

Schulversuche zur quantitativen Analyse von PVC

H.J. Bader und C. Neu

Institut für Didaktik der Chemie, J.W. Goethe - Universität Frankfurt
Marie Curie Str. 11, 60439 Frankfurt am Main

Anmerkung:

Ausführlichere Informationen zu den Themenkreisen "Dioxinbelastungen durch PVC", "Recyclingfähigkeit von PVC" sowie zu qualitativen Experimenten:
ChemKon 1997 im Druck [1].

1. [Einleitung](#)
2. [Fachwissenschaftlicher Hintergrund](#)
3. [Ergebnisse](#)
4. [Übersicht der Experimente](#)
5. [Literatur](#)
6. [Versuchsvorschriften](#)
 1. [V1 Bestimmung des PVC-Gehaltes nach Schöniger](#)
 2. [V2 Gravimetrische Bestimmung des PVC-Gehaltes](#)
 3. [V3 Gravimetrische Bestimmung des Füllstoff- und Pigmentgehaltes einer Probe](#)
 4. [V4 Gravimetrische Bestimmung des Füllstoff- und Pigmentgehaltes einer Probe durch Veraschung](#)
 5. [V5 Quantitative Analyse des Weichmachergehaltes und Trennungsgang von PVC](#)

1. Einleitung

In der Schule werden Kunststoffe meist als Reinstoffe unter dem Blickwinkel der Bildungsreaktionen (Polymerisation, Polyaddition und Polykondensation) behandelt. Vernachlässigt wird, daß Verarbeitung und Einsatz von Kunststoffen oftmals erst durch eine Reihe von Zusatzstoffen möglich wird. In besonderem Maße gilt das für PVC, dessen Eigenschaften durch Additive in weiten Grenzen beeinflußt werden können.

Thema der hier vorgestellten Arbeit war deshalb die Entwicklung von Schulversuchen zur Analyse von PVC. Mit schulischen Mitteln kann die Zusammensetzung von Hart- und Weich-PVC-Produkten hinsichtlich des PVC-, Weichmacher- und Füllstoffgehaltes quantitativ bestimmt werden. Dadurch soll ein Unterrichtsgang ermöglicht werden, der folgende neue Aspekte experimentell erschließt:

- Additive haben entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften des Werkstoffes PVC.
- PVC-Produkte sind Vielstoffgemische.
- Die unterschiedliche Zusammensetzung von PVC-Produkten beeinträchtigt die Recyclingfähigkeit.

Bei der Entwicklung der Schulversuche wurde darauf geachtet, daß sie sich auch zur Analyse von Alltagsprodukten aus PVC eignen, um einen direkten Bezug zur Lebenswelt der Schüler zu schaffen.

2. Fachwissenschaftlicher Hintergrund

Reines PVC ist hart und für nahezu keine Anwendung geeignet. Die gewünschten Eigenschaften werden erst durch Zusatzstoffe erhalten. Diese sind vor allem Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren und Pigmente,

deren Anteil am Produkt bis zu 50% betragen kann (Tabelle1).

Tabelle 1: Übersicht der PVC-Additive nach [2]

Produktgruppen	Füllstoffe	Weichmacher	Stabilisatoren	Pigmente
Fensterprofile	0-12%	-	2-4%	2-5%
Rohre	0-4%	-	2-3%	2%
Fußbodenbeläge	25-50%	10-20%	0,5-1%	1%
Kabelmassen	10-50%	25-40%	1-3%	1-3%

Füllstoffe werden aus Kostengründen oder, um die die Produkteigenschaften zu verbessern, in fast allen PVC-Produkten eingesetzt. Ausnahmen bilden lediglich transparente Erzeugnisse. Unter den Füllstoffen hat Kalk (CaCO_3) einen Marktanteil von etwa 90%.

Weichmacher verleihen den Produkten elastische Eigenschaften. Über 90% der in Deutschland produzierten Weichmacher sind Ester der Phthalsäure mit kurz- bis mittelkettigen Alkoholen.

