MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN VAN POLY(METH)ACRYLAAT/ URETHAAN NETWERKEN

De invloed van de samenstelling van het lineaire polymeer op de mechanische eigenschappen van het netwerk.

Afstudeerscriptie van Carina van der Veen, Delft, mei 1991.



Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde

MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN VAN POLY(METH)ACRYLAAT/ URETHAAN NETWERKEN

De invloed van de samenstelling van het lineaire polymeer op de mechanische eigenschappen van het netwerk.

Door: Carina van der Veen Begeleider: Denny Tjin A-Lim Vakgroep: TMS Plaats: Delft Datum: Mei 1991

- .

Gebruikte afkortingen:

AIBN	azobisisobutyronitril
BuA	butyl acrylaat
BuMA	butyl methacrylaat
DBTDL	dibutyltin dilauraat
DMTA	dynamic mechanical thermal analyser
DoMA	dodecyl methacrylaat
DSC	differential scanning calorimeter
FTIR	fourier transform infra red
HDoMA	12-hydroxydodecyl methacrylaat
HEMA	2-hydroxyethyl methacrylaat
ННА	6-hydroxyhexyl acrylaat
ННМА	6-hydroxyhexyl methacrylaat
HMDI	hexamethyleen diïsocyanaat
MDI	4,4'-difenylmethaan diïsocyanaat
MMA	methyl methacrylaat
MMP	methyl-3-mercaptopropionaat
Pn	polymeer n
ТВАН	tetrabutylammonium hydroxide
THF	tetrahydrofuraan

Enkele gebruikte begrippen:

Desmodur N 3300	trimeer van HMDI
modulus	zowel de E-modulus als de G-modulus
poly(meth)acrylaat	copolymeer van verschillende acrylaat en/of
	methacrylaat monomeren
POMX	acrylaatmonomeer met een lange polyetherstaart
	en een funktionele OH-groep
spacer	zijketen waarmee een funktionele groep aan de
	hoofdketen verbonden is
zijgroep	staart van het monomeer, die een zijketen
	vormt aan de hoofdketen

Inhoud:

	Voo	rwoord	1
	Ноо	fdstuk 1: Inleiding	2
	Hoo	fdstuk 2: Theorie	4
	2.1	Radikaalpolymerisatie	4
	2.2	Karakterisering van de polymeren	5
		2.2.1 Molgewichtsverdeling	5
		2.2.2 Bepaling van de funktionaliteit	, 6
		2.2.3 De glasovergangstemperatuur	7
	2.3	De crosslinkreaktie	9
	2.4	Dynamisch mechanische metingen	11
	2.5	De crosslinkdichtheid	13
	Hoo	fdstuk 3: Synthese en karakterisering	14
		van de polymeren	
	3.1	Syntheșe van de polymeren	14
	3.2	Karakterisering van de polymeren	16
		3.2.1 Bepaling van de molgewichtsverdeling	16
		3.2.2 Bepaling van het OH-gehalte	16
		3.2.3 Bepaling van de glasovergangstemperatuur	17
•	3.3	Resultaten en discussie	18
	Hoot	fdstuk 4: De crosslinkreaktie	20
	4.1	FTIR	21
	4.2	DMTA	22
	4.3	DSC	23
	4.4	Resultaten en discussie	24
		4.4.1 Resultaten FTIR	24
		4.4.2 Resultaten DMTA	24
		4.4.3 Resultaten DSC	25

	Hoofdstuk 5: Mechanische eigenschappen	26	
	van het gecrosslinkte materiaal		
	5.1 Vervaardiging van het gecrosslinkte materiaal	26	
	5.2 Dynamisch mechanische metingen	27	
	5.3 Resultaten en discussie	28	
	5.3.1 Dynamisch mechanische metingen	28	
	. 5.3.2 De crosslinkdichtheid	30	
	Hoofdstuk 6: Conclusie	32	
	Literatuurlijst	33	
`			
	Bijlage 1	34	
	Bijlage 2	35	
	Bijlage 3	38	
	, ,	•	
·			

. ,

Voorwoord

Deze scriptie is het resultaat van acht maanden onderzoek aan de mechanische eigenschappen van poly(meth)acrylaat/urethaan netwerken. De bedoeling van het onderzoek is om de resultaten van de dynamisch mechanische metingen te vergelijking met de resultaten van traditionele coatingtests. Dit om te kijken of de uitkomsten van de traditionele tests te voorspellen zijn aan de hand van de resultaten van de dynamisch mechanische metingen. Voor dit onderzoek zijn poly(meth)acrylaten gesynthetiseerd met verschillende struktuureigenschappen, om te kijken naar het effect hiervan op de mechanische eigenschappen van het netwerk.

Dit onderzoek bestaat uit drie delen:

- Het synthetiseren en karakteriseren van de poly(meth)acrylaten.
- Het crosslinken van de polymeren en het volgen van die reaktie.
- Dynamisch mechanische metingen aan de gecrosslinkte polymeren.

Helaas is er geen tijd en gelegenheid geweest om naast de dynamisch mechanische metingen ook enige traditionele coatingtests te doen aan de netwerken.





TABEL 1:

Properties of poly(methacrylates) and poly(acrylates)					
Polymethacrylates - Alkyl group of the ester	Tensile s	trength (p.s.i.)	Elongation (%)		
Methyl	9000		4		
Ethyl	5000		7		
Butyl	1000	4	230		
Polyacrylates Alkyl group of the ester					
Methyl	1000		750		
Ethyl	33		1800		
Butyl	3		2000		





MDI





figuur 2: isocyanaten



figuur 3: een polymeernetwerk

Hoofdstuk 1: Inleiding

De lineaire polymeren die in dit onderzoek gebruikt zijn, zijn poly(meth)acrylaat copolymeren. Dit zijn polymeren die uit verschillende acrylaat en methacrylaat monomeren zijn opgebouwd, zoals te zien is in figuur 1. Polymethacrylaten zijn sterker en vertonen minder rek dan polyacrylaten omdat de ketens door sterische hindering van de methylgroep minder bewegingsvrijheid hebben [1]. Ook de lengte van de zijgroep is van invloed op de eigenschappen; als de zijgroep langer wordt, vermindert de sterkte en wordt de rek van het polymeer vergroot. In tabel 1 staat een voorbeeld van de invloed van het monomeer op de eigenschappen van het polymeer [2].

Poly(meth)acrylaten worden veel gebruikt voor verven en lakken (coatings) omdat ze daarvoor zeer goede eigenschappen hebben, zoals helderheid, De eigenschappen van een hardheid en flexibiliteit. poly(meth)acrylaat copolymeren zijn makkelijk te variëren door de monomeersamenstelling veranderen. Door monomeren met een funktionele groep in te bouwen kan het polymeer gecrosslinkt worden, zodat er een netwerk ontstaat [3]. De polymeren die in dit onderzoek zijn gebruikt hebben funktionele OH-groepen en worden gecrosslinkt met di- of triïsocyanaten. In figuur 2 staat een afbeelding van een isocyanaat. De OH-groep en een isocyanaatgroep vormen samen een urethaanbinding. Vernetting vind plaats als de funktionele groepen van een di- of triïsocyanaat ieder met OH-groepen van verschillende polymeerketens reageren.

Voordelen van gecrosslinkte poly(meth)acrylaten zijn de bestendigheid tegen oplos- middelen en de grotere stijfheid. Omdat gecrosslinkte polymeren niet kunnen smelten, zal een gecrosslinkte coating bij hoge temperaturen niet gaan vloeien. In figuur 3 staat schematisch een polymeernetwerk weergegeven.

De eigenschappen van coatings worden in het algemeen bepaald met de traditionele coatingtests [4]. De hardheid van de coating wordt bijvoorbeeld getest door met een potlood in de coating te krassen. Het hardste potlood dat geen krassen achterlaat is een maat voor de hardheid van de coating [5]. De bestendigheid tegen oplosmiddelen wordt getest door met de duim een beet je oplosmiddel over de coating te wrijven en om de duurzaamheid te meten wordt een coating op een substraat lange tijd in de zon gezet. Mechanische metingen kunnen worden gedaan om de resultaten van de traditionele tests te voorspellen.

Bij dit onderzoek wordt echter gekeken naar de invloed van de polymeersamenstelling op de mechanische eigenschappen van het netwerk.



figuur 4: reaktieschema radikaalpolymerisatie

Hoofdstuk 2: Theorie

2.1 Radikaalpolymerisatie

Poly(meth)acrylaten kunnen onder andere worden gesynthetiseerd door radikaalpolymerisatie [6]. Radikaalpolymerisatie is een kettingreaktie die van initiatie tot terminatie zeer snel plaatsvindt. Het reaktieschema staat in figuur 4.

Onder invloed van licht of warmte ontleden initiatormolekulen in initiatorradikalen. Een initiatorradikaal vormt met een monomeermolekuul een aktief centrum. Het aktieve centrum kan vervolgens verder reageren met monomeermolekulen. Dit is de propagatie van de polymerisatie. Tenslotte stopt de ketengroei door terminatie:

-Bij combinatie vormen twee radikalen samen één binding.

-Bij disproportionering plukt het ene radikaal een H-atoom van de andere keten.

-Als er ketenoverdracht plaatsvindt plukt de groeiende keten een H-atoom van een ketenoverdrager af:

$R-M_n-M \cdot + H-K ---> R-M_n-M-H + K \cdot$

Het gevormde radikaal kan weer een nieuwe keten initiëren. Er ontstaan dus meer en kortere ketens. Oplosmiddel- en monomeermolekulen kunnen fungeren als ketenoverdrager, maar er kan ook speciaal ketenoverdrachtreagens worden toegevoegd. Hiermee kan dan de ketenlengte geregeld worden.

