

Alles aus Plastik!

«Plastik» ist schon beinahe ein Schimpfwort. Assoziiert wird es mit Müll und Umweltverschmutzung, mit minderer Qualität, mit Massenware und Überfluss. Ein Blick in die eigene Umgebung offenbart aber, dass ein grosser Teil der Gegenstände darin – auch derer, die aus dem Leben nicht wegzudenken sind – eben daraus bestehen.

Das ist kein Zufall: Als synthetische organische Polymere bieten Kunststoffe den Vorteil, dass sich ihre Eigenschaften optimal an ihre Anwendung anpassen lassen – ganz im Gegensatz zu den meisten natürlichen Werkstoffen – und sind noch dazu günstig herzustellen. Dank ihrer Vielseitigkeit sind Kunststoffe in alle Lebensbereiche vorgedrungen.

In all ihren Anwendungen – seien es Lebensmittelverpackungen, Bodenbeläge oder Textilfasern – müssen Kunststoffe Qualitätskriterien erfüllen, die oftmals durch Normen festgelegt sind. Um zu garantieren, dass sie den Qualitätsansprüchen genügen, sind Analysen in allen Produktionsstufen nötig, angefangen von den Rohstoffen über die Reaktionsbedingungen und Zwischenprodukte bis hin zum Endprodukt.

Qualitätskontrolle der Rohstoffe

Rohstoffe identifizieren

Hochwertige Ausgangsstoffe sind die Grundlage eines guten Produkts. Die Rohstoffe müssen vor ihrer Verarbeitung einerseits sicher identifiziert und andererseits auf ihre Qualität hin untersucht werden. Am Wareneingang können spektroskopische Methoden, insbesondere die Raman-Spektroskopie, bestätigen, dass es sich um den richtigen Rohstoff handelt. Praktische Handheld-Geräte wie das Mira M-1 von Metrohm machen das besonders einfach. Sie erfassen das Raman-Spektrum der Probe und identifizieren sie durch Abgleich mit einer Spektrendatenbank – das alles innerhalb weniger Sekunden.

Wie funktioniert Raman-Spektroskopie?

Das Spektrometer bestrahlt die Probe zunächst mit monochromatischem Licht und detektiert dann die gestreuten Photonen. Elastisch gestreute Photonen haben bei der Detektion dieselbe Frequenz wie vor der Streuung an der Probe; sie tragen also keine Informationen über ihre Beschaffenheit und sind für die Bestimmung wertlos. Bei der inelastischen Streuung aber geben die Photonen einen Teil ihrer Energie an die Probe ab, wodurch sich ihre eigene Frequenz ändert. Der Frequenzunterschied erlaubt Rückschlüsse auf die Probe, denn die absorbierte Energie regt darin Rotations- und Schwingungszustände an, die charakteristisch für die Molekülstruktur sind und spezifische Energiemengen benötigen. Das Absorptionsmuster – das Raman-Spektrum – jeder Substanz ist einzigartig; die Bestimmung ist also eindeutig. Abbildung 1 zeigt die Raman-Spektren einiger gängiger Monomere.

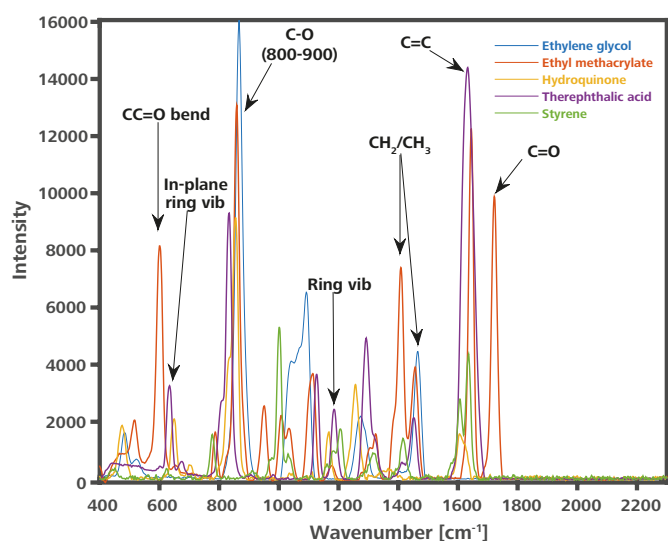


Abbildung 1. Die Peakpositionen der Raman-Spektren geben Aufschluss über funktionelle Gruppen des Probenmoleküls: Die Differenz der bei der Detektion gemessenen Frequenz zur Ausgangsfrequenz entspricht dafür charakteristischen Schwingungen und Rotationen, für deren Anregung eine spezifische Menge Energie der Photonen absorbiert wird. Das Raman-Spektrum jeder Substanz ist einzigartig und identifiziert sie eindeutig.