Ihre Wirksamkeit beruht auf zwei Haupteffekten:

- Die Weichmachermoleküle schieben sich zwischen die Kunststoffketten, wodurch die Kohäsionskräfte reduziert werden (Abschirmeffekt).
- Ein sogenannter "Scharniereffekt" bewirkt, daß die ursprünglich regelmäßig verlaufenden Kunststoffstränge durch Adhäsionskräfte zwischen Weichmacher und Kunststoffstrang "Ausbuchtungen" erhalten (siehe Abb. 1).

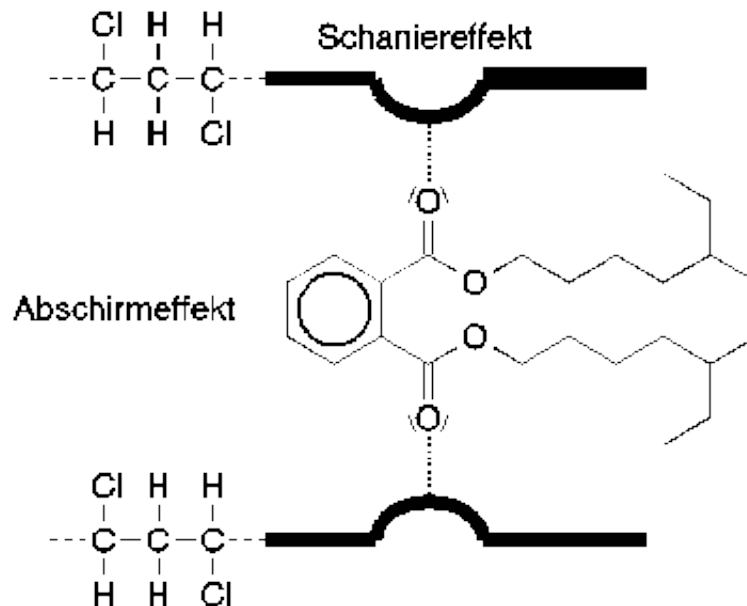


Abb.1 : Wirkungsweise von Weichmachern [3]

Pigmente werden zum Einfärben der PVC-Produkte verwendet. Rote Produkte sind häufig mit Eisenoxid, orange-farbene mit Bleichromat, weiße mit Titandioxid und schwarze mit Ruß eingefärbt [4]

Stabilisatoren: Stabilisatoren haben die Aufgabe, PVC während der thermoplastischen Verarbeitung (Temperaturen um 180 °C) vor Zersetzung zu schützen. Ohne diese Zusatzstoffe spaltet PVC innerhalb von

zwei Stunden bei 175°C 1% Chlorwasserstoff ab. Die eingesetzten Verbindungen reagieren einmal mit abgespaltenem Chlorwasserstoff, andererseits aber auch mit freigesetzten Chlorradiikalen. Da auch Sonneneinstrahlung und Hitze PVC schädigen können, kommt den Stabilisatoren auch bei der Nutzung eines Produktes - etwa eines Fensterprofiles - eine schützende Wirkung zu.

In Deutschland werden überwiegend metallhaltige Stabilisatoren verwendet, häufig mit organischen Costabilisatoren kombiniert. Rein organische Stabilisatoren spielen eine untergeordnete Rolle. Die metallhaltigen Stabilisatoren lassen sich in Bleistabilisatoren, Ba/Cd-, Ba/Zn- und Ca/Zn-Seifen und Zinnstabilisatoren unterteilen [5].

3. Ergebnisse

Um die Leistungsfähigkeit der genutzten Analyseverfahren festzustellen, wurden zunächst Proben bekannter Zusammensetzung, wie sie Hersteller und Verarbeiter bereitstellen (sog. Compounds), untersucht. Auf der Basis der erhaltenen Ergebnisse wurden dann PVC-Produkte des täglichen Lebens getestet, wobei reproduzierbare und mit den erwarteten Werten übereinstimmende Resultate erzielt wurden. Da in der Schule die Beschaffung von PVC-Compounds bekannter Zusammensetzung kaum möglich ist, werden im folgenden nur Experimente zur Untersuchung von Alltagsprodukten beschrieben.

