

Qualitative Polymeranalyse

1. Aufgabenstellung

Anhand von Materialbeispielen wird die Identifikation von verschiedenen Kunststoffen durch einfache Vorproben erlernt. Die gesammelten Erkenntnisse werden anschließend auf unbekannte polymere Werkstoffe übertragen und diese möglichst genau charakterisiert.

2. Motivation

Kunststoffe sind aus unserer modernen Welt nicht mehr wegzudenken. Täglich kommt man mit ihnen in Berührung. Kunststoffe finden sich heutzutage in fast allen Lebensbereichen. Angefangen von den Gehäusen technischer Geräte, über Verpackungen aller Art, oder polymeren Textilfasern bis hin zu Zusatzstoffen in diversen Hygieneartikeln.

Durch den ständig steigenden Verbrauch von Kunststoffen wächst auch das Problem der Müllbeseitigung und des Recyclings. Um die Zuordnung der einzelnen Stoffe für den Recyclingprozess zu erleichtern, wurde für Verpackungen ein Kennzeichnungssystem für die gängigsten Kunststoffe eingeführt. Dieses Kennzeichnungssystem gilt aber nur für Verpackungen und die Unternehmen sind nicht verpflichtet, es zu verwenden.



Abbildung 1: Die Recycling-Symbole der gängigsten Kunststoffe.

Beim Umgang mit technischen Kunststoffen stellt sich also immer wieder die Frage, welcher Werkstoff im aktuellen Anwendungsfall vorliegt.

3. Grundlagen

Zu einer vollständigen Charakterisierung eines polymeren Werkstoffes gehören nicht nur die genaue chemische Zusammensetzung, sondern auch die Informationen über das Molekulargewicht (M_w) und dessen Verteilung (PDI), sowie über einen eventuellen Vernetzungsgrad des Polymers.

Häufig werden auch verschiedene Additive, wie Füllstoffe, Stabilisatoren, Farbstoffe bzw. Pigmente oder Weichmacher verwendet, um die Kunststoffeigenschaften zu modifizieren. Um diese Beimengungen qualitativ und quantitativ zu erfassen sind weitere Verfahren notwendig. Zudem handelt es sich nicht immer um homogene Polymere. Um die Materialeigenschaften an den jeweiligen Verwendungszweck anzupassen werden oftmals Polymer-Gemische oder Copolymere eingesetzt.

Die vollständige Charakterisierung eines Werkstoffes stellt folglich eine komplexe Aufgabe dar, die einen hohen apparativen Aufwand erfordert. Meist reicht es jedoch aus, den unbekanntem Werkstoff einer Polymer-Klasse zuzuordnen. Dies ist, mit ein bisschen Übung, schon durch einige einfache aber dennoch aussagekräftige Versuche in sehr kurzer Zeit möglich.^[1]

4. Versuchsdurchführung

Es werden verschiedene Versuche (Vorproben) durchgeführt. Im Anhang befinden sich Tabellen, mit denen die Versuchsergebnisse verglichen werden können und das vorliegende Polymer bestimmt werden kann.

Dichte

Die Dichte ist ein wichtiges Unterscheidungskriterium zwischen Polymerproben. Diese kann auf verschiedene Arten bestimmt werden.^[1,2]

Nach dem **Auftriebsverfahren** kann die Dichte eines Probekörpers ermittelt werden. Gerade bei kleinen Probenmengen sind dabei sehr präzise Wägungen notwendig, um verlässliche Ergebnisse zu erhalten.

Unkomplizierter ist das sogenannte **Schwebeverfahren**, bei dem der Probekörper in einer Flüssigkeit gleicher Dichte zum Schweben gebracht wird. Sind in dem Probekörper Hohlräume oder Poren vorhanden, so werden die Ergebnisse allerdings verfälscht. Auch Zusatzstoffe oder Füllmaterialien beeinflussen die Gesamtdichte. Die Probe darf sich zudem nicht in der Vergleichsflüssigkeit lösen oder von ihr gequollen werden. Außerdem muss die Oberfläche frei von Luftblasen sein und gut von der Vergleichsflüssigkeit benetzt werden.

