



IGF-Vorhaben-Nr.: 17072 N



Laufzeit: 01.04.2011 - 30.06.2014

<b>Titel</b>	<b>Flüssigchromatographische Charakterisierung von vernetzten Epoxidharzen nach gezieltem Abbau</b>
--------------	---

IGF-Vorhaben-Nr. 17072 N

### Einleitung und Problemstellung

Vernetzte Polymere, zu denen auch Phenol- und Epoxidharze gehören, haben sich seit ihrer Erfindung zu vielseitigen Hochleistungswerkstoffen entwickelt. Gerade aufgrund ihrer thermischen und mechanischen Eigenschaften finden Epoxidharze vielfältige Anwendungen, z.B. im Automobilbereich als Kupplungs- und Bremsscheiben, als Klebstoffe, Schutzbeschichtungen, Industriefußböden, in der Elektrotechnik, bis hin zu Verbundwerkstoffen in der Luft- und Raumfahrt und sogar als Zahn- und Knochenzement in der Medizintechnik. Um die Energiesparziele der Bundesregierung zu erreichen, sind insbesondere in der Verkehrstechnik leichte aber dennoch hochbelastbare Werkstoffe gesucht, sollen in Zukunft mehr tragende Teile durch Kunststoffteile aus Faserverbundstoffen ersetzt werden. Um neue Materialien schnell und kostengünstig entwickeln zu können, sind möglichst genaue Kenntnisse der physikalisch-chemischen Eigenschaften gefragt. Bei vernetzten Polymeren werden diese Eigenschaften in besonderem Maße von der Molmassenverteilung, dem Vernetzungsgrad und der Funktionalität der Vernetzungsstellen der verwendeten Ausgangsharze bestimmt. Duromere bilden aufgrund ihrer hohen Vernetzungsstruktur jedoch unerschmelzbare und unlösliche Materialien. Somit sind die meisten modernen analytischen Methoden, die über die molekular-chemische Struktur Erkenntnisse liefern könnten, nicht einsetzbar. Meist werden zur Charakterisierung thermische Methoden herangezogen. Diese können aber nur die makroskopische Summe des Einflusses der Netzwerkstruktur wiedergeben, nicht aber Aufschluss über die molekulare Struktur des aufbauenden Netzwerkes geben. Vor allem kleine und mittlere Unternehmen sind mit der Verarbeitung von Duromeren beschäftigt und deshalb von dieser Problematik betroffen.

**Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit  
und Systemzuverlässigkeit LBF**  
Bartningstraße 47  
64289 Darmstadt, Germany

Phone: +49 6151 705-0  
Fax: +49 6151 705-214  
[www.lbf.fraunhofer.de](http://www.lbf.fraunhofer.de)  
[info@lbf.fraunhofer.de](mailto:info@lbf.fraunhofer.de)

Die ungekürzte oder auszugsweise Wiedergabe dieses Prüfberichts sowie seine Verwendung zu Werbezwecken bedarf der schriftlichen Genehmigung der Institutsleitung. © 2014 Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF  
*Reprints of this report or parts of it or its use for promotion purposes require the prior written permission of the director of the Fraunhofer Institute.*

## Lösungsweg

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war es, vernetzte Epoxidharzsysteme gezielt derart abzubauen, dass lösliche oligomere und polymere Spaltprodukte entstehen. Diese löslichen Spaltprodukte sind dann mit den modernen Charakterisierungsmethoden hinsichtlich ihrer molekular-chemischen Struktur zu analysieren. Aus den Ergebnissen sollten Rückschlüsse auf die Molekularstruktur von vernetzten Epoxidharzen gewonnen werden. Bei der Erarbeitung der Abbaubedingungen wurden zwei Wege beschritten: thermischer und chemischer Abbau. Die anschließende Charakterisierung sollte mittels flüssigchromatographischer Analysemethoden erfolgen und aus deren Resultaten über die Art und die Menge an Spaltprodukten wichtige Rückschlüsse über den molekularen Aufbau des ursprünglichen Netzwerkes erhalten werden.

## Erzielte Ergebnisse:

An einem ausgewählten mittels IPDA vernetzten DGEBA-Epoxidharzes wurde zunächst die thermische Spaltung evaluiert. Diese wurde in der TGA unter Verwendung von Drucktiegeln bei Temperaturen oberhalb von 300 °C durchgeführt. Eine systematische Parameteroptimierung hinsichtlich Thermolysetemperatur und -dauer führte zu reproduzierbaren Mengenanteilen an löslichen Fragmenten von ca. 60 % der Ausgangsmasse (Abbildung 1).