Ook de temperatuur waarbij de polymerisatie plaatsvindt is van invloed op de ketenlengte. Bij hoge temperatuur zal er meer initiator ontleden, en zullen er meer groeiende ketens zijn, waardoor er minder monomeer per keten beschikbaar is. Er zullen dus kortere ketens gevormd worden.

Door copolymerisatie kunnen polymeren met de gewenste eigenschappen gemaakt worden. De flexibiliteit en de hardheid kunnen geregeld worden door de verhouding tussen de hoeveelheid acrylaat en methacrylaat monomeer te variëren. Ook kan een monomeer met een funktionele groep worden ingebouwd, zodat het polymeer een chemische reaktie kan aangaan.

2.2 Karakterisering van de polymeren

2.2.1 Molgewichtsverdeling

De molekulen in een polymeer zijn nooit allemaal van dezelfde lengte. Er moet dus gewerkt worden met gemiddelden. De aantalsgemiddelde en gewichtsgemiddelde molmassa, \overline{M}_n en \overline{M}_w zijn als volgt gedefinieerd [6]:

$$\bar{M}_{n} = \frac{\sum_{i}^{N} N_{i}^{*} M_{i}}{\sum_{i}^{N} N_{i}} \qquad (1) \qquad \bar{M}_{w} = \frac{\sum_{i}^{N} N_{i}^{*} M_{i}^{2}}{\sum_{i}^{N} N_{i}^{*} M_{i}} \qquad (2)$$

Waarin N_i het aantal molekulen is met massa M_i . De verhouding tussen \overline{M}_w en \overline{M}_n is een maat voor de verdeling van de molmassa. De gemiddelde polymerisatiegraad, \overline{X}_n , geeft aan uit hoeveel monomeereenheden een polymeerketen is opgebouwd:

$$\overline{X}_{n} = \frac{\overline{M}_{n}}{\overline{M}_{0}}$$
(3)

Waarin \overline{M}_0 de gemiddelde massa is van de monomeren.

De molgewichtsverdeling van een polymeermonster kan op verschillende manieren bepaald worden:

- Eindgroepanalyse;

- Osmotische druk;

- Lichtverstrooiing;

- Intrinsieke viskositeit en

- Gel permeatie chromatografie.

Eindgroepanalyse en osmotische druk geven $\overline{M}n$, terwijl door middel van lichtverstrooiing $\overline{M}w$ bepaald kan worden. Door het meten van de intrinsieke viskositeit kan de viskositeitsgemiddelde molmassa, $\overline{M}v$, bepaald worden. Deze ligt meestal in de buurt van $\overline{M}w$.



figuur 5: reaktie tussen een OH-groep en anthraceenzuurchloride

+





. ...

<u>....</u>

يقين -



+ HCl



Met Gel Permeatie Chromatografie (GPC) kunnen zowel \overline{M}_n als \overline{M}_w bepaald worden. GPC selekteert de molekulen op grootte. De kolom is gevuld met poreuze, sterk vernette polystyreen korrels. Kleine polymeermolekulen leggen een langere weg af dan grote molekulen, omdat ze makkelijk in alle poriën van de korrels kunnen diffunderen. Grote molekulen passen alleen in de grootste poriën, en leggen de weg door de kolom dus sneller af. Het elutievolume is dus een maat voor de molmassa.

2.2.2 Bepaling van de funktionaliteit

De funktionaliteit van het polymeer is het gemiddelde aantal OH-groepen per keten. Het OH-gehalte kan op verschillende manieren bepaald worden.

Met de Verley-methode wordt het polymeer in pyridine-milieu veresterd met een overmaat azijnzuuranhydride. De overmaat azijnzuuranhydride wordt met water omgezet in azijnzuur en vervolgens getitreerd.

Een andere manier om het OH-gehalte te bepalen is door het polymeer te laten reageren met anthraceenzuurchloride. Zie figuur 5. De anthraceengroep kan met UV-spectroscopie gedetecteerd worden. Het probleem bij deze methode is dat het erg moeilijk is de overmaat anthraceenzuur te verwijderen. Ook moet snel en in het donker gewerkt worden, omdat de anthraceengroep degradeert onder invloed van licht.

De methode die tijdens dit onderzoek is toegepast voor de bepaling van het OH-gehalte van de polymeren is door de OH-groepen te laten reageren met een overmaat 3,5-dinitrobenzoylchloride zoals te zien is in figuur 6. Met een kleine overmaat water wordt de overmaat zuurchloride omgezet in 3,5-dinitrobenzoëzuur. Dit mengsel wordt vervolgens in basisch milieu getitreerd met tetrabutylammonium hydroxyde (TBAH). De titratie wordt potentiometrisch gevolgd. Tijdens de titratie vinden drie overgangen plaats. De eerste is van het vrijgekomen zoutzuur en de tweede van het 3,5-dinitrobenzoëzuur. Tenslotte wordt het proton tussen de nitrogroepen van de gevormde ester getitreerd. Het verbruik aan TBAH tijdens de derde sprong is gelijk aan het aantal OH-groepen in het polymeermonster.





2.2.3 De glasovergangstemperatuur

Alle amorfe polymeren hebben een glasovergangstemperatuur (T_g) . Beneden deze T_g is het polymeer hard en bros zoals glas en heeft het een hoge E-modulus. De polymeerketens bevinden zich dan in een soort bevroren toestand. Boven de glastemperatuur beginnen delen van de ketens te bewegen en gedraagt het polymeer zich rubberachtig en heeft het een lage modulus. Het polymeer bevindt zich dan in het rubberplateau. Bij verder temperatuurverhoging kan een lineair polymeer smelten en vloeistofgedrag vertonen. De ketens vloeien dan langs elkaar heen en de modulus wordt erg klein. Gecrosslinkt polymeer kan niet smelten omdat de ketens verknoopt zijn. Bij verhoging van de temperatuur blijft het gecrosslinkte materiaal in het rubberplateau [6]. Een afbeelding van de modulus van een polymeer tegen de temperatuur staat in figuur 7.

De T_g blijkt een maximale waarde te hebben voor polymeren met een hoge polymerisatiegraad, en neemt af voor polymeren met een lagere molmassa.Het gedrag kan beschreven worden met deze formule [6]:

$$T_g^{\infty} = T_g + \frac{K}{\bar{M}_n}$$
(4)

Waarin T_g^{∞} de glasovergangstemperatuur is voor een polymeer met een hoge polymerisatiegraad en K een konstante.

De Tg van een copolymeer kan bepaald worden uit de Tg van de homopolymeren van de monomeren waaruit het copolymeer is opgebouwd [7]:

(5)

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{w_i}{T_g(i)}$$

met: Tg

wi = gewichtsfraktie van een monomeer

= Tg van het copolymeer

 $T_g(i) = T_g$ van het homopolymeer van het monomeer





.

Overgangen zoals de glas-rubberovergang gaan gepaard met een warmteëffect. Met de DSC (Differential Scanning Calorimeter) kan dit warmteëffect geregistreerd worden. Een aluminium cupje wordt gevuld met het te meten polymeer. Een leeg cupje wordt als referentie gebruikt. In de DSC worden beide cupjes met gelijke snelheid opgewarmd en het verschil in de benodigde warmte wordt gemeten. Boven de glasovergangstemperatuur moet meer warmte aan het polymeer worden toegevoerd dan daarbeneden en is er een overgang te zien in de curve. Zie figuur 8. Uit de curve kan de Tg bepaald worden door de rechte lijnen boven en beneden de Tg door te trekken. Het snijpunt van de lijn die hier precies tussendoor getrokken kan worden, de bisectrice, en de curve geeft de glasovergangstemperatuur aan.

2.3 De crosslinkreaktie

De polymeren worden gecrosslinkt door middel van di- of triïsocyanaten. Met isocyanaten moet voorzichtig gewerkt worden omdat het zeer giftige en vaak ook vluchtige stoffen zijn. Omdat ze erg reaktief zijn, worden ze toch veel toegepast, bijvoorbeeld bij het maken van polyurethaanschuimen. Ook voor het crosslinken van coatings zijn ze geschikt omdat er dan slechts een korte tijd uitgehard hoeft te worden. Het is ook een voordeel dat er bij de reaktie met hydroxygroepen geen water vrijkomt. Een nadeel is dat door de grote reaktiviteit van de isocyanaten altijd een twee-componenten systeem nodig is [8].

Om de nadelen van isocyanaten te onderdrukken wordt er veel onderzoek gedaan naar geblokkeerde isocyanaten. De isocyanaatgroep wordt geblokkeerd met een kort alcohol, zoals fenol of butanol. Pas bij hoge temperaturen laat het blokkeermiddel los en kan de isocyanaatgroep met het polymeer reageren. Polymeer en crosslinker kunnen dan in één verpakking bewaard worden. Een nadeel is dat er vaak behoorlijk hoge temperaturen nodig zijn voor het uitharden [9].