Quantitativ wurden Rohre, Fensterprofile, Leisten, Schläuche, Isoliermaterialien und Fußbodenbeläge analysiert, was zu folgenden Resultaten führte:

Hart-PVC-Produkte (Abwasserrohre, Fensterprofile und Leisten) weisen einen PVC-Anteil zwischen 77 und 89% sowie einen Füllstoffanteil zwischen 7 und 15% auf. Sie enthalten keine Weichmacherkomponente (Tabelle 2).

Weich-PVC-Produkte (Isoliermaterialien, Schläuche und Fußbodenbeläge) zeigen einen PVC-Anteil zwischen 44 und 61%, einen Füllstoffanteil zwischen 3 und 34% sowie einen Weichmacheranteil zwischen 23 und 35%, der für die Elastizität sorgt (Tabelle 3).

Tabelle 2: Zusammensetzung von Hart-PVC-Produkten

Produkt	PVC-Rohr	Fensterprofil weiß	Fensterprofil schwarz	Leiste
Mittelwert PVC-Gehalt	89%	81%	77%	82%
Mittelwert Füllstoff-Gehalt	7%	7%	10%	15%
Summe	96%	88%	87%	97%

Tabelle 3: Zusammensetzung von Weich-PVC-Produkten

Produkt	Isoliermaterial	PVC-Schlauch	Fußbodenbelag weiß	Fußbodenbelag grau
Mittelwert PVC-Gehalt	61%	66%	52%	44%
Mittelwert Füllstoff-Gehalt	3%	-	19%	34%
Weichmacher-Gehalt	35%	30%	23%	19%
Summe	99%	96%	94%	97%

Da - wie oben erwähnt- PVC-Mischungen bekannter Zusammensetzung vorhanden waren, konnte eine Fehlerabschätzung der quantitativen Analyseverfahren getroffen werden:

Der mittlere Fehler bei der Bestimmung des PVC-, Füllstoff- und Weichmacheranteils liegt zwischen 3 und 6%. Dies sind für Schulversuche gute Werte, die eine sinnvolle Diskussion der Ergebnisse im Unterricht erlauben.

Bemerkenswert ist, daß in Tabelle 2 die Summe der quantitativen Bestimmungen bei beiden Fensterprofilen nur 88% bzw. 87% ergibt, während sie bei den anderen Produkten nahe 100% liegt. Der "Fehlbetrag" erklärt sich dadurch, daß PVC-Fensterprofile durch Acrylat modifiziert werden. Dadurch wird die Schlagfestigkeit deutlich verbessert. Im Schnitt werden 6-8% Acrylat verwendet. Die geringen Fehlbeträge bei den anderen PVC-Produkten lassen sich durch Stabilisatoren und die Verwendung von Gleitmitteln erklären.

4. Übersicht der Experimente

4.1 Bestimmung des PVC- Anteils eines PVC-Produktes

Im Unterricht ist zunächst sicherzustellen, daß PVC vorliegt. Ein Hinweis hierfür ist die Beilsteinprobe (Sicherheitshinweise siehe unten). Eine andere Möglichkeit ist der Nachweis von Chlorwasserstoff in den Verbrennungsgasen der Probe.

Bei Alltagsprodukten schwankt der PVC-Gehalt zwischen 40% und 90%. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich die Methode nach Schöniger, die bereits vor längerer Zeit von Schmidt beschrieben wurde [6]. Hierbei wird die PVC-Probe in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt und das entstandene Chlorid nach Mohr oder die Salzsäure durch Säure-Base-Titration mit Natronlauge bestimmt. Die leichter durchzuführende Säure-Base-Titration ist allerdings nur bei Hart-PVC-Produkten mit geringem Kalkanteil einzusetzen. Die Abweichung von dem erwarteten PVC-Gehalt der Probe liegt je nach Titration zwischen 3 und 4% (V1).

