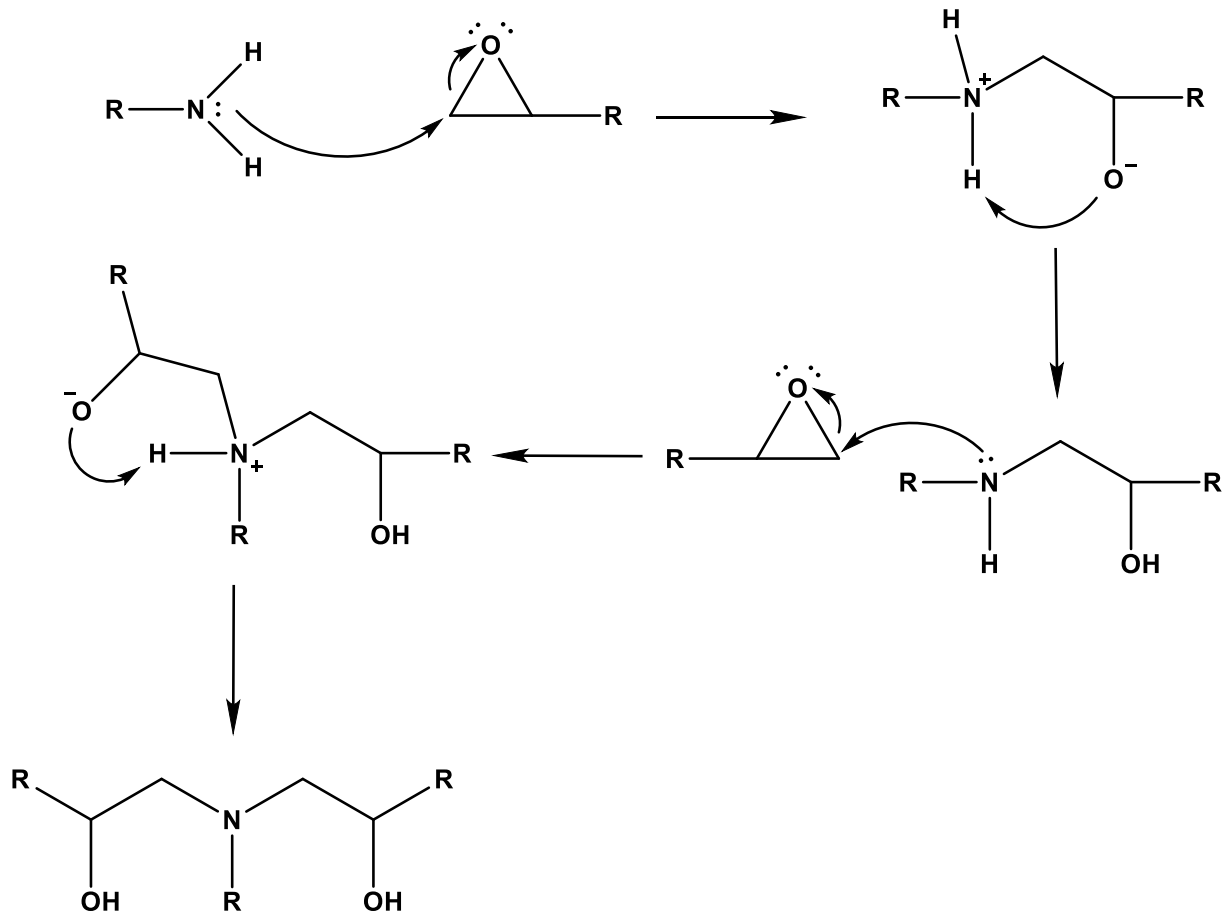


Abbildung 3_Mechnismus der Epoxid-Amin-Reaktion

In reiner Form jedoch reagieren die Epoxidverbindungen mit den Aminen relativ träge. Daher setzen wir in diesem Kurs die technische Variante von DEGBA ein, da diese bereits vor-oligomerisiert ist und daher OH-Gruppen enthält. Diese aktivieren den Epoxidring und beschleunigen dadurch die Aushärtung.