Qualität der Rohstoffe

Im Rahmen der Qualitätskontrolle werden zahlreiche physikalische und chemische Parameter untersucht, angefangen beim pH-Wert und der Viskosität über die Bestimmung der funktionellen Gruppen des Monomers bis hin zu Verunreinigungen, Polymerisationsinhibitoren und dem Anteil an di- oder oligomerisiertem Rohstoff.

«**Ein beträchtlicher Anteil der Acrylsäure, aus der z. B. Polyacrylsäure hergestellt wird, kann als Dimer vorliegen. Dadurch wird die Polymerisationsgeschwindigkeit reduziert.**»

Monomerqualität durch Endgruppentitration bestimmen

Acrylsäure wird unter anderem zur Herstellung von Polyacrylsäure – dem «Superabsorber», der etwa in Windeln zu finden ist – sowie zahlreichen Copolymeren verwendet, die als photo- und hydrolysebeständige industrielle Beschichtungen dienen. Daneben gibt es unzählige Anwendungen in medizinischen Produkten wie Cremes und Gelen. Acrylsäure dimerisiert spontan (Abbildung 2). Das kann auch durch Inhibitoren (üblicherweise Hydrochinonmonomethylether, kurz MEHQ) und die Einhaltung optimaler Lagerbedingungen nicht vollständig vermieden werden. Je nach Lagerdauer kann ein beträchtlicher Anteil des Ausgangsstoffs als Dimer vorliegen. Dadurch wird die Polymerisationsgeschwindigkeit reduziert. Die Bestimmung des Dimeranteils ist darum fester Bestandteil der Qualitätskontrolle von Acrylsäure.

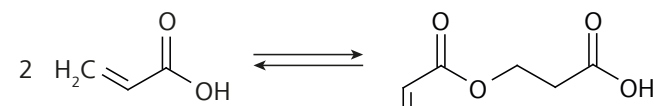


Abbildung 2. Das Acrylsäuremonomer dimerisiert spontan. Im Zuge der Rohstoffqualitätskontrolle am Wareneingang muss daher der Dimergehalt bestimmt werden.

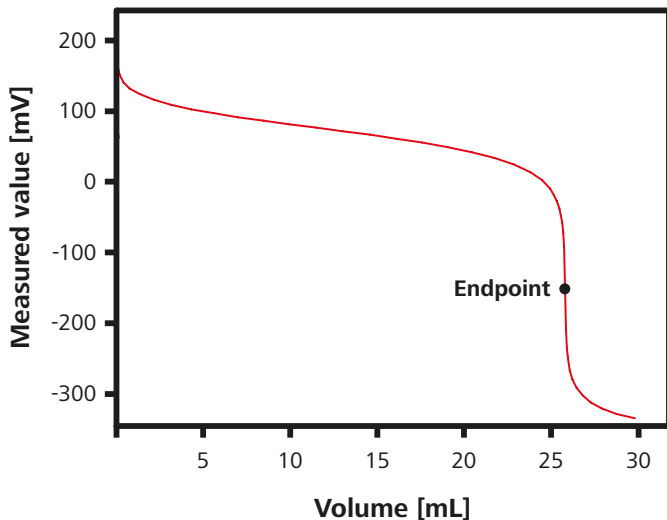


Abbildung 3. Säurezahlbestimmung im Acrylsäuremonomer

Die Solvotrode erlaubt auch in nicht-wässrigem, wenig leitfähigem Medium präzise potentiometrische Endpunktbestimmungen.

