



PIRKANMAAN
AMMATTIKORKEAKOULU

**ISOSYANAATTIPITOISUUDEN MÄÄRITYSMENETELMÄN
KEHITTÄMINEN**

Tiina Kannisto

Opinnäytetyö
Elokuu 2009
Laboratorioalan koulutusohjelma
Pirkanmaan ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Pirkanmaan ammattikorkeakoulu
Laboratorioalan koulutusohjelma

KANNISTO, TIINA:

Isosyanaattipitoisuuden määrittämenetelmän kehittäminen.

Opinnäytetyö 73s., liitteet 13 s.
Elokuu 2009

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää menetelmä polyuretaaniliimojen valmistuksessa käytettävien isosyanaattien pitoisuuden määrittämiseen. Menetelmää käytetään pääasiassa laadunvalvonnassa vastaanotettaville raaka-aineille sekä tuotekehityksessä valmistettaville prepolymeereille. Opinnäytetyö liittyi Kiilto Oy:n polyuretaanien tutkimus- ja kehitystyöhön. Polyuretaaniliimojen valmistuksessa on oleellista tietää isosyanaattien pitoisuus, jotta voidaan laskea oikea seossuhde liimassa olevien polyolien ja isosyanaattien välille. Tämä seossuhde vaikuttaa oleellisesti lopputuotteiden ominaisuuksiin.

Menetelmät perustuivat takaisintitruukseen ja ne kehitettiin käsintitruukseen sekä Mettler Toledo DL50-titraattorille. Menetelmillä voidaan määrittää polymeerisen difenyyylimetaanidi-isosyanaatin eli MDI:n ja puhtaan MDI:n isosyanaattipitoisuus. Näytteenä käytettiin raaka-aineina käytettäviä isosyanaatteja, näytteitä isosyanaateista sekä itse valmistettuja prepolymeereja. Menetelmän kehityksessä optimoitiin olosuhteita, joissa menetelmä parhaiten toimii. Samalla etsittiin mahdollisia virhelähteitä työn suorituksessa sekä määritettiin näytteille 95 %:n luottamusväli.

Opinnäytetyön tuloksena saatiin toimivat menetelmät polymeerisen MDI:n isosyanaattipitoisuuden määrittämiseen. Käsintitrausmenetelmä on tarkempi kuin titraattorilla suoritettava menetelmä. Titraattorin antama virhe on kuitenkin tunnettu. Titraattorilta tulokseksi saadaan noin 0,5 % liian pieni tulos verrattuna odotettuun arvoon. Käsintitraamalla sen sijaan saadaan keskimäärin odotettua tulosta vastaavia arvoja. Kehittämisen ja jatkotutkimuksen aiheita töissä kuitenkin löytyy useita.

Avainsanat: polyuretaani, isosyanaatti, takaisintitraus

ABSTRACT

Pirkanmaan ammattikorkeakoulu
Pirkanmaa University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Sciences

KANNISTO, TIINA:

Development of the method of measuring isocyanate concentration.

Bachelor's thesis 73 pages.
August 2009

The aim of this thesis was to develop the methods for measuring concentration of isocyanates. Isocyanates are used in the manufacturing of polyurethane adhesives. The main function of these methods is to maintain the quality control of the coming raw materials and self-made pre-polymers. The study was conducted for research and development of Lempäälä Kiilto Oy centre. In the manufacturing of polyurethanes it is crucial to know the exact mixing ratio between polyols and isocyanates because this ratio profoundly influences on the properties of the final product.

The developed methods were based on back titration by hand and Mettler Toledo DL50 titrator. These methods are for measuring polymeric- or plain diphenylmethanedi-isocyanates (MDI). Polymeric MDI raw materials and prepolymers were used as samples. The evaluation of the methods has optimized the conditions at which these methods are considered to be accurate and productive. Confidence interval at 95 % was also determined.

As a result of this study were two working methods for measuring isocyanate concentration from polymeric MDI. As a method the hand titration is more accurate than the titrator.

Due to instrumental error, in the titration by Mettler Toledo titrator, the received value is usually about 0,5 % lower than the expected value. By hand titration gives on average the right result.

Keywords: polyurethane, isocyanate, back titration

SISÄLLYS

1 JOHDANTO.....	1
2 POLYURETAANI.....	2
2.1 POLYURETAANIEN RAKENNE.....	2
2.2 POLYURETAANIEN RAAKA-AINEET JA VALMISTUS.....	3
2.2.1 Polyeetteripolyolit.....	5
2.2.2 Polyesteripolyolit.....	6
2.2.3 Muut käytettävät polyolit.....	7
2.2.4 Muut raaka-aineet.....	8
2.3 POLYURETAANIVAHDOT.....	9
2.3.1 Joustavat polyuretaanivaahdot.....	9
2.3.2 Jäykät polyuretaanivaahdot.....	10
2.3.3 Integroidut polyuretaanivaahdot.....	12
2.4 POLYURETAANIELASTOMEERIT JA KUMIT.....	12
2.4.1 Valettavat elastomeerit.....	13
2.4.2 Teolliset ja termoplastiset elastomeerit.....	13
2.5 POLYURETAANIPINNOITEAINEET	14
2.5.1 Yksikomponenttiset pinnoiteaineet.....	14
2.5.2 Kaksi-komponenttiset pinnoiteaineet.....	15
2.6 POLYURETAANILIIMAT	16
3 ISOSYANAATTI.....	18
3.1 ISOSYANAATTIEN VALMISTUS.....	18
3.2 ISOSYANAATTIEN REAKTIOT.....	21
3.3 MONOISOSYANAATIT.....	25
3.4 DI-ISOSYANAATTI.....	26
3.4.1 Alifaattiset di-isosyanaatit.....	26
3.4.2 Aromaattiset di-isosyanaatit.....	28
3.4.2.1 Difenyylimetaani-di-isosyanaatti	29
3.4.2.2 Tolueenidi-isosyanaatti	30
3.4.2.3 Muut di-isosyanaatit.....	30
3.5 ISOSYANAATTIEN TERVEYSHAITAT.....	31

4 MENETELMÄ.....	33
4.1 NCO-LUVUN MÄÄRITYS KÄSINTITRAAMALLA.....	33
4.1.1 Käsintitrauksen suoritus.....	34
4.1.2 Käsintitraus tulosten laskeminen.....	36
4.2 MENETELMÄ METTLER TOLEDOLLE.....	37
4.2.1 Mettler Toledo-titraattori.....	38
4.2.2 Elektrodi.....	39
4.2.3 Titraattorin parametrit.....	40
4.2.4 Titraattorin tulosten laskeminen.....	42
5 TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET.....	44
5.1 TULOKSET.....	44
5.1.1 Titraustuloksia.....	45
5.2 JOHTOPÄÄTÖKSET.....	55
6 PÄÄTÄNTÄ.....	57
LÄHTEET.....	59
LIITTEET.....	61

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Kiilto Oy:n tutkimus- ja kehityskeskuksessa Lempäälässä kevään 2009 aikana. Kiillon vahva osaaminen kiinnittämisen ja siihen liittyvän pintojenkäsittelyn erikoisalueilla perustuu korkeatasoiseen omaan tutkimus- ja tuotekehitystyöhön. Tuotekehitys etsii optimaaliset raaka-aineyhdistelmät ja testaa kehitetyn tuotteen toimivuuden sekä laboratorio- että kenttäolosuhteissa. (Kiilto Oy) Tämän vuoksi myös käytettävät raaka-aineet tarvitsee testata huolellisesti ennen käyttöönottoa. Kaikki tulevat raaka-aineet testataan vastaanottotarkastuksessa ja hyväksytään käytettäväksi tuotannossa ja laboratoriotesteissä.

Isosyanaatteja käytetään polyuretaanien valmistukseen. Isosyanaattien tarkka pitoisuus on tunnettava, jotta pystytään määrittämään tarkka seossuhde polyolien ja isosyanaatin välille. Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä sekä käsintitraukseen että Mettler Toledo DL50:lle-titraattorille isosyanaattien pitoisuuden määrittämiseksi. Menetelmiä tullaan käyttämään lähinnä raaka-aineiden vastaanottotarkastusten yhteydessä, kilpailijanäytteiden määrittämisessä sekä itse valmistettujen pre-polymeerien tarkkailussa.

Menetelmän kehityksessä tutkittiin myös olosuhteita ja parametreja, jotka vaikuttavat tuloksiin. Samalla etsittiin mahdollisia virhelähteitä työn suorituksessa sekä määritettiin näytteille 95 %:n luottamusväli. Näytteenä käytettiin yrityksessä raaka-aineina olevia isosyanaatteja, näyteisosyanaatteja sekä itse valmistettuja prepolymeereja. Näytteet ja tutkittavat isosyanaatit olivat polymeerista difenyyli-metaani-di-isosyanaattia.

2 POLYURETAANI

Polyuretaanit ovat polymeereja eli suurikokoisia makromolekyylejä, jotka sisältävät uretaaniryhmän (-NH-CO-O-) polymeeriketjussa (Saunders 1988, 358). Ureetaaniryhmä muodostuu kun isosyanaatti ryhmä (-NCO) reagoi jonkin alkoholin hydroksyyliiryhmän (-OH) kanssa (Seppälä 2001, 129). Ureetaaniryhmän sijaan voi polymeeriketjussa esiintyä muita ryhmiä, kuten estereitä, eettereitä, amideja tai ureaa. Riippuen käytettävistä lähtöaineista, polyuretaanista voidaan valmistaa monenlaisia tuotteita, kuten joustavia tai jäykkiä vaahtoja, elastomeereja, pinnoitteita ja liimoja. (Saunders 1988, 358.)

Polyuretaanien kehitys aloitettiin jo 1937, kun Saksalainen Otto Bayer keksi, että yhdistämällä di-isosyanaatteja ja glykolia saadaan polyuretaania. Vuoteen 1955 mennessä massatuotanto polyesteripohjaisille vaahtoille oli alkanut teollistuneissa maissa. (Saunders 1988, 359.)

Polyuretaanit voidaan jakaa joko 1-komponenttisiin tai 2-komponenttisiin tuotteisiin reagoititapansa mukaan tai käyttökohteensa mukaan elastomeereihin ja kumeihin, polyuretaanivaahtoihin, pinnoiteaineisiin, kuituihin ja kestopuoveihin tai liimoihin. Polyuretaaneista käytetään usein lyhenteitä PU tai PUR. Polyuretaaneista valmistetaan esimerkiksi eristeitä, koneen osia, proteeseja, jalkineita, maaleja ja pinnoitteita.

2.1 Polyuretaanien rakenne

Polyuretaanit ovat myös niin kutsuttuja lohkopolymeerejä eli ne koostuvat lähtöaineidensa erilaisista molekyyliyksiköistä. Tällä tarkoitetaan sitä, että sen rakenteessa on selkeästi erotettavissa alueita, joilla on erilainen molekyyli rakenne. Polyuretaaneissa näillä alueilla tarkoitetaan isosyanaattien ja

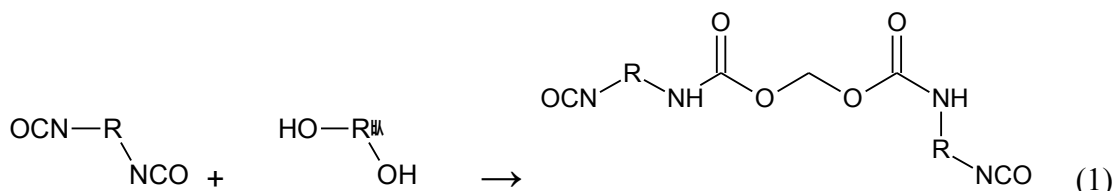
ketjunjatkajien muodostamia kovia molekyylirakenteita ja polyeetterien ja polyestereiden muodostamia pehmeitä alueita. Polyuretaanien kolmiulotteisen rakenteen aiheuttavat allofanaatti- ja biurettisidokset polyuretaaniketjuissa, joita muodostuu kun isosyanaatit reagoivat uretaaniryhmien kanssa. (Szycher 1999, 2-19.)

Nämä eri lohkot muovaavat polyuretaanien ominaisuuksia. Isosyanaatit ja ketjunjatkajat toimivat siltoina ja jäykistäjinä pehmeille polyeetteri- ja polyesterilohkoille. Kovilla lohkoilla voidaan vaikuttaa polyuretaanien mekaanisiin ominaisuuksiin ja pehmeillä lohkoilla kemiallisiin ominaisuuksiin. Tärkeimpiä polyuretaanien ominaisuuksia ovat tiheys, pintarakenne, hydrofiilisyyden, jalostusominaisuudet ja loppukäyttöominaisuudet. (Szycher 1999, 2-18.)

2.2 Polyuretaanien raaka-aineet ja valmistus

Polyuretaanien pääraaka-aineita ovat isosyanaatit, polyolit, ketjunjatkajat sekä lisäaineet. Isosyanaatit muodostavat polyolien kanssa uretaanisidoksia. Ketjunjatkajat toimivat silloitusaineina polyuretaaniketjujen välisten sidosten syntymiselle. Lisäaineilla voidaan helpottaa valmistusta tai saadaan lopputuotteelle tiettyjä ominaisuuksia.

Polyuretaanit valmistetaan O. Bayerin kehittämällä polyadditioreaktiolla. Tässä polyadditioreaktiossa kaksi- tai useampiarvoiset alkoholit tai amino-ryhmän sisältämät yhdisteet reagoivat polyisosyanaattien kanssa. Kaksiarvoiset alkoholit toimivat ketjunpidentäjinä ja moniarvoiset alkoholit ristisilloittajina (Airasmaa, Kokko, Komppa, Saarela, 1991, 94). Polyadditioreaktiossa kaksoissidoksia sisältävät monomeerit liittyvät yhteen additio- eli liittymisreaktiolla pitkiksi ketjuiksi. Samalla molekyylien väliset kaksoissidokset aukeavat. Alla olevassa reaktioyhtälössä 1 on esitetty reaktio di-isosyanaatin ja diolin välillä, missä muodostuu polyuretaania.



Käynnistyäkseen reaktio tarvitsee aloitekatalyytin sekä toisen katalyytin nopeuttamaan reaktiota. Katalysaattoreina voidaan käyttää esimerkiksi tertiäärisiä amiineja tai orgaanisia tinayhdisteitä. Jotta lopputuotteeseen saadaan kaikki halutut ominaisuudet, tarvitaan lisäksi myös vaahdotus- ja vaahdonestoaineita, sidostenmuodostajia, palonsuoja- ja täyteaineita sekä väriaineita.

Additiopolymeereiksi, joita polyuretaanitkin ovat, luokitellaan sellaiset polymeerit, joiden muodostuessa ei pienimolekyylisiä sivutuotteita vapaudu. Polymeerin toistuvalla yksiköllä on täten monomeerin koostumus. Monomeerit sisältävät ainakin yhden kaksoissidoksen, jonka avulla polymeroitumisreaktio tapahtuu. Mekanismi tässä polymerisoitumisreaktiossa on ketjupolymerointi. Polymerointi suoritetaan initiaattoreiden tai katalysaattorien avulla. (Seppälä 2001, 106 – 107.)

Polyuretaanien valmistuksessa voidaan käyttää sekä alifaattisia, että aromaattisia isosyanaatteja. Käytettävät isosyanaatit valitaan käyttökohteen ja haluttujen ominaisuuksien mukaan. Polyuretaaneissa käytettävistä isosyanaateista on erikseen tarkemmin kappaleessa 3.

Enemmän kuin yhden hydroksyyliyhdyksen (-OH) sisältäviä alkoholeja kutsutaan polyoleiksi (Napari 2007, 153). Yleisesti polyuretaanien valmistuksessa käytetään erilaisia polymeerisiä hydroksyyliyhdisteitä. Tärkeimpiä polyoleja ovat polyeetterit ja polyesterit. 90 % teollisesti valmistetuista polyuretaaneista valmistetaan polyeetteilla niiden hyvän saatavuuden ja alhaisemman hinnan vuoksi. (Saunders 1988, 364.) Polyolit ovat polyuretaanien pääraaka-aine.

Polyolin rakenteella on erittäin tärkeä rooli lopputuotteen ominaisuuksiin nähden, sillä ne toimivat ketjunjatkajina ja apuna silloittumisessa lopullisessa tuotteessa. Lyhytketjuiset polyolit (alle kuusi hiiltä ketjussa) ovat

silloittumisasteeltaan suurempia ja muodostavat jäykkiä polyuretaaneja, kun taas pitkäketjuiset polyolit muodostavat pehmeitä polyuretaaneja (Szycher 1999, 3-12).

Hydroksyyliyhmiä määrää polyoleissa kuvataan yleensä hydroksyyliluvulla. Se on yksikkö, joka kertoo kuinka monta isosyanaatille reaktiivista hydroksyyliyhmiä massayksikköä kohden polyolilla on. Tämä yleensä ilmaistaan yksiköllä mg KOH/g. Mitattu hydroksyyliuku on suhteessa polyolin molekyylimassaan ja sen funktionaalisuuteen. Tämä arvo voidaan laskea kaavalla 1. (Woods 1990, 35.)

$$\text{Hydroksyyliuku (mg KOH/g)} = \frac{56,1 \times \text{funktionaalisuus}}{\text{molekyylipaino}} \quad (1)$$

2.2.1 Polyeetteripolyolit

Polyeettereitä valmistetaan emäs katalysoidulla reaktiolla hapettamalla alkeeneja (Thomson 2005, 21). Pääasiassa polyeetteripolyolit ovat polymeerisia orgaanisen oksidin ja alkoholin tai amiinien reaktiotuotteita. Alkoholeja ja amiineja voidaan tällaisessa tapauksessa kutsua initiaattoreiksi. (Woods 1990, 36.) Tärkeimpiä polyeetteripolyoleja ovat etyleenioksidi, propyleenioksidi ja tetrahydrofuraani. Propyleenioksidi on näistä kolmesta tärkein. Etyleenioksidia käytetään lähinnä seoksena propyleenioksidin kanssa.

Epoksidirengas propyleenioksidissa voi teoriassa emäs-katalysoidussa reaktiossa aueta kahdella eri tavalla, mutta käytännössä rengas aukeaa aina niin, että steerinen este on aina mahdollisimman pieni. Tämän vuoksi emäs katalysoidussa reaktiossa propyleenioksidilla on sekundäärisiä hydroksyyliyhmiä, jotka eivät ole yhtä reaktiivisia isosyanaattien kanssa kuin primääriset hydroksyyliyhmiä ovat. Sekundääristen hydroksyyliyhmiä vuoksi propyleenioksidiin perustuvien reaktioiden reaktiivisuus on pienempi. (Woods 1990, 36.)

Propyleenioksidien reaktiivisuutta voidaan lisätä sekoittamalla reaktioseokseen etyleenioksidia. Tällöin primääristen hydroksyyliyhymien määrä seoksessa lisääntyy ja muodostuu nopea reaktioseos. (Woods 1990, 36.)

Polyeetteripolyolien alhainen viskositeetti on hyödyllinen, kun tarvitsee tehdä nopeasti kuivuvia polyuretaaneja, jotka eivät sisällä liuottimia. Yhdisteen sisältämä hiili-happi sidos voi helposti reagoida UV-säteilyn katalysoimana ilman hapen kanssa ja muuttua peroksidiksi. Peroksidisidokset ovat heikompia kuin eetterisidokset, joten säänkestävyys on polyeetteripohjaisilla polyuretaaneilla huonompi kuin polyesteripohjaisilla. (Thomas 1998, 13.)

2.2.2 Polyesteripolyolit

Polyesteripolyoleilla on korkea viskositeetti ja ne ovat siksi hankalampia käsiteltäviä kuin polyeetteripolyolit (Woods 1990, 40). Viskositeetilla eli nesteen sisäisellä kitkalla kuvataan yleensä nesteen juoksevuuutta (Repo 1993, 18). Polyesteripolyolien käyttö antaa yleensä lopputuotteelle hyvän venymän ja öljynsietokyvyn. Tällöin ne myöskin kestävät korkeampi lämpötiloja ja UV-säteilyä, toisin kuin polyeetteripolyoli pohjaiset tuotteet. (Woods 1990, 40.)

Polyesteripolyoleja valmistetaan yleensä kondensaatioreaktiolla glykoleista ja dikarboksyylihapoista. Reaktion lopputuotteen ketjuuntuneisuutta voidaan kasvattaa lisäämällä seokseen pieniä määriä trioleja. Kun esteröinti etenee, alkaa reaktiossa muodostua vettä, joka pitää poistaa reaktioseoksesta. (Woods 1990, 40.) Vesi poistetaan seoksesta yleensä atseotrooppi tai vakuumitislauksella. Lopputuotteena saatavan polyesteripolyolin ketjun pituus riippuu käytetyistä lähtöaineista. Yleisesti käytetään monomeerejä, jotka ovat molekyylipainoltaan 250 - 8000 g/mol ja funktionaalisuudeltaan 2 - 8. (Thomas 1992, 26 - 27.)

Käytetyistä lähtöaineista saadaan käytännössä tuotteeksi noin 85 % polyesteripolyolia ja loput saannosta on vettä. Polyeetteripolyoleja valmistettaessa lopputuotteen saanto lähentelee 100 %:a. Polyesteripolyolien raaka-aineet ovat kalliimpia, vaikeammin saatavia ja hallittavia sekä lopputuotteen saanto on pienempi verrattuna polyeetteripolyoleihin. (Woods 1990, 40.)

Polyesteripolyoleja voidaan valmistaa myös edullisemmin puhdistetusta nylon jätteestä, jolloin saadaan sekoitus adipiini-, glutaraatti,- ja sukkinaattihapon polyestereitä (AGC-happoja). AGC-happoja voidaan hydrolysoida, jolloin saadaan seos, joka sisältää 1,4-buteenidiolia, 1,5-penteenidiolia ja 1,6-hekseenidiolia. Näitä matalan sulamispisteen omaavia polyadipaatteja käytetään muun muassa stabiilien elastomeerien valmistukseen. (Woods 1990, 40.)

