

Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen

Prüfverfahren

DIN
16 945

Reaction resins, reactants and reaction moulding materials; test methods

Ersatz für Ausgabe 04.76

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich und Zweck	1	4.20 Äquivalente UP- bzw. PHA-Doppelbindungen je 100 g Substanz	7
2 Begriffe	1	5 Prüfung von Reaktionsmitteln	7
2.1 Reaktionsharze	1	(Härter, Beschleuniger und andere)	7
2.2 Reaktionsmittel	2	5.1 Dichte	7
2.3 Reaktionsharzmassen	2	5.2 Brechzahl	7
3 Probenahme	2	5.3 Viskosität im Anlieferzustand	7
4 Prüfung von Reaktionsharzen	2	5.4 Schmelzintervall	7
4.1 Dichte	2	5.5 Flammpunkt	7
4.2 Brechzahl	2	5.6 Aminzahl	9
4.3 Farbzahl	2	5.7 Hydroxylzahl	9
4.4 Viskosität im Anlieferzustand	2	5.8 Wassergehalt	9
4.5 Viskosität nach Warmlagerung (sowie Viskositätsaufbau)	2	5.9 Säureanhydridgehalt	9
4.6 Schmelzintervall	2	5.10 Gehalt an Aktivsauerstoff	10
4.7 Flammpunkt	2	6 Prüfung von Reaktionsharzmassen	10
4.8 Masseverlust	2	6.1 Isothermer Viskositätsverlauf	10
4.9 Asche	3	6.2 Temperaturanstieg	11
4.10 Füllstoffe und Verunreinigungen	3	6.3 Gelierzeit	12
4.11 Trockenrückstand und Einbrennrückstand	4	6.4 Verhalten beim Härten	14
4.12 Säurezahl	4	6.5 Ermittlung der Gesamt-Volumenschwindung durch Dichtebestimmung	14
4.13 Verseifungszahl	4	7 Prüfbericht	15
4.14 Gehalt an flüchtigen Anteilen (Styrol und andere Monomere)	4	Zitierte Normen und andere Unterlagen	16
4.15 Epoxid-Äquivalent	5	Frühere Ausgaben	16
4.16 Hydroxylzahl	6	Änderungen	16
4.17 Gehalt an Methacrylat	6	Erläuterungen	16
4.18 Gehalt an Isocyanat	6		
4.19 Organisch gebundenes Chlor und Brom	6		

1 Anwendungsbereich und Zweck

Diese Norm gilt für die Prüfung von Reaktionsharzen, Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger u. a.) und Reaktionsharzmassen im Sinne von Abschnitt 2.

Die in den Abschnitten 4 bis 6 angegebenen Prüfverfahren berücksichtigen Reaktionsharze auf Basis von Epoxidharzen, Methacrylatharzen, ungesättigten Polyesterharzen, Phenacrylatharzen¹⁾ und Isocyanatharzen im Sinne von Abschnitt 2 und die entsprechenden Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen.

Welche Eigenschaften im Einzelfall zu bestimmen sind, richtet sich nach den Festlegungen für das betreffende Erzeugnis.

Prüfung von Reaktionsharzformstoffen siehe DIN 16 946 Teil 1.

2 Begriffe

2.1 Reaktionsharze

Reaktionsharze sind flüssige oder verflüssigbare Harze, die für sich oder mit Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger u. a.) ohne Abspaltung flüchtiger Komponenten durch Polyaddition bzw. Polymerisation härten.

Anmerkung: Man spricht bei diesen Reaktionsharzen auch z.B. von Gießharzen, Laminierharzen, Imprägnierharzen, Tränkhharzen, Träufelharzen.

¹⁾ In der anglo-amerikanischen Literatur werden diese inkorrekterweise auch als „Vinylester“ bezeichnet.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

Normenausschuß Kunststoffe (FNK) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN

2.1.1 Epoxidharze (im folgenden kurz „EP-Harze“²⁾³⁾ genannt) sind Reaktionsharze mit einer zur Härtung ausreichenden Anzahl von Epoxid-Gruppen.

2.1.2 Methacrylatharze (im folgenden kurz „MA-Harze“ genannt) sind Reaktionsharze, die aus einem polymerisierbaren Gemisch von polymeren und monomeren Methacrylsäureestern bestehen.

2.1.3 Ungesättigte Polyesterharze (im folgenden kurz „UP-Harze“²⁾³⁾ genannt) sind Reaktionsharze bestehend aus Polyestern, bei denen mindestens eine der Komponenten (meist mehrwertiger) Alkohol, vorzugsweise aber (meist mehrwertige) Carbonsäure ungesättigt ist und die mit monomeren polymerisierbaren Verbindungen copolymerisierbar sind.

