

LET'S TALK /
QUALITY

aliancys.com

aliancys
QUALITY RESINS



Bestimmung der Hydroxylzahl bei Aliancys

Hin zu zuverlässigeren und reproduzierbareren Messungen

Unser Gastautor Gabriele Rosa fühlt sich der Qualität verpflichtet. Im Qualitätssicherungslabor des Kunstharzherstellers Aliancys sorgt er als Labortechniker dafür, dass die Produkte die Qualitätsanforderungen von Aliancys und der Kunden erfüllen. Als ein altes Testprotokoll zur Bestimmung der Hydroxylzahl wiederholt zu falschen Ergebnissen

führte, beschlossen Gabriele und seine Kollegen, die Methode zu verbessern. Mit ihrem analytischen Ansatz und kritischen Denken gelang ihnen das: Das neue, verbesserte Testprotokoll liefert Gabriele und seinen Kollegen Ergebnisse, die zuverlässig und reproduzierbar sind und den hohen Qualitätsstandards entsprechen, die Aliancys seinen Kunden bieten möchte.

Im Rahmen der Produktcharakterisierung und der Qualitätskontrolle ist die Bestimmung der Hydroxylzahl ein unerlässlicher Schritt.

Aliancys: Herstellung und Prüfung von hochwertigen Kunstharzen

Aliancys ist ein multinationaler Hersteller von Kunstharzen. Diese kommen unter anderem in der Automobilindustrie, im Schiffbau, bei der chemischen Verankerung und bei der Sanierung von Rohrleitungen zum Einsatz. Am Aliancys-Standort in Filago (Abbildung 1), das 25 Kilometer von Mailand entfernt liegt, stellen wir Kunstharze her und prüfen diese. Im Zuge der Produktcharakterisierung und der Qualitätsprüfung ist die Bestimmung der Hydroxylzahl ein unerlässlicher Schritt.

Wie und warum wir die Hydroxylzahl bestimmen

Die Hydroxylzahl (OH-Zahl) ist die Menge an Kaliumhydroxid in mg, die der Anzahl an Hydroxylgruppen in 1 g Material entspricht. Da die Hydroxylgruppen an der Synthesereaktion des Kunstharzes beteiligt sind, dient die Messung der OH-Zahl im fertigen Produkt der Bewertung des Umsetzungsgrades.

Um die OH-Zahl zu bestimmen, werden die Hydroxylgruppen mit einer bekannten Menge Acetanhydrid acetyliert, wobei Essigsäure entsteht (Reaktion 1). Das überschüssige Acetanhydrid wird mit Wasser gespalten, wodurch ebenfalls Essigsäure entsteht (Reaktion 2). Diese kann anschliessend durch Titration mit einer Kaliumhydroxidlösung in Methanol quantifiziert werden (Reaktion 3). Bei der Blindwertbestimmung wird keine Probe hinzugefügt, was bedeutet, dass Reaktion 1 nicht stattfindet. Stattdessen wird das gesamte Acetanhydrid gemäss Reaktion 2 durch Hydrolyse abgebaut und dann gemäss Reaktion 3 titriert. Die Differenz zwischen dem Blindwert und dem Probenwert entspricht der Menge an reagiertem Acetanhydrid und daher der Anzahl an OH-Gruppen in der Probe.

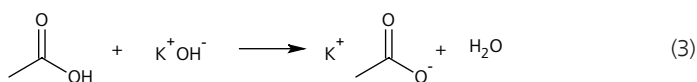
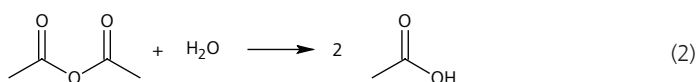
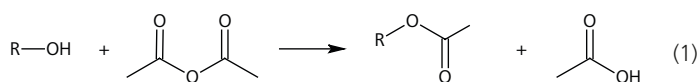


Abbildung 1. Der Aliancys-Standort in Filago bei Mailand.

Wo Schwierigkeiten entstehen

Viele Variablen beeinflussen die Bestimmung der Hydroxylzahl. Folglich können die Ergebnisse bei mehrfacher Analyse einer einzelnen Probe erheblich voneinander abweichen. Da unsere Kunden zuverlässige Ergebnisse brauchen, beschlossen wir, unsere internen Testmethoden zu verbessern, indem wir sämtliche Faktoren ausschlossen, die unsere Messungen möglicherweise beeinflussten.