2.2.3 Muut käytettävät polyolit

Muita polyuretaanien valmistuksessa käytettäviä polyoleja ovat muun muassa polyhapot, polyalkoholit ja rasvahapot. Polyhapoista käytetyin on ortoftaalihappo, joka on tyypillinen dihapo. Ortoftaalihappoa käytetään antamaan kovuutta lopputuotteelle ja sen alhaisen hinnan vuoksi. Polyalkoholeista käytetään yleensä trifunktionaalisia alkoholeja. Yleisimpiä näistä ovat trimetyylipropani ja glyseroli.

Polyuretaaniliimojen valmistuksessa yleisesti käytetty rasvahappo on risiiniöljy, mutta myös soijaa, oliivi- ja maapähkinäöljyä käytetään. (Thomas 1998, 53.) Risiiniöljyä käytetään polyuretaanien valmistuksessa sen synteettisiä polyoleja edullisemmän hinnan vuoksi.

2.2.4 Muut raaka-aineet

Pääraaka-aineiden lisäksi polyuretaanien valmistukseen käytetään yleisesti myös erilaisia lisäaineita. Tällaisia lisäaineita voivat olla katalyytit, täyteaineet, pigmentit, palonsuoja-aineet sekä kemialliset kuivausaineet. Myös dispergointiaineita voidaan käyttää.

Katalyytit nopeuttavat polyuretaanien kemiallista reaktiota. Niitä käytettäessä reaktion aloittamiseen tarvitaan vähemmän energiaa kuin ilman katalyyttia. Yleisimpiä käytettäviä katalyytteja ovat tertiääriset amiinit, organometalliyhdisteet sekä tinayhdisteet. Organometallisia katalyyttejä käytetään kiihdyttämään polyolien ja isosyanaattien välistä reaktiota.

Täyteaineita lisätään parantamaan lopputuotteen mekaanisia ominaisuuksia, säätämään viskositeettia ja suojaamaan UV-säteilyltä (Woods 1990, 50). Yleisimpiä käytettyjä täyteaineita ovat kalsium- ja magnesiumkarbonaatti sekä talkki. Kemiallisia kuivausaineita, kuten alumiinisilikaatteja, voidaan lisätä polyuretaaneihin täyteaineiden yhteydessä. Kemialliset kuivausaineet poistavat käytettävistä raaka-aineista vettä, mikä häiritsee polyuretaanien reaktiota isosyanaattien kanssa.

Polyuretaanit palavat helposti ilman palonestoaineita, siksi niihin lisätäänkin näitä estämään syttymistä. Palonestoaineena voidaan käyttää muun muassa alumiini(III)trihydroksidia. (Woods 1990, 50 - 54.)

Pigmenttejä lisätään polyuretaaneihin antamaan niille lopullinen väri. Väriä lisätään yleensä jotta lopputuote soveltuisi hyvin lopullisen käyttökohteen ympäristöön. Yleisimpiä käytettyjä pigmenttejä ovat titaani(IV)oksidi (valkoinen), kromi(III)oksidi (vihreä), noki (musta), rautaoksidit (musta) sekä karbatsolivioletti (violetti). Polyuretaanien kovetteena käytettävät isosyanaatit antavat usein lopputuotteelle hieman ruskeaan taittuvan värin.

Dispergointiaineita lisätään polyuretaaneihin yleensä varastointikestävyyden parantamiseksi. Yleisimpiä käytettyjä dispergointiaineita ovat erilaiset silaanit tai

orgaaniset pinta-aktiiviset aineet. Dispergointiaineet myös helpottavat täyteaineiden ja polyolien sekoittuvuutta toisiinsa.

2.3 Polyuretaanivaahdot

Polyuretaanivaahdot valmistetaan muodostamalla polyuretaanipolymeeria, jossa muodostuu esimerkiksi hiilidioksidia. Kun kaasunmuodostus ja polyuretaanin tuotto ovat tasapainossa, kaasukuplat jäävät polyuretaanin sisään ja muodostavat solurakenteen. Jos kaasunmuodostus on liian nopeaa, vaahto nousee ja romahtaa nopeasti, koska polymerisaatio ei ole edennyt tarpeeksi nopeasti, jotta solurakenne olisi tarpeeksi vahva pitämään kaasun solussa. (Saunders 1988, 370.)

Käytettävillä aineilla voidaan vaikuttaa polymeerin silloittumiseen ja sen asteeseen. Vähän silloittuneet polyuretaanivaahdot ovat joustavampia kuin paljon silloittuneet. (Woods 1990, 30 - 31.)

2.3.1 Joustavat polyuretaanivaahdot

Joustavien vaahtojen valmistuksessa käytetty kaasu on yleensä hiilidioksidia, joka syntyy veden ja isosyanaatin reaktiossa. Seoksessa, joka sisältää di-isosyanaattia, polyolia ja vettä tapahtuu kaksi pääreaktiota. Di-isosyanaatin ja polyolin välinen reaktio, joka tuottaa polyuretaania sekä di-isosyanaatin ja veden välinen reaktio, joka tuottaa hiilidioksidia. Jos nämä kaksi reaktiota ovat tasapainossa, saadaan halutunlainen polyuretaanivaahdot. Joustavien polyuretaanivaahdojen valmistuksessa suositetaan yleensä tolueenidi-isosyanaattia ja ne pohjautuvat lähes aina polyestereihin ja polyeettereihin. 90 prosenttia joustavista polyuretaanivaahdoista on polyeetteripohjaisia. (Saunders 1988, 370.)

Joustavat polyeetterivaahdot valmistetaan yleensä "one-shot" prosessilla eli kaikki di-isosyanaatti, polyoli, vesi, katalyytti ja pinta-aine sekoitetaan suoraan keskenään. Ennen tämän yksinkertaisen katalysoidun prosessin kehittämistä polyeetterivaahdot valmistettiin muodostamalla ensin prepolymeri. (Saunders 1988, 370 - 371.) Prepolymerilla tarkoitetaan eräänlaista polymeerin esiastetta, jossa osa isosyanaatista on jo reagoinut polyolin kanssa. Tämän prepolymerin annetaan myöhemmin reagoida loppuun esimerkiksi ilmankosteuden tai jonkin polyolin kanssa. (Gum, Riese, Ulrich, 1992, 710.) Tässä kaksivaiheisessa prosessissa hyödynnetään polyeetterin hidasta reaktiivisuutta sekundäärisiin alkoholeihin. Tämä tarkoittaa, että isosyanaatin ja diolin annetaan muodostaa keskenään uretaania ennen veden lisäystä ja siten myös kaasun muodostusta. (Saunders 1988, 370 - 371)

Juostavat polyesterivaahdot on lähes aina poikkeuksetta valmistettu "one-shot" prosessilla kuten polyeetterivaahdotkin. Katalyyttinä tällaisissa vaahdoissa käytetään usein tertiääristä amiinia, joka antaa kaikkein parhaimman suhteen kaasun ja polymeerin valmistuksen välille. Suurimmat ero polyesteri- ja polyeetterivaahdojen välillä ovat polyesterivaahdojen vähäisempi joustavuus, mutta toisaalta suurempi venyvyys ja murtovenymä. Polyesterivaahdojen käyttöä suositaan eteenkin tekstiilien laminoinnissa sekä patjoissa ja pehmusteissa. (Saunders 1988, 372).

2.3.2 Jäykät polyuretaanivaahdot

Peruseriaate jäykkien polyuretaanivaahdojen valmistuksessa on sama kuin joustavienkin polyuretaanivaahdojen valmistuksessa, polyolin annetaan reagoida isosyanaatin kanssa ja muodostaa kaasua. Suurin ero on polymeerin silloittumisessa. Jäykät polyuretaanivaahdot ovat voimakkaammin silloittuneita. Tämä suuri silloittumisaste saadaan aikaiseksi käyttämällä alhaisen molekyyliarvoista omaavia polyoleja. (Woods 1990, 130.)

Yleensä jäykät polyuretaanivaahdot ovat polyeetteripohjaisia. Jäykkiin polyuretaanivaahdoihin lisätään myös usein vaahdotusainetta tai solutusainetta, kun joustavissa vaahdoissa solutuksen tekee reaktiossa vapautuva hiilidioksidi. (Saunders 1988, 374) Jäykkiä polyuretaanivaahtoja käytetään esimerkiksi eristeissä (Woods 1990, 129).

2.3.3 Integroidut polyuretaanivaahdot

Integroituja polyuretaanivaahtoja usein kutsutaan myös nahoittuviksi vaahdoiksi. Pintaan muodostuva kuori suojaa pehmeämpää ydintä. Integroituja vaahtoja valmistetaan injektoimalla reaktioseos kylmään muottiin, jossa sen annetaan reagoida. Solutusaine ei pääse haihtumaan seoksesta ennen kuin hyytelöityminen alkaa ja kiinteä kuori on muodostunut pintaan. (Saunders 1988, 376; Woods 1990, 88 - 92.) Tätä menetelmää kutsutaan myös reaktiiviseksi ruiskuvaluksi eli RIM-menetelmäksi (reactive injection method). RIM-menetelmällä saadaan valmistettua tiheydeltään erilaisia vaahtoja. Näitä integroituja polyuretaanivaahtoja käytetään autoteollisuuden sovellutuksissa lujittamattomina tai lasikuidulla lujitettuina esimerkiksi ohjauspyörissä ja puskureissa. (Airasmaa ym. 1991, 96.)

2.4 Polyuretaanielastomeerit ja kumit

Elastomeerit ovat ristisilloittuneita, suurimolekyylisiä polymeereja, jotka pystyvät palautumaan alkuperäisiin mittoihinsa ja lähes alkuperäiseen muotoonsa jännityksen aiheuttaman muodonmuutoksen ja siitä vapauttamisen jälkeen. Kumiksi taasen kutsutaan materiaalia, jonka molekyylit on sidottu ristisidoksilla toisiinsa. (Seppälä 2001, 207.) Elastomeerit erottaa muista polyuretaaneista juuri niiden elastisuuden perusteella. Ne voivat olla joko joustavia vaahtoja tai kumimaisia aineita. Kiinteät polyuretaanielastomeerit voidaan yksinkertaisesti

jakaa kolmeen pääluokkaan; valettaviin, teollisiin ja termoplastisiin elastomeereihin. (Saunders 1988, 377.)

2.4.1 Valettavat elastomeerit

Valettavien elastomeerien valmistuksessa alhaisen molekyylimassan sisältävä nestemäinen reaktioseos kaadetaan kuumaan muottiin, missä materiaali muuttuu korkean molekyylimassan elastomeerituotteeksi. Yleisin valmistustapa näille elastomeereille on sekoittaa di-isosyanaatteja ja hieman haaroittuneita polyestereitä tai polyeettereitä. (Saunders 1988, 377.) Toinen vaihtoehto on muodostaa prepolymeeri, jossa osa di-isosyanaateista on jo reagoinut kaikkien polyolien hydroksyyliyhmiin kanssa. Tällainen prepolymeeri on NCO-terminoitu eli siinä on ylimäärin di-isosyanaattia. Lopuksi prepolymeeriin sekoitetaan loput polyoliseoksesta ja kaadetaan muottiin, jossa lopullinen polymeroituminen tapahtuu. Tällaisia valettavia elastomeereja käytetään muun muassa tulostimien rullissa ja tiivisteissä. (Randall & Lee 2002, 312.)

2.4.2 Teolliset ja termoplastiset elastomeerit

Teollisiin elastomeereihin voidaan soveltaa vulkanointia ja muita kumiteollisuuden prosessointimenetelmiä. Vulkanointi tarkoittaa palautumatonta prosessia. Siinä elastomeeri muokataan kemiallisen rakenteen muutoksen avulla ja muutetaan laajalla lämpötila-alueella kimmoiset ominaisuutensa säilyttävään olomuotoonsa. (Seppälä 2001, 207.)

Termoplastiset polyuretaanielastomeerit sijoittuvat ominaisuuksiltaan muovien ja kumien väliin. Ne ovat lämpömuovautuvia kimmoisia polymeerejä, joita ei tarvitse vulkanoida. (Seppälä 2001, 209.) Termoplastiset polyuretaanielastomeerit ovat yleisesti saatavilla rakeina ja pelletteinä, joista lopputuote valmistetaan perinteisillä lämpökäsittelyillä kuten kalanteroinnilla ja ruiskuvalulla. Kalanteroinnilla tarkoitetaan työstömenetelmää, jossa kuuma massa työstetään kahden tai useamman telan välissä jatkuvaksi radaksi

(Seppälä 2001, 235). Ruiskuvalussa elastomeeri ruiskutetaan muottiin ja annetaan kovettua muotoonsa.

2.5 Polyuretaanipinnoiteaineet

Useita eri polyuretaanivalmisteita käytetään pinnoiteaineina. Pääasiassa isosyanaattireaktioon perustuvat lakat, liimat, maalit ja muut pinnoiteaineet voidaan jakaa yksi- ja kaksikomponenttisiin polyuretaaneihin. Yksikomponenttiset pinnoiteaineet reagoivat ilman hapen, kosteuden tai lämmön kanssa muodostaen polyuretaania, kun taas kaksikomponenttiset tarvitsevat kaksi eri ainesosaa ja sekoituksen reagoidakseen. (Saunders 1988, 383)

2.5.1 Yksikomponenttiset pinnoiteaineet

Ilman vaikutuksesta kovettuvien pinnoiteaineiden reaktiot perustuvat diisosyanaattien, polyolien ja kuivuvien öljyjen reaktioihin. Reaktiossa tyydyttymätön komponentti reagoi ilman hapen kanssa aiheuttaen näin pinnoitteen kovettumisen. Nämä tyydyttymättömät komponentit ovat yleisesti tunnettuja uretaaniöljyjä, joissa ftalaattianhydridi on korvautunut diisosyanaatilla. (Saunders 1988, 384.)

Uretaaniöljyillä on yhtä pitkät hiilivetyketjut kuin muillakin öljyillä, mutta ne ovat nopeampia kuivumaan. Kuivuttuaan ne muodostavat kalvon, joka suojaa alla olevaa rakennetta liuottimilta ja kemikaaleilta. Uretaaniöljyjä käytetään laajalti puulakoissa. (Saunders 1988, 384.)

Ilmankosteuden vaikutuksesta kovettuvat pinnoiteaineet perustuvat isosyanaattiterminoituihin ketjuuntuneisiin prepolymeereihin. Kun prepolymeeri reagoi ilmankosteuden kanssa, vapautuu reaktiossa hiilidioksidia ja muodostuu uretaania. Ilmankosteuden vaikutuksesta kovettuvat prepolymeerit muodostavat

kovan kalvon, jota voidaan käyttää esimerkiksi lakkana lattioilla ja veneissä. (Woods 1990, 210 - 211.)

Lämmönvaikutuksesta kovettuvien pinnoiteaineiden reaktiot perustuvat yhdistelmään hydroksyyli terminoituja polyestereitä tai polyeettereitä ja steerisesti rajoitettuja polyfunktionaalisia isosyanaatteja. Kun lämpötilaa nostetaan, steerinen este isosyanaatista poistuu ja vapaat isosyanaattiryhmät reagoivat hydroksyyliyhdistelmien kanssa kovettaen polyuretaanin. Yleisin käytetty steerinen este on fenoliryhmä. (Saunders 1988, 385.)

2.5.2 Kaksi-komponenttiset pinnoiteaineet

Käytössä on kahdenlaisia 2-komponentti reaktioita, isosyanaatti-polyoli ja prepolymeeri-isosyanaatti reaktiot. Isosyanaatti-polyoli reaktiossa isosyanaatit ja hydroksyyli terminoidut polymeerit sekoitetaan suoraan keskenään käyttöä varten. Rajoituksia kaksikomponenttiselle reaktiolle asettaa ilmankosteuden vaikutus reaktioon. Reaktionopeus voi oleellisesti vaikuttaa muodostuvan kalvon kestävyys- ja tasaisuuteen. Tätä voidaan korjata esimerkiksi käyttämällä hieman liian suurta määrää isosyanaattia seoksessa kuin mitä tarvitsisi. Toisaalta liian suuri määrä isosyanaattia voi aiheuttaa liikaa ristisilloittumista ja kovettumista. (Saunders 1988, 385.)

Toinen reaktioreitti kaksikomponenttisilla pinnoiteaineilla on muodostaa ensin prepolymeeri. Mutta kuten yllä on mainittu, ei tässäkään tapauksessa voi käyttää ylimäärin isosyanaatteja. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa muun muassa kovia ja joustavia lakkoja. (Saunders 1988, 386.) Pre-polymeerimenetelmässä tehdään ensin esipolymeeri hydroksyyliyhdistelmistä sisältävästä yhdisteestä ja isosyanaattiyhdisteestä. Polymeerin annetaan reagoida veden, katalyyttien ja muiden lisäaineiden kanssa. Tavallisesti tähän seokseen lisätään myös solujen kokoa säätelevää silikoniöljyä ja kaasuuntuvaa ainetta. (Seppälä 2001, 132.)

2.6 Polyuretaaniliimat

Polyuretaaniliimat syntyvät muiden polyuretaanien tapaan isosyanaattien ja polyolien reagoidessa keskenään. Polyuretaaniliimojen kannalta kaikkein tärkeimpiä isosyanaatteja ovat toluenidi-isosyanaatti (TDI) ja difenyylimetaanidi-isosyanaatti (MDI) ja tärkeimpiä polyoleja polyeetterit ja polyesterit. Liimojen ominaisuuksia voidaan muokata erittäin paljon vaihtamalla lähtöaineita ja niiden keskinäisiä suhteita. Rakenneliimauksiin näistä käytetään lähinnä yksi- ja kaksikomponenttisiä reaktioliimoja. PU-liimoihin voidaan myös lisätä liuottimia, jotka haihtuvat liimasta sen kuivuessa. (Airasmaa ym, 1991. 177 – 178.)

Yksikomponenttiset liimat kovettuvat joutuessaan kosketuksiin kosteuden kanssa. Yksikomponenttiset reaktioliimat valmistetaan korkean molekyylipainon omaavista isosyanaattiuretaaneista, joita voidaan kutsua prepolymeereiksi. Kaksikomponenttiset liimat kovettuvat huoneenlämmössä. Kaksikomponenttiset polyuretaaniliimat sisältävät isosyanaattiterminoidun prepolymerin ja polyolin. Katalyyteillä voidaan vaikuttaa liiman kovettumisaikaan. Polyuretaaniliimoille tyypillistä on hyvä sitkeys ja tartunta. Kestomuovityyppisillä PU-liimojen lämmönkesto on alhainen, vain noin 70 °C astetta. (Airasmaa ym. 1991, 178.)

Polyuretaaniliimat voidaan jakaa isosyanaatti-polyoliliimoihin, kiinteisiin elastomeereihin ja polyisosyanaattiliimoihin. Isosyanaatti-polyoliliimat ovat kaksikomponenttisiä, ja ne valmistetaan samalla tavalla kuin kaksikomponenttiset lakatkin. Isosyanaatti-polyoliliimoja käytetään yleensä sitomaan puuta, muovia ja metallia. Tyypillistä näille liimoille on alhainen viskositeetti ja tarramaisuus vielä liuottimien haihduttuakin.

Polyuretaaniliimat, jotka ovat samanlaisia kuin teolliset polyuretaanit elastomeeritkin, voidaan käyttää joustavien sidoksiensa vuoksi muun muassa kenkäteollisuudessa. Polyisosyanaatteja, etenkin trifenyylimetaani-4,4,4-tri-

isosyanaattia, käytetään erityisesti sitomaan kumiin kumia, metalleja, lasia ja synteettisiä kuituja. (Saunders 1988, 387.)

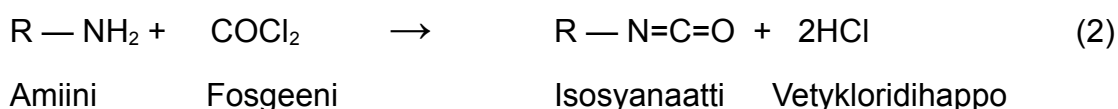
Toimiakseen polyuretaaniliimat edellyttävät tarkkoja seossuhteita sekä korkeaa laatua käytettäviltä raaka-aineilta. Raaka-aineiden sekoittuvuuden täytyy olla hyvä sekä käyttölämpötilan korkea. Lisäksi polyuretaaniliimat ovat myöskin herkkiä kosteudelle käytön ja valmistuksen aikana. Polyuretaaniliimojen ominaisuuksista mitataan yleensä viskositeetti, pot-life, vetoleikkauslujuus, kovuus, murtovenymä ja murtolujuus sekä tartuntakyky erilaisille materiaaleille. Pot-lifella tarkoitetaan kaksikomponenttisen liiman purkki-aikaa, eli se on maksimiaika komponenttien sekoittamisesta liimaukseen. (Kreider 1990, 112.)