Weiterhin ist eine gravimetrische Bestimmung möglich: Das PVC wird mit Cyclohexanon oder Methylethylketon aus dem Vielstoffgemisch extrahiert, mit Methanol oder Ethanol gefällt, getrocknet und gewogen, wobei die Weichmacher in Lösung bleiben. Mit dieser Methode erhält man PVC als spröde Folie, die - wenn nicht anhaftende Pigmente stören - farblos ist. Dadurch werden die Stoffeigenschaften von reinem PVC verdeutlicht. Die Methode ist hinreichend genau; nachteilig wirkt sich aus, daß für die Durchführung je nach Verwendung des Lösungsmittels und der Probenzusammensetzung eine bis zwei Schulstunden benötigt werden (V2).

4.2 Bestimmung von Füllstoffen und Pigmenten

Füllstoffe und Pigmente fallen bei dem oben beschriebenen Versuch (V2) als unlöslicher Rückstand an, wenn man PVC-Proben in Solventien wie Cyclohexanon löst. Häufig lassen sich extrem fein verteilte Partikel nicht abzentrifugieren. Zur quantitativen Bestimmung müssen die Füllstoffe dann mehrmals mit Lösungsmittel gewaschen und getrocknet werden (V3).

Eine alternative Methode besteht darin, eine abgewogene PVC-Probe zu veraschen und durch Wiegen des anorganischen Rückstands auf den Gehalt an Füllstoffen sowie Pigmenten zu schließen. Es zeigt sich, daß diese Methode sehr einfach und selbst im Schülerversuch innerhalb von 15 Minuten durchzuführen ist. Extrem fein verteilte Partikel stören hier nicht (V4).

4.3. Bestimmung des Weichmachergehaltes

In der Schule empfiehlt es sich, den Weichmachergehalt zu berechnen, indem von der Einwaage einer PVC-Probe die ermittelten Füllstoff-, Pigment und PVC-Anteile abgezogen werden. Eine quantitative Bestimmung ist sehr zeitaufwendig, eine Möglichkeit zeigt V5.

Literatur

1. H.J. Bader, C. Neu, ChemKon im Druck
2. Bundesministerium für Raumordnung, Bauwesen und Städtebau (Hrg.): "PVC-Produkte im Bauwesen". Bonn 1989.
3. K. Ehlert, R. Engler, E. Wiederholt, "Weichmacher: Verwendung und Analytik", PdN-Ch 6, 1981, 184.
4. W. Tötsch, H. Gaensslen: "Polyvinylchlorid, Zur Umweltrelevanz eines Standardkunststoffes". TÜV Rheinland, Köln 1990.
5. R. Gächter, H. Müller (Hrg.): "Kunststoffadditive". Hanser, München/Wien 1992.
6. H. J. Schmidt, M. Wainwright, U. Fredenhagen: "Einfache Kohlenstoffverbindungen". Aulis, Köln 1977.

Versuchsvorschriften

V1 Bestimmung des PVC-Gehaltes nach Schöniger

Sachinformation

Der PVC-Gehalt von Alltagsprodukten kann zwischen ca. 40 und 90% schwanken. Die Methode nach Schöniger erlaubt es, den PVC-Gehalt genau zu bestimmen. Dabei wird die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre verascht und dann über eine Chloridbestimmung bzw. Säure-Base-Titration die eingesetzte PVC-Menge berechnet.