Um einen Eindruck über die Dichte zu erlangen, reicht es meistens aus einige Vergleichslösungen anzusetzen und zu überprüfen, ob die Probe darin schwimmt oder zu Boden sinkt. Anhand tabellierter Dichtewerte kann dann eine Eingrenzung getroffen werden. Geeignete Flüssigkeiten sind z.B.:

Methanol ($\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$)

ionisiertes Wasser ($\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$)

gesättigte NaCl-Lösung ($\rho = 1,20 \text{ g/cm}^3$)

gesättigte MgCl_2 -Lösung ($\rho = 1,34 \text{ g/cm}^3$)

Brennprobe

Ein weiteres aussagekräftiges Kriterium ist das Verhalten der Probe in der Flamme.^[1,2,3] Die verschiedenen Polymere zeigen ein zum Teil sehr charakteristisches Verhalten, wenn sie offenem Feuer ausgesetzt werden.

Beim Verbrennen der Probe wird das Verhalten nach folgenden Gesichtspunkten beurteilt:

- Welche Farbe hat die Flamme?
- Rußt die Flamme?
- Tropft die Probe?
- Brennen die Tropfen?
- Knistert oder sprüht die Probe beim Brennen?
- Bilden sich Blasen?
- Brennt die Probe außerhalb der Flamme weiter?
- Wie riechen die Brandrückstände?

Pyrolysetest

Bei dem Pyrolysetest wird die Probe nicht direkt der Flamme ausgesetzt, sondern langsam in einem Glühröhrchen, bis zu ihrer Zersetzung, erhitzt.^[1,2,3] Dabei wird das Schmelzverhalten der Probe beobachtet. Außerdem wird die Reaktion der Zersetzungsgase mit feuchtem Indikatorpapier getestet.

Hierfür wird eine kleine Menge der Probe in ein Glühröhrchen gefüllt, an dessen Öffnung sich ein Stückchen befeuchtetes Unitest-Papier befindet. Nun erhitzt man das Röhrchen vorsichtig mit dem Brenner und beobachtet die Veränderung der Probe. Durch Zufächeln (chemisches Riechen) der Zersetzungsgase wird deren Geruch festgestellt.

Beilsteinprobe

Zur Identifikation von Halogenen (Cl, Br, I) im Material dient die sogenannte Beilsteinprobe.^[3]

Das Analyseverfahren beruht auf der charakteristischen Flammenfärbung von Kupferhalogeniden. Hierfür wird ein Kupferdraht in der leuchtenden Flamme ausgeglüht und anschließend damit über das Material gestrichen. Hierbei schmilzt ein Teil der zu Analysierenden Substanz und bleibt an dem Kupferdraht haften.

Nun wird der Draht erneut in die Flamme gehalten und die Färbung der Flamme beobachtet. Die Probe ist positiv, wenn sich die Flamme grün verfärbt.

Der Nachweis von Fluor muss über die sogenannte Benetzungsprobe erfolgen. Dabei wird ein kleines Stück der Probe im Reagenzglas pyrolysiert und anschließend mit konz. Schwefelsäure versetzt. Enthält die Probe Fluor, so wird die Reagenzglaswand nicht von der Schwefelsäure benetzt.

5. Sicherheitshinweise

Alle Versuche werden **im Abzug** durchgeführt!

Beim Entzünden von Kunststoff kann dieser abtropfen, daher wird der Abzug mit **Aluminiumfolie** ausgelegt. Wenn in diesem Skript von „riechen“ die Rede ist, dann ist damit **chemisches Riechen** gemeint! **Brand- und Zersetzungsgase** bestehen teilweise aus gesundheitsschädlichen und karzinogenen Stoffen! Beim Erhitzen der **Glühröhrchen** zeigt deren **Öffnung vom Körper weg!** Um verbrannte Finger zu vermeiden ist es ratsam eine **Halteklammer oder Tiegelzange** zu verwenden.

Der Arbeitsplatz ist sauber und ordentlich zu hinterlassen!