Bei der Acrylsäuredimerisierung reagiert die Säuregruppe eines Monomers mit einem zweiten Monomer, um ein Carbonsäureester zu bilden. Die Anzahl freier Säurefunktionen pro Gramm Material spiegelt daher den Dimergehalt wider. Als Qualitätsindikator wird daher die Säurezahl bestimmt, d. h. die Menge Kaliumhydroxid (KOH) in Milligramm, die für die Neutralisierung von einem Gramm Probe nötig ist. Standardmäßig verwendet man dafür die Endgruppentitration (Abbildung 3). Die Titration findet in nichtwässriger Lösung statt. Die geringe Leitfähigkeit des Mediums erschwert die potentiometrische Bestimmung des Endpunkts, doch geeignete Sensoren wie die Solvotrode von Metrohm erlauben hier präzise Bestimmungen, die zudem vollständig automatisierbar sind.

Ähnlich wie die Säurefunktionen lassen sich mit der Endgruppentitration auch andere funktionelle Gruppen bestimmen. Die für die Polymerindustrie bedeutendsten sind Hydroxyl- und Isocyanatgruppen (Hydroxyl- und Isocyanatzahl). Ihre Bestimmung erfolgt mit der Titration konform mit den Normen der ASTM bzw. ISO.

Verunreinigungen des Rohstoffs

Neben Di- und Oligomeren kommen in Rohstoffen auch weitere Verunreinigungen vor, von denen manche den Herstellungsprozess stark behindern können. Dazu zählen z. B. Wasser, das unabhängig vom Aggregatzustand des Monomers durch Karl-Fischer-Titration quantifiziert werden kann, sowie einige Metalle mit katalytischer Aktivität wie Eisen (Bestimmung durch Voltammetrie) oder Natrium und Kalium (Bestimmung durch Ionenchromatographie, Abbildung 4).

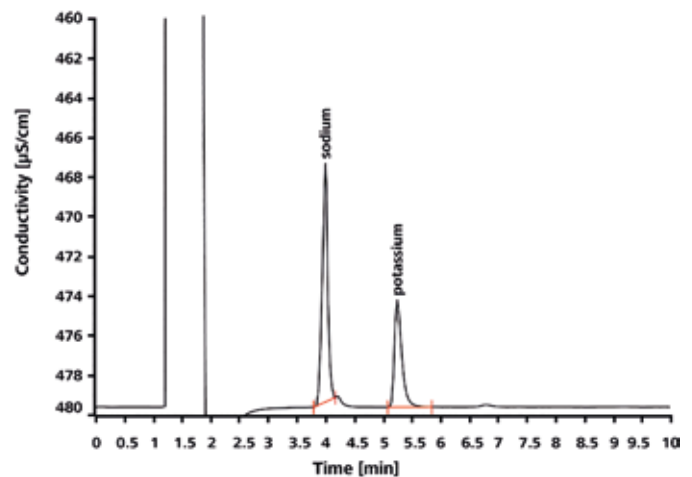


Abbildung 4. Bestimmung von Natrium und Kalium in einer Polyollösung. Polyole sind ein Rohstoff in der Polyurethanherstellung.

Reaktionsüberwachung

Prozessoptimierung durch Echtzeitanalysen

Während der Polymerherstellung helfen Echtzeitanalysen, die gewünschte Produktqualität und einen effizienten Herstellungsprozess zu erzielen. Mit Online-Analysen, die direkt und fortlaufend Ergebnisse liefern, lassen sich z. B. die Reaktionsbedingungen überwachen. Diese können dann, falls nötig, ohne Verzögerung optimiert werden.

Viskoseherstellung: Bedingungen im Nassspinnbad

Die jährliche Produktion von Viskosefasern für die Textilindustrie beträgt weltweit mehr als vier Millionen Tonnen. Viskose wird aus dem natürlichen Polymer Cellulose hergestellt, das aus Zellstoff gewonnen wird. Die Produktion der Fasern erfolgt durch das Nassspinnverfahren, in einem Bad, das Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat enthält. Jede dieser Substanzen hat im Herstellungsprozess eine eigene Aufgabe. Durch Anpassen ihrer Konzentrationen ändert man die Eigenschaften der Fasern; so können unterschiedliche Arten von Viskosefasern hergestellt werden. Die Online-Bestimmung der Säure- und Zinkkonzentrationen ist essenziell für eine kontrollierte Produktion. Die simultane Online-Bestimmung von Schwefelsäure und Zink ist mit dem ADI 2045TI Process Analyzer von Metrohm Process Analytics möglich. Als Online-Analysator arbeitet der ADI 2045TI völlig autonom und ist mit seiner robusten Bauweise an die rauen Bedingungen im Prozess angepasst.