De crosslinkreaktie vindt plaats tussen de OH-groepen van het polymeer en de isocyanaatgroepen van de crosslinker:

Aromatische isocyanaten zijn in het algemeen reaktiever dan alifatische. Door een katalysator, zoals een organotinverbinding, toe te voegen wordt de reaktie versneld. Hoe de reaktie dan plaatsvindt is niet bekend, maar verloopt mogelijk via het volgende mechanisme [10]:

Doordat de crosslinker een bi- of trifunctioneel isocyanaat is worden de ketens met elkaar verbonden. Er ontstaat een netwerk. Het ontstaan van dat netwerk kan op verschillende manieren gevolgd worden:

Met FTIR (Fourier Transform Infra Red) kan gekeken worden naar de chemische omzettingen die plaatsvinden. De afname van de isocyanaatpiek bij 2272 cm⁻¹ tijdens de reaktie kan bijvoorbeeld gevolgd worden [11].

Omdat de ketens tijdens de reaktie steeds meer verknoopt raken, krijgen ze minder bewegingsvrijheid. Er is dus steeds meer energie nodig om ketendelen te laten bewegen. De glasovergangstemperatuur zal daardoor steeds hoger worden, naarmate het materiaal meer gecrosslinkt is. Door de verschuiving van de Tg te meten kan dus de reaktie gevolgd worden [12].

Naarmate de crosslinkdichtheid toeneemt, zal niet alleen de T_g van het netwerk toenemen, maar ook de modulus. De crosslinkreaktie kan dus ook gevolgd worden door de modulus te meten [13].

Omdat er warmte vrijkomt bij de reaktie tussen <u>OH</u>-groepen en isocyanaatgroepen kan de reaktie ook met DSC gevolgd worden.





2.4 Dynamisch mechanische metingen

Bij dynamisch mechanische metingen wordt aan een polymeerplaatje een oscillerende deformatie opgelegd [14]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$
 (6)

met: ε = deformatie

 ε_0 = maximale deformatie ω = hoekfrequentie [rad s⁻¹] t = tijd [s]

De bijbehorende spanning loopt voor in fase met een hoek δ (zie figuur 9) en is:

 $\sigma = \sigma_0 \sin (\omega t + \delta)$ (7) = $\sigma_0 (\cos \delta \sin \omega t + \sin \delta \cos \omega t)$ = $\varepsilon_0 (E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t)$

met: σ = spanning [Pa] σ_0 = maximale spanning [Pa] δ = verlieshoek E = cos δ * σ_0/ϵ_0 = opslagmodulus [Pa] E'' = sin_ δ * σ_0/ϵ_0 = verliesmodulus [Pa]

Bij metingen in afschuiving (zoals met de Rheometrics) worden in plaats van de E-moduli de afschuifmoduli G' en G'' bepaald.

Een maat voor de verhouding energieverlies/energieopslag is tan δ :

$$\tan \delta = E''/E'$$
(8)

Bij de glasovergangstemperatuur ligt het maximum van tan δ . Als er dynamisch mechanische metingen over een temperatuurtraject worden gedaan, kan hieruit dus de Tg bepaald worden.









figuur 11a: log E'



figuur 12: een plaat-plaat reometer





figuur 13: log G' als funktie van de frequentie

Met de Dynamic Mechanical Thermal Analyser (DMTA) kunnen dynamische mechanische metingen in rek en in buiging worden uitgevoerd bij verschillende frequenties en over een groot temperatuurtraject. Zie figuur 10 voor een afbeelding van de meetkoppen van de DMTA. Bij metingen met de DMTA wordt een staafje van het te meten polymeer ingeklemd en op de begintemperatuur gebracht. Vervolgens wordt de deformatie aangebracht, en worden de E-moduli en tan δ gemeten terwijl het monster opgewarmd wordt. In figuur 11 staat een voorbeeld van de E-moduli en tan δ bij een frequentie van 1 Hz tegen de temperatuur.

1.3

Met de reometer kunnen over een frequentiegebied van 10^{-2} tot 10^2 Hz de afschuifmoduli G' en G'' gemeten worden. Ook met de reometer kan bij verschillende temperaturen gemeten worden. In figuur 12 staat een afbeelding van de reometer. Een schijfje van het te meten polymeer wordt ingeklemd tussen de twee platen en op temperatuur gebracht. Vervolgens wordt door de onderste plaat een oscillerende deformatie aangebracht en de bovenste plaat meet de G-moduli. De frequentie van de deformatie verandert steeds, zodat de moduli over het hele frequentiegebied gemeten worden. Een voorbeeld van een meting van de modulus tegen de frequentie staat in figuur 13. Hier is een gecrosslinkt polymeer gemeten, dat zich in het hele frequentiegebied in het rubberplateau bevindt, zodat de G'-modulus konstant is.



figuur 14: de E-modulus bij verschillende waarden voor Mc

Een maat voor de crosslinkdichtheid is de \vec{M}_c . Dit is de gemiddelde molmassa van de stukken keten tussen de crosslinks. De \vec{M}_c kan op verschillende manieren bepaald worden.

Met de formule van Berger en Huntjens kan de theoretisch maximale Mc berekend worden [15]:

$$\overline{M}_{c} = \frac{\overline{M}_{0}}{rf_{0} - 2}$$
(9)

met: $\overline{M}_0 = \Sigma$ ni M_i / Σ ni = de gemiddelde massa van de molekulen

fo = Σ nifi / Σ ni = de gemiddelde funktionaliteit van de molekulen

r = fractie gereageerde funktionele groepen

Met de formule van Nielsen kan de \overline{M}_c uit het verschil in T_g voor en na de crosslinkreaktie berekend worden [13]:

(10)

$$\Gamma_{g}(c) - T_{g}(0) = 3.9 * 10^{4} / M_{c}$$

Omdat de modulus van een rubberachtig polymeer toeneemt naarmate \overline{M}_c kleiner is (zie figuur 14), kan ook uit de modulus de \overline{M}_c berekend worden [6,16]:

 $\vec{M}_{c} = 3\rho RT / E' = \rho RT / G'$ (11)

met: ρ = dichtheid van het polymeer [kg m⁻³] R = gaskonstante = 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹ T = temperatuur [K]

Formule (11) geldt alleen voor 'een ideaal netwerk. Omdat niet elke funktionele groep een crosslink oplevert, wordt in werkelijkheid geen ideaal netwerk gevormd. Eigenlijk moet bijvoorbeeld gecorrigeerd worden voor het polymeer dat niet aan het netwerk meedoet, de solfraktie. Als de \overline{M} e berekend wordt met een formule van te Nijenhuis wordt voor die solfraktie gecorrigeerd [17]. Omdat alleen het eindresultaat van de berekening van belang is, en omdat de formule zeer gecompliceerd is, wordt hier verder niet op ingegaan.

TABEL 2: SAMENSTELLING POLYMEREN

POLY(MM	& A	BuA	&	HEMA)	
---------	-----	-----	---	-------	--

polymeer nr.	MMA mol%	BuA mol%	HEMA mol%	AIBN mol%	MMP mol%
1	57.9	32.0	10.1	0.6	
2	64.6	25.3	10.1	1.5	
6	60.0	33.0	7.0	1.5	0.7
7	65.4	24.7	9.9	1.5	0.7
11	60.0	33.0	7.0	1.5	3.8
12	65.4	24.9	9.9	1.5	4.0
13	58.0	31.9	10.1	1.5	3.8
15	51.4	28.8	19.8	1.5	3.7
16	40.7	22.9	36.4	1.4	3.5
17	27.4.	50.7	21.8	1.5	3.8
18	52.2	28.0	19.8	1.6	6.9
25	42.6	48.0	9.4	1.9	4.8
27	42.6	48.1	9.5	1.9	4.9
28	38.1	42.6	19.3	1.9	4.7
29	38.8	41.3	19.8	3.2	4.4
57	62.7	34.6	2.7	0.6	

VERSCHILLENDE METHACRYLATEN

polymeer	MMA	HEMA		naam	AIBN	MMP
nr.	mol%	mol%	mol%	monomeer	mol%	mol%
19	58.2	10.0	· 31.8	BuMA	1.5	3.8
20	58.4	10.0	31.7	DoMA	1.5	3.8

VERSCHILLENDE HYDROXY(METH)ACRYLATEN

polymeer MMA BuA naam AIBN M nr. mol% mol% mol% mol% mol% mol% m .14 57.9 32.4 9.7 HHMA 1.8 23 44.1 46.7 9.2 HHMA 2.0 24 43.3 47.5 9.2 HDoMA 1.9	
14 57.9 32.4 9.7 HHMA 1.8 23 44.1 46.7 9.2 HHMA 2.0 24 43.3 47.5 9.2 HDoMA 1.9	MP 01%
23 44.1 46.7 9.2 HHMA 2.0 24 43.3 47.5 9.2 HDOMA 1.9	4.3
24 43.3 47.5 9.2 HDoMA 1.9	5.3 Í
	4.7
26 61.3 34.7 4.0 HHMA 1.5	0.77
56 44.0 47.0 9.0 HHA 2.0	5.0 -
58 58.0 32.0 10.0 POMX 0.6	1
59 44.1 46.9 9.0 POMX 2.0	5.0
60 44.0 47.0 9.0 HHMA 2.0	1.3
61 44.0 47.0 9.0 HDoMA 2.0	1.3



figuur 15: de gebruikte monomeren

Hoofdstuk 3: Synthese en karakterisering van de polymeren

De meeste polymeren zijn gesynthetiseerd uit methyl methacrylaat (MMA), butylacrylaat (BuA) en 2-hydroxyethyl methacrylaat (HEMA). Verschillende polymeren zijn gemaakt door de verhouding tussen de monomeren te variëren of door de ketenlengte te veranderen. Dit gebeurt door de hoeveelheid initiator te veranderen of door een ketenoverdrachtsreagens toe te voegen. De eigenschappen van de polymeren kunnen ook nog beïnvloed worden door één van de monomeren te vervangen door een ander monomeer.

