



Polyethylenterephthalat: Herstellung und Charakterisierung des Getränkeflaschen-Kunststoffes

Dr. Gerhard Heinzmann

Einleitung

Seit vielen Jahren erfreuen sich Getränkeflaschen aus Kunststoff wachsender Beliebtheit, sind sie doch so viel leichter als vergleichbare Flaschen aus Glas. Der am häufigsten verwendete Kunststoff für Getränkeflasche ist Polyethylenterephthalat (PET). 2016 wurden mehr als 50 Millionen Tonnen PET hergestellt. Neben der Verwendung für Getränkeflaschen wird PET auch in großer Menge für die Herstellung von Folien verwendet.

PET-Herstellung

PET wird überwiegend über eine so genannte Polykondensationsreaktion hergestellt (Abbildung 1). Ausgangsstoffe sind hierbei meist die Monomere Terephthalsäure (1,4-Benzoldicarbonsäure) und Ethylenglycol (Ethan-1,2-diol).

Bei einer Polykondensationsreaktion werden zwei Monomere zu einem Makromolekül verbunden; bei der Reaktion werden kleine Moleküle wie z. B. Wassermoleküle abgespalten, daher rührt die Bezeichnung „Polykondensation“.

Bei der Polykondensation von bifunktionellen Monomeren, also Molekülen mit zwei funktionellen Gruppen, entstehen lineare, unverzweigte Polymere. Diese bezeichnet man aufgrund ihrer Struktur und ihren Eigenschaften als Thermoplaste. Bei der Verwendung von polyfunktionellen Monomeren mit mehr als zwei reaktiven Gruppen erhält man dagegen verzweigte oder gar dreidimensional vernetzte Polymere, die Duroplaste genannt werden.

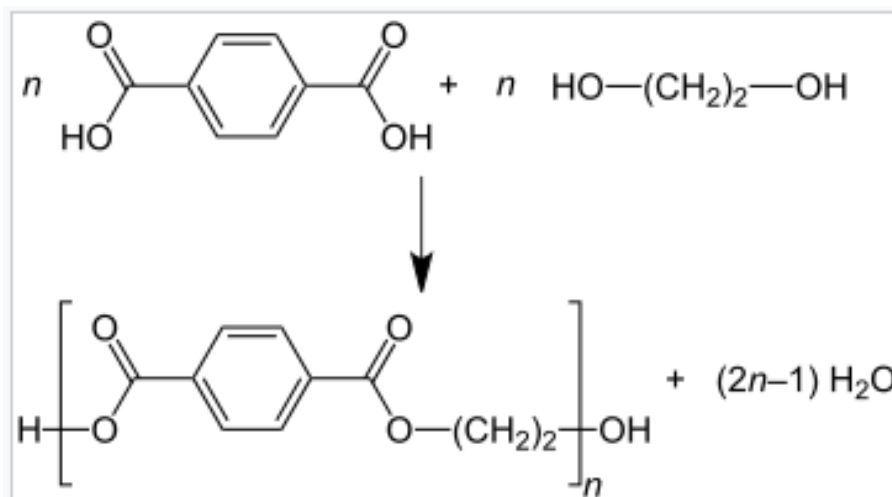


Abb. 1: Herstellung von PET über eine Polykondensationsreaktion (Quelle Wikipedia)

Umfassende Charakterisierung von PET mit der Gelpermeationschromatographie

Bereits 1988 wurde von einem Chemiker der damaligen Hoechst AG in Frankfurt eine Methode beschrieben, mit der PET mit Hilfe der so genannten Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlusschromatographie (SEC = Size Exclusion Chromatography) genannt, umfassend charakterisiert werden kann [1]. Die GPC/SEC-Anlage wird dabei mit einem Gemisch aus Chloroform und Hexafluoroisopropanol (HFIP) bei Raumtemperatur betrieben. Der Anteil an teurem HFIP liegt bei nur 2%.

Zu beachten ist, dass die PET-Proben zunächst in reinem HFIP gelöst werden müssen. Sind die Proben gelöst, dann kann die Lösung mit Chloroform verdünnt werden bis eine ca. 50%ige Lösung erreicht ist. Diese Mischung wird dann in das GPC/SEC-System injiziert. Die geringe Menge von nur 2% HFIP im GPC/SEC-Laufmittel (mit 98% Chloroform) reicht aus, um die PET-Moleküle in

Lösung zu halten. So kann der Verbrauch an teurem HFIP minimiert werden.

Ist das GPC/SEC-System mit einem statischen Lichtstreuendetektor (MALS=Multi Angle Static Laser Light Scattering Detector), einem Viskositätsdetektor sowie einem Brechungsindexdetektor ausgerüstet, dann können sowohl die absoluten Molekulargewichte der PET-Proben als auch deren Verteilung bestimmt werden.