Der ADI 2045TI Process Analyzer analysiert automatisch und ist ideal an die rauen Bedingungen im Prozess angepasst.



Die Herstellung von Nylon und Nylonprodukten kann durch die Prozessüberwachung mit Nahinfrarotspektroskopie optimiert werden.

Nahinfrarotspektroskopie

Neben nasschemischen Methoden eignet sich besonders die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) für die Prozessüberwachung. Sie arbeitet mit mathematischen Modellen, die die gemessenen Spektren mit Referenzmethoden korrelieren. Auf diese Weise ermittelt die NIRS sowohl chemische als auch physikalische Parameter binnen Sekunden. Mit einer Messung können zahlreiche Parameter bestimmt werden.

Bei der Herstellung von Nylonfasern hilft die NIRS dabei, beste Eigenschaften zu erzielen: Während die schützende Ölschicht auf die Fasern angebracht wird, kann ihre Dicke in Echtzeit überprüft werden. Der Prozess kann dadurch umgehend gestoppt werden, wenn die optimale Schichtdicke erreicht ist.

Qualitätskontrolle der fertigen Polymere

Die Analysen vor und während der Kunststoffherstellung sind die Grundlage für ein qualitativ hochwertiges Produkt. Eine letzte Qualitätskontrolle gibt die Sicherheit, dass der Herstellungsprozess tatsächlich wie geplant abgelaufen ist und der Kunststoff den Ansprüchen seiner Anwendungen gerecht wird.

« **In jedem Polymer bleibt ein kleiner Rest an Monomer enthalten. Im Fall des giftigen Styrolmonomers kann das problematisch sein.**

Restmonomer im fertigen Produkt

In jedem Polymer bleibt ein kleiner Rest an nicht reagiertem Monomer enthalten. Im Fall von Polystyrol, das unter anderem für Lebensmittelverpackungen wie Joghurtbecher verwendet wird, kann das problematisch sein, denn Styrol ist giftig und krebserregend. Es liegt auf der Hand, dass eine empfindliche Bestimmung des Monomers im Rahmen der Qualitätskontrolle unerlässlich ist. Als günstige und zuverlässige Analysetechnik eignet sich dafür die Voltammetrie, mit der das Styrol bis zu einer Grenze von 5 mg/L quantitativ bestimmt werden kann. Die empfindliche Analysetechnik kann ausserdem metallische Verunreinigungen im Spurenbereich bestimmen.

Wassergehalt des Polymers

Der Wassergehalt des fertigen Kunststoffs beeinflusst dessen Beschaffenheit. Die empfindliche coulometrische Karl-Fischer-Titration ist die ideale Methode für die Bestimmung des geringen Wassergehalts. Da die meisten Polymere nicht löslich sind, erfolgt die Wasserbestimmung mit der Karl-Fischer-Ofenmethode: Die Restfeuchte im Kunststoff wird durch Erhitzen verdampft und anschliessend titriert. Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Karl-Fischer-Titration einer PVC-Probe. Die Probe wurde vor der Analyse zu Pulver zerkleinert, um zuverlässig alles enthaltene Wasser zu extrahieren.