3 ISOSYANAATTI

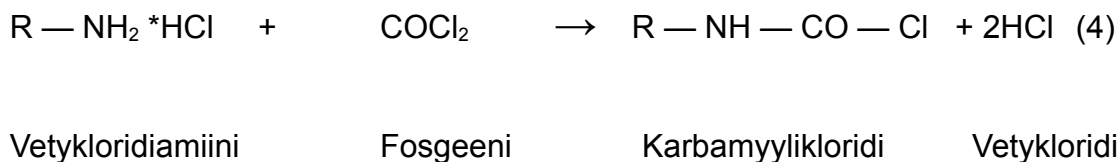
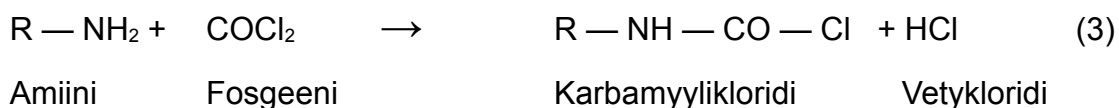
Isosyanaatit ovat isosyaanihapon estereitä. Ensimmäisen kerran niitä syntetisoi Charles Adolphe Wurtz vuonna 1848 mutta kesti melkein vuosisadan, ennen kuin Otto Bayer keksi käyttää isosyanaatteja polyuretaanin valmistukseen. Yli 90 % maailmassa eniten käytettävistä isosyanaateista voidaan jakaa kolmeen erilaiseen isosyanaatti tuotteeseen; polymeeriseen metyleenidifenyyylimetaanidi-isosyanaattiin (PMDI), sen lähtöaineeseen MDI:in ja TDI:in. Suurimpia isosyanaattien valmistajia maailmassa ovat BASF, Bayer ja ICI. (Ulrich 1996, xi.)

3.1 Isosyanaattien valmistus

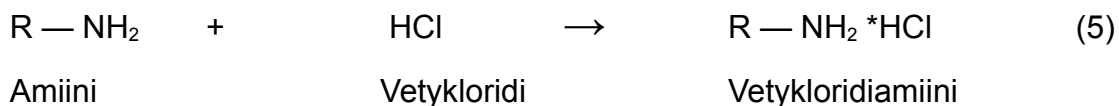
Wurtz syntetisoi alunperin isosyanaatteja alkyloimalla kalsiumsyanaattia rikkihapon estereillä (Oertel 1988, 65). Yhä tänä päivänäkin käytetyimmän syntetisointi menetelmän, fosgenaation, kehitti kuitenkin W. Hentschel 1884 keksittyään, että fosgenoimalla primäärisiä amiineja muodostuu isosyanaatteja. Aromaattisia di-isosyanaatteja valmistetaan tällä tavoin jatkuvalla reaktiolla, jossa aromaattiset diamiinit reagoivat fosgeeniylimäärän kanssa klooribentseenissä korkeassa paineessa. Sivutuotteita, kuten vetykloridihappoa ja fosgeenin ylimäärää poistetaan koko ajan reaktioseoksesta ja erotetaan toisistaan. Tällä tavoin puhdasta fosgeenia voidaan hyödyntää ja lisätä takaisin reaktioon sen ylläpitämiseksi. (Ulrich 1996, 372.) Alla olevassa reaktioyhtälössä 2 on esitetty fosgenaatio reitin reaktioyhtälö, jossa amiini reagoi fosgeenin kanssa muodostaen isosyanaatteja ja vetykloridihappoa.



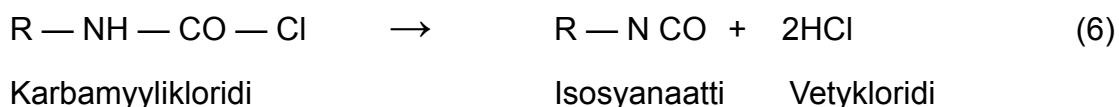
Reaktio-olosuhteet ovat hyvin tärkeitä ja suhteessa isosyanaattien reaktion saantoon ja laatuun. Menetelmän reaktiot voidaan esittää seuraavalla tavalla: Ensimmäisessä vaiheessa amiini tai vetykloridiamiini asyloidaan fosgeenilla karbamyylidikloridiksi reaktioyhtälöiden 3 ja 4 mukaisesti. Tämä on hyvin nopea ja voimakkaasti eksoterminen reaktio, siksi se suoritetaan yleensä alhaisessa lämpötilassa. Huolellinen, nopea sekoitus alussa ja lämpötilan pitäminen välillä 20 – 80 °C parantaa lopputuotteen saantia.



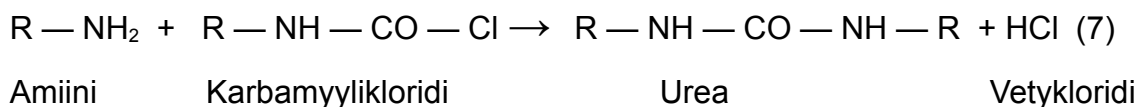
Vapautunut vetykloridi muodostaa vapaan amiinin kanssa lisää vetykloridiamiinia kuten reaktioyhtälöstä 5 nähdään, mutta tämä reaktio riippuu hyvin paljon reaktioolosuhteista.



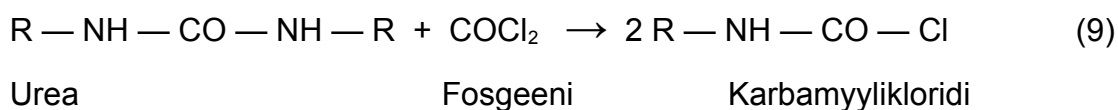
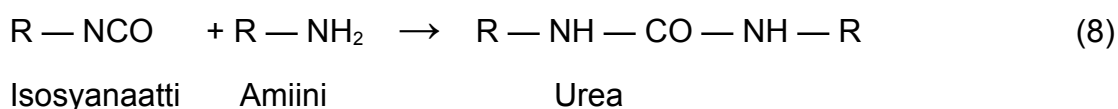
Suolan muodostus johtaa siihen, että amiini ryhmä menettää emäksisyytensä, eikä siksi enää reagoi läsnä olevien isosyanaatti ryhmien kanssa. Seuraavassa vaiheessa, niin kutsutussa kuumassa fosgenoinnissa, karbamyylidikloridista lohkeaa vetykloridia ja tämä johtaa halutun isosyanaatin muodostumiseen (reaktioyhtälö 6).



Kuitenkin tämän pääreaktion yhteydessä karbamyylidikloridi voi reagoida vapaiden amiini ryhmien kanssa muodostaen ureaa ja vetykloridia, varsinkin jos ei riittävästi fosgeeniylimäärää ole tätä reaktiota estämässä (reaktioyhtälö 7).



Ureaa kuitenkin muodostuu myös isosyanaatin ja vapaan amiinin reaktiossa (reaktioyhtälö 8), mutta fosgeeni ylimäärä pilkkoo tätä takaisin karbamyylidikloridiksi (reaktioyhtälö 9).

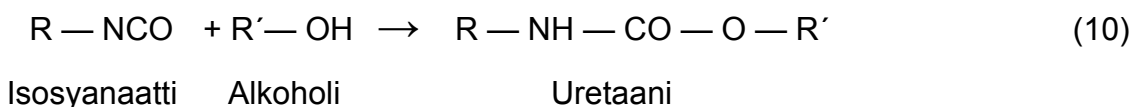


Toisessa vaiheessa, kuumassa fosgenoinnissa, lämpötila nostetaan aina 180 °C:een asti. Inerttejä orgaanisia liuottimia, kuten klooribentseeniä ja *orto*-diklooribentseeniä käytetään yleisimmin apuna toisessa vaiheessa lämpötilan nostamiseen ja valmiin tuotteen tislamiseen. (Oertel 1988, 63 – 65.)

3.2 Isosyanaattien reaktiot

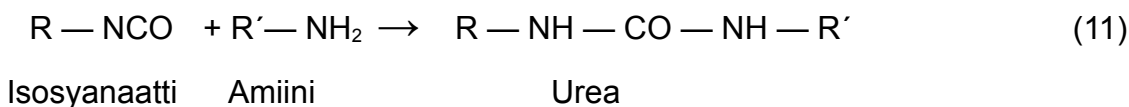
Ohessa alla on esitetty isosyanaattien eri reaktioita.

Isosyanaatit voi reagoida alkoholien kanssa muodostaen uretaania reaktioyhtälössä 10 esitetyllä tavalla.



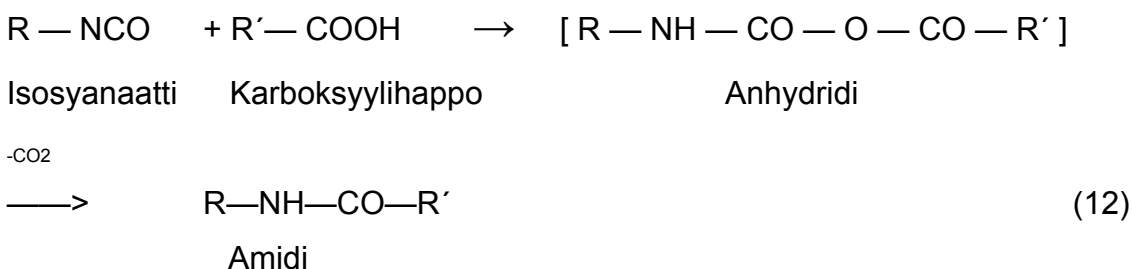
Uretaanien kanssa reagoidessaan isosyanaatit muodostavat edelleen allofaatteja. Isosyanaatin ja hydroksyyli ryhmän välinen reaktio tarvitsee usein katalyytin.

Isosyanaatti reagoi amiinien kanssa muodostaen ureaa (reaktioyhtälö 11).



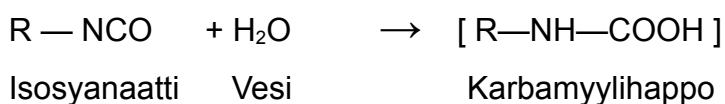
Isosyanaatit reagoivat edelleen urean kanssa muodostaen biureetteja (reaktioyhtälö 15). Biureettien ja allofaattien muodostuminen kuitenkin tarvitsee tietyt reaktio-olosuhteet ja isosyanaattimäärän tapahtuakseen.

Isosyanaatti reagoi karboksyylihapojen kanssa muodostaen anhydridin ja edelleen hiilidioksidia ja amideja (reaktioyhtälö 12).



Isosyanaattien ylimäärä voi edelleen reagoida amidien kanssa muodostaen asyyliureaa (reaktioyhtälö 16).

Isosyanaatti reagoi veden kanssa muodostaen karbamyylihappoa ja edelleen amiineja (reaktioyhtälö 13).

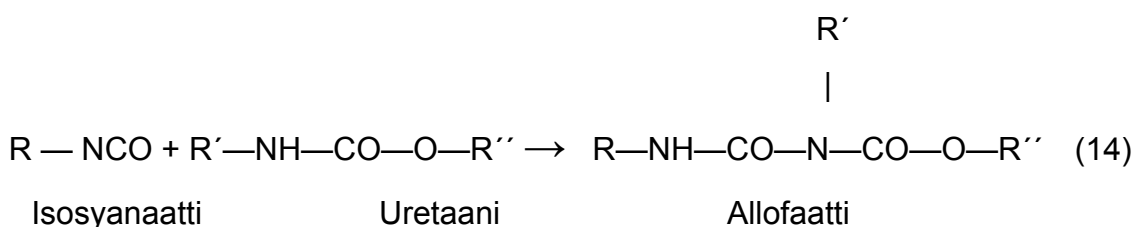


-CO₂

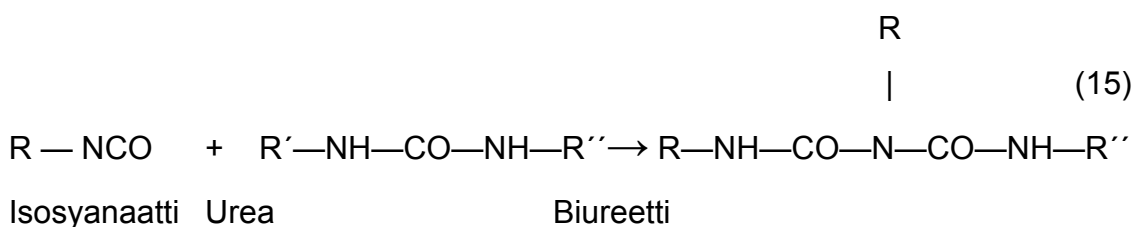


Isosyanaatit voivat edelleen reagoida amiinien kanssa muodostaen ureaa ja biureetteja (reaktioyhtälöt 11 ja 15).

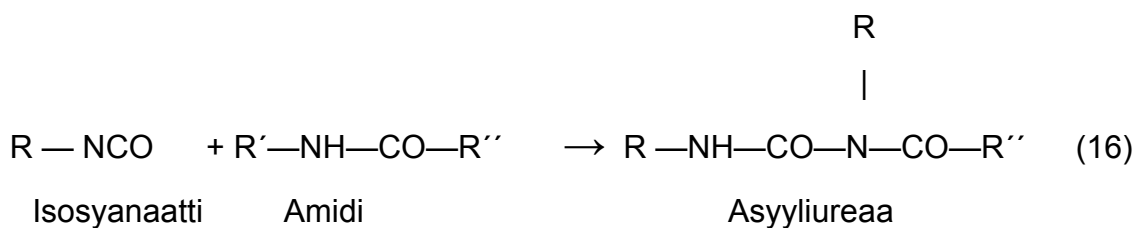
Isosyanaatti reagoi uretaanin kanssa muodostaen allofaatteja (reaktioyhtälö 14).



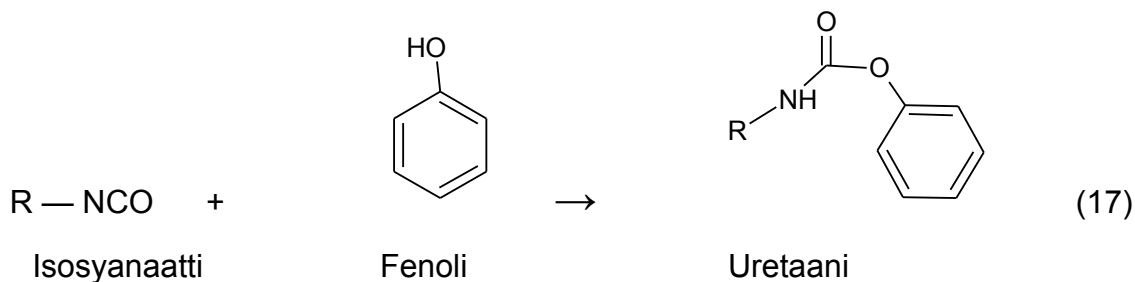
Isosyanaatti reagoi urean kanssa muodostaen biureetteja (reaktioyhtälö 15).



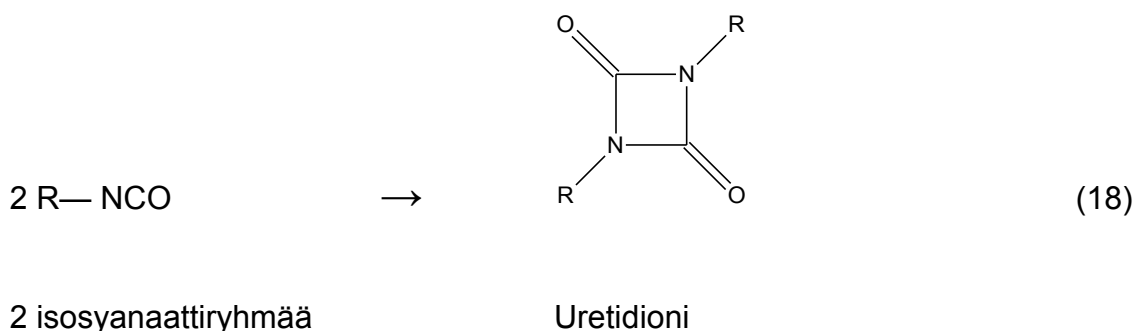
Isosyanaatti reagoi amidien kanssa muodostaen asyyliureaa (reaktioyhtälö 16).



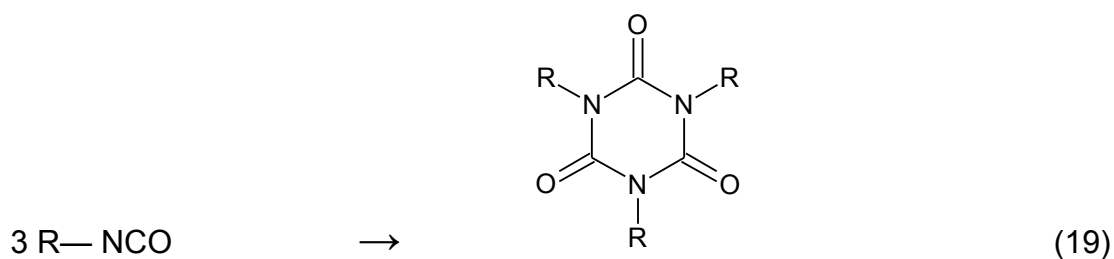
Isosyanaatti reagoi fenolien kanssa muodostaen uretaania (reaktioyhtälö 17).



Isosyanaatti ryhmien reagoidessa keskenään ne dimerisoituvat muodostaen uretidioneja. Erityisesti aromaattisille isosyanaateille taipumus dimerisoitua tai trimerisoitua on hyvin yleistä. Dimerisointi saattaa tapahtua spontaanisti tai vaatia tapahtuakseen katalyytin. Dimerisointustuote riippuu lähtöaineen reaktiivisuudesta ja rakenteesta. Isosyanaattien dimerisointi on esitetty reaktioyhtälössä 18.



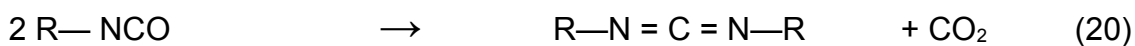
Trimerisoinnissa isosyanaattiryhmät reagoivat keskenään muodostaen isosyanuraatteja, kuten reaktioyhtälöstä 19 nähdään. Dimerisoinnissa käytettävät katalyytit saattavat aiheuttaa myös trimerisoinnista. Trimeerit ovat usein stabiilimpia kuin dimeerit.



3 Isosyanaattiryhmää

Isosyanuraatti

Isosyanaatti ryhmät muodostavat reagoidessan keskenään karbodiimideja ja hiilidioksidia (reaktioyhtälö 20).

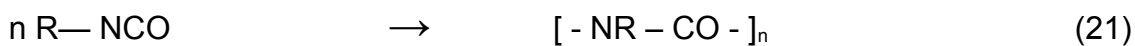


2 isosyanaattiryhmää

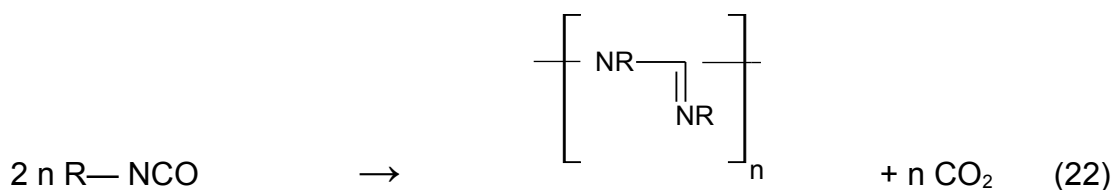
karbodiimidi

hiilidioksidi

Isosyanaattiryhmät voivat myös polymerisoitua keskenään, kuten reaktioyhtälöstä 21 nähdään lukumäärän n isosyanaattiryhmiä polymerisoituminen.



Isosyanaatti voi muodostaa polykarbodi-imidin, kuten reaktioyhtälöstä 22 voidaan havaita.



Isosyanaatti

Polykarbodi-imidi

Hiilidioksidi

(Reaktioyhtälöt ovat viitteestä Oertel 1988; Saunders1988; Ulrich 1996.)

Isosyanaatit voidaan jakaa monoisosyanaatteihin, di-isosyanaatteihin tai polyisosyanaatteihin sen perusteella kuinka monta isosyanaattiryhmää (-NCO) ne sisältävät. Teollisuudessa useimmiten käytetyt isosyanaatit ovat di-, tai tri muotoisia eli sisältävät kaksi tai kolme isosyanaattiryhmää. (Työterveyslaitos 2007.) Kun puhutaan isosyanaatin funktionaalisuudesta, tarkoitetaan sitä, kuinka monta reaktiivista isosyanaatti (NCO-) ryhmää se keskimäärin sisältää. Polymeerisessa MDI:ssa (PMDI) funktionaalisuus on vaikea määrittää, sillä eri ketjun osissa voi olla eri määriä isosyanaattiryhmiä kiinnittyneenä. Tällöin funktionaalisuudeksi on määritetty keskimääräinen luku, kuinka paljon suhteessa painoon PMDI sisältää –NCO ryhmiä. TDI:sta valmistetaan useimmiten pehmeitä polyuretaanivaahoja kun taas jäykkien polyuretaanituotteiden valmistukseen käytetään MDI:a (Työterveyslaitos 2001).

3.3 Monoisosyanaatit

Alifaattisia ja aromaattisia monoisosyanaatteja käytetään laajalti rakennuspalikoina monimutkaisissa suurissa molekyyliissä. Etenkin farmasian ja maatalouden tuotteissa peruslähtöaineina käytetään isosyanaatteja, koska sillä on taipumus reagoida substituenttien kanssa nukleofiilisessa reaktiossa. Isosyanaateilla on myös taipumus reversiibeleihin reaktioihin eli reaktioihin, jotka voivat kulkea kumpaankin suuntaan, minkä vuoksi niitä käytetään paljon suojarahminä, jotka voidaan poistaa tarvittaessa.

Monoisosyanaatit voidaan edelleen jakaa moniin ryhmiin muodostusmestapansa perusteella. Näitä ryhmiä ovat; alkyyli-, ja aryyli-isosyanaatit, kyllästämättömät isosyanaatit, halogenoidut alkyyli-, ja aryyli-isosyanaatit, karbonyyli-, tiokarbonyyli-, ja imiini-isosyanaatit, rikkipitoiset isosyanaatit, fosforipitoiset isosyanaatit ja epäorgaaniset isosyanaatit. Vastaavasti di-isosyanaatit voidaan jakaa alifaattisiin ja aromaattisiin di-isosyanaatteihin. (Ulrich 1996, 1 - 7.)