2.1.4 Isocyanatharze sind Reaktionsharze mit einer zur Härtung ausreichenden Anzahl von Isocyanat-Gruppen³⁾.

2.1.5 Phenacrylatharze¹⁾ (im folgenden kurz „PHA-Harze“ genannt) sind Reaktionsharze aus Phenyl- und/oder Phenylen-Derivaten (z. B. aus Glycidylethern von Bisphenol A oder von Novolaken) mit endständig veresterter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, die in monomolekularen Verbindungen wie Styrol gelöst sind, mit denen sie copolymerisieren können.

2.2 Reaktionsmittel

2.2.1 Härter sind Stoffe oder Stoffgemische, die die Polymerisation (z. B. bei MA-, UP- und PHA-Harzen) oder Polyaddition (z. B. bei EP-Harzen und Isocyanatharzen) und damit das Härten bewirken.

2.2.2 Beschleuniger sind Substanzen, die, in kleinen Mengen zugesetzt, Reaktionen, z. B. die Vernetzungsreaktion, beschleunigen.

2.3 Reaktionsharzmassen

Reaktionsharzmassen sind verarbeitungsfertige Mischungen eines Reaktionsharzes mit den erforderlichen Reaktionsmitteln (Härter, Beschleuniger u. a.), mit oder ohne Füllstoffe, gegebenenfalls mit Lösemitteln.

Anmerkung: Je nach Verarbeitung und Anwendung spricht man bei diesen Reaktionsharzmassen auch z. B. von Gießharzmassen, Laminierharzmassen, Imprägnierharzmassen, Tränkharzmassen, Träufelharzmassen.

3 Probenahme

Dem zu prüfenden Erzeugnis wird eine Durchschnittsprobe entnommen, deren Menge für den Umfang aller vorgesehenen Prüfungen ausreicht (Begriff Durchschnittsprobe siehe DIN V 53 242 Teil 1).

4 Prüfung von Reaktionsharzen⁴⁾

In Tabelle 1 sind Hinweise gegeben, nach welchen Prüfverfahren die Reaktionsharze im Regelfall geprüft werden können (●). Welche Prüfungen im Einzelfall durchzuführen sind, richtet sich nach den einschlägigen Normen oder den Angaben in technischen Lieferbedingungen oder sonstigen Festlegungen.

Die Prüfungen sind im Normalklima DIN 50 014 – 23/50-2 durchzuführen, falls nichts anderes angegeben ist.

4.1 Dichte

Die Dichte wird nach DIN 51 757 bestimmt.

4.2 Brechzahl

Die Brechzahl wird nach DIN 51 423 Teil 2 bestimmt.

4.3 Farbzahl

Die Farbzahl wird nach der Hazenfarbskala nach DIN ISO 6271 bestimmt, intensive Gelbfärbung – etwa ab Hazenfarbzahl 100 – wird als Jodfarbzahl nach DIN 6162 bestimmt.

4.4 Viskosität im Anlieferzustand

Die dynamische Viskosität im Anlieferzustand (η_1) wird nach DIN 53 015 oder mit einem Rotationsviskosimeter nach DIN 53 214 in Verbindung mit DIN 53 019 Teil 1 oder mit einer Viskositätswaage bei einer festzulegenden und im Prüfbericht anzugebenden Temperatur bestimmt.

Anmerkung: Als Meßtemperaturen werden empfohlen 23, 60, 80 und 100 °C.

4.5 Viskosität nach Warmlagerung (sowie Viskositätsaufbau)

Falls nichts anderes festgelegt ist, wird die Probe ($24 \pm 0,5$) h bei einer Temperatur von (120 ± 2) °C in einem geschlossenen Gefäß gelagert.

Anschließend wird die Viskosität nach Abschnitt 4.4 bestimmt (Viskosität nach Warmlagerung η_2). Der Viskositätsaufbau stellt die durch die Warmlagerung bedingte Viskositätserhöhung, bezogen auf die Ausgangsviskosität, dar.

Der Viskositätsaufbau wird nach folgender Zahlenwertgleichung berechnet und in % angegeben:

$$\text{Viskositätsaufbau} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1} \cdot 100$$

4.6 Schmelzintervall

Zur Beurteilung des Schmelzverhaltens von festen EP-Harzen wird das Schmelzintervall nach DIN 53 181 bestimmt.

4.7 Flammpunkt

Der Flammpunkt wird nach DIN ISO 2592 (Prüfung im offenen Tiegel nach Cleveland) bestimmt.