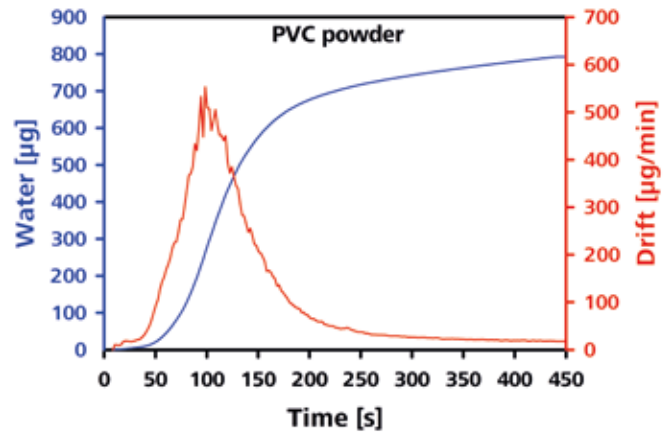


Abbildung 5. Gezeigt ist die Kurve einer coulometrischen Karl-Fischer-Titration in PVC. Die Bestimmung wurde mit der Ofenmethode durchgeführt, d. h. die Probe wurde erhitzt, um das enthaltene Wasser durch Verdampfung zu extrahieren und dann zu bestimmen.

Halogene und Schwefel: Sicherheit im Fall eines Brandes
Kunststoffe, die Halogene und Schwefel enthalten, setzen gefährliche Giftgase frei, wenn sie verbrennen. Für einige Anwendungen, etwa Stromkabel, werden daher zunehmend halogenfreie Kunststoffe verwendet. Die Bestimmung der Schwefel- und Halogengehalte ist hier ein unerlässlicher Bestandteil der Qualitätskontrolle. Dazu eignet sich die Combustion Ion Chromatography, kurz CIC. Die Probe wird verbrannt und die entstehenden Gase durch eine Trägerlösung aufgenommen, die schliesslich per Ionenchromatographie analysiert wird. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Metrohm bietet für die CIC eine Komplettlösung, in der Probenaufschluss und Analytik gekoppelt sind. Hiermit lässt sich Zeit sparen und eine hohe Analysengenauigkeit erzielen: Mit einem zertifizierten Polyethylengranulat wurde gezeigt, dass die Wiederfindungsrate zwischen 99 und 102.4 % liegt.

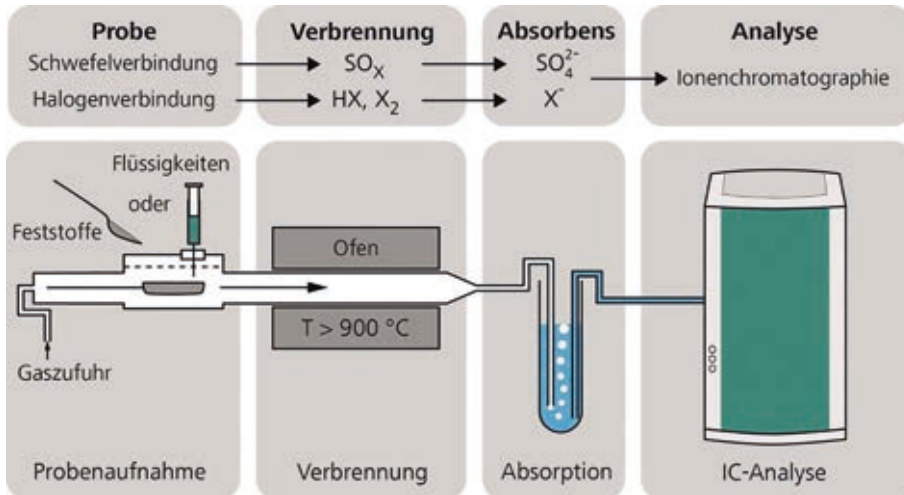


Abbildung 6. Mit der Combustion Ion Chromatography werden Schwefel und Halogene in Feststoffen und Flüssigkeiten analysiert. Nach der Probenzugabe übernimmt die Komplettlösung von Metrohm den Probenauflschluss und die Analytik selbstständig: Die Probe wird zunächst verbrannt, wobei die entstehenden Gase durch eine Lösung absorbiert werden. Die Lösung wird dann automatisch in den im System integrierten Ionenchromatographen injiziert und analysiert.

