



Leseprobe

Dietrich Braun

Erkennen von Kunststoffen

Qualitative Kunststoffanalyse mit einfachen Mitteln

ISBN (Buch): 978-3-446-43294-9

ISBN (E-Book): 978-3-446-43322-9

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser-fachbuch.de/978-3-446-43294-9>

sowie im Buchhandel.

und Polyolefinen, da hier der Polyamidanteil durch saure Hydrolyse abgebaut werden kann; die entstehenden niedermolekularen Spaltprodukte lassen sich dann wie in Abschnitt 6.2.10 beschrieben, nachweisen. Eine Zusammenstellung der wichtigsten derzeit angebotenen Polymer-Blends mit Handelsnamen und Herstellerangaben findet sich in Tabelle 1.3.

Erwähnt werden muss auch, dass Synthese-Fasern und Synthese-Kautschuke trotz des chemisch gleichartigen Aufbaus nicht zu den Kunststoffen gezählt werden. Ihre Identifizierung wird deshalb hier nur soweit behandelt, wie sie auch als Kunststoffe vorkommen; z.B. wird Polycaprolactam (Polyamid 6) sowohl für die Faserherstellung als auch als Werkstoff verwendet (siehe Abschnitt 6.2.20).

Eine Zusammenstellung der in den folgenden Abschnitten berücksichtigten Kunststoffe, ihrer Kurzzeichen und einiger ausgewählter Handelsnamen (vorwiegend deutscher Produkte) enthalten die Tabellen 1.2 - 1.5. Eine vollständige alphabetische Liste der Kurzzeichen und der wichtigsten Handelsnamen für Kunststoffe findet sich im Saechtling, Kunststoff Taschenbuch [1]. Ein kontinuierlich aktualisiertes Verzeichnis aller Handelsnamen kann auf der Internetseite www.matieraldatacenter.com eingesehen werden [2].

TABELLE 1.2 Wichtige Kunststoffe - Thermoplaste

Chemische oder technische Bezeichnung	Kurzzeichen	Grundbausteine	Einige Handelsnamen bzw. eingetragene Warenzeichen (vorwiegend deutsche Produkte)
<i>Polyolefine</i>			
Polyethylen	PE	-CH ₂ -CH ₂ -	Dowlex, Eltex, Eraclene, Finathene, Hostalen, Lupolen, Marlex, Paxon, Riblene, Vestolen A
Ethylen-Copolymere	EEA EVAC	mit Ethylacrylat mit Vinylacetat	Lucalen Elvax, Escorene, Evathane, Lupolen

TABELLE 1.2 Wichtige Kunststoffe – Thermoplaste (*Fortsetzung*)

Chemische oder technische Bezeichnung	Kurzzeichen	Grundbausteine	Einige Handelsnamen bzw. eingetragene Warenzeichen (vorwiegend deutsche Produkte)
<i>Polyolefine</i>			
chloriertes Polyethylen			–
chlorsulfoniertes PE	CSM		Hypalon
Polypropylen	PP	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Daplen, Eltex, Hostalen PP, Moplen, Novolen, Profax, Stamylen, Vestolen P
Polybuten-1	PB	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	–
Polyisobutylen	PIB	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Oppanol, Vistanex
Poly-4-methylpenten-1	PMP	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	TPX
<i>Styrolpolymere u. Copolymere</i>			
Polystyrol	PS	$ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	Edistir, Polystyrol, Styron, Vestyron
modifiziertes Polystyrol (schlagzäh)	SB	Pfpfocopolymere mit Polybutadien Pfpfocopolymere mit EPDM-Kautschuk	Polystyrol, Styron, Vestyron
Styrol-Copolymere	SAN	mit Acrylnitril	Kibisan, Kostil, Luran, Lustran, Tyril
ABS	ABS	Polymere aus Acrylnitril, Butadien, Styrol	Cyclac, Lustran, Magnum, Novodur, Sinkral, Terluran
ASA	ASA	Polymere aus Acrylnitril, Styrol, Acrylester	Geloy, Luran, Luraskin