6. Literaturverweise

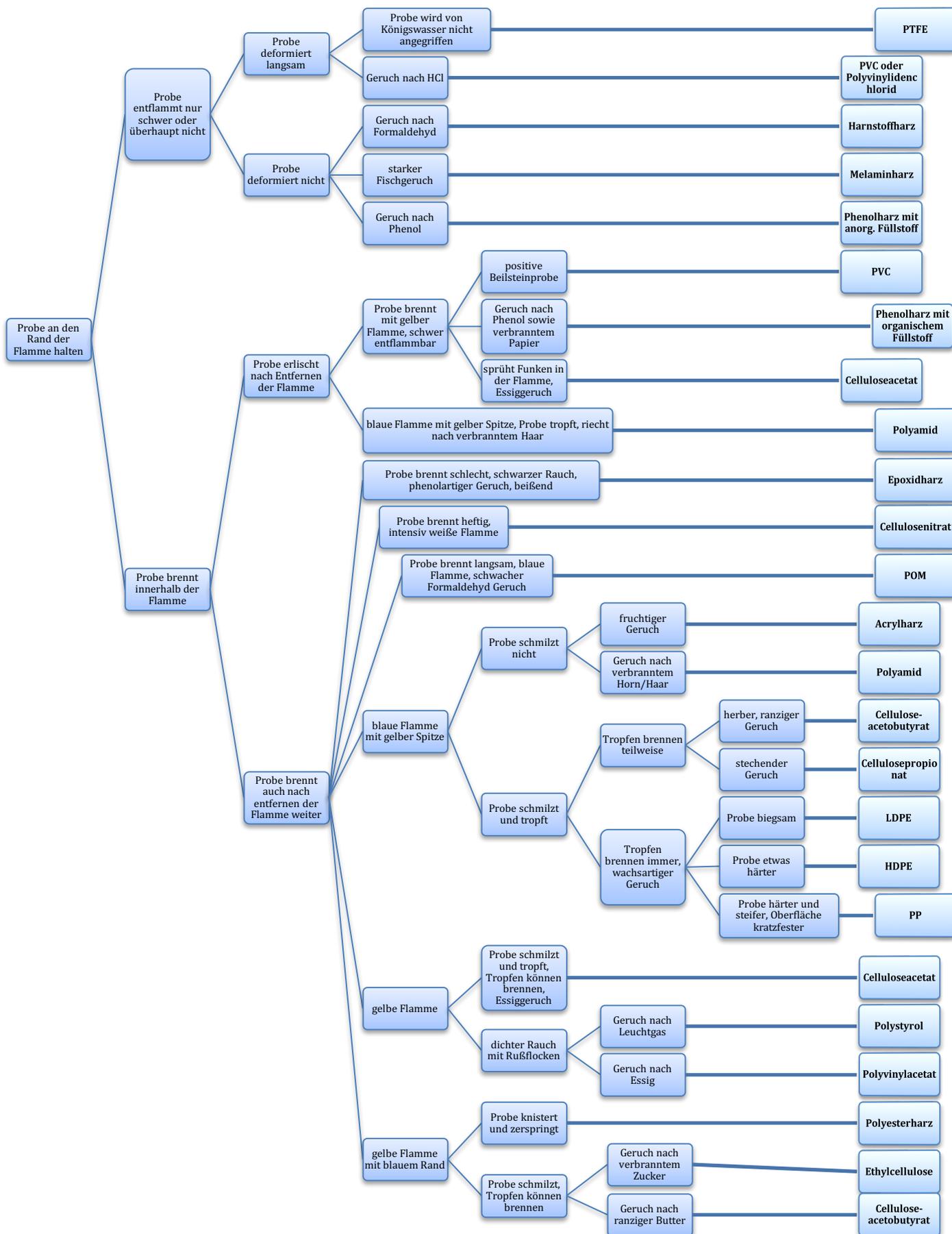
[1] D. Braun, Erkennen von Kunststoffen, Hanser, München, 1998

