

# Protokoll zur Übung Herstellung eines acrylatbasierten Elastomerharzes

im Rahmen des Praktikums

Chemische Technologien organischer Stoffe



Betreuender Assistent  
**Univ.Ass. Dipl.-Ing. Stefan Baudis**

Verfasser des Protokolls: **Daniel Bomze 0726183**

# 1 Theoretischer Hintergrund

## 1.1 Aufgabenstellung

Aufgabe war es, ein vernetztes Acrylharz herzustellen. Dazu sollte zuerst aus Acryloinchlorid und 3-Hydroxypropionitril 2-Cyanoacrylat (CEA) hergestellt werden. Dieses sollte anschließend mit Ethoxytrimethylolpropantriacyrat (ETA) vernetzt werden. Als Radikalstarter stand Darocour 1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on) zur Verfügung.

Das fertige Polymer sollte auf seine Bruchdehnungseigenschaften untersucht werden.

## 1.2 Polymerisation

Bei der Polymerisation handelt es sich um eine radikalische Polymerisation, die durch UV-Licht initiiert wird. Als Radikalstarter wurde Darocour 1173 eingesetzt. Dieser zerfällt nach der folgenden Reaktion:

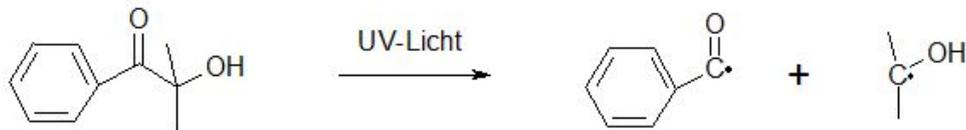


Abbildung 1.1: Mechanismus des Radikalstarts

Anschließend können CEA und ETA über den Mechanismus einer normalen radikalischen Polymerisation miteinander reagieren. Das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre soll den Einbau von Sauerstoff und die Bildung von Peroxiden verhindern. Diese könnten bei den höheren Temperaturen zerfallen und somit ein geringeres Molekulargewicht hervorrufen, das die Eigenschaften des Polymers maßgeblich verändern könnte. Weiters sollte während der Reaktion auf eine ausreichende Kühlung geachtet werden, um ein vorzeitiges Polymerisieren des entstandenen CEA zu verhindern.

## 2 Praktischer Teil

### 2.1 Versuchsdurchführung

#### 2.1.1 Herstellung von 2-Cyanoacrylat

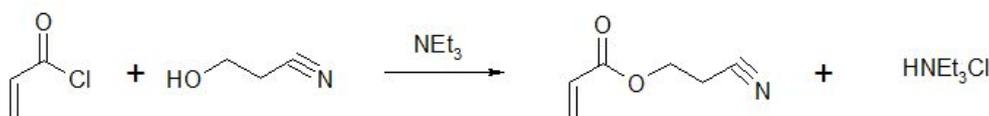


Abbildung 2.1: Reaktionsgleichung der Synthese von 2-Cyanoacrylat

Es wurden 10,08 g 3-Hydroxypropionitril sowie 24,97 g Triethylamin in 100 mL Dichlormethan in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt. Weiters wurde der Kolben mit einem Tropftrichter, einem Stickstoffballon sowie einem Thermometer ausgestattet. Gerührt wurde mit einem Magnetrührer. Der Kolben wurde mit einem NaCl-Eis-Gemisch auf  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Sobald das Reaktionsgemisch ausreichend abgekühlt war, wurde das Acryloylchlorid tropfenweise zugegeben, sodass die Temperatur nie über  $-2\text{ }^\circ\text{C}$  kam. Fast immer war die Temperatur unter  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ . Nach der vollständigen Zugabe (rund 90 Min) wurde über Nacht und Stickstoff-Atmosphäre weitergerührt.

Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat dreimal mit rund 40 mL 1:10 verdünnter HCl gewaschen, um überschüssiges Triethylamin zu entfernen. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend mit Natriumsulfat getrocknet, welches abfiltriert und mit Dichlormethan nachgewaschen wurde. Zu der Dichlormethanolösung wurden rund 20 mg Hydrochinonmonomethylether (MEHQ) hinzugefügt und das DCM am Rotavapor abgezogen. Dabei wurde der Druck sukzessive gesenkt und die Vorlage immer wieder entleert, um möglichst viel DCM zu entfernen. Anschließend wurde der verbleibende Rest an der Hochvakuumpumpe destilliert. Es wurde nur eine Fraktion aufgefangen. Diese hatte einen Siedebereich von  $54\text{ }^\circ\text{C} - 57\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $7,66 \cdot 10^{-2}$  mbar.

Die Ausbeute an 2-Cyanoacrylat betrug 9,5g und der Brechungsindex der Substanz wurde mit 1,4451 festgestellt.

#### 2.1.2 Herstellung von drei unterschiedlichen Proben

Es wurden drei unterschiedliche Mischungen von CEA, ETA sowie dem Radikalstarter hergestellt.