- Chlor:** (sowie **Brom** und **Jod**, die aber selten vorkommen). Die Urlösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und mit etwas Silbernitratlösung (ca. 2 g in 100 ml dest. Wasser lösen; Lösung im Dunkeln oder in brauner Flasche aufbewahren) versetzt. Ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich beim Zugeben eines Überschusses von Ammoniak wieder löst, zeigt Chlor an. Schwachgelbe Färbung des Niederschlags und dessen Schwerlöslichkeit in Ammoniak spricht für Brom; ein gelber Niederschlag, der sich in Ammoniak nicht löst, ist charakteristisch für Jod.
- Fluor:** Die mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure angesäuerte Urlösung wird mit einer 1 N Calciumchlorid-Lösung versetzt; eine gallertige Fällung von Calciumfluorid zeigt Fluor an (vgl. auch weiter unten).
- Phosphor:** Bei Zusatz von Ammoniummolybdat-Lösung zu der mit Salpetersäure angesäuerten Urlösung entsteht nach etwa einer Minute Erhitzen ein gelber Niederschlag. Die Molybdatlösung stellt man durch Auflösen von 30 g Ammoniummolybdat in ca. 60 ml heißem Wasser her; nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf 100 ml auf und gibt dann in dünnem Strahl eine Lösung von 10 g Ammoniumsulfat in 100 ml 55proz. Salpetersäure (aus 16 ml Wasser und 84 ml konz. Salpetersäure) zu. Nach einem Tag wird vom Niederschlag abgesaugt (evtl. abhebern) und die Lösung dann gut verschlossen im Dunkeln aufbewahrt.
- Silicium:** In einem kleinen Platinschälchen oder Nickeltiegel werden ca. 30–50 mg des Kunststoffes mit 100 mg trockenem Natriumcarbonat und 10 mg Natriumperoxid (Vorsicht!) gemischt und langsam über der Flamme geschmolzen. Nach dem Abkühlen wird in einigen Tropfen Wasser gelöst, kurz aufgekocht und mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert oder schwach angesäuert. Die Lösung wird dann mit einem Tropfen Molybdat-Lösung (siehe oben bei Phosphor) versetzt, fast bis zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit 1 Tropfen Benzidinlösung (50 mg Benzidin in 10 ml 50proz. Essigsäure lösen, auf 100 ml

mit Wasser auffüllen) versetzt. Dann fügt man einen Tropfen einer gesättigten wässrigen Natriumacetatlösung zu; Blaufärbung zeigt Silicium an.

Andere Nachweisreaktionen:

Halogene, besonders Chlor und Brom, lassen sich leicht und sehr empfindlich mit der sogenannten Beilsteinprobe nachweisen: Dazu wird das Ende eines Kupferdrahtes in der nicht leuchtenden Bunsenflamme ausgeglüht, bis die Flamme farblos ist. Nach dem Abkühlen wird eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz auf den Draht gebracht und am Rand der farblosen Flamme erhitzt. Nach dem Verbrennen des Kunststoffs erkennt man bei Anwesenheit von Halogenen eine grüne bis blaugrüne Färbung der Flamme.

Fluor lässt sich auch dadurch nachweisen, dass man ca. 0,5 g des Kunststoffs in einem kleinen Reagenzglas in der Bunsenflamme pyrolysiert: nach dem Erkalten werden wenige ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Bei Anwesenheit von Fluor tritt eine charakteristische Unbenetzbarkeit der Wand des Glases ein (evtl. Vergleichsprobe mit bekannter fluorhaltiger Probe anstellen).

Aus den Ergebnissen der Prüfung auf Heteroelemente lassen sich wichtige Folgerungen ziehen:

Chlor kommt in chlorhaltigen Kunststoffen, besonders PVC, chloriertem Polyethylen und Kautschukhydrochlorid vor. Auch manche Weichmacher enthalten Chlor; Flammschutzmittel sind oft chlor- oder bromhaltig.

Stickstoff enthalten Polyamide, Aminoplaste, Cellulosenitrat, aber auch mit sog. Nitrolacken behandelte Zellglasfolien.

Schwefel deutet auf Polysulfone oder Polysulfide, in gummielastischen Stoffen auf vulkanisierten Kautschuk.

Phosphor kommt in Kunststoffen selbst kaum vor (z.B. in Casein), wohl aber in Phosphatweichmachern oder manchen Stabilisatoren und Flammschutzmitteln.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Kunststoffe nach ihren Heteroelementen enthält Tabelle 4.1.