[2] H. Saechtling, Kunststoff Bestimmungstafel, Hanser, München, 1975

[3] W. Hellerich, Werkstoff- Führer Kunststoffe, Hanser, München, 2004

7. Anhang

- Identifikationsschema ^[1]
- Tabelle Polymereigenschaften ^[2,3]



Name	Abkürzung	Brennverhalten	in der Flamme	im Glühröhrchen	Dämpfe	Geruch	Löslichkeit	Dichte in g/cm ³
Polyethylen	PE	II	brennt gelb mit blauem Kern, Tropfen fallen brennend ab, graublauer Rauch	wird klar, wenig sichtbare Dämpfe	neutral	paraffinartig, wachsähnlich	heißem Benzol, Toluol	LD: $\geq 0,92$ HD: $\leq 0,96$
Polypropylen	PP	II	brennt gelb mit blauem Kern, Tropfen fallen brennend ab, graublauer Rauch	wird klar, wenig sichtbare Dämpfe	neutral	paraffinartig, wachsähnlich, schwach esterartig	heißem Benzol, Toluol	0,905
Polystyrol	PS	III	brennt flackernd, leuchtend gelb mit stark rußender Flamme (Flocken)	schmilzt u. vergast, wird gelblich	neutral	süßlich, nach Styrol, nach Hyazinthen	Toluol, Benzol, Chloroform	1,05
Polyamid	PA	I/II	knistert; bläulich, gelber Rand	wird erst klar, dann braun	alkalisch	nach verbranntem Horn/Haar	Phenol, Ameisensäure, konz. H ₂ SO ₄	1,02 - 1,14
Polyvinylchlorid	PVC	I/II	gelbe, rußende Flamme mit grünem Saum; positive Beilsteinprobe	erweicht, wird schwarzbraun	stark sauer	nach HCl	THF, Cyclohexanon	weich: 1,20 - 1,35 hart: 1,30 - 1,39
Polytetrafluoroethylen	PTFE	0	brennt nicht	schmilzt nicht, wird klar	stark sauer	stechend, nach Flusssäure	nicht löslich	2,0 - 2,3
Polymethylmethacrylat	PMMA	II	brennt leuchtend, knistert, tropft	erweicht, bläht sich auf	neutral	süßlich, fruchtig	Aceton, Benzol	1,18
Polycarbonat	PC	I	rußend, leuchtend, erlischt außerhalb der Flamme	zäh, braun, verkohlt	neutral bis sauer	nach Phenol	Dichlormethan, Phenol, Pyridin	1,20
Polyoxymethylen	POM	II	brennt schwach blau, fast farblos	vergast	neutral	Formaldehyd	heißem Dimethylformamid	1,41
Polyurethan	PUR	II	schwer entzündlich, brennt dann gelb mit blauem Rand, tropft	wird dunkel, schmilzt bei kräftigem Erhitzen und zersetzt sich dann	neutral	stechend (Isocyanat)	Ameisensäure, Dimethylformamid	1,17 - 1,26
Polyethylenterephthalat	PET	II	schäumt, tropft, brennt, leuchtend gelb	dunkelbraun	sauer	süßlich, kratzend	Trichloressigsäure, Nitrobenzol	1,35
Phenoplaste	PF	0	geringe Brennbarkeit	evtl. zerspringen	neutral	leicht Phenol, leicht Formaldehyd	Aceton, Ethylalkohol	1,25 - 1,30
Cellulosenitrat	CN	III	Probe brennt heftig, intensive weiße Flamme	schwarz	sauer	verbranntes Papier, Essig-Buttersäure	Chloroform, Aceton	1,35 - 1,40
Silikonkautschuk	SI	0	allenfalls Glimmen	bei starkem Erhitzen zu weißen Pulver	neutral	weißer Rauch	in Benzin quellbar	1,25
Polyisobutylen	PIB	II	gelb, ruhig brennend	schmilzt, vergast, Gase entzündbar	neutral	paraffinarti- bzw. gummiartig	Benzin, Toluol	0,93
		0: kaum entzündbar						
		I: brennt in der Flamme, erlischt außerhalb						
		II: brennt weiter						
		III: brennt heftig oder verpufft						