Hitzebeständigkeit von PVC

Auch PVC und andere chloridhaltige Polymere können Giftgase, genau genommen Chlorwasserstoff (HCl) freisetzen, wenn sie erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Ihr Einsatz ist trotzdem weitverbreitet, denn die Polymere sind besonders vielseitig. Ausserdem kann die so genannte «Entchlorung» mit Thermostabilisatoren verhindert werden. Für die Qualitätskontrolle nach ISO 182 Teil 3 bietet Metrohm den PVC Thermomat, der die Probe erhitzt und entstehendes HCl-Gas in eine Lösung transferiert, wo es durch Leitfähigkeitsmessung detektiert wird.

Elektrisch leitfähige Polymere

Noch in den Kinderschuhen stecken die elektrisch leitfähigen Polymere. Für ihre Entdeckung 1977 erhielten die Forscher Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa im Jahr 2000 den Nobelpreis. Die Leitfähigkeit in diesen Kunststoffen kommt durch konjugierte Doppelbindungen zustande. Vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten leitfähiger Polymere sind, um nur wenige zu nennen, organische Leuchtdioden (OLEDs), Photovoltaikzellen und wiederaufladbare Batterien. Um die elektrochemischen Eigenschaften von Polymeren zu untersuchen, sind zyklische Voltammetrie und elektrochemische Impedanzspektroskopie die Methoden der Wahl.

Mit dem PVC Thermomat (rechts) werden Proben chloridhaltiger Polymere, z. B. PVC, auf ihre Hitzebeständigkeit getestet.





Unsere Zukunft: Mit oder ohne Plastik?

Kunststoffe sind in nahezu allen Gebrauchsgegenständen enthalten. Und ihr Anteil wird wahrscheinlich weiter wachsen: Ständig werden neue Anwendungsbereiche für synthetische Polymere erschlossen – man denke dabei etwa an die Anwendungen leitfähiger Polymere. Mit ihren niedrigen Kosten und flexiblen Eigenschaften sind Kunststoffe attraktive Werkstoffe. Das sollte natürlich nicht den Blick auf die Probleme verhüllen, die sie mit sich bringen. Kunststoffe werden in den meisten Fällen auf Basis von fossilen Rohstoffen produziert und verbrauchen somit wertvolle Ressourcen, und es entsteht Müll, der in der Umwelt lange Zeit braucht, um abgebaut zu werden – von einigen Jahrzehnten (Plastiktüten) bis hin zu vielen Jahrhunderten (Trinkflaschen).

Recycling löst einen Teil dieses Problems. Dabei werden weitere Analysen notwendig: Um Kunststoffe zu recyceln müssen sie nach Material sortiert sein. Die Raman-Spektroskopie, die Stoffe innerhalb von Sekunden identifiziert, ist wie geschaffen für solche Anwendungen.

Kunststoffe sind aus unserem Alltag längst nicht mehr wegzudenken. Es gilt nun, Plastik zukunftsfähig zu machen.

In Zukunft könnten Biokunststoffe den Weg weisen: Biokunststoff oder auch Bioplastik bezeichnet Polymere, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren oder vollständig biologisch abbaubar sind – im Idealfall beides. Dazu zählen z. B. die Polyhydroxyalkanoate (PHA) und die Polymilchsäuren (PLA). Ihre Eigenschaften ähneln denen konventioneller Kunststoffe; sie können daher ähnlich eingesetzt werden. In einigen Bereichen kommen Biokunststoffe bereits zur Anwendung, doch sie decken noch längst nicht die breite Anwendungspalette konventionellen Plastiks ab. Durch intensive Forschung wird Bioplastik laufend optimiert, sowohl bezüglich seiner Anwendungseigenschaften, als auch bezüglich seines Abbauverhaltens.

Kunststoffe sind aus unserem Alltag längst nicht mehr wegzudenken. Es gilt nun, Plastik zukunftsfähig zu machen, um Umweltverschmutzung und Ölverbrauch zu minimieren. Die chemische Analytik spielt eine zentrale Rolle in der Entwicklung hin zu nachhaltigen, biologisch abbaubaren Kunststoffen, aber auch im Recycling und im Routinebetrieb der Polymerindustrie. Metrohm bietet in allen Stufen der Forschung, Entwicklung und Produktion und Weiterverarbeitung entsprechende Lösungen.

Finden Sie umfassende Informationen zur Analytik in der Polymerindustrie unter www.metrohm.com/Industries.