Kongorotpapier nicht mehr gebläut wird. Man lässt erkalten und fügt einige Kristalle Natriumthiosulfat zu. Das Glühröhrchen wird mit einem mit 3 proz. Wasserstoffperoxid befeuchteten Kongorotpapier bedeckt und im Bad auf 160 °C erhitzt: Blaufärbung zeigt Melamin an.

Thioharnstoffharze geben sich durch die gleichzeitige Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel zu erkennen (Einzelnachweis siehe Abschnitt 6.2.13).

Ist der Formaldehyd-Nachweis negativ verlaufen, wird eine Probe im Reagenzglas mit wasserfreier Soda bedeckt und dann zum Schmelzen erhitzt. Ammoniakgeruch zeigt Polyamide an; stechende Dämpfe, die gegen p_H -Papier neutral oder schwach sauer, manchmal aber auch basisch reagieren, deuten auf Polyurethane. Ein süßlicher Geruch spricht für Polyacrylnitril; die Dämpfe reagieren deutlich basisch (Test siehe Abschnitt 6.2.4).

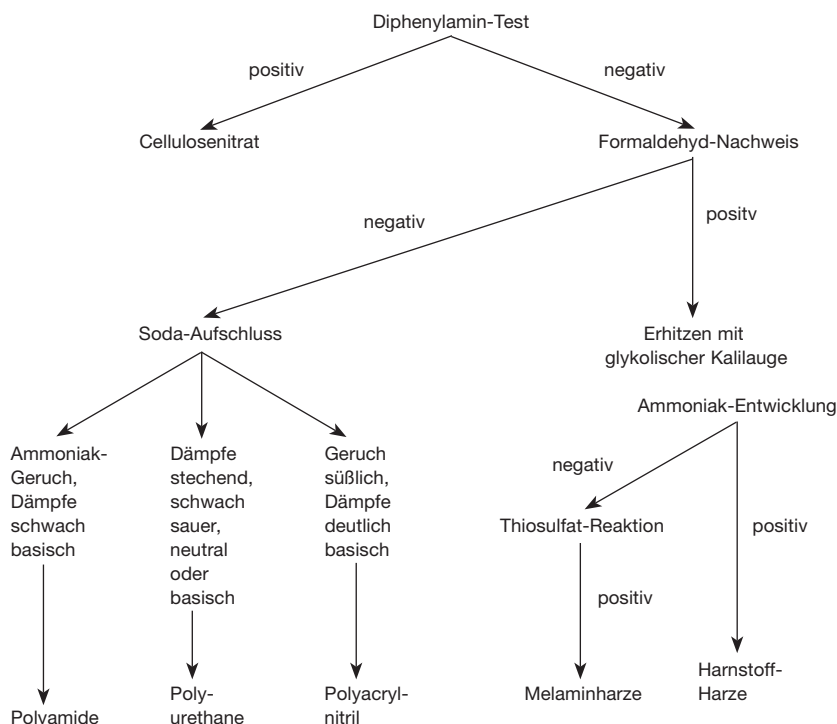


ABBILDUNG 5.1 Gruppe II: Stickstoffhaltige Kunststoffe

Gruppe III: Schwefelhaltige Polymere

Als schwefelhaltige Produkte kommen neben Polyalkylensulfiden, Thioharnstoffharzen und sulfochloriertem Polyethylen vor allem mit Schwefel vulkanisierte Natur- und Synthetikgummiarten in Frage; außerdem gehören in diese Gruppe die als technische Werkstoffe verwendeten Polysulfone sowie Polyphenylensulfid. Soweit die schwefelhaltigen Polymeren nicht wie Thioharnstoffharze durch die gleichzeitige Anwesenheit von Stickstoff in Gruppe II erfasst wurden, werden sie wegen ihres meist gummiartigen Verhaltens mit den Nachweisreaktionen für Kautschuke zusammen in Abschnitt 6.2.18 oder bei den hochtemperaturbeständigen Thermoplasten in Abschnitt 6.2.19 behandelt.

Polyalkylensulfide (Thioplaste) besitzen eine relativ hohe Dichte (1,3 bis $1,6 \text{ g/cm}^3$) und riechen meist merklich nach Schwefelwasserstoff oder Merscaptanen (nach faulen Eiern), besonders beim Erhitzen, wodurch sie qualitativ erkannt werden können.