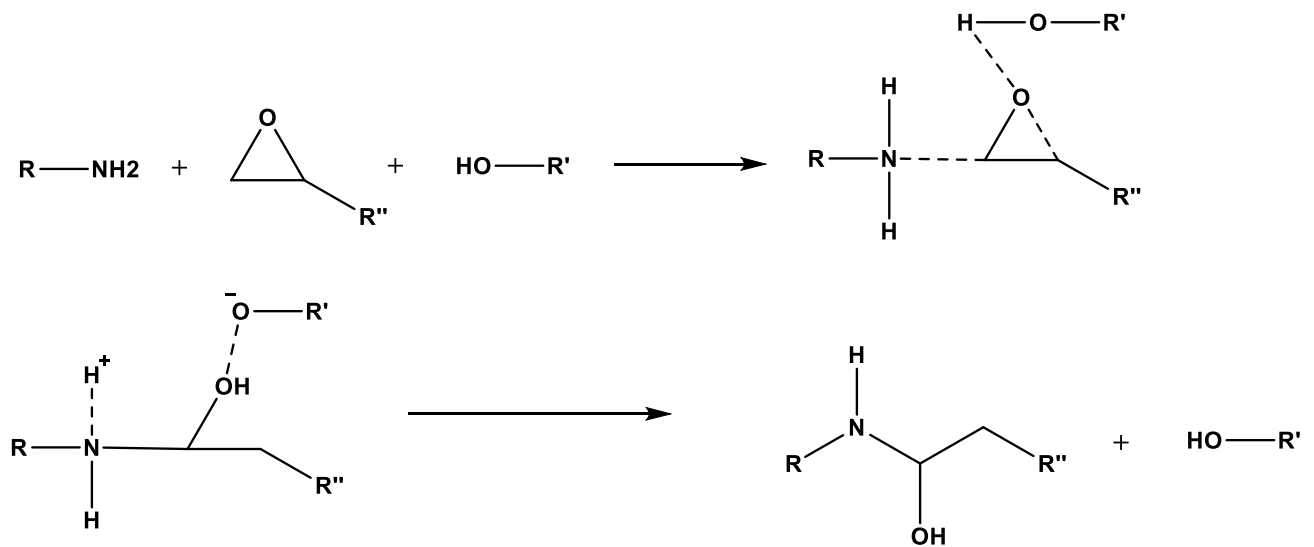


Abbildung 4_Aktivierung und Beschleunigung der Reaktion durch OH-Gruppe

Dabei können für die Epoxid-Amin-Reaktion verschiedene Arten von Aminen eingesetzt werden, was zu unterschiedlicher Verarbeitungsdauer und Eigenschaften führt. So können lineare Amine für eine hohe Reaktivität sowie große Anzahl an Vernetzungsmöglichkeiten eingesetzt werden. Durch die hohe Reaktivität sinkt jedoch auch die Verarbeitungsdauer dieser Amine. So besitzt zum Beispiel eine Formulierung mit Diethylentriamin eine Verarbeitungsdauer von ca. 20 min. Aromatische Amine dagegen benötigen einen Beschleuniger und verleihen dafür hohe Wärmeformbeständigkeit sowie Chemikalienfestigkeit. In Kombination mit diesen besitzt eine Epoxidformulierung eine Verarbeitungszeit von bis zu mehreren Monaten. Als Alternative zu den linearen aliphatischen Aminen können cycloaliphatische eingesetzt werden, da diese aufgrund niedrigerer Reaktivität längere Verarbeitungszeiträume besitzen.

Jedoch sind auch Nebenreaktionen möglich. Die meisten Amine sind hygroskopisch. Dadurch können sie mit Luftfeuchtigkeit und Kohlenstoffdioxid über die Carbaminsäure zu Ammoniumcarbamaten reagieren. Das kann zu einer Verminderung der Oberflächenqualität führen was Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften hat. Dies kann sogar so weit gehen, dass es zu Vernetzungsstörungen an der Oberfläche kommt.

Epoxid Thiol^[3]

Die Epoxid-Thiol-Reaktion gehört zu den Click-Reaktionen. Diese Reaktionen werden charakterisiert durch eine hohe Ausbeute, milde Reaktionsbedingungen, unbedenkliche und nicht störende Nebenprodukte, Stereospezifität, leicht verfügbare Reagenzien und eine einfache Isolierung des Produktes.

Die Epoxid-Thiol-Reaktion verläuft als anionische nukleophile Polymerisation. Bei der Reaktion eines Epoxids und eines Thiols wird anders als bei der Epoxid-Amin-Reaktion ein Katalysator benötigt. Bei diesem Katalysator handelt es sich üblicherweise um eine Base wie zum Beispiel tertiäre Amine. Diese Base sorgt dafür, dass das Thiol deprotoniert wird, um ein Thiolat-Anion zu erzeugen. Dieses Thiolat Anion agiert in dieser Reaktion nun als das Nukleophil und greift in Folge einen Oxiran-Ring an und öffnet diesen. Der resultierende negativ geladene Sauerstoff wird anschließend durch ein weiteres Thiol wieder protoniert. Dies kann jedoch ebenso durch die protonierte Base erfolgen.

