



FTIR-Analyse von Getränkeflaschen aus PET und nachwachsenden Rohstoffen

Marion Egelkraut-Holtus

Shimadzu Europa GmbH

Plastikverpackungen, Kunststoffmüll, Mikroplastik und der Umweltschutz: Die Belastung von Natur und Meeren durch Kunststoff ist eines der Topthemen in der Presse. Kunststoff verrottet und vermodert nicht; es dauert Jahrzehnte bis Jahrhunderte, bevor er von der Natur abgebaut ist.

PET als vielseitig einsetzbarer Kunststoff wird unter anderem genutzt, um Getränkeflaschen herzustellen. Trotz starker Recycling-Bemühungen hat sich die Produktion von 40 auf 56 Mio. Tonnen erhöht (2008 -16) [1]. Dass die stabilen polymerbasierten Getränkeflaschen aus Polyethylenterephthalat (PET) gefertigt sind, kann man auf den entsprechenden Flaschen lesen, denn das Symbol für PET im Recycling ist ein klar geschriebenes ‚PET‘ im Recycling-Symbol oder ‚1‘ im Recycling-Dreieck. Dieser Stoff kann als Abfall der Wiederverwertung zugeführt werden.

Um das Thema Umweltfreundlichkeit zu bedienen, werden auch alternative Kunststoffe aus natürlichen Grundsubstanzen angestrebt, wie PLA, ein auf Polylactat Säure basierender Kunststoff. Bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften (Stabilität von Flaschen, Boxen und Folien, etc.) ist er jedoch nicht mit der gleichen Flexibilität wie PET ausgestattet. PLA ist bisher eher steif und brüchig. Man findet den Kunststoff in der Lebensmittelanwendung in Einweggeschirr und Einweggetränkebechern; er wird aber auch bei 3D-Druckern zum Drucken eingesetzt.

Natürlich nachwachsende Rohstoffe zu 100 % dem Recycling zuführbar?

Es erscheint unglaublich, wenn eine Getränkeflasche zu ca. 25 % aus natür-

lich nachwachsenden Rohstoffen gefertigt wird und trotzdem als 100 % dem Recycling zuführbar deklariert wird. Um dieses Rätsel zu lösen, wird die FTIR-Spektroskopie eingesetzt, wenn auf der Getränkeflasche eine Etikettierung auf PET-Polymer gefunden wurde. Die FTIR-Spektroskopie erlaubt, die Stoffe zu identifizieren.

Ein Shimadzu IRSpirit-T, ausgerüstet mit einer diamantbasierenden Einfach-Reflexionseinheit QATR-S, wurde zu diesem Zweck zur Analyse eingesetzt. Dies ist möglich, da die Polymere auf Hitze reagieren und dadurch die Molekülgruppen dieser chemischen Verbindungen schwingen. Diese Schwingungen sind für jeden Stoff charakteristisch. Man zeichnet sie wellenzahlabhängig im Bereich von ca. 400 bis 4.000 cm^{-1}

gegen die Molekülabsorption auf und erhält ein sogenanntes mittleres Infrarotspektrum. Es kann mit Hilfe von Spektren-Bibliotheken identifiziert werden.

A-PET und C-PET in der Analyse

PET-Flaschen werden aus A-PET und C-PET hergestellt. Je nach Wandstärke (Soft- oder Hartpolymer) und Einsatzgebiet kann ein PET mehr amorphes (A-PET) und weniger kristallines (C-PET) PET enthalten oder umgekehrt. Die beiden groben Klassen weisen unterschiedliche FTIR-Spektren auf.

Auch die PET-Flaschen selber, die auf dem Markt zur Verfügung stehen, zeigen unterschiedlichste Verhältnisse der Anteile an A- beziehungsweise C-PET auf. Dies verteilt sich zudem auch auf den kompletten Flaschenkorpus.

Die PET-Varianten sind außen, innen oder am Flaschenhals meistens nicht gleich. Die Ursache liegt darin, dass PET auf die Formung unter Hitze mit Kristallisation reagiert [2]. Das Infrarotspektrum wird des Weiteren durch die Anordnung der Molekülstrukturen im PET beeinflusst sowie durch den Herstellungsprozess des PETs als Polymer. Dieser Artikel konzentriert sich auf PET als A-PET und C-PET.