Mischung	CEA [g]	ETA [g]	Darocour 1173 [g]
<b>A</b>	1,96	0,02	0,02
<b>B</b>	1,88	0,1	0,02
<b>C</b>	1,78	0,2	0,02

Tabelle 2.1: Zusammensetzung der drei Zugproben

Tabelle 2.1 gibt Auskunft über die Zusammensetzung der drei Proben.

### 2.1.3 Aushärtung des Polymers

Die im vorigen Schritt hergestellten Proben wurden anschließend in eine Silikonform gegossen und unter einer UV-Lampe ausgehärtet. Dabei konnte durch die extreme Hitzeentwicklung durch die exotherme Reaktion eine Rauchentwicklung festgestellt werden. Nachdem die Proben einseitig bestrahlt wurden, wurden sie gewendet und erneut dem UV-Licht ausgesetzt. Anschließend wurden die Proben über Nacht abkühlen gelassen.

### 2.1.4 Zugversuch

Die Proben wurden vermessen und anschließend entlang eines Lineals so lange gezogen, bis sie auseinander rissen. Die Länge, bei der der Riss eintrat, wurde so gut wie möglich festgestellt und notiert.

## 2.2 Auswertung

Jede Probe war am Anfang 8 cm lang. Die Bruchdehnung wurde nach folgender Formel berechnet

$$\text{Bruchdehnung} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100$$

Hierbei steht  $l$  für die Länge beim Bruch/Riss,  $l_0$  für die Anfangslänge.

Mischung	$l_0$ [cm]	$l$ [cm]	Bruchdehnung [%]
<b>A</b>	8	25	212
<b>B</b>	8	20	150
<b>C</b>	8	15	88

Tabelle 2.2: Längen vor und nach dem Zugversuch der Proben A, B und C

## 2.3 Ergebnisse & Diskussion

Betrachtet man die Ergebnisse der Bruchdehnungs-Analyse, so fällt einem auf, dass die Bruchdehnung mit zunehmendem Gehalt an ETA abnimmt. Tabelle 2.3 soll das verdeutlichen.

Mischung	CEA [g]	ETA [g]	Bruchdehnung [%]
A	1,96	0,02	212,5
B	1,88	0,1	150
C	1,78	0,2	87,5

Tabelle 2.3: Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Gehalt an ETA.

Stellt man die erhaltenen Werte graphisch dar, so lässt sich in dem untersuchten Bereich sogar eine lineare Übereinstimmung zwischen ETA-Gehalt und Bruchdehnung formulieren. Dies ist in Abbildung 2.2 ersichtlich.

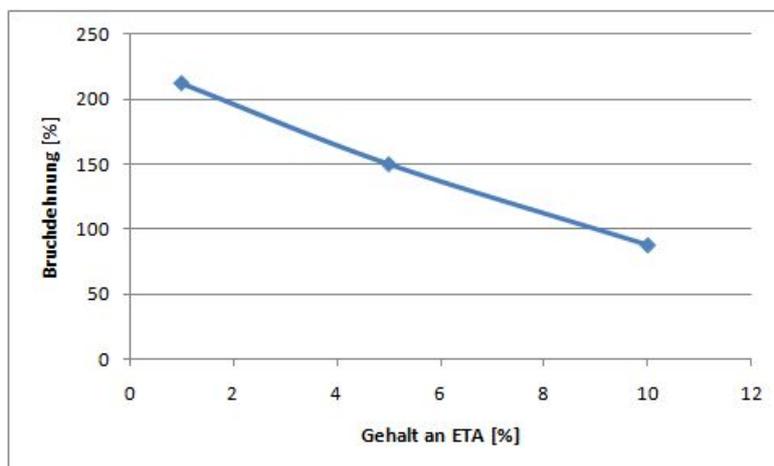


Abbildung 2.2: Bruchdehnung in Abhängigkeit vom Gehalt an ETA graphisch dargestellt

Erklären lässt sich dieses Verhalten mit der zunehmenden Sprödigkeit des Polymers, durch die stärkere Vernetzung mittels ETA. Ob dieses Verhalten über den gesamten Bereich so linear vom ETA-Gehalt abhängt, kann mangels Proben im höheren Konzentrationsbereich von ETA nicht vorausgesagt werden.

Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Bestimmung der Bruchdehnung sehr ungenau war, da sie ausschließlich per Augenmaß an einem Lineal durchgeführt wurde. Da sich jedoch das Polymer direkt nach dem Riss sofort wieder zusammenzieht, ist es sehr schwer einen genauen Punkt anzugeben, an dem die Probe gerissen ist. Für genauere Werte müsste ein Zugversuch mit Computerunterstützung durchgeführt werden.

Ausbeute 2-Cyanoacrylat	9,5g (54,24 % d.T.)
Brechungsindex 2-Cyanoacrylat $n_D$	1,4451
Siedepunkt $b_p$ ( $7,66 \cdot 10^{-2} \text{mbar}$ )	54 - 57 °C

Tabelle 2.4: Zusammenfassung der Synthese von 2-Cyanoacrylat

Tabelle 2.4 fasst die Ergebnisse der Synthese von 2-Cyanoacrylat noch einmal zusammen.