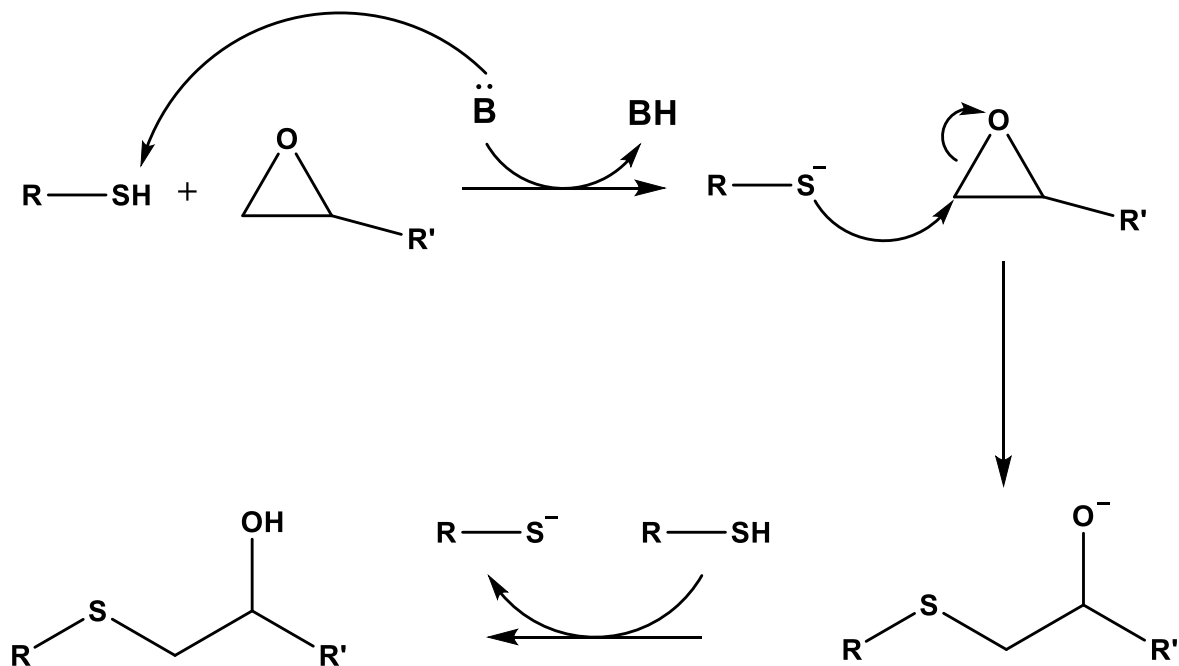


Abbildung 5_Mechanismus der Epoxid-Thiol-Reaktion

Das resultierende Polymer ist gekennzeichnet durch hohe Flexibilität und transparente Färbung, wodurch dieses unter anderem für Klarlacke, Klebstoffe oder als Matrix für Komposite eingesetzt werden können.

Kationische Polymerisation von Epoxid^[3]

Die kationische Polymerisation von Epoxiden verläuft als Homopolymerisation. Das bedeutet, dass kein Härter benötigt wird, sondern Epoxide mit Epoxiden vernetzen. Initiiert wird diese Reaktion durch elektronenarme Spezies wie zum Beispiel Brønsted- oder auch Lewis Säuren, Beispiele dafür wären Metall-Halogenid Verbindungen oder Triflatsalze. Seit den 70er Jahren werden immer häufiger die sogenannten Onium-Salze eingesetzt. Diese Verbindungen bestehen meistens aus einem organischen Kation, welches meistens als zentrales Atom entweder Iod, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor enthält, und einem Anion.

Initiiert wird die Polymerisation durch die Aktivierung des Epoxidrings mithilfe des Elektrophils. Dadurch wird ein Oxonium-Ion erzeugt, wodurch der Ring durch den Sauerstoff eines weiteren Epoxidringes angegriffen werden kann. Dadurch wird das Kettenwachstum vorangetrieben, bis es zu einem Abbruch dieser kommt. Das geschieht durch ein Nukleophil. Dieses kann zum Beispiel das Gegenion des Initiators sein.