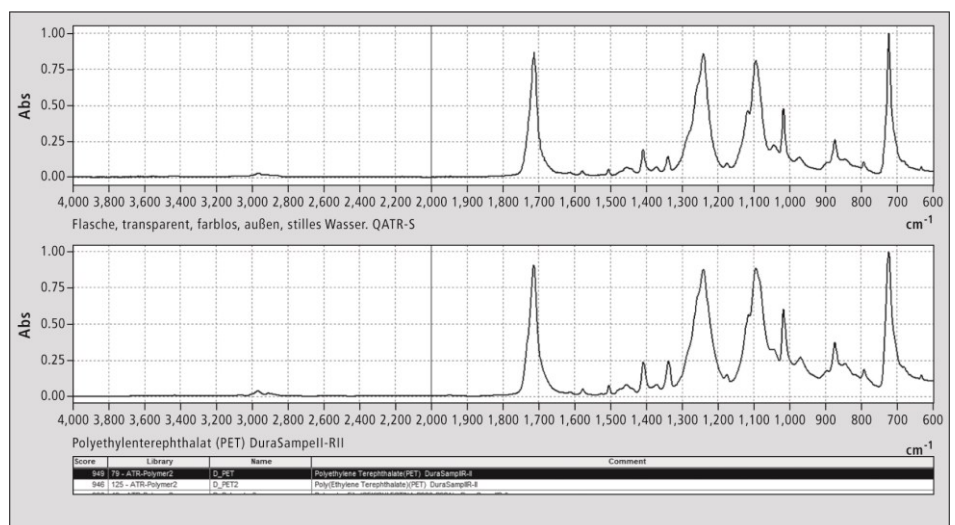


Abb. 1: PET-Spektrum der Flasche mit den nachwachsenden Rohstoffen, identifiziert durch die Suche des Infrarotspektrums in Polymerbibliotheken; bester Treffer wurde in der ATR-Polymer-Bibliothek gefunden.

A-PET und C-PET unterschiedlich verteilt

In einer eigenen Reihenuntersuchung von Verpackungsmaterial wurden diverse PET-Flaschen für Getränke aus Europa und auch Japan analysiert. Zum Vergleich wurden neun Proben herangezogen (Tabelle 1). Bei allen Untersuchungen der PET-Flaschen wurde an der Außenwand ein höherer Anteil an A-PET gefunden und an der Innenwand mehr Anteil an C-PET.

Reines A-PET ist eher selten in den Flaschen zu finden, was wohl in der Natur von PET liegt. Ebenso gibt es kein reines C-PET; der maximale Anteil der Kristallisierung liegt bei ca. 75 % [2, 3].

Ein typisches Infrarotspektrum dieser Flaschen ist in Abbildung 1 zu sehen. Das Augenmerk sei dabei auf die Signale bei ungefähr 1.410 und 1.340 cm^{-1} gelegt. Je nach Zusammensetzung der Flasche ist das Signal bei 1.340 cm^{-1} (eher C-PET) höher als das Signal bei 1.410 cm^{-1} (eher A-PET). Des Weiteren finden Verschiebungen der -CH und CH_2 -Gruppen statt, was im Bereich um 2.900 cm^{-1} deutlich wird (Abbildung 2).

Tab. 1: Transparente PET-Flaschen, die nach Gebrauch gesammelt wurden und mit der ATR-Infrarotspektroskopie untersucht wurden. Bis auf eine Flasche waren alle als Polymer der Recycling-Kategorie O1 für PET gekennzeichnet.

Produkt	Herkunft	Polymer deklariert
Wasser mit Cola-Geschmack zuckerfrei	D	PET
Mineralwasser mit Zitronengeschmack	NL	PET
Grüner Tee	JPN	PET
Smoothie	D	PET
Bier	D	PET
Tasty Blue water	NL	PET
Mineralwasser CO_2 haltig	NL	PET
Limonade	JPN	PET
Mineralwasser still	D	Flasche mit Anteil pflanzlicher Rohstoffe und Miniatur Recyclingsymbol von PET (nicht sehr offensichtlich)

Neben den „Standard-Flaschen“ wurde außerdem eine Flasche untersucht, die für sich reklamiert, zum Teil aus Pflanzenmaterial, also nachwachsenden Rohstoffen, hergestellt zu sein. Die Flaschenwand wurde aufgeschnitten und diese von beiden Seiten mit der ATR-Technik analysiert. Da der Infrarotstrahl nur ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ in die Oberfläche eintritt, wurde die Wand dreifach untersucht: innen, in der Mitte und außen. Es wurde in allen drei Schichten PET gefunden. Die Analyseergebnisse der Probe erlauben die bessere Zuordnung der Signalgruppen zu den PET Varianten.