3.4 Di-isosyanaatti

Di-isosyanaatteja käytetään laajalti monomeereinä lineaarisille polymeereille, joita valmistetaan additio- tai kondensaatioreaktioilla. Alifaattisia ja aromaattisia di-isosyanaatteja käytetään pääasiassa polyuretaanien valmistukseen. Harvemmin käytetään karbonyylipohjaisia tai epäorgaanisia di-isosyanaatteja. (Ulrich 1996, 315.)

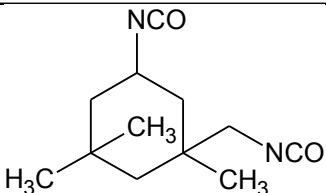
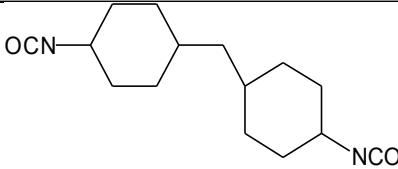
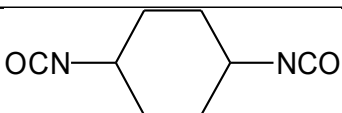
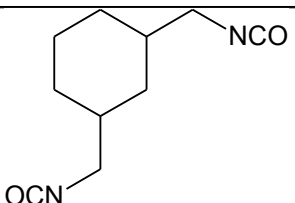
3.4.1 Alifaattiset di-isosyanaatit

Alifaattisia di-isosyanaatteja käytetään värillisten polyuretaaniliimojen ja päällysteiden valmistukseen. Alifaattisella yhdisteellä tarkoitetaan asyklistä tai syklistä hiilivety yhdistettä, joka ei sisällä aromaattista bentseenirengasta (IUPAC, 2009). Aromaattisiin lähtöaineisiin pohjautuvat polyuretaanit haalistuvat valon ja kosteuden vaikutuksesta, toisin kuin alifaattisiin lähtöaineisiin pohjautuvat polyuretaanit. Alifaattisiin di-isosyanaatteihin perustuviin polyuretaanituotteisiin täytyy kuitenkin lisätä antioksidantteja ja UV-stabilisaattoreita estämään kellastumista pitkäaikaisen auringonvalolle altistumisen seurauksena.

Alifaattiset di-isosyanaatit ovat suhteessa aromaattisiin di-isosyanaatteihin kalliita, sillä niiden valmistukseen tarvittavia edullisia diamiineja on vähemmän tarjolla (Ulrich 1996, 316). Alifaattisia isosyanaatteja käytetään vain jos ne kemiallisilta ominaisuuksiltaan sopivat juuri kyseiseen tuotteeseen tai sen tuottamia ominaisuuksia vaaditaan lopulliselta tuotteelta (Oertel, 1985, 12). Käytetyimpiä alifaattisia isosyanaatteja ovat heksametyleenidi-isosyanaatti (HDI), isoforiinidi-isosyanaatti (IPDI) ja hydrolysoitu MDI (HMDI). Halvin alifaattinen diamiini on heksametyleenidiamiini, joka on Nylon-66:n monomeeri. (Ulrich 1996, 316.)

Heksametyleenidi-isosyanaatin eli HDI:n kehitti I.G. Farben luodakseen kehrättävää nylonkuitua muistuttavaa materiaalia ja kiertääkseen samalla Du Pont yhtiön patentoidun nylonin valmistusmenetelmän. HDI:ta syntetisoi ensimmäisenä H. Rinke. (Ulrich 1996, 316.) HDI on alifaattisista isosyanaateista halvin ja käytetyin, koska sitä valmistetaan heksametyleenidiamiinista. HDI:ta muunnetaan usein biureeteiksi tai trimeereiksi. HDI antaa polyuretaanille jäykän rakenteen. (Thomas 1998, 61 – 62.) Taulukossa 1 on esitetty tärkeimpiä alifaattisia isosyanaatteja.

TAULUKKO 1. Alifaattisia isosyanaatteja

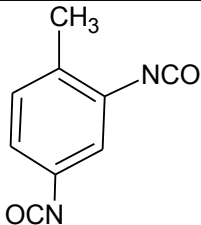
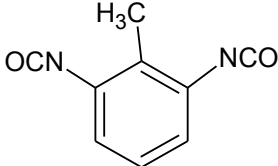
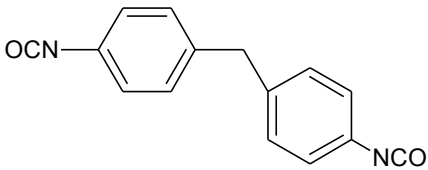
Nimi	Molekyylikaava
1,6-heksametyleenidi-isosyanaatti	$\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$
Isoforonodi-isosyanaatti (IDPI)	
4,4-disykloheksaanidi-isosyanaatti (H ₁₂ MDI)	
1,4-sykloheksaanidi-isosyanaatti (CHDI)	
bis(isosyanaattimetyyli)sykloheksaani	

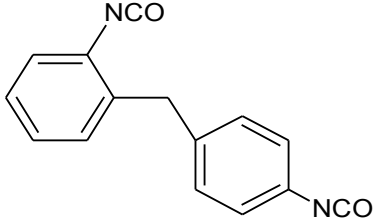
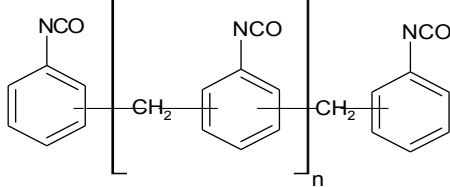
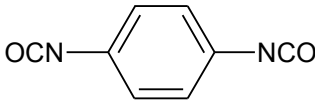
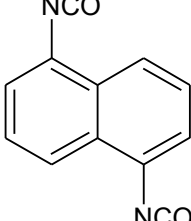
3.4.2 Aromaattiset di-isosyanaatit

Aromaattisissa di-isosyanaateissa isosyanaattiryhmät ovat kiinnittyneet bentseenirenkaaseen. Aromaattisia di-isosyanaatteja käytetään enemmän kuin alifaattisia isosyanaatteja. Aromaattiset isosyanaatit absorboivat auringon ultraviolettivaloa mutta eivät pysty käsittelemään sen sisältämää energiaa. Tästä johtuen ne hajoavat kinoidirakenteiksi ja haalistuvat sekä menettävät mekaanisia ominaisuuksiaan. (Szycher, 1999, 3-12.)

Aromaattiset isosyanaatit ovat teollisuuden kannalta kaikkein merkittävimpiä, sillä niitä on helpommin saatavilla ja ne ovat halvempia käyttää kuin alifaattiset isosyanaatit. Aromaattiset isosyanaatit ovat myös reaktiivisempia kuin alifaattiset isosyanaatit. (Oertel, 1985, 12.) Edellä mainitut PMDI, MDI ja TDI ovat kaikki aromaattisia isosyanaatteja. Oheisessa taulukossa 2 on esitetty näiden kolmen merkittävimmän aromaattisen isosyanaatin rakenteet ja mahdolliset isomeerit sekä muita aromaattisia isosyanaatteja. Isomeerilla tarkoitetaan kahden molekyylikaavaltaan samanlaisen molekyylin rakenteellisesti erilaisia muotoja (Laitinen & Toivonen, 1987, 320).

TAULUKKO 2. Aromaattisia isosyanaatteja

Nimi	Molekyylikaava
Tolueeni-2,4-di-isosyanaatti (TDI)	
Tolueeni-2,6-di-isosyanaatti (TDI)	
4,4'-metyleenidifenyylidi-isosyanaatti	

2,4'-metyleenidifenyylidi-isosyanaatti	
Polymeerinen Metyleenidifenyylidi-isosyanaatti (PMDI)	
p-fenyleenidi-isosyanaatti (PPDI)	
Naftaleeni-1,5-di-isosyanaatti (NDI)	

3.4.2.1 Difenyylimetaani-di-isosyanaatti

Polyuretaanin valmistuksessa tärkein isosyanaatti on difenyylimetaanidi-isosyanaatti. MDI kuuluu aromaattisiin di-isosyanaatteihin. Sillä on kolme erilaista isomeeriä 2,2-MDI, 2,4-MDI ja 4,4-MDI. Näistä teollisesti käytetyin on 4,4-MDI, jota kutsutaan usein puhtaaksi MDI:ksi. MDI on maailmanlaajuisesti eniten tuotettu di-isosyanaatti. Vuonna 2001 sen osuus kaikista di-isosyanaattimarkkinoista oli 61,3 %.

MDI:ta valmistetaan usean eri vaiheen prosessissa. Ensimmäisessä vaiheessa, jota kutsutaan nitrukseksi, bentseeni reagoi typpihapon kanssa muodostaen nitrobentseeniä. Seuraavassa vaiheessa nitrobentseeni reagoi vedyn kanssa muodostaen aniliinia. Tätä vaihetta kutsutaan hydrukseksi. Aniliini reagoi edelleen formaldehydin kanssa muodostaen metyleenidianiliinia ja vettä kondensaatioreaktiolla. Viimeisessä vaiheessa metyleenidianiliini reagoi

fosgeenin kanssa muodostaen eri MDI muotojen sekoitusta. Tämän jälkeen MDI tislataan, jolloin polymeerinen MDI erottuu MDI isomeeriseoksesta. Lopuksi eri isomeerit voidaan erotella toisistaan. (Ulrich 1996, 385 – 392.)

3.4.2.2 Tolueenidi-isosyanaatti

TDI eli tolueenidi-isosyanaatti on toinen yleinen aromaattinen di-isosyanaatti. Sillä on kaksi erilaista isomeeriä 2,4-TDI ja 2,6-TDI. Näistä ainoastaan 2,4-TDI:tä tuotetaan puhtaana, mutta yleensä TDI toimitetaan isomeerien 2,4-TDI / 2,6-TDI sekoituksina, joiden prosenttiosuudet ovat 80 / 20- tai 65 / 35. TDI:n käyttökohteet ovat samoja kuin MDI:llä. TDI kestää paremmin lämpöä ja sillä on parempi jäännös puristuma kuin MDI:llä. Sitä on myös helpompi työstää kuin MDI:tä. MDI kestää TDI:ta paremmin kulutusta, hydrolyysiä, ja sillä on paremmat alhaisen lämmön ominaisuudet. (Ulrich 1996, 392 – 394.)

TDI:ta valmistetaan nitraamalla tolueenia typpihapolla, jonka jälkeen muodostunut dinitrotolueeni reagoi vedyn kanssa muodostaen tolueenidiamiinin (TDA) eri isomeerien sekoituksen. Isomeerisekoitus puhdistetaan tislaamalla ja saatu tuote, meta- tolueenidiamiini fosgenoidaan. Uudelleen tislauksessa saadaan isomeerien sekoitusta suhteessa 80 / 20 ja 65 / 35. (Ulrich 1996, 393.)

3.4.2.3 Muut di-isosyanaatit

p-PDI eli para-fenyleenidi-isosyanaatti on korkean suorituskyvyn aromaattinen di-isosyanaatti, jossa kaksi isosyanaattiryhmää liittyy bentseenirenkaan molemmille puolille symmetrisesti. Symmetrisyytensä ja pienen kokonsa johdosta p-PDI:sta rakentuvat kovat lohkot ovat tiiviimpiä. Tämä taas johtaa siihen, että p-PDI:llä on erinomaiset dynaamiset ominaisuudet, kulutuksen kesto, rasiuksen kesto ja hyvä korkeiden lämpötilojen kesto. p-PDI:n huonoihin puoliin voidaan laskea korkea hinta. (Ulrich 1996, 394.)

NDI eli naftaleeni-1,5-di-isosyanaatti on vaativiin sovellutuksiin käytetty aromaattinen di- isosyanaattityyppi. Sitä käytetään yleisesti, kun halutaan saavuttaa korkeampia sulamislämpöjä ja kovempia polyuretaanilopputuotteita. (Ulrich 1996, 394 – 395.)

3.5 Isosyanaattien terveyshaitat

Isosyanaatit yleisestikin ovat voimakkaasti reaktiivisia pienimolekyylisiä yhdisteitä, joten työturvallisuus niitä käsiteltäessä on otettava huomioon. Suuret altistuspitoisuudet isosyanaateille, myös MDI:lle, aiheuttavat akuutteja ärsytysoireita, ärsytysyskää, nenän tukkoisuutta sekä pistelyn ja poltteen tunnetta nielussa. Iholle joutuessaan ja siitä elimistöön imeytyessään MDI sitoutuu herkästi proteiineihin. Tällaiset isosyanaatti-proteiini-konjugaatit voivat toimia elimistössä hapteenina ja aiheuttaa herkistymistä sekä muun muassa astmaa. (Työterveyslaitos, 2003.) Hapteenilla tarkoitetaan pieniä molekyylisiä aineita, jotka voi sopivaan molekyyliin liittyneenä aktivoida vasta-aineiden tuotannon itseään kohtaan (Yhtyneet laboratoriot Oy, 2009). Harvinaisiin MDI:n aiheuttamiin sairauksiin lukeutuu keuhkorakkulatulehdus eli alveoliitti.

Isosyanaatit voivat reagoida solunsisäisen proteiinin, glutationin kanssa, jolloin muodostuu vähemmän reaktiivisia ja helpommin elimistöä eritettäviä yhdisteitä. Glutationi toimii siis eräänlaisena kuljettimena elimistössä ja isosyanaatti voi edelleen vapautua kulkeuduttuaan kudoksiin. Glutationisitoutuminen on kuitenkin elimistön tärkein puolustusmekanismi, jolla päästään eroon reaktiivisista isosyanaateista.

Isosyanaatit voivat hydrolysoitua elimistössä veden kanssa, muodostaen vastaavia amiineja. Osan näistä elimistön muodostamista aromaattisista amiineista, kuten metyleenidianiliinin (MDA), on eläinkokeissa todettu aiheuttavan kromosomivaurioita ja syöpää. Isosyanaattien on myös havaittu useissa soluviljelmillä tehdyissä tutkimuksissa kykenevän sitoutumaan DNA:n emäksiin, mikä tukee myös tutkimusta isosyanaattien genotoksisuudesta.

Genotoksisuudella tarkoitetaan kykyä aiheuttaa mutaatioita geneettisessä DNA:ssa tai kromosomeissa. Mutaatiot näkyvät aiheuttaen joko syöpää tai vasta seuraavassa sukupolvessa.

Työterveyslaitoksen vuosina 1996 - 2001 suorittamassa tutkimuksessa havaittiin, että di-isosyanaattien metaboliaan osallistuvien entsyymien geneettinen monimuotoisuus vaikuttaa isosyanaattia käsittelevien työntekijöiden immunologisiin vasteisiin sekä sairastuvuuteen isosyanaattiastmaan. Tämän vuoksi yksilölliset herkkyystekijät tulisi aina huomioida käsiteltäessä isosyanaatteja. (Työterveyslaitos, 2003.)

4 MENETELMÄ

Tarkoituksena oli luoda kaksi menetelmää isosyanaattien pitoisuuden määrittämiseen. Ensimmäisenä on esitelty menetelmä käsintitraukseen, joka perustuu raaka-ainetoimittajan standardiin. Tätä menetelmää ja sen soveltuvuutta käytettäville isosyanaateille testattiin samoilla näytteillä rinnakkain titraattorille luodulla menetelmällä ja näistä saatuja tuloksia verrattiin keskenään. Molemmat menetelmät ovat niin kutsuttuja takaisintitrauksia.

Takaisintitraus perustuu näytteeseen lisättävään tunnettuun pitoisuuteen, jonka ylimäärä näytteestä titrataan. Näytteinä titrauksissa käytettiin raaka-aine isosyanaattia sekä raaka-ainenäyte isosyanaattia. Lisäksi testattiin muutamia itse valmistettuja prepolymeerejä, joiden laskennallinen isosyanaattipitoisuus tunnettiin.

4.1 NCO-luvun määrittäminen käsintitraamalla

Näytteet ja mitattavat referenssit mitattiin sekä käsin että titraattorilla. Näitä kahta menetelmää ja niiden antamia tuloksia verrattiin tämän jälkeen referenssien valmistajalta saatuihin arvoihin näytteiden pitoisuuksista. Erot eivät saisi keskenään olla yli 0,1 %:n luokkaa.

Metodi käsintitraukseen on sovellettavissa painoprosenteissa määritettävien NCO-ryhmien määrään polymeerisessä MDI:ssa sekä puhtaana että johdoksena. Koska reaktiossa voi vapautua vety- ja syaanikaasuja, titraus suoritettiin vetokaapissa.

Isosyanaatti reagoi di-n-butyylimiamiinin kanssa muodostaen ureaa. Reagoimaton di-n-butyylimiamiini titrattiin standardoidulla typpihapolla, joko bromikresolivihreä

indikaattorin värinmuutospisteeseen tai potentiometriseen päätepisteeseen. NCO-arvo eli isosyanaattipitoisuus määriteltiin NCO-ryhmien painoprosentteina tuotteessa. Fosgeeni, karbamyylidikloridi tai mikä tahansa selkeästi hapan tai emäksinen aine häiritsee tapahtuvaa reaktiota.

4.1.1 Käsintitrauksen suoritus

Käytettävä 1 N typpihappo (HNO_3 , Sigma-Aldrich, Saksa) standardisoitiin tri(hydroksimetyyli)aminometaanilla (THAM, $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$, Sigma-Aldrich, Saksa). Standardisointi tapahtui liuottamalla 3-4 grammaa THAM:a 150 millilitraan tislattua vettä ja tämä liuos titrattiin standardisoitavalla typpihapolla käyttäen apuna indikaattoria. Indikaattorina standardoinnissa käytettiin yhtä millilitraa seosta, joka valmistettiin sekoittamalla 0,05 grammaa metyyliipunaa ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) ja 0,075 grammaa bromikresolivihreää ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$) 100 millilitraan metanolia (CH_3OH , Merck, Saksa). Typpihapon normaalisuus voitiin laskea titraustuloksista kaavalla 2. Standardisoinnin rinnakkaismääritykset eivät saaneet erota enempää kuin 0,001 N toisistaan.

$$\text{Tiitteri (Typpihapon normaalisuus)} = \frac{\text{Punnittu THAM (mg)}}{121.14 \times V_{\text{HNO}_3}} \quad (2)$$

jossa

V_{HNO_3} = typpihapon kulutus titrauksessa

121,14 = Moolimassa (THAM)

Ensimmäisenä punnittiin suurin piirtein sopiva näytemäärä titrausastiaan. Sopivaksi oletettu määrä näytettä saadaan laskemalla kaavalla 3. Näytteen kokoon vaikuttaa oleellisesti odotettu isosyanaattipitoisuus.

$$\text{Näytteen koko (g)} = \frac{75}{\text{Odotettu NCO-arvo}} \quad (3)$$

Jos näytteen pitoisuutta ei tunnettu edes suurinpiirtein, voitiin näytteestä tehdä testititraus ja tuloksen mukaan määrittää tarkempi näytteen koko. Näytteen koolla on merkitystä titrauksen tarkkuuteen.

Näytteen viskositeetin perusteella voidaan määrittää suuntaa antavasti isosyanaattipitoisuutta. Mitä alhaisempi viskositeetti näytteellä on, sitä suurempi sen isosyanaattipitoisuus on ja sitä vähemmän näytettä tarvitsee punnita isosyanaattipitoisuuden määrittämiseksi. Jos näytteellä on korkea viskositeetti, voidaan olettaa isosyanaattipitoisuuden olevan alhainen ja näytettä tarvitsee punnita enemmän tarkan titraustuloksen saamiseksi. Mitä pienempi isosyanaattipitoisuus näytteessä on, sitä enemmän näytettä tarvitsee olla, jotta dibutyyliamiini pystyy reagoimaan vapaiden isosyanaattiryhmien kanssa.

Punnittu näytemäärä liuotettiin 50 millilitraan asetonia (C_3H_6O , Sigma-Aldrich, Saksa). Isosyanaatit liukenevat helposti ketoneihin, mutta eivät reagoi niiden kanssa. 20 ml:a di-n-butyliamiini liuosta lisättiin liuotettuun näytteeseen, laitettiin parafilmi päälle ja sekoitettiin huolellisesti. Di-n-butyliamiiniliuos valmistettiin laimentamalla 324 millilitraa 99 % di-n-butyliamiinia (Sigma-Aldrich, Saksa) litraksi tolueenilla (Sigma-ALdrich, Saksa) mittapullossa. Di-n-butyliamiinin lisäys suoritettiin erittäin tarkasti, sillä isosyanaattien pitoisuutta verrattiin lisättyyn di-n-butyliamiinin määrään.

Näyteseoksen annettiin tasaantua ja reagoida huoneenlämmössä 15 minuuttia. Reagointiaika on tarkka, sillä lyhyemmässä ajassa kaikki isosyanaattiryhmät eivät välttämättä ole ehtineet reagoida di-n-butyliamiinin kanssa ja titraus antaa liian pienen tuloksen. Jos reagointiaika ylittää 20 minuuttia, saattaa isosyanaatti reagoida ilmankosteuden kanssa vaikuttaen jälleen titraustulokseen.

Reaktioseokseen lisättiin 100 ml:a isopropanolia (J.T.Baker, Hollanti) liuottimeksi reaktioseokseen ja 0,5 ml bromikresolivihreä liuosta indikaattoriksi. Bromikresolivihreäliuos valmistettiin sekoittamalla painotilavuus prosentteina

0,04 % bromikresolivihreäjauhetta 100 millilitraan isopropanolia. Seos titrattiin standartoidulla 1N typpihapolla indikaattorin värinmuutokseen sinisestä ensimmäiseen pysyvään keltaiseen sävyyn asti. Kaikista näytteistä tehtiin aina myös rinnakkaiset näytteet.