Bis vor zwei Jahren befolgten wir ein Testprotokoll, das uns von DSM zur Verfügung gestellt wurde, einem Konzern, dem bis Januar 2016 auch Aliancys angehörte, zu der Zeit noch unter dem Namen DSM Composite Resins. Die Methode war relativ zuverlässig, stellte uns aber vor einige Probleme: Die Messzeit für jede Probe war lang und die für eine einzige Probe erhaltenen Ergebnisse wichen etwas voneinander ab. Weil es vorkam, dass die Acetylierungslösung verschmutzt wurde, ergaben sich schliesslich manchmal ungültige Analysen.

Unsere Messapparatur

Das Messsystem, das wir bei Aliancys verwenden (Abbildung 2), besteht aus einem Titrino und zwei Dosimaten, mit denen die Acetylierungslösung und das Titriermittel dosiert werden. Bevor die Lösungen in das Titriergefäß gelangen, werden sie durch ein thermostatisiertes Gefäß geleitet, in dessen Aussenhülle 26 °C warmes Wasser zirkuliert (Abbildung 3). Das garantiert, dass die Temperatur der Lösungen das ganze Jahr über konstant bleibt. Die Titrationsreaktion wird durch eine Solvotrode detektiert, eine Elektrode für Titrationsen in nichtwässrigen Lösungen. Ein Magnetrührer im Titriergefäß rührt die Probe während der gesamten Analyse.

«*Wir setzen uns mit jedem möglichen Einflussfaktor sorgfältig auseinander, auch mit den scheinbar vernachlässigbaren.*»



Abbildung 2. Der Titrino und die zwei Dosimaten bilden das Herzstück der bei Aliancys verwendeten Messapparatur.

Wie wir die Testmethode verbessert haben

Um die Testmethode zu verbessern, untersuchten wir zunächst jeden ihrer Schritte, angefangen mit der Auflösung der Probe bis zur Titration selbst. Wir setzten uns mit jedem möglichen Einflussfaktor sorgfältig auseinander – auch mit den scheinbar vernachlässigbaren, denn selbst deren Einfluss kann sich in der Summe auf das Endergebnis auswirken. Nachfolgend wird die verbesserte Methode Schritt für Schritt erläutert.

Schritt 1: Auflösung und Acetylierung

Die Probe, z. B. ein flüssiges Polyol, wird in ein Becherglas eingewogen. Dann werden 50 mL einer 14.5%-igen 4-(Dimethylamino)-pyridinlösung (DMAP) in Tetrahydrofuran (THF) und 10 mL einer 12.5%-igen Acetanhydridlösung in THF hinzugefügt. Vor der Dosierung müssen die Schläuche beider Lösungen gespült werden. Der Kreislauf wird während des Spülvorgangs geschlossen gehalten, sodass die Lösungen in ihre ursprünglichen Flaschen zurückfließen. Nach dem Spülen lassen wir ca. 4–10 mL der Lösung ab, um mögliche Luftblasen oder Verunreinigungen aus den Leitungen sowie dem Dosiersystem und der Bürettenspitze zu beseitigen.

Schliesslich wird ein Rührfisch hinzugefügt, bevor das Becherglas mit Parafilm dicht verschlossen und die Probe für 15 Minuten gerührt wird. So wird die Probe vollständig aufgelöst.

Abbildung 3. Bevor Acetylierungslösung und Titriermittel in das Titriergefäß gelangen, werden sie mithilfe thermostatisierter Gefässe wie dem hier abgebildeten auf 26 °C erwärmt.



Schritt 2: Degradation des zurückgebliebenen Acetanhydrids

Mit einer 3 mL fassenden Pasteurpipette wird dem Becherglas bidestilliertes Wasser hinzugefügt. Zwei Pipettenfüllungen genügen, wobei keine Präzision erforderlich ist, weil das Wasser im Überschuss hinzugefügt wird. Das Becherglas wird erneut mit Parafilm verschlossen, bevor die Probe für 15 Minuten gerührt wird.