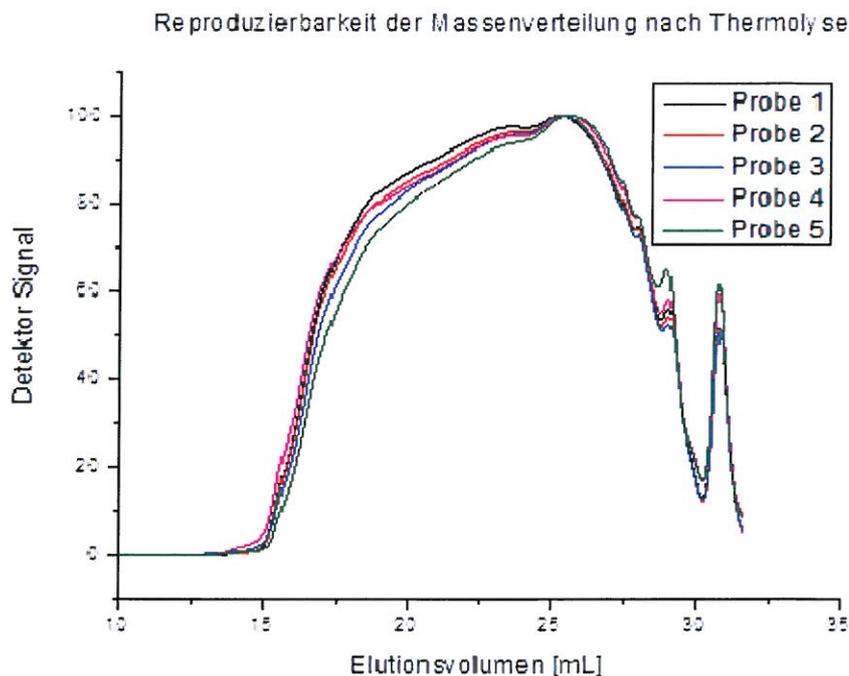


Abbildung 1: Untersuchung zur Reproduzierbarkeit des thermischen Abbaus mittels TGA. Vergleich der GPC-Chromatogramme der löslichen Anteile von fünf Ansätzen eines mittels IPDA vernetzten DGEBA-Epoxidharzes.

Die dabei erhaltenen Molekulargewichte der Fragmente waren ausreichend groß, um sicherzustellen, dass intakte Netzwerkstrukturen vorhanden sind. Hieran folgten Untersuchungen mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Pyr-GC/MS (Abbildung 2).