Er is een serie polymeren gemaakt waarin BuA is vervangen door butyl methacrylaat (BuMA) of door dodecyl methacrylaat (DoMA). Verder is een aantal polymeren gesynthetiseerd met een ander hydroxyfunktioneel monomeer dan HEMA. Hiervoor zijn 6-hydroxyhexyl acrylaat (HHA), 6-hydroxyhexyl methacrylaat (HHMA), 12-hydroxydodecyl methacrylaat (HDoMA) en een experimenteel monomeer POMX gebruikt. POMX is een macromonomeer dat bestaat uit een lange polyetherstaart met aan het ene uiteinde een acrylaatgroep en aan de andere kant een -OH groep. Zie bijlage 1.

De initiator die gebruikt is bij deze polymerisaties is azobisisobutyronitril (AIBN) en de ketenoverdrager is methyl-3-mercaptopropionaat (MMP). Het oplosmiddel waarin de reaktie plaatsvindt is gedestilleerde droge tolueen.

In tabel 2 staan de hoeveelheden monomeer, ketenoverdrager en initiator voor ieder polymeer vermeld, en in figuur 15 staat een afbeelding van de monomeren.

3.1 Synthese van de polymeren

De monomeren MMA, BuA, BuMA, DoMA en HEMA en de initiator AIBN en de ketenoverdrager MMP zijn commerciëel verkrijgbaar. De monomeren zijn voor gebruik gedestilleerd. AIBN en MMP zijn zonder verdere zuivering gebruikt. De monomeren HHA, HHMA en HDoMA zijn eerst gesynthetiseerd en vervolgens gezuiverd door middel van kolomchromatografie. Het monomeer POMX is gebruikt zoals het is ontvangen. De zuiverheid van de monomeren is met gaschromatografie bepaald en is hoger dan 98 %.

Een glazen reaktorvat, uitgerust met een roerder, thermometer, koeler met stikstof-inleidbuisje en een druppeltrechter met een CaCl₂-buisje, met daarin de benodigde hoeveelheid tolueen wordt in een waterbad verwarmd tot 80°C. De monomeren en de eventuele ketenoverdrager worden afgewogen en in een erlenmeyer samengevoegd. De juiste hoeveelheid initiator wordt toegevoegd en als deze is opgelost wordt het monomeer/initiatormengsel overgebracht naar de druppeltrechter. In 30 minuten tot een uur wordt het mengsel toegedruppeld aan het tolueen. Gedurende de hele reaktietijd wordt er stikstof over de oplossing geleid.

Na 24 uur roeren bij 80°C wordt de oplossing afgekoeld en uitgegoten in petroleumether 40/60. Het gevormde polymeer, dat hier niet in oplost, slaat neer zodat het petroleumether/tolueen mengsel afgeschonken kan worden. Het polymeer wordt nagespoeld met petroleumether en gedurende enkele dagen onder vacuüm bij 60°C gedroogd.





3.2 Karakterisering van de polymeren

3.2.1 Bepaling van de molgewichtsverdeling

De gebruikte GPC is van Millipore met een Waters 510 HPLC pomp. Nadat een calibratiecurve is gemaakt met polystyreen monsters met zeer nauwkeurig bekende molmassa's, wordt van elk polymeer een 0.1 % oplossing (ca. 10 mg in 10 ml THF) geïnjecteerd. Als loopmiddel is tetrahydrofuraan (THF) gebruikt.

3.2.2 Bepaling van het OH-gehalte

Het OH-gehalte van de polymeren kan berekend worden uit de invoersamenstelling van de polymeren. Omdat de reaktiviteit van de verschillende monomeren niet altijd even groot is, kan het aantal ingebouwde hydroxyfunktionele monomeren groter of kleiner zijn dan in de invoersamenstelling. Het OH-gehalte van de polymeren moet dus na de polymerisatie bepaald worden.

Van het polymeer wordt een hoeveelheid afgewogen die ongeveer 4 mmol OH-groepen bevat. Hier wordt circa 7 ml van een 0,2 M 3,5-dinitrobenzoylchloride aan toegevoegd. Als het polymeer na ongeveer een half uur is opgelost, wordt 100 μ l water toegevoegd om de overmaat zuurchloride om te zetten in 3,5-dinitrobenzoëzuur. Tenslotte wordt deze oplossing verdund met 30 ml pyridine en wordt getitreerd met een 0,3 N tetrabutylammonium hydroxyde oplossing in 2-propanol. De titratie wordt potentiometrisch gevolgd. Er zijn drie equivalentiepunten waarneembaar; de eerste van bij de reaktie vrijgekomen HCl, de tweede van 3,5-dinitrobenzoëzuur en de laatste van de gevormde dinitrobenzoaatester. Zie figuur 16. Het verbruik gedurende de derde sprong wordt gebruikt om het hydroxylgehalte te berekenen.

Het OH-gehalte van het polymeer wordt als volgt berekend:

$$c = \frac{V_3 * t}{m}$$
(12)

Met: c = OH-gehalte in mmol/g

V3 = verbruik TBAH gedurende de derde sprong in ml

t = concentratie TBAH in mol/l

m = massa van het polymeer

Het OH-gehalte van polymeer 14 (zie figuur 16) is bijvoorbeeld:

$$c = \frac{(9,442 - 7,959) * 0,3366}{0,5402} = 0,924 \text{ mmol/g}$$

Het volledige voorschrift voor de bepaling van hydroxylgroepen na verestering met dinitrobenzoylchloride bevindt zich in bijlage 2.

3.2.3 Bepaling van de glasovergangstemperatuur

Met de DSC-7 van Perkin-Elmer is voor de meeste polymeren de T_g bepaald. Van een aantal polymeren is de T_g nog niet bekend omdat deze door omstandigheden nog niet gemeten zijn.

Het temperatuurtraject waarover de polymeren gemeten zijn is niet voor elk polymeer hetzelfde. De meeste polymeren zijn gemeten van -30°C tot 150°C, andere van -10°C tot 150°C en een aantal van -70°C tot 100°C. Tijdens iedere meting is met een snelheid van 15°C/min opgewarmd.

polymeer nr. 1 2 6 7 11
1 2 6 7 11
2 6 7 11
6 7 11
7 11
11
12
12
13
15
16
17
18
25
27
28
29
57
19
20
14
24
26
56 .
58
59
59 60
$ \begin{array}{r} 12 \\ 13 \\ 15 \\ 16 \\ 17 \\ 18 \\ 25 \\ 27 \\ 28 \\ 29 \\ 57 \\ 19 \\ 20 \\ 14 \\ 24 \\ 26 \\ 56 \\ 58 \\ 59 \\ 60 \\ 70 \\$

TABEL 3: EIGENSCHAPPEN VAN DE POLYMEREN

TABEL 4: DE INVLOED VAN INITIATOR EN KETEN-OVERDRAGER OP DE POLYMERISATIEGRAAD

polymeer nr.	AIBN mol%	MMP mol%	- Xn
1	0.6		173
2	1.5		123
6	1.5	0.7	67
7	1.5	0.7	73
11	1.5	3.8	31
12	1.5	4.0	28
18	1.6	6.9	25
- 29	3.2	4.4	27
57	0.6		178

3.3 <u>Resultaten en discussie</u>

De synthese van de polymeren is goed gelukt. Vrijwel alle polymeren zijn helder en kleurloos. Sommige zijn bij kamertemperatuur hard en bros en bevinden zich duidelijk in de glastoestand, terwijl andere meer een stroopachtige substantie hebben en dus een T_g onder kamertemperatuur hebben.

In tabel 3 staan alle resultaten van de karakterisering van de polymeren vermeld. Uit de aantalsgemiddelde molmassa en de gemiddelde massa van de monomeren is de polymerisatiegraad berekend. Het OH-gehalte is berekend uit de invoersamenstelling van de polymeren. Het gemiddelde aantal OH-groepen per keten is berekend uit het OH-gehalte en de aantalsgemiddelde molmassa.

In tabel 4 staat voor een aantal polymeren de hoeveelheid initiator en ketenoverdrager vermeld, en de polymerisatiegraad. De invloed van de hoeveelheid initiator op de polymerisatiegraad is alleen goed te zien als er geen ketenoverdrager is toegevoegd. Bij de synthese van P2 is meer AIBN toegevoegd dan bij P1, en de polymerisatiegraad van P2 is lager dan van P1. Dit komt doordat meer initiator zorgt voor meer groeiende ketens, zodat per keten minder monomeer beschikbaar is. Bij P1 en P57 is evenveel initiator toegevoegd, en de polymerisatiegraad is dan ook vrijwel gelijk.