4.1.2 Käsintitraus tulosten laskeminen

Kaavalla 4 laskettiin tulokset ja ilmoitettiin ne 0,01 ml:n tarkkuudella. Rinnakkaisten titraustulokset eivät saaneet erota enempää kuin 0,05 ml, olettaen että molempiin näytteisiin oli punnittu täsmälleen sama määrä näytettä. NCO-arvo käsintitrauksessa saadaan laskemalla kaavalla 4.

$$NCO-\% = \frac{4,2 * f * (B - A)}{E}, \quad (4)$$

jossa

A = 1 M HCl liuoksen kulutus näytteessä (ml)

B = 1 M HCl- liuoksen kulutus nollanäytteessä

f = 1 M HCl liuoksen pitoisuus

E = punnittu näytemäärä.

Näytteiden titrausten yhteydessä tehtiin aina myös niin sanottu nolla näyte, joka valmistettiin samalla tavalla kuin näytteetkin mutta ilman isosyanaattia. Nollanäytteen analysoimisella voidaan poistaa virhelähteitä, jotka johtuisivat muun muassa eri henkilön kädenjäljestä titrauksessa eli hieman poikkeavista di-n-butyylimiamiinin lisäsmääristä tai liuosten vanhenemisestä. Nollanäyte on hyvä referenssi titrauksissa.

Titrauksen päätepisteen havaitsemiseen voidaan käyttää myös potentiometriä analysoitaessa näytteitä, jotka sisältävät täyteaineita. Tällöin värinmuutos ja

titrauksen päätepiste ei ole niin selkeästi havaittavissa. Saatua isosyanaattipitoisuustuloksia olisi voinut tarkentaa suorittamalla jo titratuille näytteille titrauksen, jossa määritetään näytteisiin jäänyt hydrolysoimaton kloori. Tätä titrausta ei kuitenkaan suoritettu, sillä polymeerista MDI:ta määritettäessä raaka-ainetoimittajan ohjeiden mukaan ei ole hydrolysoimattomalla kloorilla merkitystä lopputulokseen.

4.2 Menetelmä Mettler Toledolle

Menetelmä perustuu samaan reaktioon kuin käsin titrauksessakin. Isosyanaatti reagoi lisättävän dibutyylimiamiinin kanssa muodostaen ureaa ja ylimäärä dibutyylimiamiinia titrataan vetykloridihapolla.

0,4 - 0,5 grammaa näytettä liuotettiin 20 millilitraan metyyli-etyyliketonia (Sigma-Aldrich, Saksa) ja lisättiin 10 ml 2 mol/l di-isobutyylimiamiini liuosta. 2 mol/l di-isobutyylimiamiini liuos valmistettiin sekoittamalla 350 ml 99 %:sta di-isobutyylimiamiinia litraan isopropanolia. Liuosta sekoitettiin 15 minuuttia magneettisekoittajalla, jolloin di-isobutyylimiamiini reagoi NCO- ryhmien kanssa. Näytteeseen lisättiin 50 ml isopropanolia liuottimeksi. Näyte titrattiin tarkistetulla 1mol/l vetykloridihapolla (HCl). Elektrodi huuhdeltiin mittausten välissä asetonilla, samoin kuin muutkin käytetyt välineet sillä isosyanaatti ei liukene veteen.

Titrauksessa tulisi käyttää vedettömiä tai kuivattuja reagensseja, sillä vesi, fosgeeni, vahvat hapot ja emäkset sekä karbamyylidisteet häiritsevät reaktiota. Titrauksessa käytettävä näytteen määrä on pidettävä määritetyllä alueella jotta elektrodi havaitsee titrauksen päätepisteen tarkasti. Kuitenkin titrattaessa näytteitä, joiden isosyanaattipitoisuus on pieni, on hyvä käyttää suurempia, lähellä 0,5 gramman näytemääriä, jotta tulos on riittävän tarkka. Titraattorilla titratessa näytteen reagointiaika 15 minuuttia on tarkka tulosten tarkkuuden vuoksi.

4.2.1 Mettler Toledo-titraattori

Mettler Toledo on Saksalainen laitevalmistaja, joka valmistaa useita erilaisia laboratoriovälineitä ja laitteistoja. Titraattori, jolle isosyanaattipitoisuuden määrittäminen menetelmä tehtiin, oli Mettler Toledon DL50 titraattori. Liitteissä on esitetty luodut menetelmät kohta kohdalta. Liite 1 on nollan eli referenssin titrausta varten luotu menetelmä ja liite 2 on näytteiden titrausta varten luotu menetelmä esitettynä yksityiskohtaisesti. Molemmat menetelmät pohjautuvat Mettler Toledon omaan menetelmään M235. Kuvassa 1 on esitetty työssä käytetty Mettler Toledo DL50 titraattori.



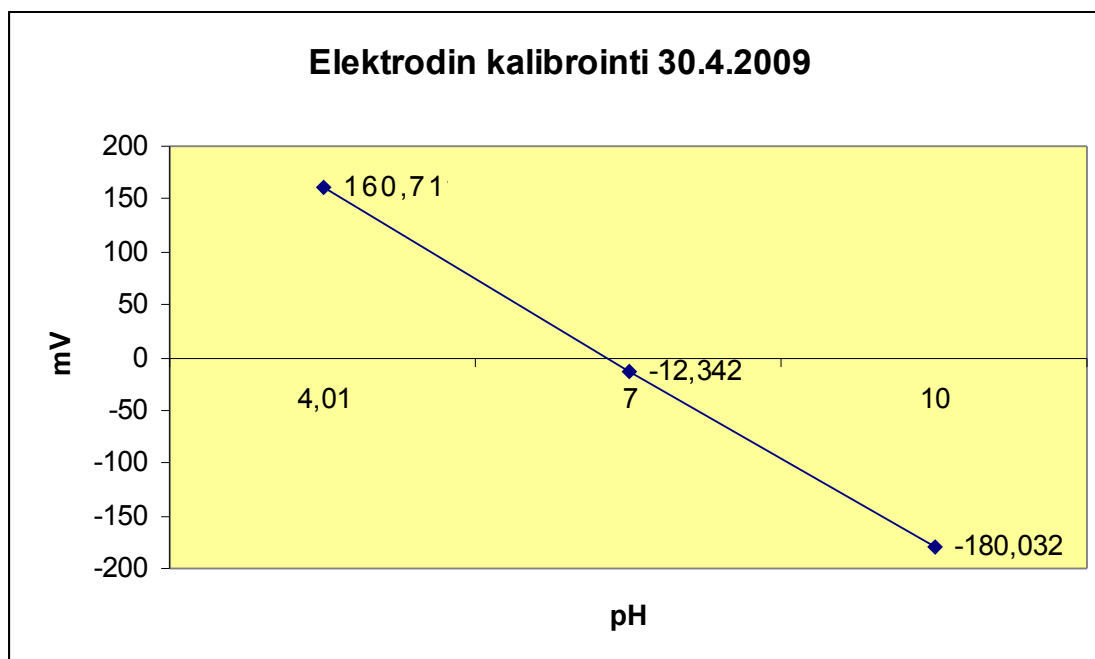
KUVA 1. Mettler Toledo DL50 titraattori

4.2.2 Elektrodi

Elektrodina mittauksissa käytettiin Mettler Toledon DG113-SC lasielektrodia, joka on tarkoitettu vedettömissä olosuhteissa suoritettaviin happo-emästitrauksiin. Elektroodin sisällä referenssi elektrodina toimii Ag / AgCl lanka. Elektrolyyttinä ja sisäisenä standardina elektrodissa on 1mol/l LiCl etanolissa. Elektroodin aktivoimiseksi ennen titrauksia laitettiin se puoleksi päiväksi pH 7 puskuriliuokseen. Jos tämä ei auttanut elektrodin millivolttilukeman tasaantumiseen, voitiin sitä aktivoida myös tislatussa vedessä.

Elektrodi täytyy kalibroida kerran kuukaudessa ja tarkastaa joka viikko, että pH 7 puskuriliuoksessa millivoltti lukema on suunnilleen sama (-50mV – +50 mV) samassa lämpötilassa. Elektrodia kalibroitaessa huoneenlämpöisissä (23 °C) puskuriliuoksissa pH 4, 7 ja 10, slope arvo eli kalibroitisuoran kulmakerroin täytyy olla -55 mV / pH - 65 mV / pH, eli yhtä pH yksikköä kohden millivoltti lukema muuttuu noin 59,6 yksikköä. Jos kalibroinnin tuloksena kulmakertoimen arvo on alle 55 mV / pH tai yli 65 mV / pH, ei titraattori tallenna kalibroitua muistiin. Tämä kulmakerroin arvojen ylitys kertoo myös sen, että elektrodi ei enää ole toimiva ja se täytyy vaihtaa.

Kun elektrodi kalibroidaan, tuloksista voidaan muodostaa kalibraatiosuora. Tästä suorasta nähdään kulmakertoimen arvo, eli millivoltti lukeman muutos pH:n funktiona. Alla olevassa kuviossa 1 on esitetty elektrodin kalibroitiosuora. Kuvioista nähdään myös, kuinka mV lukema muuttuu -56,88 millivolttia pH yksikköä kohden. Elektroodin toimintakyky siis on juuri ja juuri raja-arvojen sisäpuolella. Elektroodin toimintaa tulisikin tarkkailla jatkossa säännöllisesti.



KUVIO 1. Elektroodin kalibrointisuora

4.2.3 Titraattorin parametrit

Titraattorin yksityiskohtaiset menetelmät ovat esitetty nollanäytteen ja näytteiden titrauksille liitteissä 1 ja 2. Menetelmiä voidaan muokata tallentamalla uusia parametrejä ja arvoja menetelmään. Isosyanaattinäytteiden tutkimuksen kannalta tärkeimpiä muokattavia parametreja ovat näytteen paino, threshold eli derivattakäyrästä määritettävä herkkyys, ekivalenttikohdan säädöt sekä tulosten laskentakaava. Näillä parametreilla voidaan tarkistaa tulosten luotettavuutta.

Näytteen painoa ei määritetä nollanäytteessä, sillä oletus on, että joka kerta lisättävä di-n-butyylimiamiinin tilavuus on sama. Näytteen titrausmenetelmässä, jossa paino muuttuu näytekohtaisesti, voidaan näytteen painon ylä- ja alarajoja muuttaa kohdassa "Sample-Entry type- Upper ja Lower limits". Rajoja voi muokata esimerkiksi silloin, jos on vahingossa punninnut liian suuren määrän näytettä. On kuitenkin huomioitava, että elektrodin kapasiteetti havaita potentiaalinvaihtelusta sekä näyteastian tilavuus ovat rajallisia. Erittäin pieniä isosyanaattipitoisuuksia määritettäessä voi kuitenkin olla hyvä punnita isompia näytemääriä tarkan pitoisuuden määrittämiseksi. Näytteiden sekoitusaikoja ei

sen sijaan saa muuttaa, sillä ne ovat määritetty tarkasti isosyanaatin reaktioajan mukaan. Tarpeen tullen sekoitusta voidaan jatkaa koko reagointiajan, jotta kaikki näyte varmasti liukenee.

Titraattorin herkkyyttä ja ekvivalenttipisteen määrityskohtaa voidaan myös muokata. Titraattorin herkkyyttä voidaan tarkistaa kohdassa "Titration-Threshold". Tämä arvo määritetään näytekohtaisesti ensimmäisistä näytteen titraustuloksista. Näytteestä piirretään derivaattakäyrä potentiaalin muutoksesta tilavuuden muutoksen funktiona. Tämä suurin potentiaalin muutos jaetaan kahdella ja arvo syötetään threshold-arvoksi. Esimerkiksi jos näytteen suurin potentiaalin muutos on 102 mV, on tällöin threshold arvo 51. Threshold-arvo kuitenkin muuttuu jokaisella näytteellä, joten on helpompi määrittää arvoksi noin arvo kaikille polymeerisille MDI-näytteille kuin määrittää näytekohtaisesti uudelleen. Threshold arvon tarkistus kuitenkin tarkentaa saatavia tuloksia mutta edellyttää, että heti ensimmäisen titrauksen jälkeen on nähtävissä näytteen derivointikäyrä.

Ekvivalenttikohdan määrittäminen on määritelty kohdassa "EQP.Titration-Titrant - addition-Dynamic". Tässä kohdassa on määritelty, kun potentiaalin muutos ylittää lisäyksen aikana yli 8,0 mV, pienentää titraattori automaattisesti tiitterin lisäysmäärän 0,02 millilitraan kun se muussa tapauksessa lisää näytteeseen aina 0,2 millilitraa kerrallaan. Ekvivalenttikohda on titraattorilla määritelty kohtaan "EQP.Titration-Measure mode-Equilibrium controlled". Asetuksissa tässä kohdassa on määritelty ekvivalenttikohdaksi piste, jossa potentiaalin muutos on 1,0 mV kahden sekunnin muutosta kohden.

4.2.4 Titraattorin tulosten laskeminen

Titraattori laskee tulokset kaavalla 5.

$$\begin{aligned} R1 &= (H16 - Q) * C1/m \\ C1 &= M / (5 * z), \end{aligned} \quad (5)$$

jossa

H16= nollanäytteen titraustulos

Q= näytteen titraustulos

m= näytteen paino

M = isosyanaatti ryhmän moolimassa

z = ekvivalenttinumero.

Tätä kaavaa muokattiin useasti menetelmänkehityksen aikana. Alkuperäisessä ohjeessa menetelmään oli määritelty reaktioyhtälön ekvivalenttinumeroksi 1. Ekvivalenttinumerolla tarkoitetaan tässä suhdekerrointa MDI:n ja DBA:n liuosten välillä. Tämä ekvivalenttinumero saadaan reaktioyhtälöstä. Koska polymeerisessä MDI:ssa on keskimäärin 2,7 reaktiivista NCO - ryhmää painoyksikköä kohden, eli sen funktionaalisuus on 2,7, ei reaktioyhtälön mukaan ekvivalenttinumero voi olla 1. Sama voidaan todeta tarkastelemalla reaktioyhtälöä numero 1.

Alkuperäisellä laskentakaavalla tulokseksi saatiin aina noin puolet oikeasta pitoisuudesta. Kun MDI reagoi DBA:n kanssa, vastaa yksi DBA molekyyli vain toista MDI:n isosyanaatti ryhmistä. Oikea ekvivalenttinumero reaktioyhtälön mukaan olisi siis $\frac{1}{2}$. Tällaista arvoa ei kuitenkaan titraattorin laskenta kaavaan voida määrittää, joten alkuperäisen ekvivalenttikertoimen 10 tilalle vaihdettiin kaavaan arvo 5. Asettamalla tämä arvo nimittäjään, saadaan käytännössä laskennallinen tulosarvo kerrottua aina kahdella.

Titraattorin laskentakaavassa ei kuitenkaan ole millään tapaa huomioitu tiitterin tarkkaa pitoisuutta, vaan tämän määrittämiseen olisi titraattorille pitänyt luoda oma menetelmänsä, joka tallentaisi oikean pitoisuuden titraattorin muistiin.

Käytettävästä kaavasta nähdään selkeästi, mikä vaikutus nollanäytteen titrauksella on aina työn alussa. Kaikkia tuloksia siis verrataan viimeisimpään nollatitrauksen tulokseen. Jos tässä vaiheessa ei ole suorittanut nollanäytteen titrausta, vertaa titraattori saatua näytteen tulosta edellisen titraajan viimeisimpään nollanäytteen tulokseen. Koska tulos lasketaan suhteessa nollanäytteeseen lisättyyn DBA:n määrään, vaikuttaa jo 0,2 ml:n ero lisäysmäärissä oleellisesti tuloksiin ja aiheuttaa virhettä. Tarkemmat ohjeet työsuorituksiin on esitetty liitteissä 3 ja 4.

5 TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET

5.1 Tulokset

Menetelmä sekä käsintitrauksella, että titraattorilla toimii määritettäessä polymeerista MDI:ta. Kuitenkin käsintitraamalla on hajonta rinnakkaisten välillä osoittautunut pienemmäksi kuin titraattorilla titraamalla. Titraattorilla titratessa on virhelähteitä useampia kuin käsintitratessa.

Molemmissa menetelmissä on oleellista noudattaa tarkasti dibutyylimiamiinin ja isosyanaatinäytteen reaktioaikaa. Näytteitä titratessa huomattiin, että jos näytettä seisotti vähemmän kuin 15 minuuttia ennen titrausta oli tulokset ja rinnakaiset epävakaita ja erosivat liikaa keskenään. Jos taas näytettä seisotti kauemmin kuin 20 minuuttia, alkaa isosyanaatti reagoida myös ilman kosteuden kanssa ja tulokset pienenevät. Optimaalinen näytteen sekoitus ja seisotusaika ennen isopropanolin lisäystä ja titrausta on 15 minuuttia. Kaikki esitetyt titraustulokset ovat tehty 15 minuutin reagointiajalla.

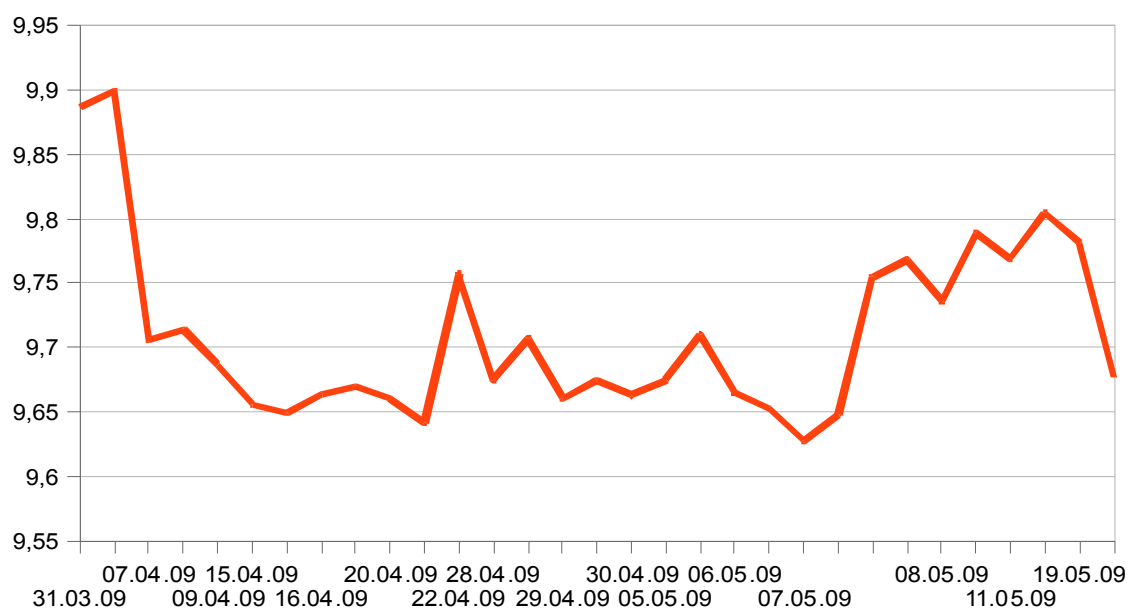
Käsintitrauksessa testattiin myös DBA:n lisäystä valmiiksi titrattuun näytteeseen. Pipetillä lisättyä yksi pisara lisää DBA:ta näytteeseen lisäsi typpihapon kulutusta 0,1 ml, mikä riittää ylittämään virherajan rinnakkaisten välillä. Siksi onkin tärkeää noudattaa aina samanlaisia huolellisia työskentelytapoja jokaisen näytteen kohdalla. DBA liuos myös vanhenee nopeasti ja kuten myöhemmin kuvioista 2 ilmenee, se vaikuttaa suuresti tulokseen. Olisikin hyvä valmistaa tuore DBA liuos aamuisin kun aloittaa titraukset. Tuoreella DBA-liuoksen valmistuksella päivittäin voidaan minimoida myös eri henkilöiden kädenjäljestä aiheutuvaa virhettä, koska tällöin henkilön tekemät titraukset ovat aina vertailukelpoisia keskenään.

Näytteiden lämmitystä isosyanaatin liukoisuuden parantamiseksi tai DBA reaktion kiihdyttämiseksi ei suositella, sillä isosyanaatit voivat helposti höyrystyä

ja muodostaa syanaanikaasuja. Lisäksi näytteen liuotin haihtuu nopeasti seoksesta. Näytteiden olisi hyvä olla huoneenlämpöisiä, sillä kylmä, jähmeä isosyanaatti liukenee hitaammin liuottimeen kuin huoneenlämpöinen. Hitaampi liukeaminen liuottimeen taas pienentää isosyanaattiryhmien reagointi aikaa di-n-butyylimamiinin kanssa.