Weiterhin sind über den so genannten Mark-Houwink-Plot die Verzweigungsstrukturen der PET-Proben bestimmbar.

Der Mark-Houwink-Plot (Abbildung 2) ist der zentrale Strukturplot in der GPC/SEC. Es werden logarithmisch die Intrinsic Viskositäten gegen das Molekulargewicht der Probe aufgetragen. Die Mark-Houwink-Gleichung lautet:

$$\log IV = \log k + a \log Mw \quad (1)$$

Für ein Polymer oder Biopolymer, das eine lineare Kette ohne Verzweigungen ausbildet, muss sich eine Gerade ergeben mit einer Steigung von 0,6-0,8 (a-

Wert). Für verzweigte Polymere resultiert ein geringerer a -Wert. Aus dem Mark-Houwink-Plot können über die Zimm-Stockmayer-Theorie [2] die Verzweigungsgrade von Polymer- und Biopolymerproben ermittelt werden. Prinzipiell gilt, dass ein Polymermolekül mit einer größeren intrinsischen Viskosität bei gleichem Molekulargewicht eine geringere molekulare Dichte und somit eine offenere, eventuell gestrecktere Form aufweist mit ggf. weniger Verzweigungen im Molekül.

Wächst die Intrinsische Viskosität nicht linear mit dem Molekulargewicht der Probe an, dann ist dies ein Hinweis darauf, dass sich in den Polymermolekülen Verzweigungen ausbilden.

Quantitativ kann nun im nächsten Schritt aus den Viskositäten der linearen Probe und der verzweigten Probe an jedem Punkt der Verteilung ein g -Faktor berechnet werden:

$$g = \left(\frac{[\eta]_{b,M}}{[\eta]_{l,M}} \right)^{1/\epsilon} \quad (2)$$

Der Strukturfaktor ϵ im Exponent von Gleichung (2) kann für verschiedene Polymere der Literatur entnommen werden; für Polystyrol in Tetrahydrofuran

(THF) beträgt er 0,75, ebenso wie z. B. für Dextrane in wässrigem Laufmittel. Der ermittelte g -Faktor kann nun wiederum mittels Gleichungen aus der Zimm-Stockmayer Theorie mit der Verzweigungszahl B_n ins Verhältnis gesetzt werden.

Hierzu muss aber zunächst geklärt werden, ob man ein sternförmiges Polymer untersucht und als Antwort auf die Verzweigungsanalyse eine Anzahl an Armen erhält oder, ob man ein willkürlich verzweigtes Polymer analysiert und somit als Antwort eine Anzahl an Verzweigungen erhält. Beide Fälle führen physikalisch zu demselben Effekt: einer Verringerung der Intrinsischen Viskosität bei gegebenem Molekulargewicht; daher kann die Technik alleine diese Fälle nicht unterscheiden. Diese Aufgabe obliegt dem Anwender. Hat man sich für eine Verzweigungsart entschieden, dann kann die Berechnung des Verzweigungsgrades mit verschiedenen Gleichungen durchgeführt werden:

Gleichung (3) für sternförmige Verzweigungen (f = Anzahl der Arme):

$$g = (3f-2) / f^2 \quad (3)$$

Gleichung (4) für willkürliche Verzweigungen, trifunktional, monodispers (B_n = Anzahl der Verzweigungen):

$$g = \left[\left(1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_n}{9} \right]^{-1/2} \quad (4)$$

Gleichung (5) für willkürliche Verzweigungen, trifunktional, polydispers (B_n = Anzahl der Verzweigungen):

$$g = \frac{6}{B_n} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2 + B_n}{B_n} \right)^{1/2} \ln \left(\frac{(2 + B_n)^{1/2} + B_n^{1/2}}{(2 + B_n)^{1/2} - B_n^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (5)$$

Bezieht man die Anzahl der Verzweigungen B_n nun noch auf eine Wiederholfrequenz (R), dann kann noch eine Verzweigungsfrequenz λ für die Probe über dem Molekulargewicht (M) ermittelt werden:

$$\lambda(M) = RB_n / M \quad (6)$$

Als Wiederholfrequenz R kann z. B. der Wert für das 1000-fache Molekulargewicht der monomeren Einheit sinnvoll verwendet werden, dann resultiert als Ergebnis eine Anzahl an Verzweigungen pro 1000 Monomereinheiten.

In Abbildung 3 ist das Ergebnis einer solchen Verzweigungsanalyse abgebildet. Zur Auswertung wurde die Gleichung für polydisperse Proben gewählt. Deutlich ist in Abbildung 3 zu erkennen, dass die Anzahl an Verzweigungen mit steigendem Molekulargewicht der Probe zunimmt, während die Verzweigungsfrequenz hingegen abnimmt. Das bedeutet, dass die Hauptkette des Moleküls (der so genannte „Backbone“) schneller wächst, als dass Verzweigungen im Molekül ausgebildet werden.