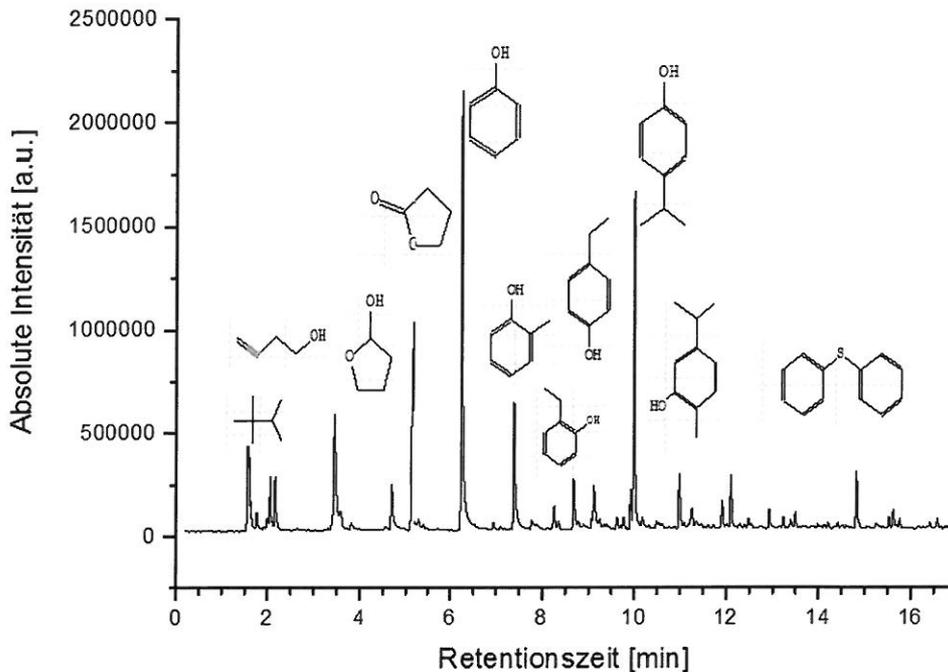


Abbildung 2: Chromatogramm der Pyr-GC/MS an einem thermisch behandelten DGEBA-Epoxidharz W2. Thermischer Abbau mittels TGA.

Es zeigte sich, dass der thermische Abbau zur Bildung von Doppelbindungen und zum Bindungsbruch an der Isopropylgruppe der Bisphenol-A-Einheit führte. Verzweigungspunkte der Netzwerkstruktur konnten mit beiden Methoden nicht identifiziert werden. Die bei diesem Vorgehen nur geringen verfügbaren Probenmengen (ca. 5 mg) stellen für den späteren Einsatz einer fertig entwickelten Untersuchungsmethode keinen unüberwindlichen Nachteil dar. Für die Entwicklung der Methode selbst erweisen sie sich jedoch als großes Problem, da für die Entwicklung der Trenn- und Analysenmethoden größere Materialmengen benötigt werden. Daher wurde versucht in einem Muffelofen größere Mengen des Materials thermisch zu spalten. Trotz systematischer Variation der Systemparameter (Verwendung unterschiedlicher Reaktionsgefäße aus Glas, Metall usw., Variation der Temperatur, der Reaktionsdauer) gelang es nicht beim Abbau im Muffelofen reproduzierbare Spaltungsbedingungen zu identifizieren, die ein Upscaling erlauben. Die Ursache hierfür liegt mit großer Wahrscheinlichkeit in einer ungünstigen Temperaturverteilung im Ofen. Um die genannten Nachteile zu umgehen, wurde als alternativer Weg die Spaltung unter Verwendung starker Säuren untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Salpetersäure unter optimierten Abbaubedingungen ein partieller Abbau der Netzwerke derart reproduzierbar gelingt, dass die erhaltenen Fragmente ausreichend hohe Molekulargewichte für die Charakterisierung der Netzwerkstruktur aufweisen. Die in dieser Arbeit untersuchten Harzsysteme wiesen eine sehr große Ähnlichkeit in ihrer chemischen Struktur auf, was die flüssigchromatographische Untersuchungen erschwerte. Auch aus diesem Grund war die Optimierung der Abbaubedingungen zur Charakterisierung ähnlicher Polymersysteme überaus wichtig. Die im Forschungsvorhaben angedachten Adsorptions- und Fällungschromatographie führten nicht zum erhofften Ziel. Entweder es wurde gar keine Trennung der Fragmente erzielt, oder aber diese war nicht reproduzierbar. Ein erfolgreicher Ansatz hingegen war die Verwendung eines molmassensensitiven Detektors (Viskositätsdetektor) und der universellen Kalibrierung. Es konnten damit nicht nur die wahren Molekularmassen der abgebauten Fragmente bestimmt, sondern auch anhand der viskosimetrischen Daten das Vorhandensein einer verzweigten Netzwerkstruktur erstmals nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte anhand des Elutionsprofils auf den eingesetzten Härter zurückgeschlossen und ansatzweise die Häufung von Verknüpfungspunkten in der Netzwerkstruktur abgeschätzt werden (Abbildung 3).