Liegt der Flammpunkt nach DIN ISO 2592 unter 79 °C, wird er nach DIN 53 213 Teil 1 (Prüfung im geschlossenen Tiegel) bestimmt.

4.8 Masseverlust

Etwa 5 g Reaktionsharz (Einwaage M_E) werden in einen Blechdeckel mit ebenem Boden ($75 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ Durchmesser, mit etwa 12 mm Randhöhe) auf 1 mg eingewogen und, falls nichts anderes festgelegt ist, 3 h im Wärmeschrank bei (140 ± 2) °C gelagert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird zurückgewogen (Auswaage M_A). Der Masseverlust in % ist dann:

$$\text{Masseverlust} = \frac{M_E - M_A}{M_E} \cdot 100$$

1) Siehe Seite 1

2) Kurzzeichen EP für Epoxid und UP für ungesättigte Polyester siehe DIN 7728 Teil 1.

3) Epoxidharze für Anstrichstoffe siehe DIN 53 188, ungesättigte Polyesterharze für Anstrichstoffe siehe DIN 53 184, Isocyanatharze für Anstrichstoffe siehe DIN 53 185.

4) Beim Umgang mit Reaktionsharzen, Reaktionsmitteln, Reaktionsharzmassen und den benötigten Prüfmitteln sind die notwendigen gesundheitlichen Schutzmaßnahmen zu treffen. Dabei sind die einschlägigen Vorschriften zu beachten.

Tabelle 1.

Eigenschaft	Prüfung nach Abschnitt	EP-Harze		MA-Harze		UP-Harze	
		un- gefüllt	gefüllt	un- gefüllt	gefüllt	un- gefüllt	gefüllt
Dichte	4.1	●	●	●	●	●	●
Brechzahl	4.2	●		●		●	
Farbzahl	4.3			●		●	
Viskosität im Anlieferzustand							
a) nach DIN 53 015	4.4	●		●		●	
b) mit Rotationsviskosimeter nach DIN 53 214	4.4	●	●				
Viskosität nach Warmlagerung	4.5	●	●	●	●	●	●
Schmelzintervall	4.6	●					
Flammpunkt	4.7	●	●	●	●	●	●
Masseverlust	4.8	●	●				
Asche	4.9	●		●			
Füllstoffe	4.10		●		●		●
Verunreinigungen	4.10	●		●		●	
Säurezahl	4.12			●	●	●	●
Verseifungszahl	4.13					●	
Gehalt an flüchtigen Anteilen	4.14					●	●
Epoxid-Äquivalent	4.15	●	●				
Hydroxylzahl	4.16					●	
Methacrylatgehalt	4.17			●	●		
Isocyanatgehalt	4.18						
Organisch gebundenes Chlor und Brom	4.19	●	●	●	●	●	●
Äquivalente UP- bzw. Vinylester-Doppel- bindungen je 100 g Substanz	4.20			●	●	●	●

4.9 Asche

Etwa 5 g Reaktionsharz (Einwaage M_E) werden in einen Porzellantiegel mit etwa 50 ml Inhalt (z. B. Tiegel DIN 12 904-1/50) auf 1 mg eingewogen, zuerst vorsichtig über der Flamme des Bunsenbrenners trocken verascht und dann bei 500 bis 600 °C im Tiegelofen 30 min geglüht. Nach Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur wird zurückgewogen (Auswaage M_A). Der Ascheanteil wird als Massenanteil ω (A) in Prozent nach folgender Gleichung berechnet:

$$\omega \text{ (A)} = \frac{M_A}{M_E} \cdot 100$$

⁵⁾ Über die Bezugsquelle gibt Auskunft: Normenausschuß Kunststoffe, Burggrafenstraße 6, 1000 Berlin 30.

4.10 Füllstoffe und Verunreinigungen

Etwa 3 g Reaktionsharz (Einwaage M_E) werden in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben auf 1 mg eingewogen. Der Harzanteil wird durch Zugabe von etwa 50 ml Aceton oder Dichlormethan gelöst. Nach Abfiltrieren des Füllstoffes bzw. der Verunreinigungen durch einen vorher bei 105 °C getrockneten Glasfildertiegel⁵⁾ wird mit etwa 100 ml des verwendeten Lösemittels nachgewaschen und bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur wird zurückgewogen (Auswaage M_A). Der Gehalt an Füllstoff bzw. Verunreinigungen in % ist dann:

$$\frac{M_A}{M_E} \cdot 100$$

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Eigenschaft	Prüfung nach Abschnitt	Isocyanatharze		PHA-Harze	
		un- gefüllt	gefüllt	un- gefüllt	gefüllt
Dichte	4.1	●	●	●	●
Brechzahl	4.2	●		●	
Farbzahl	4.3			●	
Viskosität im Anlieferzustand					
a) nach DIN 53 015	4.4	●		●	
b) mit Rotationsviskosimeter nach DIN 53 214	4.4	●	●	●	●
Viskosität nach Warmlagerung	4.5				
Schmelzintervall	4.6				
Flammpunkt	4.7	●	●	●	●
Masseverlust	4.8				
Asche	4.9	●			
Füllstoffe	4.10		●		●
Verunreinigungen	4.10	●		●	
Säurezahl	4.12			●	●
Verseifungszahl	4.13			●	
Gehalt an flüchtigen Anteilen	4.14			●	●
Epoxid-Äquivalent	4.15				
Hydroxylzahl	4.16			●	
Methacrylatgehalt	4.17				
Isocyanatgehalt	4.18	●	●		
Organisch gebundenes Chlor und Brom	4.19	●	●	●	●
Äquivalente UP- bzw. Vinylester-Doppel- bindungen je 100 g Substanz	4.20			●	●

Müssen aus besonderen Gründen andere als die angegebenen Lösemittel zum Lösen des Reaktionsharz-Anteiles verwendet werden, sind diese im Prüfbericht anzugeben.

Anmerkung: Das Prüfverfahren eignet sich nicht zur Bestimmung des Gehaltes an Füllstoffen und Verunreinigungen, die im verwendeten Lösemittel ganz oder teilweise löslich sind.

4.11 Trockenrückstand und Einbrennrückstand

Wird in der Praxis nicht bestimmt.

4.12 Säurezahl

Die Säurezahl wird nach DIN 53 402 bestimmt.

4.13 Verseifungszahl

Die Verseifungszahl wird nach DIN 53 401 bestimmt.

4.14 Gehalt an flüchtigen Anteilen (Styrol und andere Monomere)

Einige Tropfen (0,4 bis 0,5 g) Reaktionsharz werden in ein zuvor gewogenes niedriges Wägegias DIN 12 605 80 × 30 eingefüllt, das Wägegias wird gut verschlossen und auf 1 mg gewogen (Einwaage M_E). Dann werden einige Tropfen Toluol hinzugefügt. Durch kurzes Umschwenken wird das mit Toluol verdünnte Reaktionsharz in dünner Schicht auf die gesamte Bodenfläche des Wägegias verteilt. Anschließend wird die Probe im offenen Wägegias im Wärmeschrank bei $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 2 h gelagert und nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Exsikkator zurückgewogen (Auswaage M_A). Der Gehalt an Styrol als Massenanteil ist in Prozent

$$\omega(\text{C}_8\text{H}_8) = \frac{M_E - M_A}{M_E} \cdot 100$$

Anmerkung: Sofern andere flüchtige Verbindungen vorhanden sind, kann nach dem gleichen Verfahren gearbeitet werden. Dabei sind jedoch gegebenenfalls die Temperatur und Dauer der Lagerung zwischen Lieferant und Abnehmer zu vereinbaren.

4.15 Epoxid-Äquivalent

Das Epoxid-Äquivalent stellt diejenige Reaktionsharzmenge in g dar, die 16 g epoxidisch gebundenen Sauerstoff (Epoxidsauerstoff) enthält.

4.15.1 Verfahren A

Das Verfahren A stimmt sachlich mit der Internationalen Norm ISO 3001 : 1978 überein. Es ist jedoch nicht bei stickstoffhaltigen Reaktionsharzen anwendbar.

4.15.1.1 Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens⁶⁾

Das in Chloroform und Eisessig gelöste Reaktionsharz wird mit Tetraethylammoniumbromid-Lösung versetzt und mit Perchlorsäure titriert. Der Verbrauch an Perchlorsäure ist dem Gehalt an Epoxidsauerstoff äquivalent.

4.15.1.2 Prüfmittel

Essigsäure (Eisessig) mit einem Massenanteil von 99 bis 100 %, zur Analyse

Essigsäureanhydrid, zur Analyse

Chloroform, zur Analyse

Kaliumhydrogenphthalat, zur Analyse

Indikatorlösung: Lösung von 0,1 mg Kristallviolett in 100 ml Eisessig

Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

(Herstellung siehe Abschnitt 5.6; die Temperatur der Lösung ist auf 0,1 K zu messen.)

Tetraethylenammoniumbromid-Lösung

(Zum Herstellen werden 100 g Tetraethylenammoniumbromid in 400 ml Eisessig gelöst. Dazu werden einige Tropfen Indikatorlösung gegeben. Ändert sich dadurch die Farbe, muß durch Zugabe von Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ die ursprüngliche Farbe wieder eingestellt werden.)