Schritt 3: Titration

Bevor die Titration gestartet wird, werden 4–10 mL des Titrermittels abgelassen und der Dosierschlauch wird mit THF gespült. Dann wird die Lösung, die in Schritt 1 und 2 vorbereitet wurde, mit 0.5 N (0.5 mol/L) KOH-Lösung in Methanol titriert. Nach Abschluss der Analyse werden die Elektrode und der Dosierschlauch mit Ethanol gespült und für mindestens eine Minute in Wasser getaucht, bevor mit der nächsten Messung begonnen wird.

Das Ergebnis der Titration wird vom zuvor bestimmten Blindwert subtrahiert, um den sogenannten Deltawert zu erhalten. Die Hydroxylzahl wird schliesslich ermittelt, indem die Säurezahl dazu addiert wird, d. h. die Menge an KOH in mg, die erforderlich ist, um die Säure in 1 g der Substanz zu neutralisieren. Die Säurezahl wird durch eine separate Titration bestimmt und dient hier als Korrekturfaktor.

Wir messen jede Probe dreimal, um eine höhere Präzision zu erzielen. Befindet sich unter den drei Werten ein Ausreisser, so wird dieser nicht berücksichtigt und stattdessen das Mittel der beiden verbleibenden Werte berechnet.

Vorteile unserer Titrationsmethode

Indem jeder Schritt bei der Bestimmung der Hydroxylzahl wie oben beschrieben verbessert wird, erreichen wir eine höhere Reproduzierbarkeit: Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, unterscheiden sich die Ergebnisse der jeweils drei Messungen, die pro Probe vorgenommen werden, kaum voneinander.

Gemäss unserem Protokoll erfolgt die Probenvorbereitung getrennt von der Titration. Für fortlaufende Analysen ist das sehr nützlich, weil vorab mehrere Proben vorbereitet werden können, bevor mit der Analysesequenz begonnen wird. Die Trennung der einzelnen Schritte hat sich ebenfalls als hilfreich erwiesen, um die Verunreinigung des Acetylierungsreagenzes zu vermeiden, die die Ergebnisse beeinträchtigen kann.

Tabelle 1. Mithilfe der verbesserten Titrationsmethode erhaltene Messergebnisse für den OH-Wert.

Probe Nr.	Durchlauf	Probeneinwaage [g]	OH-Wert [mg KOH/g]	Mittel [mg KOH/g]	SD* [mg KOH/g]	RSD** [%]
1	1	2.336	112	112	0.000	0.00
	2	2.340	112			
	3	2.465	112			
2	1	2.272	112	112	0.577	0.52
	2	2.270	112			
	3	2.160	111			
3	1	5.048	7.4	7.4	0.153	2.05
	2	5.090	7.3			
	3	5.318	7.6			
4	1	5.088	18.8	18.7	0.265	1.41
	2	5.009	18.9			
	3	5.154	18.4			
5	1	5.134	18.5	18.4	0.115	0.63
	2	5.184	18.5			
	3	5.031	18.3			
6	1	5.050	7.6	7.6	0.058	0.76
	2	5.021	7.6			
	3	5.231	7.5			
7	1	3.042	136	136	0.577	0.43
	2	3.142	136			
	3	3.103	135			
8	1	2.086	136	136	0.577	0.43
	2	2.007	135			
	3	2.028	136			
9	1	3.020	104	103	0.577	0.56
	2	3.137	103			
	3	3.502	103			

* Absolute Standardabweichung

** Relative Standardabweichung

Entwicklung eines NIR-Modells

Die Zuverlässigkeit unserer Methode ist auch sehr wichtig für die Entwicklung eines Modells für die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS). Ist ein geeignetes Kalibriermodell vorhanden, kann die Hydroxylzahl mithilfe der NIRS innerhalb weniger Sekunden bestimmt werden. Mit unserer Titrationsmethode als Referenzmethode haben wir ein Kalibriermodell für die NIRS entwickelt. In Tabelle 2 sind die Hydroxylzahlen unbekannter Proben aufgeführt, die wir jeweils mit unserer Titrationsmethode und mit NIRS bestimmt haben. Der Vergleich belegt eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden, was die Zuverlässigkeit des Kalibriermodells demonstriert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 gegeneinander aufgetragen.