Gruppe IV: Kunststoffe ohne Heteroelemente

Die große Gruppe der Kunststoffe ohne Heteroelemente kann mit einem einfachen Trennungsgang nur unvollständig erfasst werden. Zuerst wird die Probe mit Wasser behandelt; löst sie sich dabei langsam auf, so kann es sich um Polyvinylalkohol handeln (spezifischer Nachweis siehe Abschnitt 6.2.6).

Ist der Kunststoff nicht wasserlöslich, so prüft man zuerst auf Formaldehyd (Abschnitt 6.1.4): positiv reagieren aus Gruppe IV nur Phenol-Formaldehyd-Harze und Polyoxymethylen (Polyformaldehyd).

Danach prüft man auf Phenol (Abschnitt 6.1.3), das aus Phenol- und Kresol-Formaldehyd-Harzen sowie aus Epoxidharzen und Polycarbonaten auf Basis von Bisphenol A stammen kann.

Mit einer weiteren Prüfung auf Acetate (Abschnitt 6.2.5) können vinylacetathaltige Polymere sowie Celluloseacetat bzw. Celluloseacetobutyrat (Abschnitt 6.2.16) erkannt werden.

Durch diese Untersuchungen werden einige chemisch besonders inerte Kunststoffe nicht erfasst: Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyacrylate, Polyethylenterephthalat, Natur-

Polyethylen und Polypropylen fühlen sich wachsartig an; sie lassen sich durch Kratzen mit dem Fingernagel unterscheiden: Während Polyethylen dabei Kratzspuren zeigt, wird Polypropylen nicht geritzt.

6.2.2 Polystyrol [7]

Beim trockenen Erhitzen von Polystyrol im Reagenzglas entsteht monomeres Styrol, das schon durch seinen typischen Geruch erkannt werden kann. Polystyrol und die meisten styrolhaltigen Copolymere lassen sich nachweisen, indem eine kleine Probe mit wenigen Tropfen rauchender Salpetersäure in einem kleinen Reagenzglas zur Trockne gedampft wird, ohne dass sich das Polymere bereits zersetzt. Dann wird der Rückstand direkt über einer kleinen Flamme etwa 1 min erhitzt, wobei man das Röhrchen mit der Öffnung schräg nach unten hält und mit einem Filtrierpapier bedeckt, das mit einer konz. Lösung von 2,6-Dibromchinon-4-chlorimid in Ether getränkt und dann an der Luft getrocknet wurde. Beim Anfeuchten mit einem Tropfen verdünntem Ammoniak färbt sich das Papier bei Anwesenheit von Polystyrol blau. Wenn die Probe noch freie Salpetersäure enthält, wird der Test gestört, und das Papier färbt sich braun. Die Blaufärbung kann dann verdeckt werden.

Dieser Nachweis eignet sich auch für Styrol-Butadien-Copolymere sowie für ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate); in letzteren kann außerdem das Acrylnitril durch die Prüfung auf Stickstoff erkannt werden.

6.2.3 Polymethylmethacrylat

Unter den Acrylaten spielt als Kunststoff vorwiegend Polymethylmethacrylat eine Rolle als Spritzgießmasse sowie als Acrylglas. Zum Nachweis wird eine Probe von etwa 0,5 g mit etwa gleichviel trockenem Sand in einem Reagenzglas erhitzt; das bei der Depolymerisation entstehende monomere Methylmethacrylat wird in einem Glaswollebausch in der Öffnung des Glases aufgefangen oder über ein mittels Gummistopfen befestigtes gebogenes Glasrohr in ein zweites Reagenzglas destilliert (siehe Abbildung 6.1). Eine

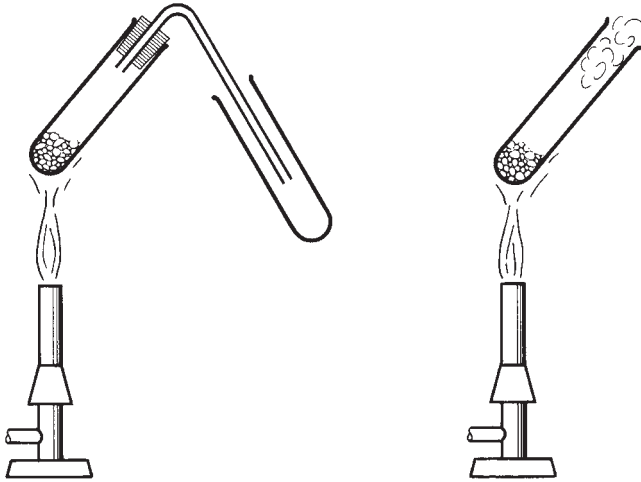


ABBILDUNG 6.1 Depolymerisation im Reagenzglas.