Anmerkung: Bei manchen wenig reaktiven EP-Harzen empfiehlt es sich, Tetrabutylammoniumjodid in fester Form oder als 10%ige Lösung in Chloroform zu verwenden. In diesem Fall ist Lichteinwirkung möglichst zu vermeiden. Die Lösung ist nicht beständig und muß vor jeder Titration neu angesetzt werden.

4.15.1.3 Gerät

Waage mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg

Erlenmeyerkolben, 100 oder 250 ml mit Schliff

Bürette auf Vorratsflasche oder 10-ml-Bürette

Pipette, 10 ml

Glasapparatur mit Kegelschliffverbindungen; Lufträume durch Calciumchlorid vor Feuchtigkeit geschützt

Magnetrührer, Rührstab mit Polytetrafluorethylen ummantelt

Thermometer, das gestattet, die Temperatur auf 0,1 K zu messen

4.15.1.4 Durchführung

In den Erlenmeyerkolben wird eine Probe, die 0,6 bis 0,9 Epoxid-Milliäquivalent enthält, auf 0,2 mg eingewogen (Einwaage M_E).

Anmerkung: Diese Menge entspricht einer Masse zwischen 0,6 und 0,9 mal dem geschätzten Epoxid-Äquivalent.

Anschließend werden 10 ml Chloroform und 20 ml Eisessig zugegeben und die Probe wird, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, bei ständigem Rühren gelöst.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 ml Tetraethylammoniumbromid-Lösung und einige Tropfen Indikatorlösung zugegeben. Unmittelbar danach wird unter Rühren bis zum Farbumschlag nach Blau-grün mit Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, deren Temperatur auf 0,1 K zu messen ist, titriert.

In einem zweiten Erlenmeyerkolben wird in gleicher Weise, jedoch ohne Probe, ein Blindversuch durchgeführt.

$$\text{Epoxid-Äquivalent} = \frac{M_E \cdot 1000}{(a - b) \cdot \left[1 - \frac{t_1 - t_2}{1000} \right] \cdot n}$$

Hierin bedeuten:

M_E Einwaage in g

a Verbrauch an Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ in ml beim Hauptversuch

b Verbrauch an Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ in ml beim Blindversuch

t_1 Temperatur der Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ in °C während der Titration

t_2 Temperatur der Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ in °C während der Einstellung

n Normalität der Perchlorsäure $c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

Anmerkung: Der Korrekturfaktor $1 - \frac{t_1 - t_2}{1000}$ ist notwendig, weil

der Ausdehnungskoeffizient der Perchlorsäure

$c(\text{HClO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ $\frac{1,07}{10^3 \cdot K}$ beträgt. Dies entspricht einer Volumenänderung von 0,1 % je K.

Der Korrekturfaktor kann vermieden werden, wenn

bei gleichbleibender Temperatur gearbeitet wird.

4.15.2 Verfahren B⁷⁾

4.15.2.1 Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens

Das in Methylethylketon gelöste ungefüllte Reaktionsharz oder bei gefüllten Reaktionsharzen die filtrierte Lösung wird mit überschüssiger Methylethylketon-Salzsäure-Lösung versetzt. Die nicht zur Chlorhydrinbildung benötigte Säure wird zurücktitriert. Der Verbrauch an Salzsäure ist dem Gehalt an Epoxidsauerstoff äquivalent.

4.15.2.2 Prüfmittel

Methylethylketon (MEK), zur Analyse

Methylethylketon-Salzsäure-Lösung (im folgenden kurz MEK/HCl-Lösung genannt): 10 ml konzentrierte Salzsäure zur Analyse werden in 300 ml MEK gelöst.

Alkoholische Kaliumhydroxid-Lösung $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

Indikator: 0,1 mg Kresolrot in 100 mg Aceton (ω ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) = 80 %)

4.15.2.3 Durchführung

0,15 bis 0,2 g Reaktionsharz (für Epoxid-Äquivalente > 200 und bei Reaktionsharzlösungen kann die Einwaage größer sein) werden in einem 200-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliff auf 0,2 mg eingewogen, in 5 ml Methylethylketon gelöst und dann mit 10 ml der MEK/HCl-Lösung versetzt. Der Erlenmeyerkolben bleibt 30 bis 45 min bei Raumtemperatur verschlossen stehen (gelegentlich umschütteln).

⁶⁾ Anstelle der nachfolgend beschriebenen Prüfung kann auch potentiometrisch titriert werden.

⁷⁾ Verfahren nach W. Kleeberg und G. Jung, Kunststoffe 51 (1961), S. 714 – 715.