De invloed van de hoeveelheid ketenoverdrager op de polymerisatiegraad is onder andere goed te zien als P6 en P7 met P11 en P12 vergeleken worden. Bij de synthese van P6 en P7 is 0,7 mol% MMP toegevoegd en deze polymeren hebben ongeveer 70. P11 P12 polymerisatiegraad van en hebben een een polymerisatiegraad van ongeveer 30. Bij de synthese van deze polymeren is ongeveer 4 mol% MMP toegevoegd. Verdere toevoeging van ketenoverdrager heeft niet veel invloed meer op de polymerisätiegraad; bij P18 is 6,9 mol% MMP gebruikt, en P18 heeft een polymerisatiegraad van 25.

polymeer nr.	methacrylaat mol%	acrylaat mol%	Mn kg∕mol	.C La
1	68.0	32.0	19.4	58
2	74.7	25.3	13.6	61
6	67.0	33.0	7.5	37
7	75.3	24.7	8.0	48
11	67.0	33.0	3.5	9
12	75.3	24.9	3.1	22
25	52.0	48.0	3.2	-4
57	65.4	34.6	19.7	35
19	100.0	0.0	3.3	51
20	100.0	0.0	4.1	19
14	67.6	32.4	3.3	5
60	53.0	47.0	3.0	-15
61	53.0	47.0	3.5	-15

TABEL 5: INVLOED VAN DE SAMENSTELLING EN DE KETENLENGTE OP DE Tg

`ب` بە

÷12

රුංං

In tabel 5 staat voor een aantal polymeren de samenstelling en de verhouding tussen de methacrylaat- en acrylaatmonomeren vermeld en de lengte van de zijgroepen. Ook staat in deze tabel de glasovergangstemperatuur van deze polymeren. De invloed van de samenstelling van de polymeren op de Tg is goed te zien bij bijvoorbeeld P13, P19 en P20. P13 bestaat uit MMA, HEMA en BuA en heeft een Tg van 15°C. Bij P19 is BuA vervangen door BuMA. P19 bestaat dus helemaal uit methacrylaten en heeft een Tg van 51°C. P20 bestaat ook helemaal uit methacrylaten, maar doordat BuMA is vervangen door een monoméer met een lange flexibele staart, DoMA, heeft P20 een Tg van 19°C. In tabel 3 is te zien dat polymeren met een hoge polymerisatiegraad, zoals P1 en P2, een hogere Tg hebben dan de polymeren met een lagere polymerisatiegraad.

De polymerisatiegraad van de meeste polymeren is niet erg hoog. Op zich is dit niet erg, omdat het eigenlijk prepolymeren zijn, waarvan de eigenschappen pas na het crosslinken van belang zijn. Het is echter wel een nadeel dat door de lage polymerisatiegraad sommige polymeren gemiddeld slechts iets meer dan twee funktionele groepen hebben. Bij het crosslinken met een bifunktionele crosslinker zal dan voornamelijk ketenverlenging optreden en nauwelijks vernetting.

0=C =C=0

figuur 17a: MDI





. . .

Hoofdstuk 4: De crosslinkreaktie

De polymeren zijn gecrosslinkt met twee verschillende crosslinkers: 4,4'-difenylmethaan diïsocyanaat (MDI), een bifunktionele crosslinker, en met Desmodur N 3300, een trimeer van hexamethyleen diïsocyanaat. Desmodur N is een trifunktionele crosslinker. Zie figuur 17.

De reaktie tussen de OH-groepen van het polymeer en de isocyanaatgroepen van de crosslinker gaat als volgt:

De reaktie tussen de OH-groepen van het polymeer en de isocyanaatgroepen van de crosslinker is op drie verschillende manieren gevolgd. Met FTIR is het verloop van de isocyanaat-piek in de tijd bij een bepaalde temperatuur gevolgd. Ook is gekeken naar de invloed van de katalysator dibutyltin dilauraat (DBTDL) op het verloop van de reaktie. Met DMTA is gekeken naar de verschuiving van de glasovergangstemperatuur bij toenemende crosslinkdichtheid. Tenslotte zijn de warmteëffecten van de reaktie gevolgd met DSC.

4.1 FTIR

De gebruikte FTIR is de Polaris van Mattson.

Voor het volgen van de crosslink reaktie is polymeer 28 (P28) gebruikt, omdat dit polymeer veel OH-groepen heeft. Daardoor kan tamelijk veel crosslinker worden toegevoegd en zijn de optredende effecten beter te bestuderen. Aan een oplossing van P28 in THF wordt een equivalente hoeveelheid crosslinker toegevoegd. Van deze oplossing wordt een druppel aangebracht op een KBr-plaatje waarna met behulp van een spin-coater het oplosmiddel door zeer snel draaien verdampt wordt. Dit wordt drie keer herhaald. Op deze manier wordt een laagje van circa 10 tot 20 μ m van het polymeer/crosslinker mengsel aangebracht.

Het KBr-plaatje met het polymeer/crosslinker laagje is in een thermostaat in de FTIR gemeten.

Het verloop van de reaktie tussen de OH-groepen en de isocyanaatgroepen kan gevolgd worden met de isocyanaatpiek bij 2272 cm⁻¹. Als interne standaard wordt de piek bij 2956 cm⁻¹ (C-H rek) gebruikt, die tijdens de reaktie niet verandert.

Zodra het monster ingebracht is wordt een spectrum opgenomen. Dan wordt de thermostaat ingesteld op de juiste temperatuur. Zodra die temperatuur bereikt is worden een hele reeks spectra opgenomen. In het begin wordt snel na elkaar gemeten (iedere minuut), maar als de reaktie niet meer zo snel verloopt wordt om het kwartier of om het half uur een spectrum opgenomen.

Op deze manier zijn de volgende mengsels gemeten: P28 met MDI bij 40°C, 60°C, 80°C en 100°C. P28 met Desmodur N 3300 bij 40°C, 60°C en 100°C. P28 met Desmodur N 3300 en 0.1 mol% DBTDL bij 40°C. De spectra van deze reakties staan in bijlage 3.

4.2 DMTA

De gebruikte DMTA is van Polymer Laboratories.

Met DMTA wordt de verschuiving van de glasovergangstemperatuur als gevolg van de toenemende crosslinkdichtheid gemeten.

Het monster wordt bereid door een oplossing van P28 met een equivalente hoeveelheid crosslinker met een penseel aan te brengen op een strookje asvrij filtreerpapier [18]. Dit wordt aan de lucht enigszins gedroogd en vervolgens wordt het monster gedurende bepaalde tijd bij de crosslinktemperatuur bewaard. Tenslotte worden in buiging log E', log E'' en tan δ van het monster gemeten. De meting vindt plaats bij 1 en 10 Hz van -50°C tot 150°C. De breedte van het gemeten strookje is 10 mm en de dikte 0,25 mm. De verschuiving van de glasovergangstemperatuur is te zien als een verschuiving van de piek van tan δ .

Op deze manier zijn de volgende monsters gemeten:

P28;

P28 met MDI na respectievelijk 10 en 25 minuten, en 1, 3 en 24 uur op 60°C; P28 met Desmodur N 3300 na 10 en 25 minuten, en 1, 3 en 24 uur op 100°C.





4.3 DSC

De warmte die vrijkomt bij de reaktie tussen de OH-groepen van het polymeer en de isocyanaatgroepen van de crosslinker kan met de DSC geregistreerd worden. Om te kijken of de reaktie goed te volgen is wordt eerst een temperatuurscan gemaakt van een mengsel van equivalente hoeveelheden octanol en MDI. Deze modelstof wordt gescand van -20 tot 130°C met een opwarmsnelheid van 10°C per minuut. Zie figuur 18. Op de scan is eerst een endotherme piek te zien bij 40°C. Dit is de smeltpiek van het MDI. Hierna komt een grote exotherme piek met een minimum bij 65°C. Dit is de warmte die vrijkomt bij de reaktie. Deze exotherme piek gaat vervolgens over in een endotherme piek bij 105°C. Dit is waarschijnlijk de smeltpiek van het reaktieprodukt. Om te kijken of de reaktie inderdaad heeft plaatsgevonden wordt van hetzelfde monster nog een temperatuurscan opgenomen. Op de scan van de tweede run is te zien dat de smeltpiek van het MDI en de exotherme piek verdwenen zijn. Het MDI is dus tijdens de eerste scan volledig opgereageerd.

Vervolgens wordt een mengsel gemaakt van P15 met een equivalente hoeveelheid MDI als crosslinker. Dit mengsel wordt gescand $\bar{v}an -20$ tot $180^{\circ}C$ met een opwarmsnelheid van $10^{\circ}C$ per minuut.

Tenslotte wordt nog een mengsel gemaakt van P15 met een equivalente hoeveelheid Desmodur N 3300 als crosslinker. Ook dit mengsel wordt gescand van -20 tot 180°C met een opwarmsnelheid van 10°C per minuut.

De reaktie tussen P15 en beide crosslinkers is ook isotherm gevolgd met de DSC. De reaktie tussen P15 en MDI is gevolgd bij 60° C en de reaktie tussen P15 en Desmodur N 3300 bij 100° C.



figuur 19: IR-spectra van de reaktie van P28 met Desmodur N 3300



figuur-20: afname van MDI in de tijd











figuur 23: tan δ van Desmodur N 3300

4.4 Resultaten en dicussie

4.4.1 Resultaten FTIR

In figuur 19 is te zien hoe het spectrum van P28 met Desmodur N 3300 tijdens het verloop van de reaktie bij 100°C verandert. De afname van de piek bij 2272 cm⁻¹ laat zien dat de hoeveelheid isocyanaat afneemt, terwijl de verschuiving van de brede piek tussen 3600 cm⁻¹ en 3300 cm⁻¹ wijst op omzetting van OH-groepen in NH-groepen.

De spectra van alle polymeer/crosslinker mengsels die bij verschillende temperaturen gemeten zijn, zijn te vinden in de bijlagen. In figuur 20 is voor de reaktie van het polymeer met MDI de hoogte van de isocyanaatpiek (in procenten) bij verschillende temperaturen uitgezet tegen de tijd (in minuten). Duidelijk is te zien dat de reaktie bij 40°C na drie uur nog niet op de helft is, terwijl bij 100°C na één uur nog ongeveer 10% van de oorspronkelijke hoeveelheid isocyanaat over is.