Fazit

PET-Proben können mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie umfassend charakterisiert werden. Als geeignetes Lösungsmittel für PET-Proben hat sich HFIP bewährt, als Laufmittel für die GPC/SEC hingegen kann ein Gemisch von nur 2% HFIP in Chloroform verwendet

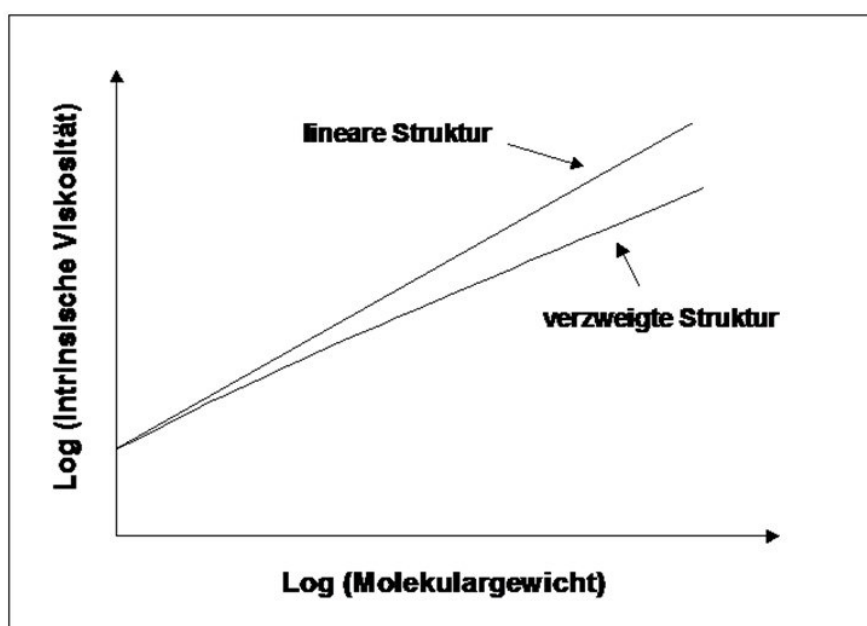


Abb.2: Mark-Houwink-Strukturplot einer breit verteilten, linearen Polymerprobe, sowie einer verzweigten Polymerprobe

werden. Dadurch kann der Verbrauch an teurem HFIP minimiert werden.

Wird ein GPC/SEC-System mit einem statischen Lichtstreuendetektor, einem Viskositätsdetektor sowie einem Brechungsindexdetektor verwendet (so genannte „Triple Detection“), dann können neben den absoluten Molekulargewichten der PET-Proben und deren Verteilung, über den Mark-Houwink-Plot auch die Verzweigungsstrukturen der PET-Proben bestimmt werden.

Literatur

[1] Klaus Weiskopf, Hoechst AG, "Characterization of Polyethylene Terephthalate by Gel Permeation Chromatography (GPC)", *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 26, 1919-1935 (1988)

[2] Zimm, B.H., Stockmayer, W.H.: *J. Chem. Phys.* 17, 1301, (1949)

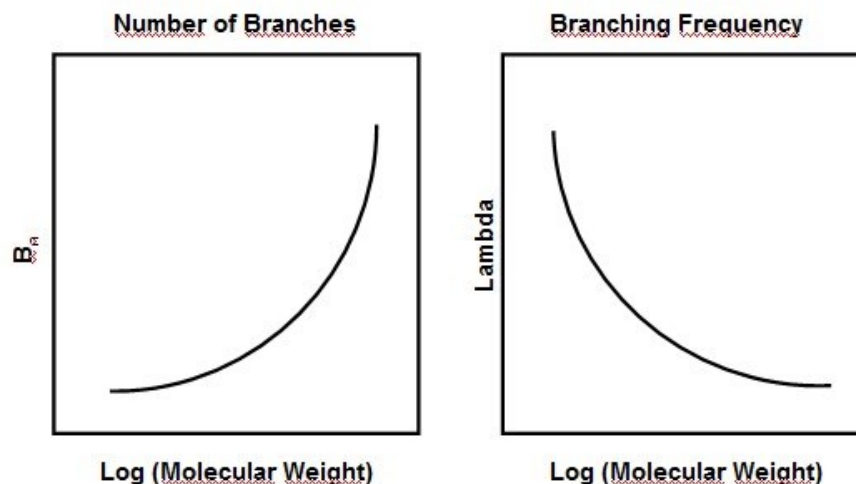


Abb.3: Ergebnis einer Verzweigungsanalyse: die Anzahl an Verzweigungen nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu (linke Grafik), die Verzweigungsfrequenz hingegen nimmt ab (rechte Grafik)