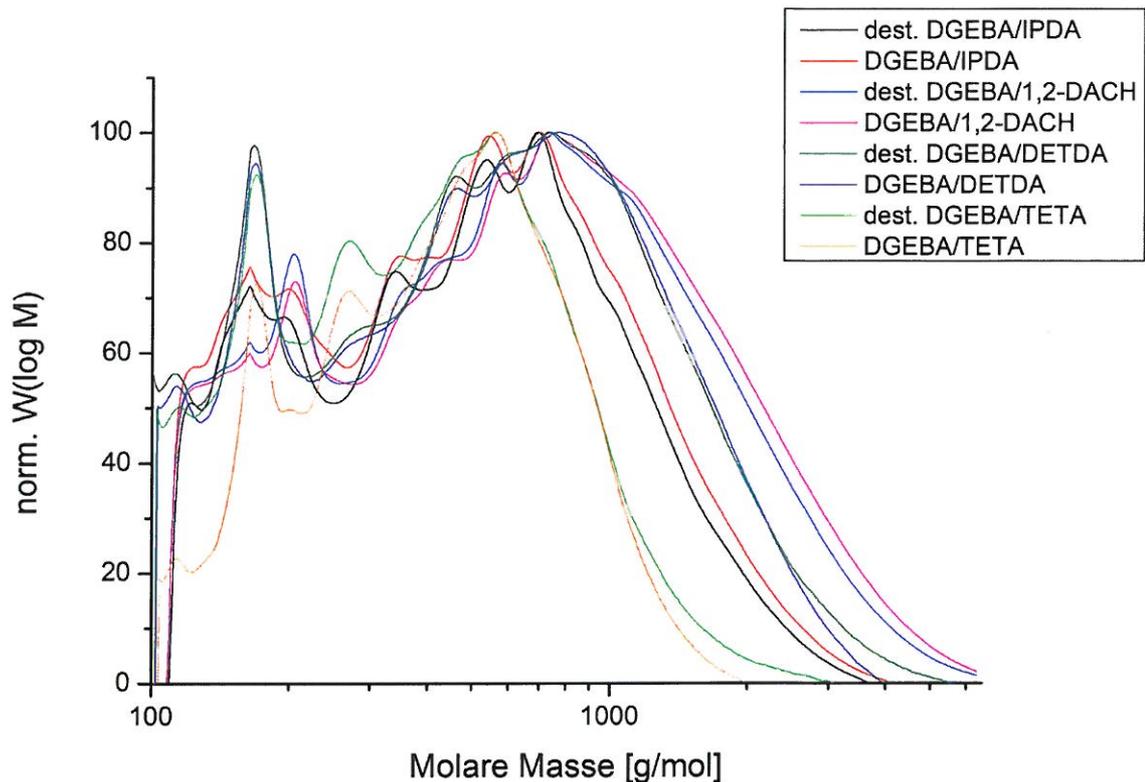


Abbildung 3: GPC-Chromatogramme der löslichen Spaltprodukte von verschiedenen Epoxidharzen, die sich u.a. im eingesetzten Härter unterscheiden.

Zukünftig sollte es auf Basis der Zimm-Stockmayer Theorie möglich sein genauere Angaben über die Anzahl der bei einer Molmasse vorliegenden Verzweigungspunkte zu machen. Auch hieraus ließen sich wiederum wichtige Informationen zur Struktur der Fragmente und somit des ursprünglichen Netzwerkes machen lassen.

Insgesamt konnte im Rahmen des vorliegenden Vorhabens eine neue Methode zum gezielten Abbau von vernetzten Epoxidharzen entwickelt werden. Die erhaltenen löslichen Epoxidharzanteile sind in gängigen Lösungsmitteln löslich und können mit chromatographischen und spektroskopischen Analysemethoden charakterisiert werden. Für die Flüssigchromatographie wurde eine Methode erarbeitet, mit der erstmals eine Teilcharakterisierung vorgenommen werden konnte.

### **Danksagung und Bestellhinweise**

Das IGF-Vorhaben 17072 N der Forschungsvereinigung Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) zum Thema

„Flüssigchromatographische Charakterisierung von vernetzten Epoxidharzen  
nach gezieltem Abbau“

wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Für diese Förderung sei gedankt.

Auch für die Unterstützung der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. (FGK) sei gedankt.

Weiterhin danken wir den im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Unternehmen für ihre fachliche Unterstützung.

Die gesamten Forschungsergebnisse können einem umfangreichen Forschungsbericht entnommen werden, der zum Selbstkostenpreis beim Fraunhofer LBF bestellt werden kann. Die Rechnung wird mit dem Bericht zugeschickt.

*Kontakt: Prof. Dr. Manfred Döring, Tel.: +49 6151 705-8675; [manfred.doering@lbf.fraunhofer.de](mailto:manfred.doering@lbf.fraunhofer.de)  
Dr. Frank Malz, Tel.: +49 6151 705-8763; [frank.malz@lbf.fraunhofer.de](mailto:frank.malz@lbf.fraunhofer.de)*