Voor de reaktie van het polymeer met Desmodur N 3300 is in figuur 21 de hoogte van de isocyanaatpiek uitgezet tegen de tijd. Behalve naar de invloed van de temperatuur op het verloop van de reaktie is ook gekeken naar de invloed van de katalysator DBTDL hierop. De reaktie verloopt bij 40° C langzaam; na zes uur is ongeveer een kwart van de oorspronkelijke hoeveelheid isocyanaat omgezet. Bij 100° C verloopt de reaktie een stuk sneller; na anderhalf uur is meer dan 90% omgezet. Het effect van de katalysator geldt vooral in het begin van de reaktie. Na één uur bij 40° C is bijna 40% omgezet, maar na drie uur is het slechts opgelopen tot 50%.

4.4.2 Resultaten DMTA

In figuur 22 staan de tan δ voor P28 en P28 met MDI in één figuur, zodat goed de verschuiving van de glasovergangstemperatuur te zien is. Omdat de piek van tan δ na 24 uur op 60°C nog maar 0,5°C verschoven is, mag geconcludeerd worden dat de reaktie na drie uur bij 60°C vrijwel voltooid is. De tan δ van P28 en P28 met Desmodur N 3300 zijn uitgezet in figuur 23. Ook hier is de piek van tan δ na 24 uur 100°C nog een beetje verschoven ten opzichte van de piek na 3 uur. De reaktie van het P28 met Desmodur N 3300 is dus na 3 uur 100°C nog niet helemaal voltooid.



.

Desmodur N 3300

4.4.3 Resultaten DSC

In figuur 24 staan in één figuur de eerste en de tweede scan van P15 met MDI. De endotherme piek bij 40°C is de smeltpiek van MDI. Meteen daarna komt de exotherme reaktiepiek, die zijn minimum heeft bij 100°C. Beide pieken zijn verdwenen tijdens de tweede scan. Dit wijst er op dat alle MDI tijdens de eerste scan gereageerd heeft.

De scans van het mengsel van P28 met Desmodur N 3300 staan in figuur 25. Ook heir is een grote exotherme piek te zien die tijdens de tweede scan helemaal verdwenen is. De exotherme piek heeft zijn minimum bij 160°C, Wat er op wijst dat de reaktie met Desmodur N 3300 bij een hogere temperatuur verloopt dan de reaktie met MDI. Dit komt doordat het alifatische Desmodur N 3300 minder reaktief is dan het aromatische MDI.

Op beide isotherme scans in figuur 26 en 27 is te zien dat in het begin van de reaktie de meeste warmte vrijkomt. Na een aantal uur neemt de door de DSC toegevoerde warmte nog maar nauwelijks toe. De reaktie gaat dan nog maar heel langzaam, maar is nog niet voltooid. De isotherme scans van de DSC zijn goed te vergelijken met de figuren 20 en 21 waarin de resultaten van de FTIR metingen zijn uitgezet. Ook hier is te zien dat het overgrote deel van de reaktie gedurende het eerste uur plaatvindt.

Uit zowel FTIR als DMTA en DSC blijkt dat na drie uur de reaktie tussen het polymeer en MDI bij 60°C en tussen het polymeer en Desmodur N 3300 bij 100°C nog niet helemaal voltooid is. Daarom is besloten om 0,1 mol% DBTDL als katalysator toe te voegen als van het polymeer gecrosslinkt materiaal gemaakt wordt voor de mechanische metingen.

Hoofdstuk 5: Mechanische eigenschappen van het gecrosslinkte materiaal

5.1 Vervaardiging van het gecrosslinkte materiaal

Om de invloed van een bepaalde eigenschap van het lineaire polymeer, bijvoorbeeld ketenlengte, het aantal functionele groepen per keten of de spacerlengte van het funktionele monomeer, op de modulus van het gecrosslinkte polymeer te kunnen bepalen, mogen de polymeren alleen in die eigenschap van elkaar verschillen. Elk verschil in de sterkte wordt dan bepaald door het verschil in die eigenschap.

Van een aantal van deze polymeren wordt een gecrosslinkt plaatje gemaakt om dynamisch mechanische metingen aan te kunnen doen. De plaatjes, met een dikte van 1 tot 2 mm, worden gemaakt door aan een oplossing van een polymeer in THF een kleine overmaat crosslinker (3 %) en 0,1 mol% DBTDL toe te voegen. Deze oplossing wordt uitgeschonken in een teflon vormpje, waarna het onder stikstof wordt weggezet om het oplosmiddel te laten verdampen. De crosslinkreaktie vindt dan al plaats.De volgende dag wordt het vormpje enkele uren onder vacuüm gezet om de laatste restjes oplosmiddel te verwijderen. Tenslotte wordt het plaatje gedurende drie uur in de oven bij 100° C gezet om de crosslinkreaktie te voltooien.

5.2 Dynamisch mechanische metingen

Aan de gecrosslinkte plaatjes zijn dynamisch mechanische metingen gedaan met de reometer van Rheometrics. Uit de plaatjes wordt een schijfje met een diameter van 2,5 cm gestansd. Dit schijfje wordt ingeklemd tussen de twee platen van de Rheometrics. De onderste plaat legt een oscillerende deformatie op aan het polymeerschijfje. De bovenste plaat registreert de afschuifmodulus G'. De meeste metingen worden uitgevoerd bij 100°C, omdat de meeste polymeren zich dan in het rubberplateau bevinden. Voor de berekeningen van de \overline{M}_c is namelijk een waarde voor G' uit het rubberplateau nodig. Er is gemeten in het frequentiegebied van 10⁻² tot 10² Hz.

Het is niet gelukt om deze monsters met de DMTA in rek te meten, omdat de monsters stuk gaan voordat de metingen zijn begonnen of omdat ze zo weinig signaal geven dat de metingen gestopt zijn.

polymeer nr.	Mn kg∕mol		-OH per molekuul	invoer OH mol%	spacer	zijgroep	verschil
1	19.4	173	17.5	10.1	HEMA	BuA	keten-
13	3.5	31	3.3	10.1	HEMA	BuA	lengte
6	7.5	67	4.7	7.0	HEMA	BuA	keten-
11	3.5	31	2.4	7.0	HEMA	BuA	lengte
7	8.0	73	7.2	9.9	HEMA	BuA	keten-
12	3.1	28	2.8	9.9	HEMA	BuA	lengte
1	19.4	173	17.5	10.1	HEMA	BuA	OH-
57	19.7	178	4.7	2.7	HEMA	BuA	gehalte
11 15 16	3.5 3.8 3.1	31 33 26	2.4 8.2 9.6	7.0 19.8 - 36.4	HEMA HEMA HEMA	BuA BuA BuA	OH- gehalte
27	3.8	33	3.6	9.5	HEMA	BuA	OH-
28	3.7	31	6.9	19.3	HEMA	BuA	gehalte
13	3.5	31	3.3	10.1	HEMA	BuA	zijgroep
19	3.3	28	2.9	10.0	HEMA	BuMA	
20	4.1	27	2.8	10.0	HEMA	DoMA	
1	19.4	173	17.5	10.1	HEMA	BuA	spacer
58	17.9	122	12.2	10.0	POMX	BuA	
13	3.5	31	3.3	10.1	HEMA	BuA	spacer
14	3.3	28	3.0	9.7	HHMA	BuA	
27	3.8	33	3.6	9.5	HEMA	BuA	spacer
59	4.1	27	2.1	9.0	POMX	BuA	
60	3.0	25	2.4	9.0	HHMA	BuA	
61	3.5	28	2.8	9.0	HDoMA	BuA	
56	3.0	25	2.1	9.0	HHA	BuA	acr./
60	3.0	25		9.0	HHMA	BuA	methacr.

TABEL 6: VERGELIJKING EIGENSCHAPPEN POLYMEREN

TABEL 7: RESULTATEN RHEOMETRICS

-

۰.

		ME	I	Desmodur	N 3300
polymeer	spacer-	M⊂	G'	Mc	G'
nr.	lengte	kg/mol	kPa	kg∕mol	kPa
1	2	1.3	185	1.2	101
13	2	2.7	22	1.5	91
1	2	1.3	185	1.2	101
57		7.3	22	5.3	46
27	2	2.4	44	1.5	88
28	2	0.8	143	0.6	106
1	2	1.3	185 · 1	1.2	101
58	21	1.8	51	1.6	118
13	2	2.7	22	1.5	91
14	6	3.3	29	1.7	74
27	2	2.4	44	1.5	88
60	6	7.5	44	2.1	73
61	12	4.4	103	1.9	49
56	6	30.0	37	2.7	57
60	6	7.5	44	2.1	73

5.3 Resultaten en discussie

5.3.1 Dynamisch mechanische metingen

In tabel 6 staan de polymeren ingedeeld naar de eigenschappen en in tabel 7 staan de opslagmoduli G' van een aantal van deze polymeren.

De opslagmodulus G' is een maat voor de stijfheid van een polymeer. De G' van verschillende gecrosslinkte polymeren zijn met elkaar vergeleken. Om een betere vergelijking te kunnen maken is van de polymeren die in ketenlengte of in OH-gehalte verschillen de \overline{M}_c uitgerekend met de formule van Berger en Huntjens (9), waarbij de massa van de crosslinker verwaarloosd is:

$$\overline{M}_{c} = \frac{\overline{M}_{n}}{(rf-2)}$$
 voor met MDI gecrosslinkte polymeren

 $\overline{M}_{c} = \frac{\overline{M}_{n}}{(rf-1)}$ voor met Desmodur N 3300 gecrosslinkte polymeren

De berekende waarden voor \overline{M}_c (met r = 1,0) staan ook in tabel 7.