Die Spektren zeigen sehr deutlich den unterschiedlichen Kristallisationsgrad des PET. Innenwand und Außenwand zeigen Differenzen. Das Spektrum der Mittelschicht ist das Ergebnis aus Außen und Innenwand. Nach der Superposition ergibt die Addition der beiden äußeren Oberflächen ungefähr das Erscheinungsbild der Mittelschicht (Abbildungen 2 bis 4).

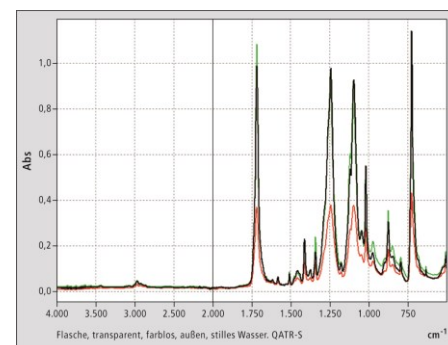


Abb. 2: Infrarotspektren von einer PET Flasche für stilles Wasser; basierend auf nachwachsenden Rohstoffen; Innenwand (grüne Linie), Außenwand (schwarze Linie) und ein Spektrum aus der Mitte (rote Linie) der Flaschenwand

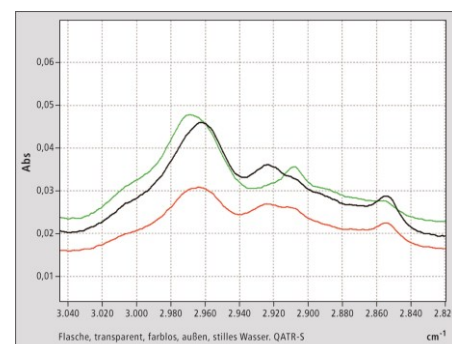


Abb. 3: Vergrößerung aus der Abbildung 2, Bereich 3.050 bis 2.820 cm^{-1} , Schwingungsbereich der aliphatischen und aromatischen -CH Molekülgruppen [2]

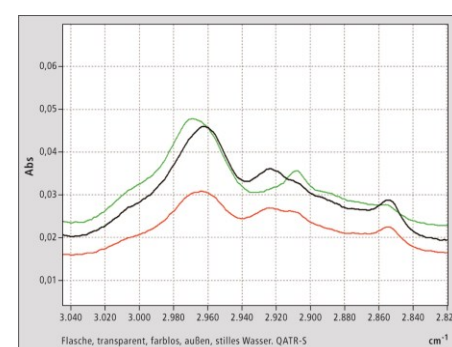


Abb. 4: Vergrößerung aus der Abbildung 2, Bereich $1.440 - 1.320\text{ cm}^{-1}$, Schwingungsbereich der dem Ethylenglycol zugeordnet wird [2]

Fazit

Die eigentliche Analyse galt der Flasche mit den pflanzlichen Rohstoffen (unten in Tabelle 1). Es ist PET mit Hilfe der Bibliothekssuche (Abbildung 1) identifiziert worden. Auf der Flasche wird PET in Miniatur-Abbildung deklariert, das bis zu 22,5% aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt wurde. Im ersten Gedanken-gang ein Paradoxon?

Des Rätsels Lösung liegt im Werdegang der Ausgangsprodukte zur Erstellung von PET, das aus den Monomeren Ethylenglycol und Terephthalsäure hergestellt wird. Nach Herstellerangabe, nachlesbar im Internet, wird das Ethylenglycol der als aus nachwachsenden Rohstoffen deklarierten PET-Flasche aus Rohrzucker gewonnen. Hier treffen Natur (pflanzliche Basis) und Herstellung eines technischen Stoffs (PET) zusammen. Daher kann auch das PET aus Biokunststoff nach Gebrauch gut recycelt werden.

Bio-Kunststoffe werden immer wichtiger für die Industrie, und an Alternativen zum Zuckerrohr wird geforscht, etwa an Pflanzen, die weltweit verfügbar sind. Dennoch scheint der Weg zu 100% Bio-Kunststoffflaschen noch weit.

Literatur

- [1] *Polyethylenterephthalat* (Wikipedia)
- [2] *„Plastic Additives Handbook“*, H. Zweifel et al., 6th edition, Hanser Verlag, 2009.
- [3] *FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization*, Ziyu Chen, et al., *European Polymer Journal* 48(9):1586-1610 September 2012.