Probe des dabei erhaltenen Monomeren wird mit wenig konzentrierter Salpetersäure (Dichte $1,4 \text{ g/cm}^3$) so lange erwärmt, bis eine klare gelbe Lösung vorliegt. Nach dem Abkühlen wird mit etwa dem halben Volumen Wasser verdünnt und tropfenweise mit 5 bis 10 proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt. Eine mit Chloroform extrahierbare blaugrüne Färbung zeigt Methylmethacrylat an.

Andere Polyacrylate bilden bei der Pyrolyse neben den monomeren Estern verschiedene scharf riechende Zersetzungsprodukte; die Pyrolysate sind gelb oder bräunlich gefärbt und reagieren sauer, lassen sich aber mit einfachen Methoden nicht unterscheiden.

6.2.4 Polyacrylnitril

Polyacrylnitril kommt vor allem in Fasern vor, aber auch in acrylnitrilhaltigen Kunststoffen, z.B. in Copolymeren mit Styrol, Butadien oder Methylmethacrylat. Alle derartigen Polymerisate enthalten Stickstoff.

Zum Nachweis von Acrylnitril-Polymeren kann man eine Probe mit etwas Zinkstaub und einigen Tropfen etwa 25 proz. Schwefelsäure (man gibt hier-

7.1.2.2 Härte

Manche Kunststoffe lassen sich mit dem Daumennagel anritzen:

- Polyethylen, weniger leicht Polypropylen
- Weich-PVC
- Polyurethane
- Naturkautschuk und Guttapercha (sofern nicht durch Alterung oder Vulkanisation stark gehärtet)

7.1.2.3 Geruch

Einige (an sich geruchlose) Kunststoffe geben beim Erwärmen durch Reiben mit einem angefeuchteten Tuch einen charakteristischen Geruch ab:

- Phenolharze können einen typischen Phenol-(Carbolsäure-)geruch entwickeln.
- Vulkanisierter Kautschuk riecht schwefelartig.
- Cellulosenitrat setzt beim Reiben den früher als Weichmacher verwendeten, aromatisch riechenden Kampfer frei, kann aber auch säuerlich riechen.
- Celluloseacetat macht sich durch Essiggeruch erkennbar.
- Kaseinharze wie Galalith riechen manchmal nach Formaldehyd.
- Polyethylen kann wachsartig riechen.

7.1.2.4 Dichte

Die Dichte von Kunststoffen hängt sehr von möglichen anwesenden Füllstoffen oder anderen Additiven ab und ist deshalb nicht besonders charakteristisch. Ungefüllte Polyolefine (Polyethylen und Polypropylen) sowie einige Elastomere (Naturkautschuk und Silikongummi) und geschäumte Kunststoffe gehören zu den wenigen Polymeren, die auf Wasser schwimmen; auffällig ist die mit um oder über 2 g/cm^3 hohe Dichte von einigen Fluorpolymeren (siehe dazu Tabelle 3.3).

7.1.2.5 Unterscheiden von Thermoplasten und Duroplasten

Während Duroplaste je nach ihrem Vernetzungsgrad entweder völlig unlöslich sind oder allenfalls von manchen Lösemitteln angequollen, aber nicht gelöst werden, gibt es für praktisch alle Thermoplaste mehr oder minder gute Lösemittel (siehe dazu Tabelle 3.2). Für orientierende Prüfungen genügt es meist, einen Tropfen Tetrachlorkohlenstoff oder Essigsäureethylester auf der Oberfläche der Probe zu verreiben. Thermoplaste werden dabei angegriffen, und glatte oder glänzende Oberflächen erscheinen matt oder klebrig. Im Zweifelsfall kann man die Prüfung mit den in Tabelle 3.2 genannten Lösemitteln, evtl. unter vorsichtigem Erwärmen einer kleinen Probe in einem Reagenzglas fortsetzen.