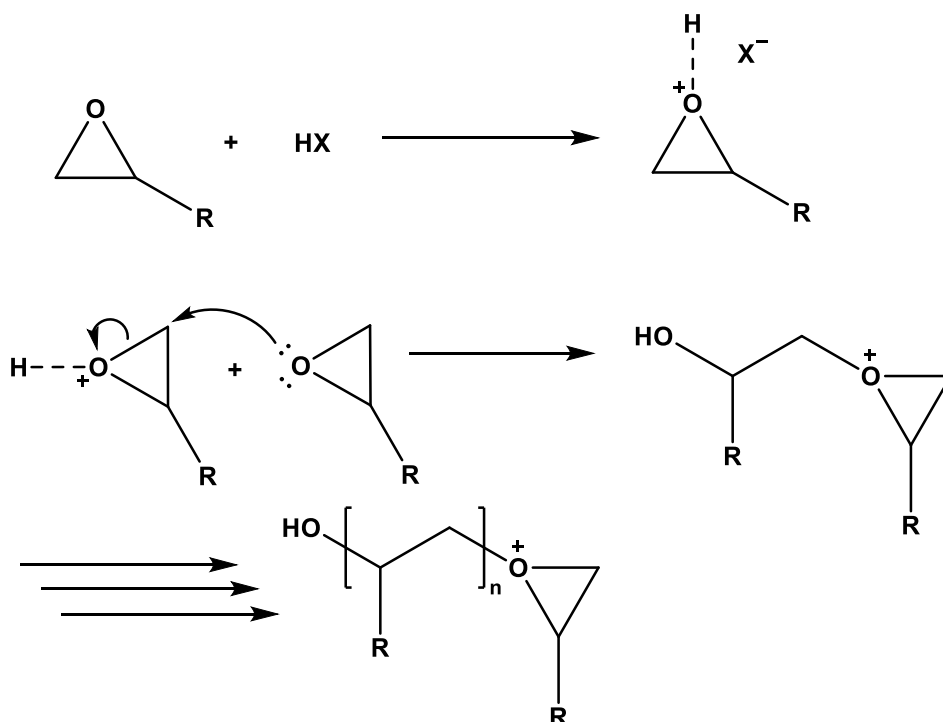


Abbildung 6_Mechanismus der kationischen Polymerisation

Wichtig zu beachten bei dieser Art der Polymerisation ist, dass die Funktionalität einer Epoxidgruppe in diesem Fall bei zwei liegt, weswegen es möglich ist auch mit einer zweifach epoxidierten Verbindung ein Netzwerk aufzubauen.

Frontalpolymerisation ^[4]

Diese Polymerisationsmethode ist bereits seit den 1970er Jahren bekannt, erlangte große Bekanntheit jedoch erst Anfang der 2000er. Das Konzept der Frontalpolymerisation beruht darauf, dass die meisten Polymerisationsmethoden exotherm verlaufen. Durch einen initialen Stimulus kann dann eine autokatalytische Reaktion ausgelöst werden, welche durch die eigene Exothermie der Reaktion aufrechterhalten wird. Initiiert kann die Reaktion sowohl thermisch als auch durch Licht erfolgen kann, falls die Harzformulierung auch einen Photoinitiator enthält. Dadurch bewegt sich die Reaktionsfront wellenartig durch das Harz bis entweder kein Monomer mehr vorhanden ist oder die Reaktion manuell gestoppt wird, in etwa indem die sich entwickelnde Hitze abgeleitet wird. Eine gute Analogie zur Frontalpolymerisation ist eine Kette von fallenden Dominosteinen, welche per Hand umgestoßen wurden.

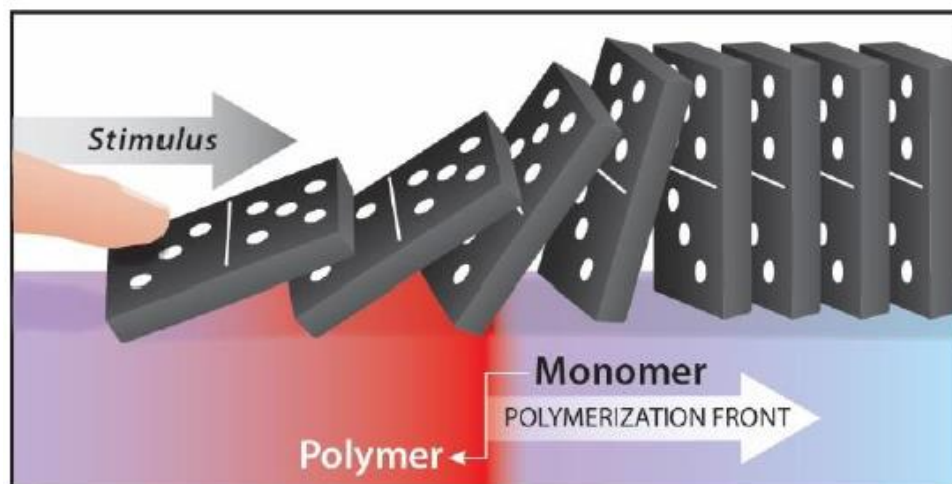


Abbildung 7_schematische Darstellung der Frontalpolymerisation

Grundsätzlich gibt es mehrere Arten der Frontalpolymerisation. So ist diese mit radikalischen Mechanismen möglich, jedoch auch mit Ringöffnender Metathese-Polymerisation oder mit kationischer Ringöffnungs-Polymerisation. Generell ist die Frontalpolymerisation mit jeder Polymerisationsreaktion möglich, die exothermisch genug abläuft und durch Hitze stark beschleunigt wird.