5.1.1 Titraustuloksia

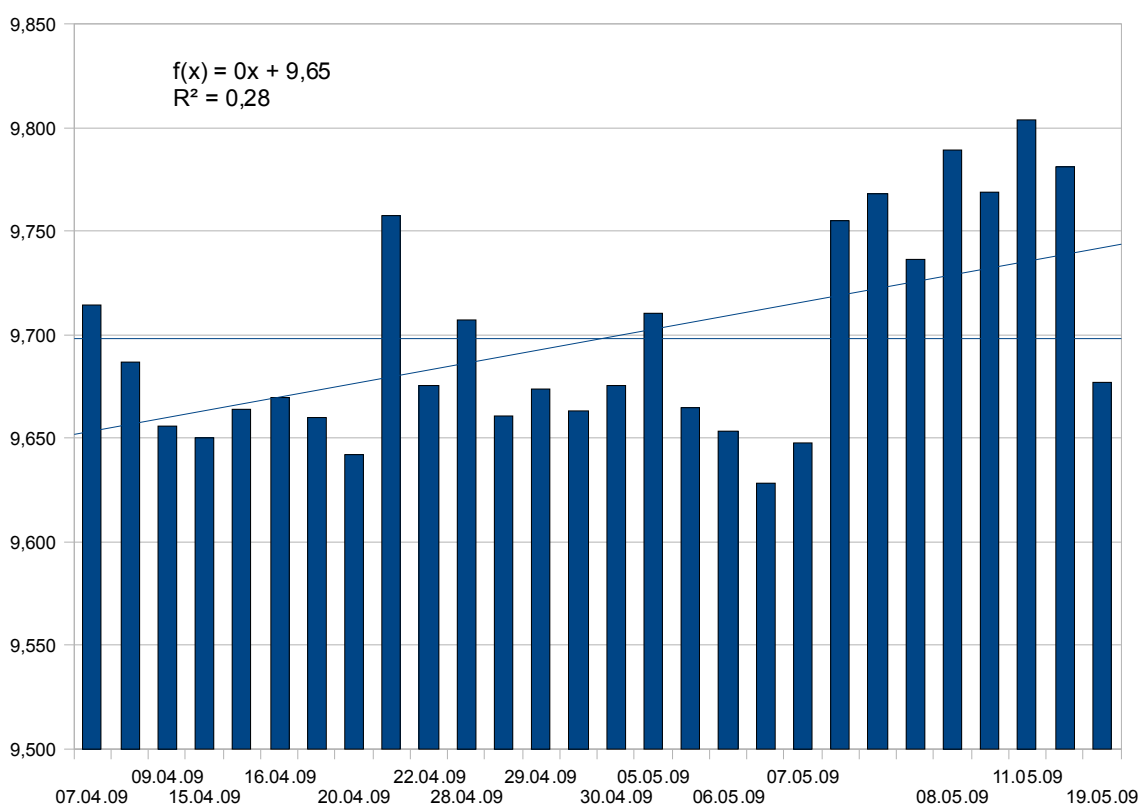
Oheisessa kuviossa 2 on esitetty titraattorilta saatuja nollanäytteiden tuloksia ja niiden tason seuranta.



KUVIO 2. Nollanäytteiden seuranta

Jokaiseen näytteeseen lisättiin aina 10 millilitraa DBA liuosta. Nollanäytteiden keskiarvo on 9,711 mmol ja keskihajonta 0,069 mmol. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että noin 0,3 mmol DBA:ta on jäänyt reagoimatta näytteistä. Kaaviosta nähdään selkeästi myös muutokset DBA liuoksen tuoreudessa.

Esimerkiksi, kun uusi, tuore DBA liuos oli valmistettu 7.5.2009, havaitaan selkeästi nousu saaduissa nollien titraustuloksissa. Tällaisesta nollanäytteiden seurannasta on hyötyä myös tulosten vertailukelpoisuuteen. Sen lisäksi, että nollanäytteitä valmistamalla saadaan pienennettyä virhelähdettä, joka johtuu eri henkilöiden DBA:n lisäyksestä, nähdään seurannasta myös titraattorilla tapahtuneet muutokset. Esimerkiksi aikapisteessä 28.4.2009 on havaittavissa suuri äkillinen nousu nollanäytteen arvossa. Samana päivänä oli titraattorin herkkyysarvoa kasvatettu näytteille sopivaksi muuttamalla menetelmän threshold arvoksi 100, mikä selittää osaltaan havaittua nousua.

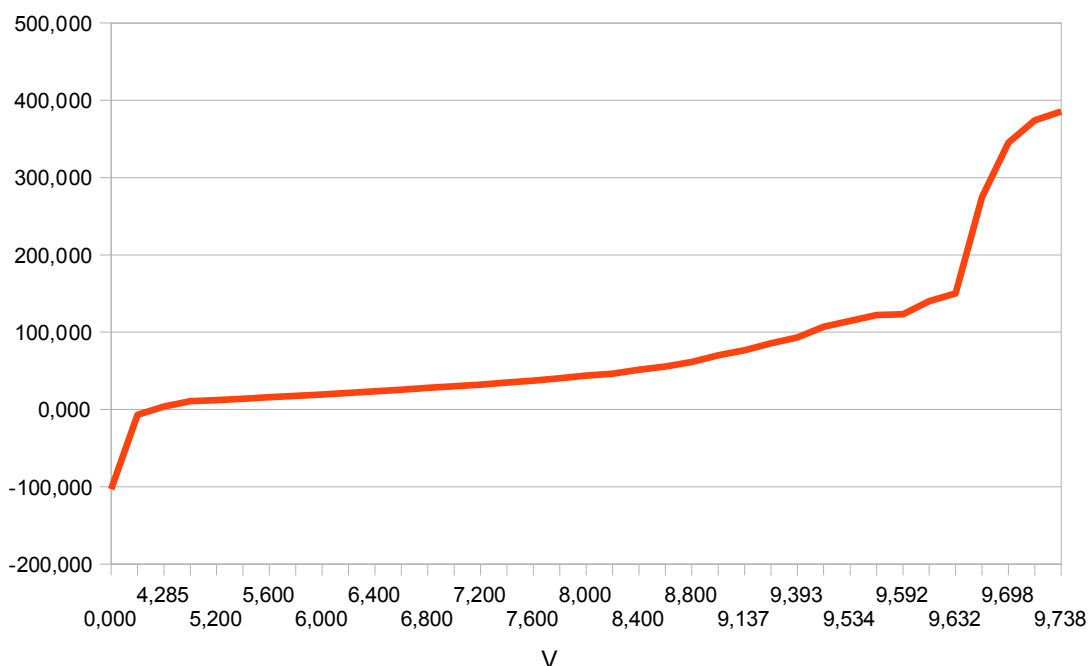


KUVIO 3. Nollanäytteiden titraustulokset

Kuviosta 3 nähdään selkeästi kuinka tulokset vakiintuvat sitä paremmin mitä enemmän titraattoria käytettiin. Kuviosta on nähtävissä myös kuinka laitetta ei ole käytetty välissä muutamaan viikkoon ja se kun laite on taas otettu käyttöön. Molemmissa tapauksissa nollanäytteen arvossa on selkeästi havaittavissa

muutos, joka voi johtua muun muassa elektrodin huonosta aktivoinnista tai kädenjäljen muuttumisesta. Kuviosta 3 nähdään myös kuinka titraattori käytön lisääntyessä määrittää paremmin DBA:n määrää, sillä lineaarinen suora on tällöin nouseva. Kuviossa 4 puolestaan on esitetty viimeisen nollanäytteen titrauskäyrä. Kun tarkastellaan titrauskäyrän muotoa, voidaan huomata, ettei ekvivalenttikohda ole tarpeeksi jyrkkä.

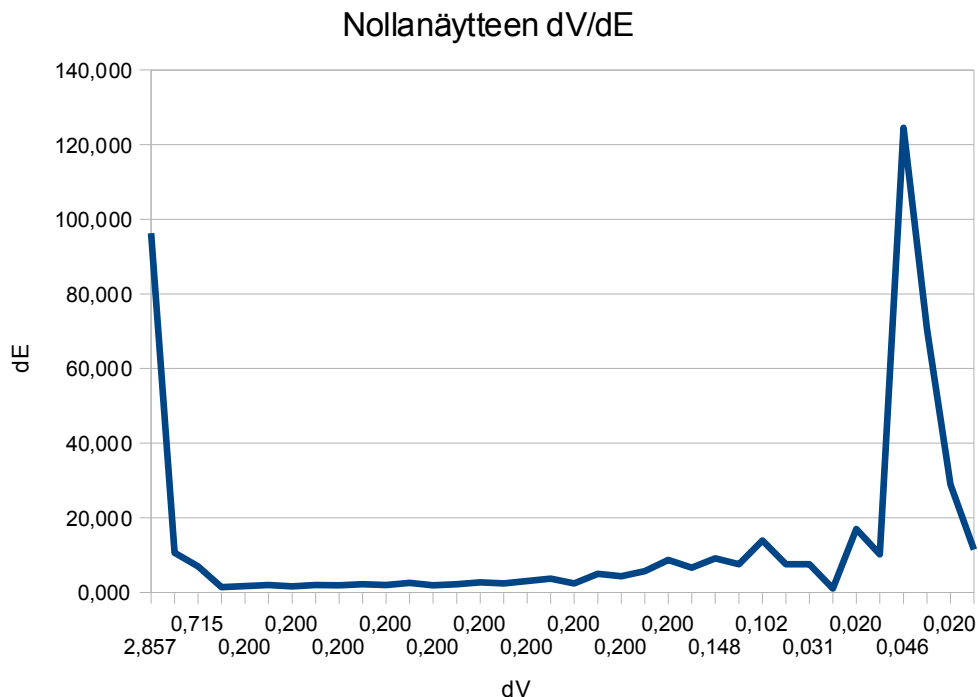
Tuntemattoman näytteen Nolla 19.5.2009



KUVIO 4. Nollanäytteen titrauskäyrä

Titrauskäyrä on selkeästi s kirjaimen muotoinen, mutta silti ekvivalentti kohdan nousu ei ole tarpeeksi jyrkkä ja selkeä. Titrauskäyrästä on voitu muodostaa myös kaavio, jossa potentiaalin muutos on esitetty tilavuuden muutoksen funktiona eli derivaattakäyränä (kuvio 5). Tästä käyrästä voidaan tarkistaa onko titraattori määrittänyt ekvivalenttikohdan oikein. Käyrän maksimiarvosta myös nähdään maksimi potentiaalin muutos, joka titrauksessa tapahtuu. Tästä arvosta voidaan myös säätää titraattorin herkkyttä, kun titraattorin herkkyys eli threshold arvo on puolet maksimi potentiaalin muutoksesta. Tässä tapauksessa

titraattorin herkkyudeksi olisi pitänyt vaihtaa noin 60, kun se nyt on asetuksissa yleisesti kaikille difenyylimetaanidi-isosyanaattinäytteille 100.



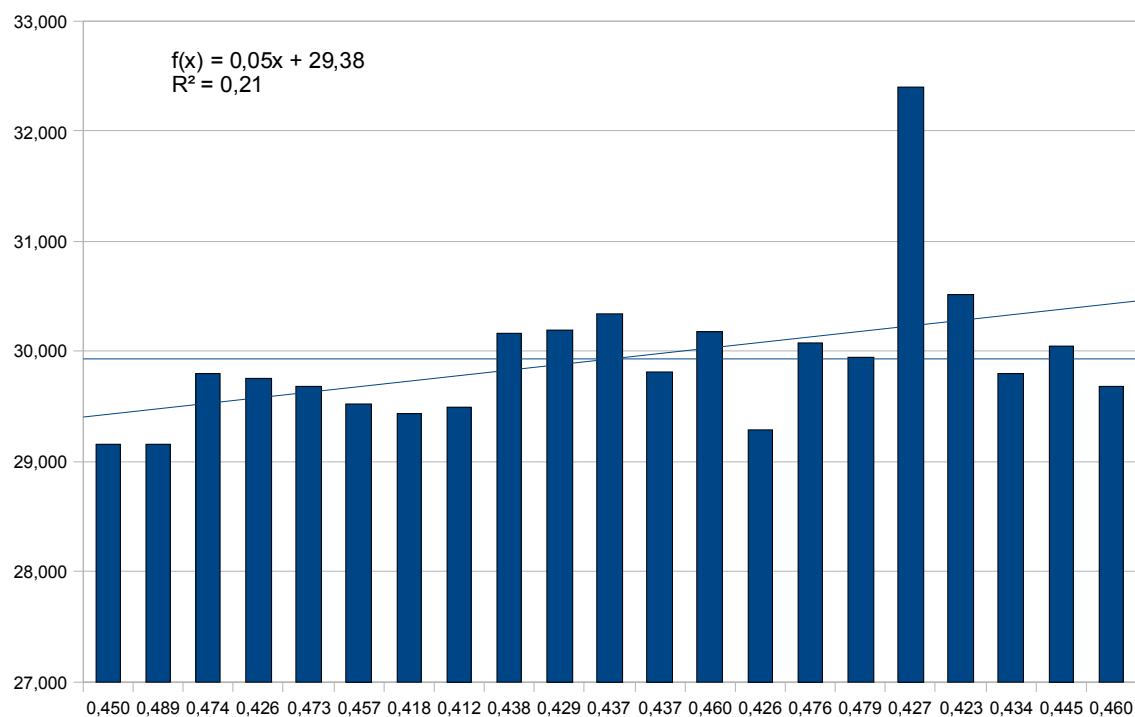
KUVIO 5. Nollanäytteen titraustulosten derivaattakäyrä.

Seuraavaksi tarkastelussa oli raaka-aineena käytettävän isosyanaatin titraustulokset. Keskiarvo raaka-aine isosyanaatille ilman kolmea ensimmäistä selkeästi virheellistä tulosta on 29,953 % ja keskihajonta 0,672 %. Oletusarvo tälle on pitoisuutena noin 30,5 – 31,5 %, mutta käytännössä lähes aina pitoisuus on noin 30,5 %.

95 % luottamusvälillä tulokset osuvat 29.665 - 30.665 % väliin. 99 % luottamusvälillä tulokset osuvat 29,574 - 30,330 %:n välille. Raaka-aineen isosyanaattipitoisuus pitäisi olla 30,5 - 31,5 %. Kuvioista 6 nähdään hajonta raaka-aineisosyanaatin titrausten tulosten välillä. Tästä voidaan päätellä, että titraattori antaa systemaattisesti noin 0,6 % - yksikön virheen jokaiseen raaka-aine isosyanaattinäytteeseen. Isosyanaatilla on tapana vanheta ajan kuluessa.

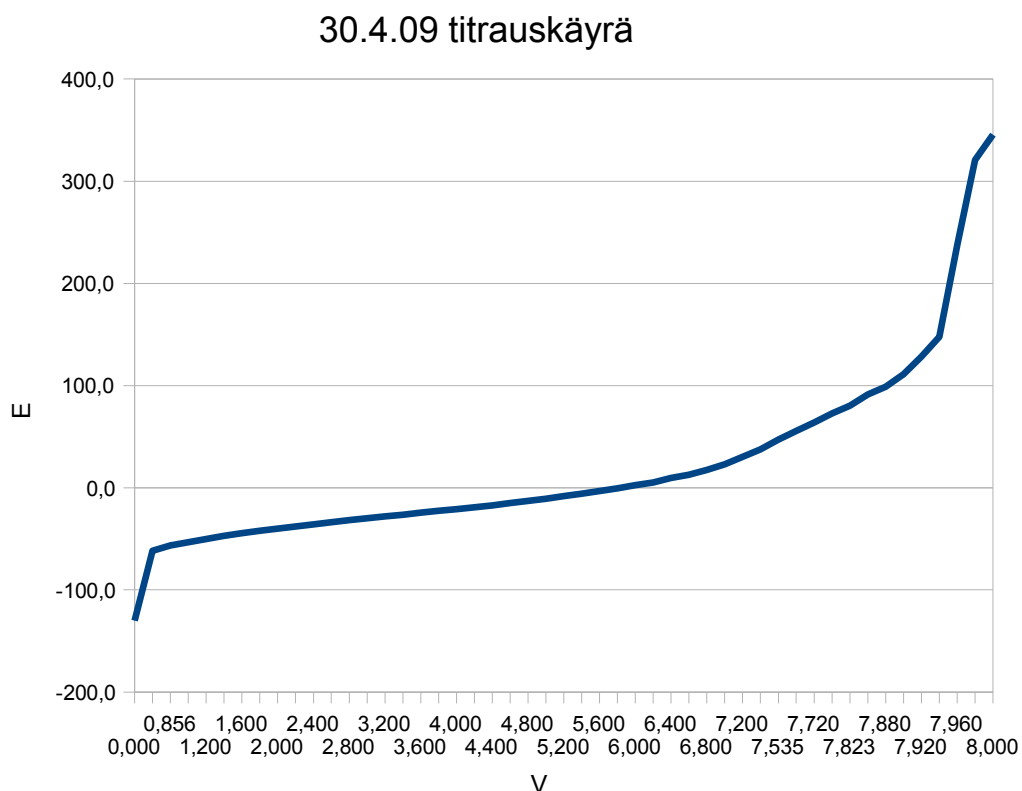
Vanhenemisella tarkoitetaan käytännössä sitä, että sen pitoisuus pienenee yleensä noin 0,2 % kuukaudessa. Tämä pitoisuuden pienentyminen voi johtua esimerkiksi isosyanaattiryhmien reagoinnista ilman kosteuden kanssa.

Kaikkien odotusten vastaisesti näytteen pitoisuus ei pienentynyt ajan kuluessa. Toisaalta näytteen tulosten vaihtelevuus on niin suuri, ettei 0,2 %:n pitoisuusmuutos kuukaudessa näy tuloksissa. Näytteen painolla on jonkin verran vaikutusta saatuihin tuloksiin, muttei kuitenkaan merkittävästi, kun paino pysyy annetuissa rajoissa eli 0,4 - 0,5 grammaa. Korkein piikki tuloksissa kuviossa 6 voi johtua esimerkiksi virheestä ekvivalenttipisteen määrittämisessä tai näytteen epätasaisuudesta.



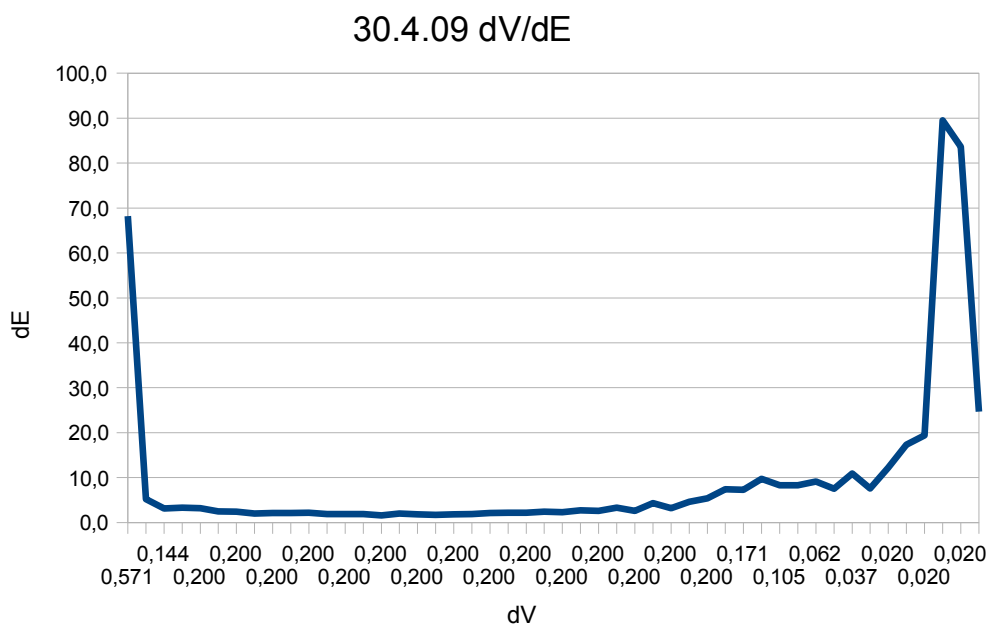
KUVIO 6. Raaka-aine isosyanaatin titraustulokset.

Kuviossa 7 on esitetty titrauskäyrä raaka-aine isosyanaatille. Titrauskäyrää tarkasteltaessa on selkeästi huomattavissa, että se on loivempi kuin mitä nollanäytteen titrauskäyrä on. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että titraattori määrittää vielä huonommin ekvivalenttikohdan näytteellä kuin nollanäytteellä ja jälleen syntyy hajontaa tulosten välille.



KUVIO 7. Raaka-aine isosyanaatin titrauskäyrä.

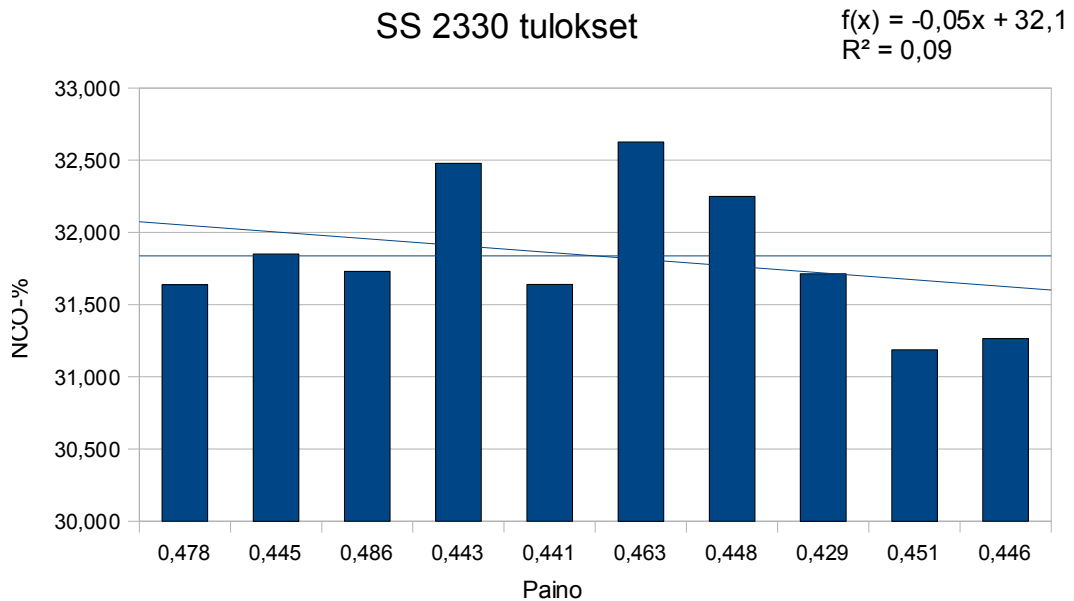
Kuviossa 8 on esitetty kuvion 7 raaka-aine isosyanaatin titrauskäyrän derivaattakäyrä. Tätä käyrää tarkasteltaessa huomataan, että loiventuma ennen ekvivalenttipistettä on tässä selkeästi havaittavissa. Tämä vahvistaa oletusta siitä, että titraattori saattaa määrittää virheellisesti ekvivalenttipisteen. Myös derivaattakäyrän huipulla on tasaantumaa. Titraattori ei siis hyvin suurella todennäköisyydellä ole määrittänyt ekvivalenttipistettä oikein.