7.1.2.6 Verhalten beim Erwärmen

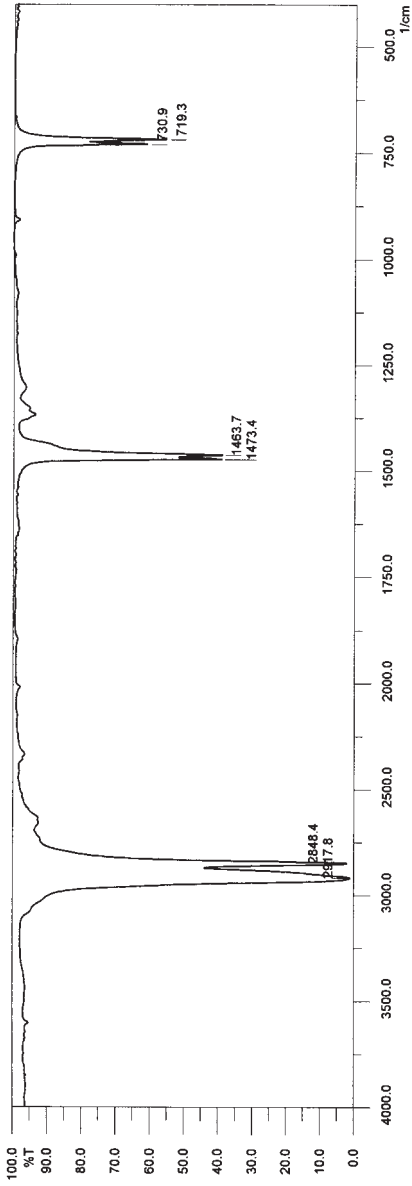
Thermoplaste erweichen oder schmelzen beim Berühren mit einem in einer Flamme heißgemachten Nagel oder beim Erwärmen einer Probe im Reagenzglas oder in einer Pinzette, ehe sie sich bei höheren Temperaturen schließlich chemisch zersetzen und evtl. auch brennbare Gase freisetzen oder sogar selbst brennen.

Duroplaste zeigen beim vorsichtigen Erwärmen zunächst keine erkennbaren Veränderungen; sie zersetzen sich meist erst bei längerem Erwärmen bei hohen Temperaturen oder beim Brennen in der offenen Flamme. Näheres zum Erweichungs- und Schmelzverhalten siehe Abschnitt 3.3.3 und Tabelle 3.6, woraus sich aber nur selten sichere Aussagen zum Identifizieren einer unbekanntenen Probe ergeben.

Einige Kunststoffe erweichen in siedendem Wasser:

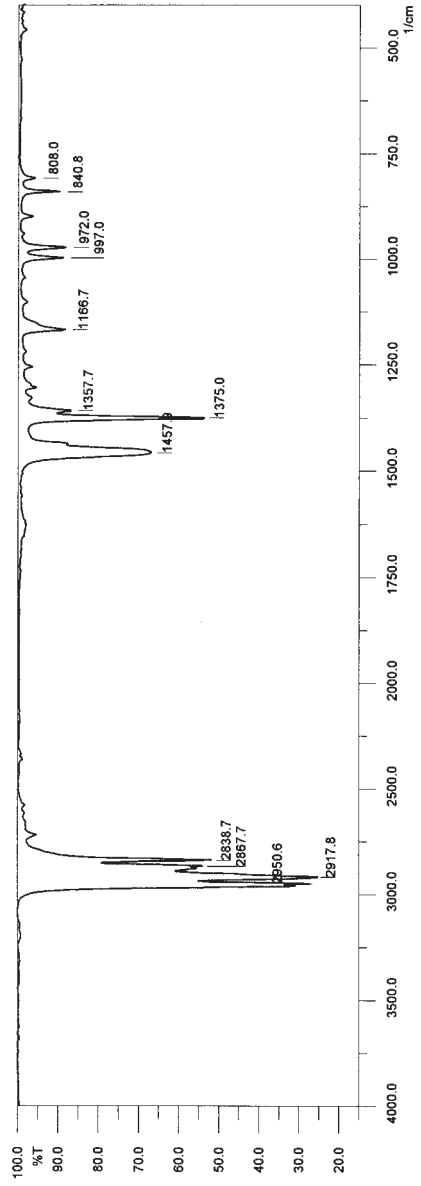
- Polyethylen (niedriger Dichte),
- Polystyrol,
- einige Cellulosenitrate und -acetate,
- PVC,
- nicht vernetzter Naturkautschuk,

Polyethylen hoher Dichte (HDPE)



1.

Polypropylen (PP)



2.