Radikalisch initiierte kationische Frontalpolymerisation [4], [5]

In diesem Labor werden wir Frontalpolymerisation von Epoxidharzen durchführen. Diese verläuft als kationische Frontal-Polymerisation. Gestartet wird die Reaktion in diesem Fall von einem Crivello-Salz welche eine Untergruppe der Oniumsalze sind. Die Crivello-Salze sind Photoinitiatoren und zerfallen unter UV-Licht. Sie bestehen meistens aus einem organischen Kation mit zentralem Heteroatom und dem Anion einer Säure, meistens dem einer Supersäure, so wie Antimonhexafluorat. Über ihren Zerfall wird ein Proton generiert, welches die kationische Polymerisation initiiert. Daher werden diese Verbindungen auch als Photosäure-Generatoren bezeichnet.

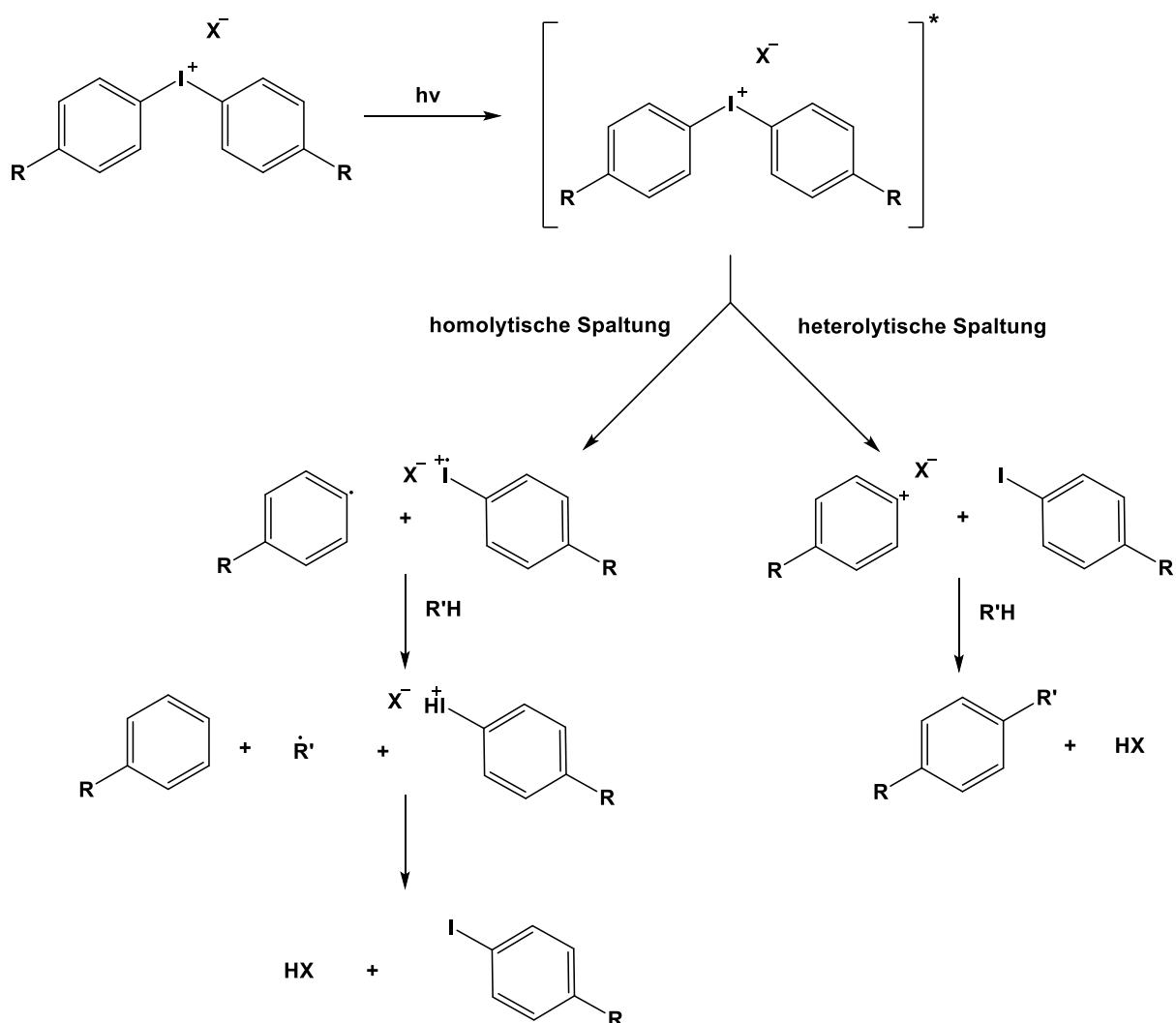


Abbildung 8_Zerfallsmechanismus des Crivello-Salzes

Da der Zerfall des Crivello-Salzes sowohl heterolytisch als auch homolytisch stattfindet, ist es auch möglich die Spaltung des Kations ohne Licht zu initiieren. Dazu verwendet man einen zweiten thermischen radikalischen Initiator. Dieser kann den

Zerfall des Crivello Salzes auslösen und somit wieder ein Proton generieren. Dadurch kann die Reaktionsfront aufrechterhalten werden.

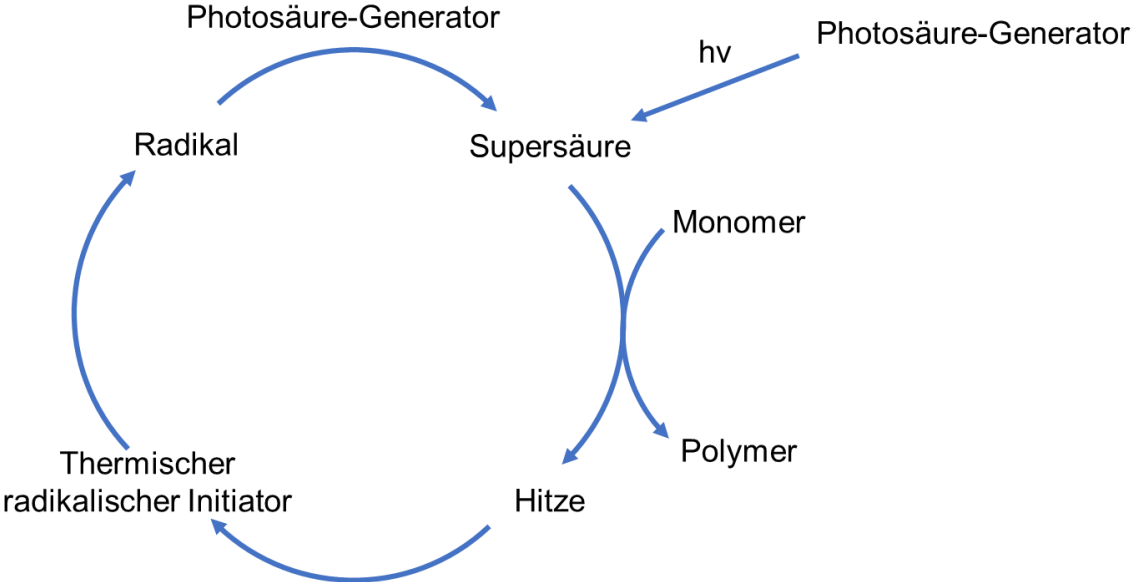