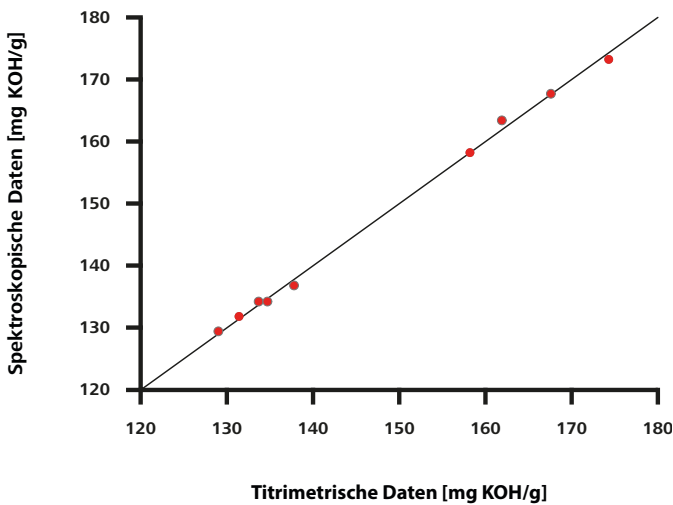


Abbildung 4. Um unser Kalibriermodell zu prüfen, haben wir die Hydroxylzahl mehrerer unbekannter Proben gemessen, sowohl durch NIR-Spektroskopie als auch durch Titration, und die Ergebnisse anschliessend verglichen (siehe auch Tabelle 2). Hier sind die Werte gegeneinander aufgetragen. Die schwarze Linie entspricht der Funktion $x = y$.

Tabelle 2. Die Hydroxylzahl unbekannter-Proben, gemessen durch Titration und NIRS.

Probe Nr.	OH-Zahl		Differenz
	Titrimetrisch	NIR	
A	131.4	131.8	0.4
B	129.0	129.4	0.4
C	133.7	134.2	0.5
D	161.9	163.4	1.5
E	158.2	158.2	0.0
F	174.3	173.2	-1.1
G	167.6	167.7	0.1
H	137.8	136.8	-1.0
I	134.7	134.2	-0.5

« *Ist ein geeignetes Kalibriermodell vorhanden, kann die Hydroxylzahl mithilfe der NIRS innerhalb weniger Sekunden bestimmt werden.*

«
Durch die Analyse und die Verbesserung jedes einzelnen Schritts unserer Titrationsmethode konnten wir ein Protokoll erstellen, das zuverlässige Ergebnisse liefert.

Fazit

Durch die Analyse und die Verbesserung jedes einzelnen Schritts unserer Titrationsmethode konnten wir ein Protokoll erstellen, das zuverlässige Ergebnisse bei der Messung der Hydroxylzahl liefert. Mit dieser Titrationsmethode als Referenzmethode entwickelten wir dann ein Kalibriermodell für die Nahinfrarotspektroskopie, das sich im Zuge der Validierung an unbekanntem Proben als robust erwies. Da die Nahinfrarotspektroskopie für die Routineanalytik einige Vorteile mit sich bringt, einschliesslich kurzer Analysenzeiten von nur wenigen Sekunden und einer einfachen Handhabung, stellt sie eine perfekte Ergänzung zur titrimetrischen Analysenmethode dar. Dank unserer verbesserten Methode können wir unseren Kunden die zuverlässigen Ergebnisse bieten, die sie brauchen.

Über den Autor

Gabriele Rosa, 33, ist seit 2010 bei Aliancys (bis Ende 2015 DSM) beschäftigt. Als Techniker im Qualitätssicherungs-labor unterstützt er die Produktionsabteilung in analytischen Fragen wie auch bei der Wartung und Überprüfung von Laborgeräten. Bevor Gabriele zu Aliancys kam, war er für den italienischen Chemiekonzern RadiciGroup tätig, wo er als Forschungstechniker Erfahrung bei der Charakterisierung von Kunststoffmaterialien sammelte, etwa von PA6 und PA66 – den zwei gebräuchlichsten Polyamiden – sowie von Polybutylenterephthalat (PBT), Polypropylen (PP) und TEEE (thermoplastisches Elastomer-Ether-Ester-Blockcopolymer). Künftig möchte Gabriele seinen analytischen Horizont mit den aufkommenden Technologien Raman- und NIR-Spektroskopie erweitern und hofft, diesen gute Ergebnisse zu entlocken.

Gastautor Gabriele Rosa (links) und Stefano Bucci, für die Lombardei zuständiger Vertriebsmitarbeiter bei Metrohm Italiana, mit dem Titriersystem von Aliancys.