KUVIO 8. Raaka-aineena käytettävän isosyanaatin derivaattakäyrä.

Raaka-aine isosyanaattinäytteen tulos näillä titrauskäyrillä on ollut 30,07 %, joka on suhteellisen hyvä titraustulos titraattorilta kyseiselle näytteelle, vaikkakin ekvivalenttipiste on todennäköisesti väärin määritetty. Kuitenkin tulosta olisi voinut vielä parantaa laskemalla titraattorin threshold arvoa noin 45:een ja titraamalla näytteen uudestaan näillä arvoilla.

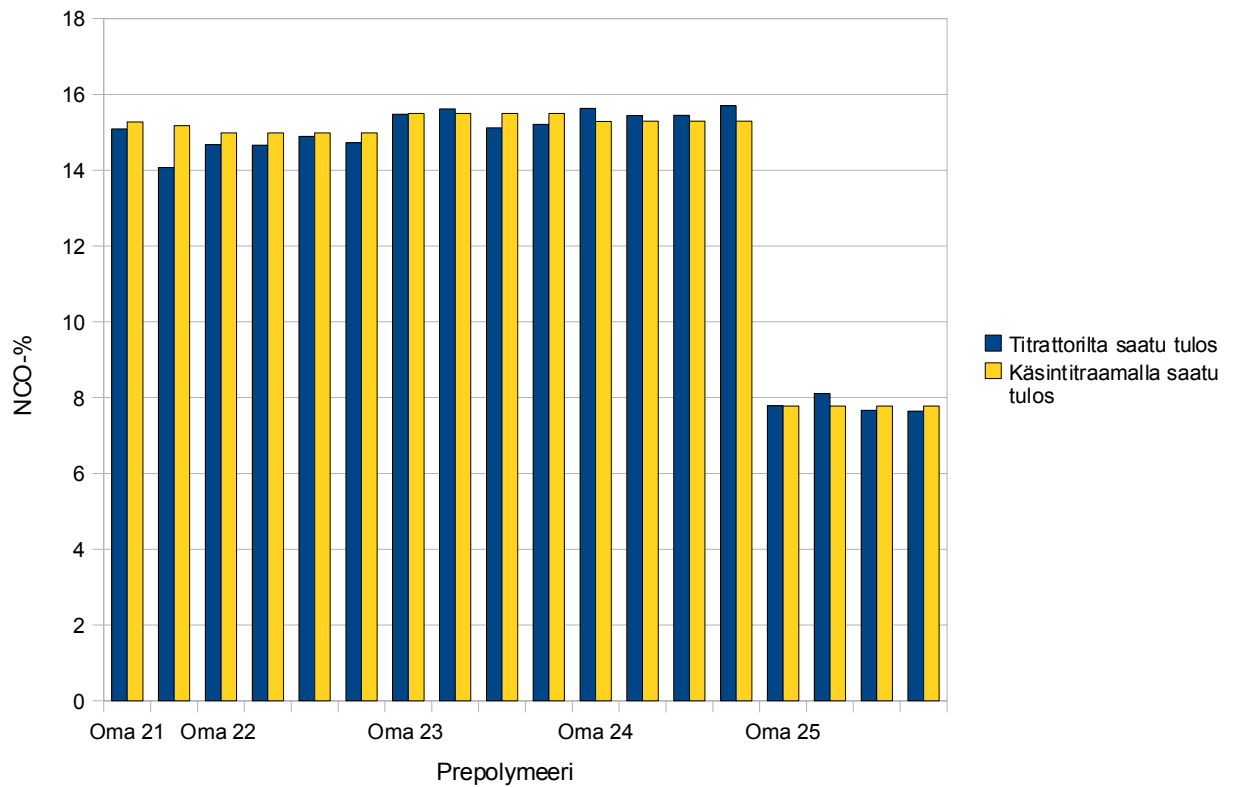
Käsintitraamalla raaka-aine isosyanaatin kaikkien aikapisteiden tulosten keskiarvo oli 30,53 % ja keskihajonta näytteiden välillä 0,38. 95 %:n luottamusvälillä käsintitrattaessa tulokset ovat välillä 30,157 – 30,902 %:a. Käsintitraamalla siis tulosten keskihajonta on puolet pienempi kuin titraattorilla titraamalla ja tulokset ovat lähempänä oletusarvoa, jonka mukaan isosyanaatti pitoisuus pitäisi olla noin 30,5 - 31,5 %:a. Käsintitraus on siis tätä raaka-aineisosyanaattia määritettäessä tarkempi menetelmä.



KUVIO 9. Raaka-aine isosyanaatti näytteen titraustulokset.

Raaka-ainenäytteen tulosten, jotka ovat esitetty kuviossa 9, keskiarvo oli 31,774 % ja keskihajonta 0,501 %. 95 %:n luottamusvälillä tulokset osuvat välille 31,477 – 32,070 %:a. 99 %:n luottamusvälillä tulokset osuvat 31,384 – 32,164 %:n välille. Odotusarvo tälle näytteelle oli noin 32,15 %, joten tässäkin näytteessä titraattori antaa tulokseksi noin 0,4 % yksikköä liian pienen pitoisuuden. Kuitenkin tämän näytteen tuloksissa on selkeästi nähtävissä oletus, että isosyanaattinäytteet vanhenevat ja ajan myötä myös niiden pitoisuus pienenee. Pitoisuus pienenee noin 0,2 % yksikköä kuukaudessa, mutta se ei tässäkään näy selkeästi näytteiden tulosten hajonnan vuoksi.

Vertailu pre-polymeerien tulosten kesken



KUVIO 10. Prepolymeeri näytteiden titraustulokset.

Kuviosta 10 nähdään itse tehtyjen prepolymeerien NCO-arvot sekä titraattorilta, että käsintitraamalla. Tuloksista nähdään, että käsintitraamalla saadut tulokset ovat melkein poikkeuksetta hieman isompia, kuin titraattorilta saadut tulokset. Taulukosta käy myös ilmi, että käsintitraamalla tulosten hajonta on pienempi kuin titraattorilla titraamalla saadut tulokset. Itse valmistettujen prepolymeerien NCO-% oletus arvot ovat esitetty taulukossa 3.

TAULUKKO 3. Itse valmistettujen pre-polymeerien laskennalliset NCO - % arvot.

Versio 21	13 %
Versio 22	16 %
Versio 23	16 %
Versio 24	16 %
Versio 25	8 %

Nämä arvot kuitenkin ovat etukäteen laskettuja oletusarvoja, mutta oikeaan lopputulokseen vaikuttaa kuitenkin useat eri muuttujat. Valmistuksen aikana on eri raaka-aineilla valmistetut prepolymeerit voineet reagoida eri tavoin, ja siksi ei aina oletusarvot pidä täysin paikkaansa, vaan ne ovat suuntaa antavia. Varsinkin pienillä isosyanaattipitoisuuksilla hajonta tulosten välillä on erittäin suurta.

Täytettyjä isosyanaatti näytteitä ei voinut titrata kunnolla käsintitrausmenetelmällä, sillä täyteaine on ilmeisesti niin alkaalista, että se häiritsee indikaattorin värinmuutosta. Samalla täyteaineen aiheuttama sameus näytteessä estää havaitsemasta kunnolla värinmuutosta. Titraattorilla kuitenkin voi hyvin titrata kyseisiä näytteitä määrittämällä reaktion päätepiste potentiometrisesti.

5.2 Johtopäätökset

Menetelmät sekä käsintitraamalla että titraattorilla isosyanaattipitoisuuden määrittämiseksi toimivat. Titraattorin tuloksissa on kuitenkin enemmän epävarmuutta ja vaihtelevuutta polymeerista MDI:ta määritettäessä kuin käsin titraamalla. Varsinkin pienillä isosyanaattipitoisuuksilla noin puolen prosenttiyksikön virhe tuloksissa on suuri verrattuna isoihin NCO- % pitoisuuksiin. Samoja näytteitä määritettäessä titraattori antaa toistuvasti pienempiä tuloksia pitoisuudeksi kuin käsintitraus.

Virhe titraattorilla saaduista tuloksista voi johtua monesta eri tekijästä. Suurimpia virhelähteitä ovat titraattorin väärin määrittämä ekvivalenttipiste sekä häiritsevät tekijät näytteessä. Jos näytteessä, jossain käytetyistä reagensseista tai välineistä on kosteutta, se aiheuttaa virhettä tuloksiin, sillä isosyanaatti reagoi kosteuden kanssa pienentäen näin saatua tulosta.

Virhe voi aiheutua myös sakasta, jota ilmiselvästi alkoi kertyä elektrodiin sitä enemmän mitä useampia titrauksia suoritettiin. Myöskään titraattorin toiminnasta ei ole täyttä varmuutta, sillä titraattori on vuodelta 1992. Jokaiselle näytteelle olisi myös täytynyt määrittää tarkemmat parametrit, mutta käytännön työskentelyssä se ei ole mahdollista, sillä jo nyt menetelmä on aikaa vievä. Titraattorin herkkyys olisi täytynyt säätää näytekohtaisesti. Myöskin ekvivalenttikohdan määrittämisessä oli näytteillä epäselvyyttä.

Alkuperäisessä menetelmässä titraattorilla on määritelty, että kun millivolttilukema muuttuu yli 8 mV yksikköä lisäyksen aikana, alkaa titraattori vähentää lisättävää tiitterin määrää näytteeseen. Tätä yksikköä yritettiin muokata pienemmäksi, jotta titraattori pystyisi mahdollisimman tarkasti määrittämään päätepisteen, mutta muutos aiheutti vain pidemmän titrausajan ja epäselvemmän päätepisteen. Tämän vuoksi päädyttiin pitämään alkuperäinen arvo mittauspisteenä. Myöskään tiitterin tarkkaa arvoa ei missään kohtaa titraattorin tulosten laskentakaavaa huomioitu. Tähän voisi kehittää

korjauskertoimen, jolla tulosta saadaan tarkistettua titrauksen päätyttyä oikeaan suuntaan.

Verrattaessa käsintitraustuloksia ja titraattorilla saatuja tuloksia ilmeni, että laskettaessa titraattorilta saatuja tuloksia käsintitrauksen tulosten käsittelyyn käytetyllä kaavalla, ei tuloksista tullut samoja arvoja kuin titraattorin antamat tulokset olivat. Teoriassa näiden tulosten olisi pitänyt vastata toisiaan, sillä käytetyt reagenssit toimivat molemmissa titrauksissa samalla tavalla ja perusperiaate molemmissa titrauksissa on sama. Tulosten olisi pitänyt olla tarkempia, sillä käsintitrauksen kaavalla lasketuissa tuloksissa on otettu huomioon tiitterin tarkka pitoisuus, mutta käytännössä tulokset eivät vastanneet toisiaan ollenkaan. Koska titraattorilla on määritelty tiitterin pitoisuudeksi tasan 1 M ja sen oikea pitoisuus oli 1,0196 M, pitäisi siis tuloksen olla hieman suurempi. Tämä siksi, sillä saman verran vahvempaa tiitteriä, vastaa isompaa määrää isosyanaattiryhmiä näytteessä.

Jos titraattorilta saatuja tuloksia korjaa oikealla titrantin pitoisuudella, saadaan esimerkiksi 7.5.2009 saadusta tuloksesta (30,05) korjattua tulos noin 30,494 %:iin (esimerkki 1). Tämä tulos laskettiin sijoittamalla titrantin oikea pitoisuus kertojaksi isosyanaattiryhmän normaalisuudelle laskentakaavaan 5.

Esimerkki 1:

$$(9,768 - 8,185) * ((42,01 / 5) * 1,0196) / 0,4447 = 30,4948 \%$$

jossa

9,768 = päivän viimeinen nollanäytteen tulos

8,185 = arvioitu ekvivalenttipiste näytteelle

42,01 = isosyanaattiryhmän moolimassa

5 = korjattu ekvivalenttinumeronkerroin

1,0196 = titrantin tarkistettu pitoisuus

0,4447 = punnittu näytemäärä

Tämä titrantin oikea pitoisuus voitaisiin aina määrittää titraattorin laskentakaavaan, kun pitoisuus on tarkistettu.

6 PÄÄTÄNTÄ

Työn tavoitteena oli kehittää toimiva menetelmä isosyanaattipitoisuuden määrittämiseen sekä käsintitraamalla että Mettler Toledo DL50 titraattorilla sekä laatia analyysiohjeet menetelmien käyttöön Kiilto Oy:lle. Työssä testattiin eri muuttujien vaikutusta menetelmään ja näytteenä käytettiin sekä raaka-aineena käytettävää isosyanaattia, näyteisosyanaattia ja itse valmistettuja pre-polymeereja. Kaikki käytetyt näytteet olivat polymeerista difenyyylimetaanidi-isosyanaattia.

Tulosten käsittelyssä huomattiin, että käsintitraus on hieman titraattorilla titrausta luotettavampi. Molemmat menetelmät ovat kuitenkin yhtä toimivia ja aikaa vieviä. Pienillä parannuksilla titraattorin menetelmästä on mahdollista saada luotettavampi kuin käsintitrauksesta. Normaali käytössä näytteitä kannattaa ehkä kerätä useampia ja titrata kaikki samana päivänä, sillä menetelmä on aikaa vievä.

Pienellä vaivalla titraattoriin menetelmästä on mahdollista saada luotettava ja vaivaton menetelmä isosyanaattipitoisuuden määrittämiseen. Tällä tavalla pystyttäisiin myös menetelmää standartoimaan ja parantamaan sen toistettavuutta. Titraattoriin olisi hyvä hankkia uusi elektrodi, sillä se antoi useaan otteeseen viitteitä siitä, ettei sen toimivuus enää ollut paras mahdollinen. Titraattorille myös kannattaisi hankkia tulostin, jotta titrauksen päätyttyä näkisi suoraan titrauskäyrästä, onko ekvivalenttikohta määritetty oikein ja voisiko herkkyyttä parantaa tutkittavalle näytteelle. Tällä hetkellä titraattorilla ei ole tulostinta, joten kaikki arvot pitää kirjata käsin taulukkoon ja piirtää titrauskäyrä, josta näkee titrauksen onnistumisen ja mahdollisen herkkyyksarvon oikeellisuuden.

Jatkotutkimuksena menetelmän rinnalle olisi hyvä kehittää myös menetelmät hydrolysoituvan kloorin määrittämiseen näytteestä sekä tiitterin standardointimenetelmä. Näillä voitaisiin virhelähteitä edelleen pienentää ja saatavan tuloksen luotettavuutta kasvattaa. Samalla voitaisiin minimoida

virhettä, joka tulee tulokseen titrantin epätarkasta pitoisuudesta. Jos tiitterin standardointimenetelmä kehitetään titraattorille, täytyy huomioida, ettei laskentakaavassa saa olla korjauskerrointa isosyanaatin normaalisuuteen titrantin tarkalla pitoisuudella.

Erilaisia kuivausyksiköitä olisi myös hyvä lisätä titraattoriin. Tällä voitaisiin minimoida muun muassa ilman kosteuden vaikutus reaktioon ja tarpeen tullen myös kuivata käytettäviä reagensseja. Samalla minimoitaisiin pieniä isosyanaattipitoisuuksia sisältävien näytteiden suuri virhelähde eli kosteus.

Jatkotutkimuksen kannalta olisi mielenkiintoista seurata jonkin tietyn raaka-aineisosyanaatin vanhenemista. Esimerkiksi kuukauden välein voitaisiin samasta näytteestä tehdä isosyanaattipitoisuuden määrittäminen ja seurata pieneneekö pitoisuus ajan funktiona. Samalla voisi seurata elektrodin ja titraattorin toiminnan muutoksia. Kaikkein paras menetelmä titraattorin toiminnan seuraamiseen olisi kirjata nollanäytteiden antamat tulokset säännöllisesti taulukkoon. Myös täytettyjä isosyanaatteja olisi hyvä tutkia lisää molemmilla menetelmillä. Varsinkin täyteaineiden pH:n vaikutusta titraustuloksiin voitaisiin selvittää.

Kehitetystä menetelmästä saatiin virherajoissa toimivia, vaikkei käsintitraukseen juurikaan tarvinnut tehdä muutoksia verrattuna raaka-ainetoimittajan työohjeeseen. Jatkotutkimuksen aiheita ilmeni lisää työn edetessä runsaasti. Muuttujia ja virhemahdollisuuksia on siis titraattorin menetelmässä vielä paljon määritettäväksi.

LÄHTEET

Airasmaa, I., Kokko, J., Komppa, V. & Saarela, O. 1991. Muovikomposiitit. Muoviyhdistys Ry. Jyväskylä: Gummerus.

IUPAC. 2009. Luettu 14.4.2009 <http://goldbook.iupac.org/A00217.html>.

Gum, W., Riese, W. & Ulrich, H. 1992. Reaction polymers. Polyurethanes, Epoxies, Unsaturated Polyesters, Phenolics, Special monomers, and additives Chemistry, Technology, Applications, Markets. Saksa. Carl Hanser Verlag.

KIILTO Oy. Luettu 3.3.2009. <http://www.kiilto.fi/fi/>

Kreider, C.L., 1990. Urethanes. Engineering Materials Handbook. VOLUME 3. Adhesives and sealants. Yhdysvallat. ASM International.

Laitinen, R. & Toivonen J., 1987. Yleinen ja Epäorgaaninen kemia. 5 korjattu painos. Hämeenlinna: Otatiето Oy.

Mettler Toledo. 1997. Reference Handbook Mettler Toledo DL50/DL53/DL55/DL58 Titrators. Sveitsi.

Napari, P. 2007. Orgaaninen kemia. 7. tarkistettu painos. Helsinki: Edita.

Oertel, G. 1988. Polyurethane Handbook. Saksa. Spandel-Druck GmbH.

Randall, D. & Lee, S. 2002. The Huntsman Polyurethanes Book. Englanti. John Wiley & Sons.

Repo, R. 1993. Fysikaalinen kemia. Opetushallitus. Helsinki. Painatuskeskus.

Saunders, K. 1988. Organic Polymer Chemistry. 2 painos. Lontoo: Chapman and Hall.

Seppälä, J. 2001. Polymeeriteknologian perusteet. Helsinki. Otatiето Oy.

Swaraj, P. 1997. Surface Coatings Science & Tehcnology. 2 painos. Englanti: John Wiley & sons Ltd.

Szycher, M. 1999. Szycher's handbook of polyurethanes. Yhdysvallat. CRC Press.

Thomas, P. (toim.) Volume III Polyurethanes. Waterborne & Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications. WILEY/SITA Series in Surface Coatings technology. Lontoo: John Wiley & sons Ltd.

Thomson, T. 2005. Polyurethanes as speciality chemicals: principles and applications. Yhdysvallat. CRC Press.

Työterveyslaitos. 2001. Polyuretaanien lämpöhajoamiseen liittyvät terveysvaarat. Luettu 9.6.2009. <http://www.ttl.fi/NR/rdonlyres/90357536-D319-4CB4-B951-95A1C0C6FA76/0/PUR2708.pdf>.

Työterveyslaitos. 2003. Isosyanaatit aiheuttavat työperäistä astmaa. Luettu 9.6.2009. www.ttl.fi/search/MsmGo.exe?grab_id=965&page_id=2109440&query=isosyanaatit+aiheuttavat+työperäistä+astmaa&hiword.

Ulrich, H. 1996. Chemistry and technology of isocyanates. Englanti: John Wiley & sons Ltd.

Woods, G. 1990 The ICI polyurethanes book. 2 painos. Alankomaat. The ICI Polyurethanes.