Abbildung 9_Reaktionsschema der Radikalisch initiierten kationischen Frontalpolymerisation

Zugversuch

Der Zugversuch ist ein Beispiel für ein quasistatisches Prüfverfahren, bei dem eine langsame, bis zum Bruch des Probekörpers ansteigende Belastung erfolgt. Die durch kleine Kräfte an Polymerwerkstoffen verursachten Deformationen sind bei Kurzzeitbeanspruchungen reversibel. Die Gesamtverformung eines Polymerwerkstoffes setzt sich aus linear elastischer, linear viskoelastischer, nichtlinear viskoelastischer und plastischer Verformung zusammen. Bei linear elastischer Verformung werden die Verknüpfungen des Molekülverbandes nicht aufgehoben, in diesem Bereich der reversiblen Dehnung gilt das Hookesche Gesetz. Bei der linear viskoelastischen Verformung finden molekulare Umlagerungen statt; wobei diese Dehnung reversibel, jedoch zeit- und temperaturabhängig ist. Irreversible Deformation tritt bei nicht-linearer viskoelastischer Verformung auf, da molekulare Haftpunkte gelöst werden. Bei einer einwirkenden Kraft F ergibt sich einerseits bezogen auf den Anfangsquerschnitt A_0 die Spannung σ und andererseits die Dehnung ε als resultierende Verlängerung ΔL bezogen auf eine definierte Anfangsmesslänge L_0 des Probekörpers:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \text{ [N/mm}^2\text{]}$$