Gecrosslinkte polymeren met een kleine \overline{M}_c hebben in het algemeen een grotere stijfheid dan netwerken met een grotere \overline{M}_c . Dit komt doordat de netwerken met een kleine \overline{M}_c op veel meer plaatsen verknoopt zijn en daardoor hebben de ketensegmenten minder bewegingsvrijheid.

De met MDI gecrosslinkte polymeren met een lage \overline{M}_{c} hebben zoals verwacht een hogere modulus dan die met een hogere \overline{M}_{c} . P1 heeft bijvoorbeeld een hogere G'-modulus dan P13 en P57, en de G' van P28 is veel hoger dan van P27.

Als polymeren met verschillende spacerlengtes gecrosslinkt worden, is de verwachting dat de netwerken met een kleine spacerlengte een grotere stijfheid hebben dan netwerken met een grote spacerlengte.

Bij de polymeren met verschillende spacerlengtes die met MDI zijn gecrosslinkt is niet aan de verwachtingen voldaan. Van P14, met een spacerlengte van zes C-atomen, is de G'-modulus 29 kPA, terwijl P13, met een spacer van twee C-atomen een G' heeft van 22 kPa. Ook bij P27, P60 en P61 is de G'-modulus niet hoger bij een kortere spacerlengte. P27 en P60 hebben dezelfde G' van 44 kPa, terwijl de spacerlengte van P27 twee C-atomen is en van P60 zes C-atomen. De G' van P61, dat een spacer heeft van twaalf C-atomen is 103 kPa. Een mogelijke verklaring is dat de OH-groepen aan lange flexibele spacers beter in staat zijn om de isocyanaatgroepen van het MDI te bereiken dan de OH-groepen aan de korte spacers. Er kunnen daardoor meer verbindingen worden gevormd en er ontstaat een dichter netwerk, wat het effekt van de langere spacer opheft. Alleen P58, dat het monomeer POMX bevat en dus een zeer lange spacer heeft, heeft een lagere modulus dan P1, dat een korte spacer heeft.

P56 en P60 hebben dezelfde spacerlengte maar P56 bevat het monomeer HHA terwijl P60 HHMA bevat. De G' van P60 is 44 kPa en is dus groter dan de G' van P56 (37 kPa) omdat P60 meer methacrylaat bevat dan P56.

Ook de met Desmodur N 3300 gecrosslinkte polymeren met een lage Mc hebben een hogere G'-modulus dan die met een hoge $\overline{M}c$. De G' van P1 (101 kPa) is hoger dan van P13 (91 kPa) en P57 (46 kPa), en P28 is heeft met een G' van 106 kPa een grotere stijfheid dan P27 (88 kPa).

De G'-modulus van de met Desmodur N 3300 gecrosslinkte polymeren met verschillende spacerlengtes is lager bij langere spacers.

De G' van P13, dat een spacer heeft van twee C-atomen, is 91 kPa en P14, met een spacer van zes C-atomen heeft een G' van 74 kPa. Van P27, P60 en P61 met spacerlengtes van respectievelijk twee, zes en twaalf C-atomen, heeft P27 de hoogste G'-modulus en P61 de laagste. Dat de flexibiliteit van de langere spacers nu niet zorgt voor een hogere modulus bij het crosslinken komt doordat Desmodur N 3300 zelf flexibele spacers heeft van zes C-atomen.

De uitzondering hierop vormt P58 met een hogere G'-modulus dan P1. Door de zeer lange spacers van POMX kan ieder Desmodur N 3300 molekuul makkelijk met verschillende polymeerketens reageren, terwijl de kans groot is dat de drie isocyanaatgroepen van Desmodur N 3300 alle drie met OH-groepen van dezelfde keten van P1 reageren en dus geen crosslink opleveren.

De G' van P56 is ook hier lager dan van P60, omdat P56 meer acrylaat bevat dan P60.

	MDI			Desmodu	r N 3300	
polymeer nr.	M̃c B&H kg∕mol	Mc N kg∕mol	M⊂ tN kg∕mol	Mc B&H kg/mol	M̃c N kg∕mol	Mc tN kg∕mol
1	1.3	15.9	7.8	1.2	27.6	15.4
13	-2.7	137	3.9	1.5	31.7	4.8
14 .	3.3	104	3.3	1.7	39.4	4.6
27	2.4	68.4	3.5	1.5	32.8	4.9
_ 28	0.8	18.9	2.7	0.6	23.7	4.5
56	30.0	83.8	3.0	2.7	52.8	4.7
57	7.3	149	17.8	5.3	70.1	21.4
58	1.8	61.4	15.4	1.6	25.8	14.7
60	7.5	69.8	3.3	2.1	40.4	4.8
61	4.4	29.8	2.9	1.9	60.8	5.6

TABEL 8: RESULTATEN CROSSLINKDICHTHEID

.

<u>ک</u> بی.*

·· *

нч 1

5.3.2 De crosslinkdichtheid

Uit de waarden voor G' kan op twee manieren de \overline{M}_c berekend worden. De waarden voor \overline{M}_c zoals berekend met de formules van Berger en Huntjens (9), Nakamichi (11) en te Nijenhuis staan in tabel 8.

De theoretisch minimale \overline{M}_{c} is in het algemeen veel lager dan de uit de G'modulus berekende waarden. Dit komt doordat er geen ideaal netwerk wordt gevormd. In formule (9) wordt er van uitgegaan dat iedere funktionele groep een crosslink oplevert, behalve de funktionele groepen die nodig zijn voor ketenverlenging. Bij crosslinking met een bifunktionele crosslinker zijn dat er twee en met een trifunktionele is dat er één. In werkelijkheid is dit niet zo; er worden losse uiteinden gevormd, en ringen, en een deel van het polymeer zal helemaal niet worden opgenomen in het netwerk. Het deel van het gecrosslinkte polymeer, dat geen deel uitmaakt van het netwerk is de solfraktie.

In formule (11) wordt niet gecorrigeerd voor de sol-fraktie en daardoor worden veel hogere waarden voor \overline{M}_c berekend. In formule (11) wordt het polymeer als één netwerk beschouwd. Uit een lage modulus wordt dan altijd een hoge \overline{M}_c berekend. De waarden voor \overline{M}_c die met deze formule berekend zijn, zijn veel hoger dan de theoretische waarden.

De met de formule van te Nijenhuis berekende waarden voor \overline{M}_c liggen in dezelfde orde grootte als de theoretische waarden. Omdat bij de meeste polymeren niet alle funktionele groepen voor crosslinking zorgen is de experimenteel bepaalde \overline{M}_c meestal groter dan de theoretische. Alleen voor die polymeren, die maar weinig funktionele groepen hebben, zoals P56, en zijn gecrosslinkt met een bifunktionele crosslinker is de experimenteel bepaalde \overline{M}_c lager dan de theoretische. Dit komt doordat deze polymeren veel molekulen hebben met maar één funktionele groep, en dus na het crosslinken een grote solfraktie hebben. Bij het berekenen van de theoretische waarde worden deze molekulen wel meegemiddeld, terwijl ze geen deel uitmaken van het netwerk, en dus geen bijdrage leveren aan de \overline{M}_c .

	MDI			Desmodu	r N 3300	
polymeer nr.	G' kPa	M⊂ kg/mol	M̄c'' kg∕mol	G' kPa	M⊂ kg⁄mol	M̄c'' kg∕mol
1	185	7.8	7.2	101	15.4	12.7
13	22	3.9	2.5	91	4.8	2.9
14	29	3.3	2.2	74	4.6	2.7
27	44	3.5	2.4	88	4.9	3.0
28	143	2.7	2.1	106	4.5	2.9
56	[′] 37	3.0	2.0	57	4.7	2.6
57	22	17.8	13.2	46	21.4	15.2
58	51	15.4	12.6	118	14.7	12.2
60	44	3.3	2.2	73	4.8	4.0
61	103	2.9	2.1	49	5.6	3.1
					•	
			-			•
	-					~
-						<u></u>

TABEL 9: RESULTATEN MC-BEPALING DOUR TE NIJENHUT	ABEL '
--	--------

۰ . شر

۰. ۲.

Met de formule van te Nijenhuis kan ook de \overline{M}_c van alleen het netwerk bepaald worden; de \overline{M}_c ''. In tabel 9 staan de \overline{M}_c en de \overline{M}_c '' van de gecrosslinkte polymeren vermeld,zoals ze zijn berekend met de formule van te Nijenhuis. Omdat de polymeermolekulen die zich in de solfraktie bevinden niet worden meegemiddeld, is de \overline{M}_c '' altijd kleiner dan de \overline{M}_c .

Een nadeel van de formule van te Nijenhuis is dat er geen rekening wordt gehouden met de aard van de crosslinker. Polymeren die zijn gecrosslinkt met het aromatische MDI zijn veel stijver dan polymeren die vernet zijn met een alifatische crosslinker zoals HMDI (Hexamethyleen diïsocyanaat). Doordat een met MDI gecrosslinkt polymeer bij dezelfde crosslinkdichtheid een hogere modulus hebben zal er een lagere \overline{M}_{c} berekend worden dan bij een met HMDI gecrosslinkt polymeer.

De theoretische waarden van \overline{M}_c voor de polymeren die met Desmodur N 3300 zijn gecrosslinkt zijn lager dan voor de polymeren die met MDI vernet zijn, omdat door een trifunktionele crosslinker te gebruiken meer verknopingen ontstaan. De uit de G'-modulus berekende waarden voor \overline{M}_c zijn echter voor de met MDI gecrosslinkte polymeren lager.