Yhtyneet laboratoriot Oy. 2003. Immunologian ABC. Luettu 18.8.2009. Päivitetty 18.8.2009. <http://www.yhtyneetlaboratoriot.fi/kasikirja/?id=62#H>

LIITTEET

LIITE 1 NOLLANÄYTTEEN TITRAUSMENETELMÄ

LIITE 2 NÄYTTEEN TITRAUSMENETELMÄ

LIITE 3 KÄSINTITRAUSMENETELMÄN TYÖOHJE

LIITE 4 TITRAATTORIMENETELMÄN TYÖOHJE

LIITE 1: 1(1)

NOLLANÄYTTEEN TITRAUSMENETELMÄ

Title	Method ID	NCOB	
	Title	Isocyanate Blank	
	Date	29-Apr-2009 8:18	
Sample	Sample ID	Blank	
	Entry type	Fixed Volume	
		-volume [ml] 10,0	
	Molar mass M	129,25	
	Equivalent number z	1	
	Titration Stand	Stand 1	
	Temperature sensor	Manual	
Stir	Speed [%]	50	
	Time [s]	10	
EQP.titration	Titrant/sensor	Titrant	HCl
		Concentration (mol/l)	1,0
		Sensor	DG113-SC
		Unit of measurement	mV
	Predispensing	to volume	
		volume [ml]	5,0
		wait time[s]	10
	Titrant addition	Dynamic	
		$\Delta E(\text{set})$ [mV]	8,0
		$\Delta V(\text{min})$ [ml]	0,02
		$\Delta V(\text{max})$ [ml]	0,2
	Measure mode	Equilibrium controlled	
		$\Delta E(\text{set})$ [mV]	1,0
		Δt [s]	2,0
		t (min) [s]	3,0
		t (max) [s]	20,0
	Recognition	Thresold	100
		Steepest jump only	No
		Range	Yes
		limit A [mV, pH]	-500
		limit B [mV, pH]	+500
	Termination	Tendency	None
		at maximum volume [ml]	30,0
		at potential	No
		at slope	No
		after number EQP's	Yes, n=1
		comb.termination cond.	No
	Evaluation	Procedure	Standard
		Potential 1	No
		Potential 2	No

LIITE 1: 2 (2)

		Stop for re-evaluation	No
Calculation	Formula	R=Q	
	Constant		
	Decimal places	3	
	Result unit	mmol	
	Result name	Blank	
	Statistics	Yes	
Auxiliary value	ID	Blank	
	Formula	H16 = R	
Report	Output	Printer	
	Results	No	
	All results	Yes	
	Raw results	Yes	
	Table of measured values	No	
	Sample data	No	
	E-V curve	No	
	$\Delta 2E / \Delta V^2$ -V curve	No	
	$\log \Delta E / \Delta V$ - V curve	No	
	E - t curve	No	
	V - t curve	No	
$\Delta V / \Delta t$ - t curve	No		

LIITE 2: 1(2)

NÄYTTEEN TITRAUSMENETELMÄ

Title	Method ID	NCO	
	Title	Isocyanate Sample	
	Date	30-Apr-2009 5:58	
Sample	Sample ID	Blank	
	Entry type	Weight	
		lower limit (g) 0,4	
		upper limit (g) 0,5	
	Molar mass M	42,0171	
	Equivalent number z	1	
	Titration Stand	Stand 1	
	Temperature sensor	Manual	
Stir	Speed [%]	50	
	Time [s]	10	
EQP.titration	Titrant/sensor	Titrant	HCl
		Concentration (mol/l)	1,0
		Sensor	DG113-SC
		Unit of measurement	mV
	Predispending	to volume	
		volume [ml]	1,0
		wait time[s]	10
	Titrant addition	Dynamic	
		$\Delta E(\text{set})$ [mV]	8,0
		$\Delta V(\text{min})$ [ml]	0,02
		$\Delta V(\text{max})$ [ml]	0,2
	Measure mode	Equilibrium controlled	
		$\Delta E(\text{set})$ [mV]	1,0
		Δt [s]	2,0
		t (min) [s]	3,0
		t (max) [s]	20,0
	Recognition	Thresold	100
		Steepest jump only	No
		Range	Yes
		limit A [mV, pH]	-500
		limit B [mV, pH]	+500
	Termination	Tendency	None
		at maximum volume [ml]	25,0
		at potential	No
		at slope	No
		after number EQP's	Yes, n=1
		comb.termination cond.	No
	Evaluation	Procedure	Standard
		Potential 1	No

LIITE 2: 2(2)

		Potential 2	No
		Stop for re-evaluation	No
Calculation	Formula	$R1 = (H16 - Q) * C1/m$	
	Constant	$C1 = M / (5 * z)$	
	Decimal places	3	
	Result unit	% NCO	
	Result name	Isocyanate	
	Statistics	Yes	
Report	Output	Printer	
	Results	Yes	
	All results	Yes	
	Raw results	Yes	
	Table of measured values	Yes	
	Sample data	Yes	
	E-V curve	Yes	
	$\Delta 2E / \Delta V^2 - V$ curve	No	
	$\log \Delta E / \Delta V - V$ curve	No	
	E - t curve	No	
	V - t curve	No	
	$\Delta V / \Delta t - t$ curve	No	

KÄSINTITRAUKSEN TYÖOHJE



**ISOSYANAATTI % MÄÄRITYS KÄSINTITRAAMALLA
TYÖOHJE**

Tiina Koskinen 0601075
27.5.2009
Laboratorioalan koulutusohjelma
Pirkanmaan ammattikorkeakoulu

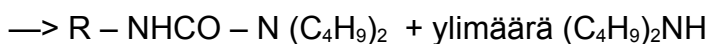
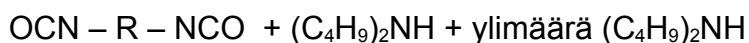
LIITE 3: 2 (4)

Periaate

Menetelmä perustuu Rene Kleinin 1997 standardoimaan menetelmään. Menetelmällä voidaan määrittää isosyanaatti prosenttia polymeerisestä MDI:sta (difenyylimetaani-isosyanaatti), puhtaasta MDI:sta sekä sen isomeereista ja niiden seoksista.

Isosyanaatin annetaan reagoida ylimäärän di-n-butyylimiamiinia kanssa, jolloin muodostuu ureaa. Reagoimaton amiini titrataan standartoidulla typpihapolla bromikresoli vihreä- indikaattorin värin muutokseen tai vaihtoehtoisesti potentiometriseen päätepisteeseen. Isosyanaatti pitoisuus tai prosentti määritetään painoprosentteina – NCO ryhmien määrä suhteessa näytteen painoon.

Reaktiota häiritsee fosgeeni, karbamylikloridi tai mikä tahansa muu ylimääräinen hapan tai emäksinen yhdiste.

Reagenssit

Asetoni
Isopropanoli
Di-n-butyylimiamiini liuos
Tolueeni
1 N typpihappo (vedessä)
(Metanoli)

Työn suoritus

Kaikki työvaiheet pitää suorittaa vetokaapissa käyttäen suojalaseja ja käsineitä. Suojakäsineiden tulisi olla mieluiten butyylikumi-käsineet mutta nitrili-käsineetkin sopivat, kunhan roiskeiden jälkeen vaihtaa puhtaat käsineet.

Käytettävän di-n-butyylimiamiini (DBA) liuoksen pitäisi aina käytettäessä olla tuoretta, säilyvyys aika on noin 2 kuukautta. Liuos valmistetaan laimentamalla 99 %:sta DBA:ta.

Pipetoi 324 ml DBA liuosta litran mittapulloon ja laimenna se merkkiin asti tolueenilla. Huomioi käsiteltäessä DBA liuoksia, varsinkin 99 %:sta, että se on syövyttävää ja ihmiselle haitallista!

Standartoidaan typpihappo.

Tämä tarvitsee tehdä varsinkin, jos otetaan käyttöön uusi pullo typpihappoa tai ei tunneta hapon tarkkaa pitoisuutta.

LIITE 3: 3(3)

Punnitse analyysivaa'alla 250 ml erlenmayeriin noin 3-4 grammaa trihydroksyyliametyyliaminometaania (THAM). Kirjaa ylös tarkasti punnittu määrä. Liuotetaan THAM 150 ml:aan (mittalasi tarkkuus) tislattua vettä. Lisää liuokseen pipetillä 1 ml metyyliipuna-bromikresolivihreä indikaattoria. Titraa liuos 1 N typpihapolla. Kirjaa tulos 0,1 ml:n tarkkuudella. Rinnakkaisten ero ei saa olla enempää kuin 0,001 N.

Tiitterin pitoisuus voidaan laskea kaavalla:

$$\text{Tiitteri (N)} = \frac{\text{Punnittu THAM (mg)}}{121,14 \times V_{\text{HNO}_3}}$$

Standardointiin käytettävän indikaattoriliuoksen valmistus:

0,05 grammaa jauhemaista metyyliipunaa ja 0,075 grammaa jauhemaista bromikresolivihreää punnitaan analyysivaa'alla ja laimennetaan 100 ml:ksi mittapullossa metanolilla.

Titraus

Näytettä punnittava määrä lasketaan jokaiselle näytteelle erikseen. Apuna käytetään seuraavaa kaavaa:

$$\text{Näytteen koko (g)} = \frac{75}{\text{Oletettu NCO-arvo}}$$

Esimerkiksi kovetetta 200s, jonka NCO-pitoisuus pitäisi olla noin 31 %, täytyy tämän kaavan perusteella punnita noin $75/31 = 2,4193$ grammaa.

Jos näytteelle ei tunneta pitoisuutta edes suurinpiirtein, voidaan sitä selvittää näytteen viskositeetin avulla. Jos näytteen viskositeetti on pieni, voidaan olettaa NCO arvon olevan suuri, joten näytettä tarvitsee punnita vähemmän. Jos viskositeetti on suuri, voidaan olettaa NCO-arvon olevan pieni ja punnittua näytettä tarvitaan enemmän, jotta tulos olisi tarkka. Tämän perusteella voi suorittaa ensimmäisen titrauksen ja saadun arvon avulla voi näytemäärää tarkentaa.

Punnitse näyte 250 ml:n erlenmayeriin, kirjaa punnitus tulos tarkasti ylös. Lisää 50 ml asetonia näytteeseen ja liuota näyte. Pipetoidaan tarkasti 20 ml di-n-butyyliamiini liuosta näytteeseen. Sulje astia, joko hiostulpalla tai parafilmilla. Aseta näyte magneettisekoittajalle, sekoita näytettä 1 minuutti ja anna seistä huoneenlämmössä 14 minuuttia.

15 minuutin jälkeen näytteeseen lisätään 100 ml isopropanolia ja 1 ml bromikresoli-vihreä indikaattori liuosta. Näyte titrataan 1N typpihapolla värinmuutokseen sinisestä keltaiseen. Nollanäyte titrataan samalla tavalla ilman näytettä. Näytteestä ja nollanäytteestä tehdään rinnakkaiset. Nollanäytteen rinnakkaisten tulokset eivät saa erota enempää kuin 0,1 ml, näytteen rinnakkaiset eivät saa erota enempää kuin 0,3 % yksikköä.

LIITE 3: 4(4)

NCO-arvo lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$\text{NCO \%} = \frac{(V_{\text{Nolla}} - V_{\text{Näyte}}) \times f \times 4,198}{\text{Näytteen paino (mg)}}$$

jossa,

V_{Nolla} = Nollanäytteen kulutus

$V_{\text{Näyte}}$ = Näytteen kulutus

f= typpihapon normaalisuus (määritetty standardoimalla)

Jätteet kerätään erilliseen pulloon.

Määritettäessä polymeerista MDI:ta olisi hyvä myös määrittää korjauskerroin näytteessä olevaan hydrolysoituvaan klooriin.

Virhelähteitä

- DBA liuos ei ole tarpeeksi tuoretta
- DBA liuoksen lisäyksessä on tapahtunut virhe (1 tipan lisäys vaikuttaa tiitterin kulutukseen 0,1 ml)
- Näytettä punnittu liikaa / liian vähän
- Näytteen seisotusaika on ollut liian lyhyt/pitkä
- Näyte ei ole liennut kokonaan
- Titrausnopeus on vaihtunut näytteiden välillä
- Indikaattori ei tuo väriä liuokseen > häiritseviä yhdisteitä, tarvitsee kokeilla potentiometrillä päätepisteen mittausta

Jätteiden käsittely

Kaikki titrausjätteet kerätään erilliseen jättepulloon, joka lähetetään Ekokemille. Jäte pullossa on oltava riittävät merkinnät, mitä pullo sisältää sekä tarvittavat varoitustarrat (helposti syttyvä ja haitallinen/myrkyllinen).

Typpihapon käsittelyyn käytetyt astiat voidaan pestä vedellä, kaikki muut astiat pestään asetonilla huolellisesti.

TITRAATTORI MENETELMÄN TYÖOHJE

**ISOSYANAATTI % MÄÄRITYS METTLER TOLEDO
DL50-TITRAATTORILLA****TYÖOHJE**

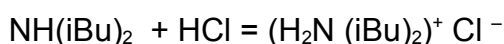
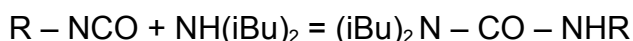
Tiina Koskinen 0601075
27.5.2009
Laboratorioalan koulutusohjelma
Pirkanmaan ammattikorkeakoulu

LIITE 4: 2 (5)

Periaate

Menetelmä perustuu Mettler Toledon menetelmään M235. Isosyanaatin annetaan reagoida ylimäärän di-n-butyylimiamiinia kanssa, jolloin muodostuu ureaa. Ylimäärä di-n-butyylimiamiinia titrataan 1M HCl:lla ja tulos voidaan määrittää takaisin tirauksen periaatteella. Isosyanaatti prosentti määritetään painoprosentteina – NCO ryhmien määrä suhteessa näytteen painoon.

Reaktiota häiritsee fosgeeni, karbamyylidikloridi tai mikä tahansa muu ylimääräinen hapan tai emäksinen yhdiste.

Työn suoritus

Ennen titrausta olisi hyvä sekoittaa käytettävä tiitteri huolellisesti, sekä tarkastaa pitoisuus mikäli liuos on vanhempaa kuin 2 kuukautta. Pitoisuuden voi tarkastaa samalla tavalla kuin NCO-käsintitrauksessakin tarkistetaan typpihapon normaalisuus, laitetaan vain typpihapon tilalle suolahappo.

Seuraavaksi byretistä ja sen letkuista olisi hyvä poistaa ilmakuplat virhelähteiden minimoimiseksi. Siirrä annostelija pää letkusta titrantti pulloon ja paina ohjauspaneelista näppäintä "**Burette**". Ensimmäisenä vaihtoehtona on kohta "**Rinse burette**", paina **>F5<** "**OK**". Byretti alkaa tyhjentymään pulloon, samalla poistoletkua voi naputella mahdollisten ilmakuplien poistamiseksi. Byretti täyttää itsensä huuhtelun päätteeksi. Toista huuhtelu kolme kertaa. Huuhtelujen lopuksi siirrä annostelijan pää näytetelineeseen.

Kun titraattori on valmis, tarkistetaan elektrodin kunto ja tarvittaessa kalibroidaan se. Paina ohjauspaneelista "**Sensor**", ensimmäisenä vaihtoehtona on "**Measure potential**". Valitse tämä painamalla **>F5<** "**OK**" ja tämän jälkeen uudestaan **>F5<** **START**. Titraattori aloittaa sekoittamaan näytettä (jos ei uutta sekoittajaa, laita magneettisekoittaja alle). Huoneenlämpöisessä (24 °C) puskuriliuoksessa pH 7 potentiaalin pitäisi olla välillä -50 mV - +50 mV. Jos näin ei ole, elektrodi tarvitsee kalibroida. Lopeta mittaus painamalla **>F5<** **STOP**.

Valmistellaan titraattori näytteelle. Paina ohjauspaneelista vihreää "**RUN**" näppäintä. Näyttöön ilmestyy viimeksi käytetyn menetelmän tietoja. Yleensä nämä tarvitsee vaihtaa, sillä aina ensin NCO-pitoisuuden määrittämisessä titrataan nollanäytteet! Liiku näytön vieressä olevilla nuoli näppäimillä kohtaan "**Method id**", valitse tämä muokkaukseen painamalla **>F4<** **MODIFY**. Valitse "**User Methods**" painamalla **>F5<** **OK**.

LIITE 4: 3 (5)

Etsi nuolilla oikea menetelmä, joka nollanäytteeseen on ”**Isocyanate:Blank**” ja itse näytteelle ”**Isocyanate:sample**”. Valitaan menetelmä painamalla **>F5< OK**. Titraattori palaa takaisin ”RUN” valikkoon, jos näytössä on oikea menetelmä paina **>F5< START**. Seuraavaksi titraattori kertoo käytössä olevan elektrodin ja sen paikan, tähän voi painaa **>F5< OK**. Nollanäytteessä seuraava kohta on kun titraattori ilmoittaa olevan kyseessä Näyte1/1, tämä kuitataan painamalla **>F5< OK** ja titraus alkaa. Itse näytettä titrattaessa titraattori kysyy tässä vaiheessa näytteen painoa, joka syötetään sille annettuun kohtaan ja painetaan **>F5< OK**. Jälleen titraattori ilmoittaa olevan kyseessä Näyte1/1. Kuitataan tämä painamalla **>F5< OK**, jolloin titraattori aloittaa titrauksen. Kyseisessä titraattorissa ei ole mahdollista syöttää kuin yksi näyte kerrallaan.

Kun titraattori on titrannut, tulos näkyy näytöllä. Nollanäytteen viimeisin tulos tallentuu automaattisesti titraattorin muistiin kohtaan ”Auxiliary values H16”, josta se käyttää tätä tulosten laskemiseen. Itse tulos voidaan kuitata painamalla **>F5< OK**. Näytteen tuloksista aina vain viimeisin tallentuu koneen muistiin, joten ennen kuin tuloksen kuittaa painamalla **>F5< OK**, täytyy tulos ja näytteen paino käsin kirjata muistiin.

Näytteen käsittely

Valmistetaan tuoretta di-n-butyylimiamiini (DBA) liuosta. Huomioi, että jokainen näyte tarvitsee tätä 10 ml ja kaikista tehdään vähintään yksi rinnakkainen. 100 ml liuosta riittää siis neljälle näytteelle ja nollanäytteille. Jos liuosta tehdään 100 ml, pipetoidaan 99 %:sta DBA liuosta 35,1 ml 100 ml:n mittapulloon ja laimennetaan vedellä 100 ml:ksi.

Laskettu kaavalla $V_x = (CVM) / (\% \rho)$ (eli $2M \times 0,1 L \times 129,25 \text{ g/mol} / (0,99 \times 0,744 \text{ g/cm}^3) = 35,1$

Punnitse analyysi vaa’alla näytettä 0,4 - 0,5 grammaa muoviseen 100 ml:n astiaan. Kirjaa paino tarkasti ylös. Liuota näyte 20 ml:an metyylietyyliketonia (MEK/Butanoni). Lisää huolellisesti ja tarkasti 10 ml juuri valmistettua 2M DBA liuosta.

Peitä astia parafilmilla ja laita magneettisekoittajalle. Sekoita näytettä minuutin ajan ja anna tämän jälkeen seistä 14 minuuttia. Lisää näytteeseen 50 ml isopropanolia. Jos näyte on vaikealiukoista, voi sekoitusta jatkaa pidempään. Kokonaisaika ei saa silti olla suurempi kuin 15 minuuttia.

Ennen näytteen asettamista titraattoriin huuhtelee elektrodia tislattulla vedellä ja kuivaa varovasti pisarat pois. Kiinnitä näyteastia titraattoriin ja aloita titraus. Titrauksen päätyttyä elektроди pestään varoen asetonilla ja kuivataan. Aina titrausten välissä ja lopuksi elektроди asetetaan puskuriliuokseen pH 7.

LIITE 4: 4 (5)

Titrausten aikana olisi hyvä pitää auki elektrodissa olevaa niin sanottua ilmausreikää, mutta toistaiseksi tulokset vaihtelevat suuresti jos reikä on auki. Aukon tarkoituksena on helpottaa elektronien liikkumista elektrodin sisäliuoksen ja referenssielektrodin välillä.

Titraattori antaa tuloksen näytölle ja jos titraattoriin on liitetty tulostin, tulostuu sieltä tämän lisäksi myös titrauskäyrä ja derivaattakäyrä. Näistä nähdään, onko titraattori määrittänyt tuloksen oikein.

Koska titraattori ei huomioi titrantin oikeaa pitoisuutta, voidaan tarkennus tähän laskea käsin myöhemmin. Titraattorin käyttämään kaavaan lisätään kohtaan $C1 = M / (5 \cdot z) \cdot \text{titrantin oikea pitoisuus}$. Tällä tavoin saadaan korjattua tulosta noin 0,4 % - yksikköä oikeaan suuntaan.

Virhelähteitä

- Näyte sisältää vettä, elektrodi on tarkoitettu vedettömiin olosuhteisiin
- DBA liuos ei ole tuoretta tai sen lisäyksessä on tapahtunut virhettä
- Seisotus aika ei ole ollut riittävän pitkä
- Elektrodin kalibrointi ei ole kunnossa, sisäliuos vähissä/likaista, ei ole huuhdeltu tarpeeksi hyvin, sisäliuoksen vaihdon jälkeen ei elektrodin ole annettu stabiloitua tarpeeksi kauan
- Näyte kontaminoitunut, sisältää häiritseviä ioneja
- Titraattori ei ole määrittänyt ekvivalentti kohtaa oikein
- Titraattori ei ole suorittanut titrausta loppuun
- Titraattori ei ole laskenut pitoisuutta oikein
- Titraattori ei ole tallentanut oikeaa nollanäytettä paikalleen

LIITE 4: 5 (5)

Elektrodin kalibrointi

DG113-SC elektrodi olisi hyvä kerran kuukaudessa kalibroida tai ainakin sisäliuoksen vaihdon yhteydessä.

Kalibrointi suoritetaan käyttämällä ohjelmaa ”**DGCAL**”. Valitaan ohjelma RUN valikossa kohtaan method id, kuten näytteen titrauksessakin. Titraattori pyytää vuorotellen näytteet 1,2 ja 3 mitattavaksi. Nämä näytteet ovat puskuriliuokset pH 4, 7 ja 10. Välissä titraattori kertoo jokaisen liuoksen tuloksen, tämä kuitataan painamalla **>F5< OK**. Jokaisen liuoksen vaihdon aikana elektrodia huuhdellaan tislattulla vedellä ja kuivataan varoen. Vaihdetan seuraava liuos ja lopuksi jätetään elektrodi puskuriliuokseen pH 7.

Saaduista tuloksista titraattori piirtää muistiinsa kalibraatiosuoran ja laskee slope ja pH 0 arvot. Nämä arvot tulevat myös näytölle näkyviin. Slope arvon pitäisi olla -55 – 65 mV/pH, muussa tapauksessa titraattori ei tallenna kalibrointia muistiin. Tämä slope raja-arvojen ylitys tarkoittaa myös sitä, että elektrodi ei ole enään toimiva, vaan se tarvitsee vaihtaa uuteen. Slope arvolla tarkoitetaan muutosta, joka tapahtuu mV arvossa pH yksikköä kohden. Optimaalinen slope on -59,16 mV/pH ja pH 0 = 7,0.

Kalibrointia suoritettaessa on otettava huomioon liuosten lämpötila, joka vaikuttaa hyvin oleellisesti tuloksiin. Lämpötila olisi hyvä tarkistaa kaikista liuoksista (24 °C).