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} * 100\%$$

Durch Auftragung von σ (y-Achse) gegen ϵ (x-Achse) ergibt sich das für einen Werkstoff charakteristische Spannungs-Dehnungs-Diagramm:

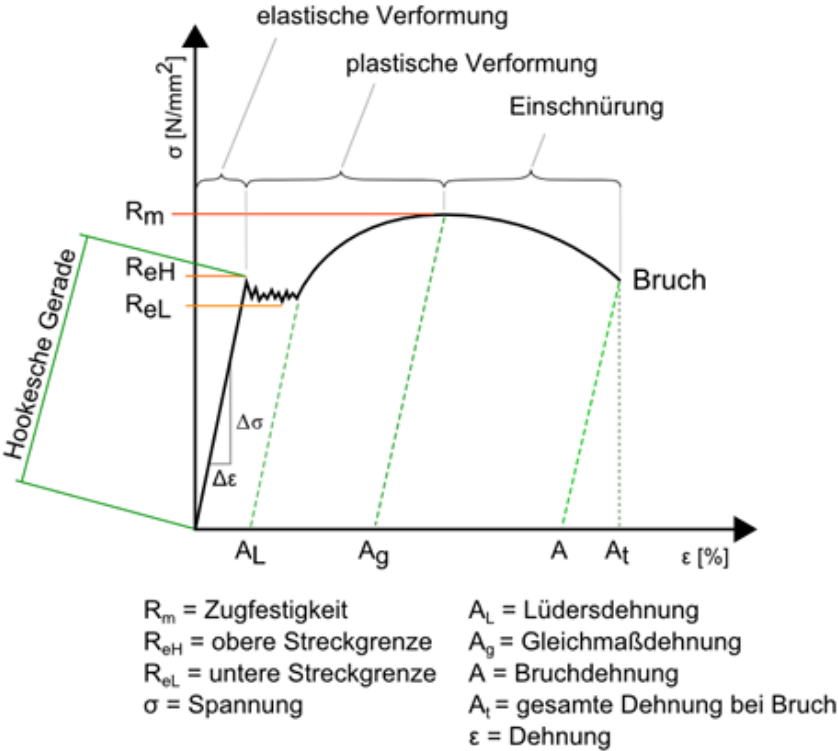


Abbildung 10_Beiispiel für ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm

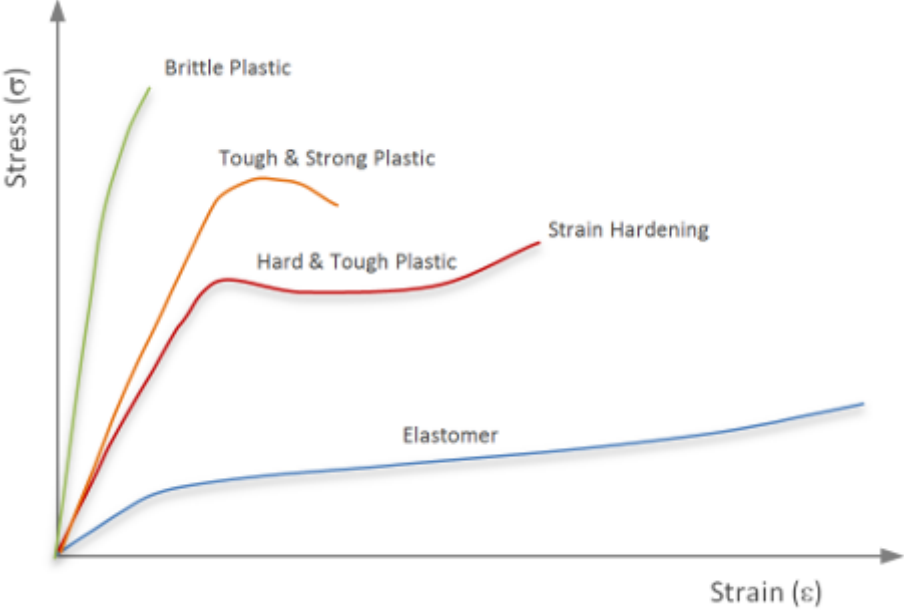


Abbildung 11_Spannungs-Dehnungsdiagramme bei verschiedenen Kunststoffarten

Das Elastizitätsmodul (E-Modul) beschreibt den Zusammenhang zwischen der Spannungszunahme $\Delta\sigma$ eines Probekörpers unter Zugbeanspruchung und der dadurch bedingten Zunahme der Dehnung $\Delta\varepsilon$.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} [N/mm^2]$$