De crosslinkers MDI en Desmodur N 3300 kunnen vanwege het verschil in funktionaliteit niet onderling vergeleken worden. Toch is waarschijnlijk het verschil in flexibiliteit wel van invloed op de G'-modulus, en dus op de daaruit berekende waarden voor \overline{M}_c .

Hoofdstuk 6: Conclusie

De resultaten van de metingen met FTIR en DMTA laten zien dat het verloop van de reaktie tussen de hydroxygroepen van het polymeer en de isocyanaatgroepen van de crosslinker goed te volgen is. Omdat beide metingen laten zien dat de reaktie na drie uur nog niet voltooid is, wordt een katalysator gebruikt bij het vervaardigen van de plaatjes gecrosslinkt materiaal.

Uit de resultaten van de mechanische metingen van het gecrosslinkte materiaal blijkt dat de eigenschappen van het lineaire polymeer en de aard van de crosslinker van grote invloed zijn op de modulus van het gecrosslinkte materiaal. Netwerken met een lage \overline{M}_{c} hebben een hogere modulus dan netwerken met een hoge \overline{M}_{c} . Een lage \overline{M}_{c} is te bereiken door langere ketens met dezelfde samenstelling te vernetten of door ketens met meer funktionele groepen te gebruiken.

Bij met Desmodur N 3300 gecrosslinkte polymeren blijkt een langere spacerlengte in het algemeen tot een lagere G'-modulus te leiden, terwijl dit bij de netwerken met MDI leidt tot een hogere G'. Langere spacers zorgen bij het crosslinken met Desmodur N 3300 voor meer flexibiliteit en dus voor minder stijfheid. Bij het crosslinken met MDI zorgen langere spacers juist voor meer vernetting, omdat ze de isocyanaatgroepen van de crosslinker makkelijker kunnen bereiken.

De G'-modulus is ook afhankelijk van de verhouding acrylaat/methacrylaat van het lineaire polymeer. De G' is groter naarmate het netwerk meer methacrylaat bevat.

Er kan dus een netwerk gesynthetiseerd worden met de gewenste stijfheid door de samenstelling, de ketenlengte en de spacerlengte van het lineaire polymeer te variëren.

Met de resultaten van de dynamisch mechanische metingen kan de Mc van de netwerken worden bepaald. Omdat in de formule van Nakamichi niet wordt gecorrigeerd voor de sol-fraktie voldoet deze niet. De formule van te Nijenhuis is beter geschikt, al wordt er bij de berekening van de $\overline{M}c$ geen rekening gehouden met de aard van de crosslinker. De waarden voor $\overline{M}c$ die met deze formule berekend zijn liggen in het algemeen in de buurt van de theoretische $\overline{M}c$.

Literatuurlijst

- [1] B.B.Kine en R.W.Novak, Acrylic and Methacrylic Ester Polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 1.
- [2] S. Paul, Progress in Organic Coatings, 5, (1977).
- [3] G.Y. Tilak, Progress in Organic Coatings, 13, (1985).
- [4] J.H. Lowell, Coatings, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, second edition, vol. 3.
- [5] K. Sato, Progress in Organic Coatings, 8, (1980).
- [6] R.J. Young, Introduction to Polymers, Chapman and Hall, (1983).
- [7] W.H. Brendley, Paint and Varnish Produktion, july, (1973).
- [8] W. Mijs, Collegediktaat Polymeerchemie, (1991).
- [9] S.V. Lonikar, N. Rungsimuntakul, R.D. Gilbert en R.E. Fornes, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 28, (1990).
- [10] K.C. Frisch en L.P. Rumao, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C5(1), (1970).
- [11] W.J.A. Woittiez, Struktuuropheldering met behulp van Spectroscopische Methoden in de Organische Chemie, van 't Hoff Instituut, (1987).
- [12] S.S. Labana, Cross-Linking, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, second edition, vol. 4.
- [13] L.E. Nielsen, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C3(1), (1969).
- [14] M. Akay, S.J. Bryan en E.F.T. White, J. Oil Col. Chem. Assoc., 56, (1973).
- [15] J. Berger en F. Huntjens, Die Angewandte Makromulekulare Chemie, 76/77, (1979).
- [16] T. Nakamichi, Progress in Organic Coatings, 14, (1986).
- [17] K.A. te Nijenhuis, Macromol. Chem., 192, (1991).
- [18] D.J. Skrovanek en C.K. Schoff, Progress in Organic Coatings, 16, (1988).

Macromonomers of propylene oxide

CH₂=CHCOOCH₂CH₂O(CH₂-CH-O)_nH End groups: Acrylate Hydroxyl (60% of secondary) Chain : Nearly statistical distribution of h-t, h-h, t-t units

Molecular weights :

·⇒> Sample PO MX

 $\overline{M}_n = 475 \text{ (gpc)}$ $\overline{M}_{w}^{\prime}/\overline{M}_{n}$ 1.15



CRL F90039 1990.02.15



BIJLAGE

Voorschrift voor de bepaling van hydroxylgroepen na verestering met dinitrobenzoylchloride

1. Principe

Hydroxylgroepen worden in pyridine met 3,5-dinitrobenzoëzuur veresterd, de overmaat reagens wordt met water gehydrolyseerd.

Vervolgens wordt potentiometrisch met tetrabutylammoniumhydroxyde $(\pm 0,3 \text{ N} \text{ in IPA})$ getitreerd. Er zijn drie equivalentiepunten waarneembaar, de eerste is die van bij de reactie vrijgekomen HCl, de tweede van 3,5-dinitrobenzoëzuur en de laatste van de gevormde dinitrobenzoaatester. Het verschil in verbruik van de laatste twee sprongen wordt gebruikt om het hydroxylgehalte te berekenen.

2. <u>Reagentia</u>

- a. Pyridine A, bijv. Baker no. 8073, watervrij gemaakt door drogen op molsieves.
- b. 0,2 M 3,5-dinitrobenzoylchloride in pyridine, bijv. Janssen Chimica no. 16.862.81. Deze oplossing moet dagelijks worden aangemaakt (6.1).
- c. 0,3 N tetrabutylammoniumhydroxydeoplossing (TBAH). Aan een rotavapor wordt 0,1 N TBAH in 2-propanol/methanol, bijv. Merck no. 9162, ingedampt bij een badtemperatuur van ca. 40°C tot een titer van ca. 0,3 N wordt bereikt. De titerstelling kan plaatsvinden op benzoëzuur in IPA (titer t mol/l).

CRL F90039 1990.02.15



Bijlage 2

-12-

3. <u>Apparatuur</u>

- a. Apparatuur voor het uitvoeren van potentiometrische titraties bijvoorbeeld Metrohm titroprocessor 670.
- b. Glas calomelelectrode gevuld met een verzadigde oplossing van LiCl in methanol, bijv. Metrohm no. 6.0214.000 (6.2).
- c. Injectiespuit 100 µl.

4. <u>Uitvoering</u>

- a. Weeg af in een 50 ml stoperlenmeyer een hoeveelheid monster die ca. 0,4 meq OH-groepen bevat (i g) (6.3).
- b. Voeg met een maatpipet of een dispensor 7 ml dinitrobenzoylchlorideoplossing toe. Sluit de erlenmeyer en los het monster op onder roeren.
- c. Laat 30 minuten reageren bij kamertemperatuur.
- d. Voeg na afloop van de reactie 100 μl water aan het reactiemengsel toe.
- e. Laat nogmaals 30 minuten reageren.
- f. Verdun met ca. 35 ml pyridine.
- g. Titreer, onder doorleiden van stikstof, met 0,3 N TBAH in isopropanol tot voorbij het derde equivalentiepunt (6.4). Voor de Metrohm 670 titroprocessor gelden de volgende titratieomstandigheden:

36

aard : dynamische titratie

drift : 50 mv/min

```
m. delay : 10 s
```

mpt. dens.: 0

f. vesol : 0,1%

CRL F90039 1990.02.15



Bijlage 2

5. <u>Berekening</u> Bepaal het verbruik aan TBAH bij de tweede en de derde potentiaalsprong (verbruik V2 resp. V3 ml). Het gehalte bedraagt: (V3-V2) x t meq OG/g waarin: V2 = verbruik in ml bij tweede sprong V3 = verbruik in ml bij derde sprong t = titer TBAH in mol/l i = inweeg monster in g

6. Opmerkingen

- 6.1 Voorkom contact van zowel DNBCl en de oplossing met vocht i.v.m. hydrolyse van het zuurchloride. Het ditrobenzoëzuur lost slecht in pyridine op zodat een troebele oplossing ontstaat wanneer teveel DNBCl is gehydrolyseerd.
- 6.2 Het is gebleken dat, onder deze vrij kritische condities, niet alle electroden even goed voldoen. De beste electrode is die, welke de laagste potentiaal geeft in pyridine waaraan enige druppels TBAH titrant zijn toegevoegd.
- 6.3 Voor de analyse moeten de monsters eerst worden gedroogd om te voorkomen dat teveel reagens door water uit het monster wordt gehydrolyseerd. Dit is vooral van belang bij lage gehaltes waar relatief veel monster wordt ingewogen.
- 6.4 De eerste sprong is niet altijd duidelijk waarneembaar.





' Bijlage 3





Polymeer 28 met Desmodur N (3300) & 0.1 % DBTDL





POLYMEER 28 MET DESMODUR N 100 C