Literaturverzeichnis

- [1] Gregor Trimmel, Vorlesungsskriptum „Makromolekulare Chemie“
- [2] <https://www.deutsches-kunststoff-museum.de/kunststoff/einfuehrung/polymere-additive/> (Zugriff am 31.03. 2024)
- [3] Control of reactions and network structures of epoxy thermosets; Thomas Vidil, François Tournilhac, Simone Musso, Agathe Robisson, Ludwik Leibler; Progress in Polymer Science 2016 (62); 126-179; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003>.
- [4] Frontal Polymerizations: From Chemical Perspectives to Macroscopic Properties and Applications; Benjamin A. Suslick, Julie Hemmer, Brecklyn R. Groce, Katherine J. Stawiasz, Philippe H. Geubelle, Giulio Malucelli, Alberto Mariani, Jeffrey S. Moore, John A. Pojman, and Nancy R. Sottos; Chemical Reviews 2023 123 (6), 3237-3298; DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00686
- [5] Photoinitiated cationic polymerization of epoxy alcohol monomers; Crivello, J.V. and Liu, S. (2000), J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 38: 389-401. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000201\)38:3<389::AID-POLA1>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000201)38:3<389::AID-POLA1>3.0.CO;2-G)
- [6] <http://www.maschinenbau-wissen.de/skript3/werkstofftechnik> (Zugriff am 31.08.2020).
- [7] <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Stress-Strain%20Behavior.html> (Zugriff am 31.08.2020).

Durchführung

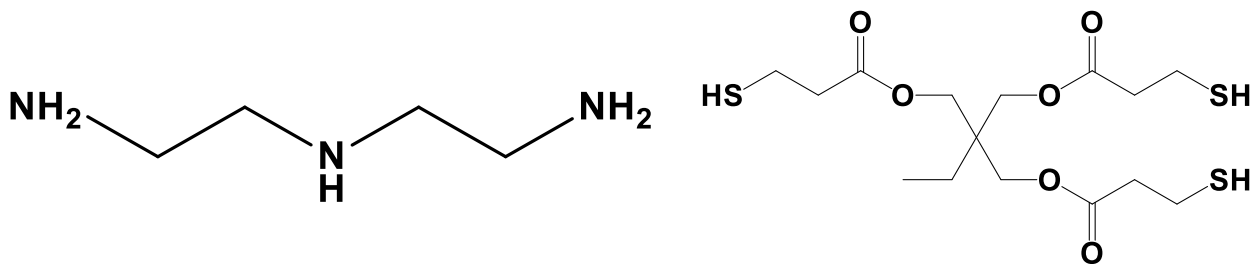
Im Rahmen der Laborübung werden Zugprüfkörper aus Epoxid und Amin, sowie aus Epoxid und Thiol hergestellt werden.

Dazu müssen wir diese in den folgenden Verhältnissen mischen und jeweils 10 g an gesamter Harzmenge herstellen:

Epoxid zu Amin im Verhältnis 5:2

Epoxid zu Thiol im Verhältnis 3:2 mit 2 m% Katalysator (Triethylamin)

Das verwendete Epoxid ist das bereits oben erwähnte DEGBA. Der Aminhärter (Diethylentriamin) sowie das Thiol (Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionat)) sind unten zu sehen:



Diese werden anschließend gemischt und im Trockenschrank ausgehärtet und später in der Übung Polymerverarbeitung II mitgemessen. Während die Proben im Trockenschrank aushärten werden wir die Frontalpolymerisation mit einem vorgemischtem Harz auf zwei Arten durchführen. Einmal werden wir diese mithilfe eines LötKolbens initiieren, das zweite Mal mit einer UV-Lampe. Dabei gilt Vorsicht zu gebieten, da der LötKolben Temperaturen von bis zu 400°C erreichen kann und die Reaktion selbst Temperaturen von über 200°C erreicht. Sobald die UV-Lampe läuft müssen ständig UV-Schutzbrillen getragen werden, da bei dieser Art von Lampe Erblindungsgefahr herrscht, sollte man direkt in die Lampe blicken.

Protokoll

- Spätestens 7 Tage nach dem Praktikum per E-Mail als PDF dabei bitte ein gemeinsames pro Gruppe.
- Titelseite: LV-Bezeichnung, LV-Nummer, Überschrift, Name + Matrikelnummer, Gruppenbezeichnung
- Einleitung (inkl. Aufgabenstellung/Ziel): max. 1 Seite (kurz)
- Durchführung (kurz)
- Ergebnisse und Diskussion: Vergleich der verschiedenen Zugversuche, Diskussion über den Einfluss der verschiedenen Aushärtemechanismen auf die mechanischen Eigenschaften; Auswertung der Videoaufnahmen mit IR-Kamera (daher bitte USB-Stick mitnehmen)
- Kurze Zusammenfassung: max. 1 Seite