Geräte

Feile, Schere, Erlenmeyerkolben (1000 cm³), Gummistopfen (passend für Erlenmeyerkolben), Verbrennungslöffel, Spatel, Uhrglas, Sauerstoffflasche, Analysenwaage, Filterpapier, UHU, Bleistift, Magnetrührer, Rührkern, Stativmaterial, Bürette, Pipetten (50 ml)

Chemikalien

Silbernitratlösung (c = 0,1 mol/l, ätzend, C), ggf. Natronlauge (c = 0,1 mol/l, ätzend C), Natriumhydrogencarbonat, Kaliumchromatlösung (w = 5 %, giftig T), Phenolphthalein / Methylrot als Indikator, PVC-Probe

Vorbereitung (ca. 45 min)

- Zunächst wird die Bürette mit der entsprechenden Maßlösung gefüllt und eine Sauerstoffflasche mit einem langen Gummischlauch zur Gaseinleitung versehen.
- Für den Aufbau des Analysengerätes wird ein Stopfen, der den Erlenmeyerkolben dicht verschließt, mit dem glühenden Ende des Verbrennungslöffels durchbohrt (Abb. 2). Ein Korkbohrer erweist sich als ungeeignet, da das entstehende Loch häufig zu groß wird, und Gase entweichen können.
- Weich-PVC-Proben werden mit einer Schere, Hart-PVC-Proben mit einer Feile oder Raspel zerkleinert und so in eine wägbare Form überführt.

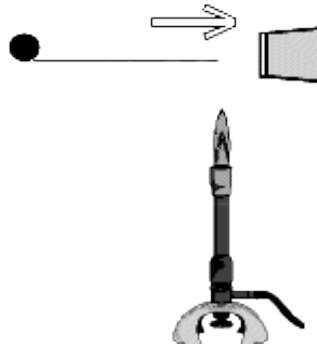


Abb. 2: Aufbau des Analysengerätes

Durchführung (ca. 20 min)

Verbrennung der Probe

- Man füllt den Erlenmeyerkolben mit 150 ml Wasser und bastelt ein Tütchen aus Filterpapier. Dazu wird ein Filterpapier um einen Bleistift gerollt, mit UHU an der Längsseite verklebt und durch Abknicken an der unteren Öffnung verschlossen.
- Auf der Analysenwaage wiegt man zwischen 70 und 80 mg der PVC-Probe in das Tütchen ein, und stellt es auf den Verbrennungslöffel.
- Der Erlenmeyerkolben wird mit Sauerstoff gefüllt und sofort mit einem Uhrglas abgeschlossen, damit kein Sauerstoff entweichen kann.
- Man entzündet das Tütchen, öffnet simultan mit der einen Hand das Deckglas, mit der anderen Hand führt man den Verbrennungslöffel mit dem brennenden Filterpapiertütchen in den Kolben ein und verschließt diesen mit dem Stopfen fest (Abb. 3).

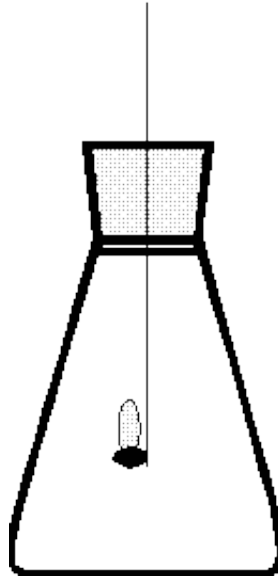


Abb. 3: Versuchsaufbau

Nachdem die Flamme erloschen ist, wird der Kolben so lange gut geschüttelt, bis sich die Verbrennungsgase vollständig im Wasser gelöst haben.

Titration der Verbrennungsprodukte nach Mohr

- Man entnimmt mit einer Vollpipette 50 ml der Flüssigkeit aus dem Erlenmeyerkolben, überführt sie in ein Becherglas, und bringt sie durch Zugabe von 2 Spatelspitzen Natriumhydrogencarbonat auf pH 7-8.
- Anschließend wird ca. 1 ml 5%ige Kaliumchromatlösung als Indikator zugegeben und solange unter Rühren auf einem Magnetrührer mit Silbernitratlösung titriert, bis rotbraunes Silberchromat ausfällt. Um Titrationsfehler zu erkennen, sollten noch zwei weitere Titrations nach der selben Methode durchgeführt werden.

Titration der Verbrennungsprodukte mit Natronlauge

- Dieses Verfahren funktioniert nur bei Kalkanteilen bis 5% in der Probe. In der Praxis treten nur Probleme bei PVC-Fußbodenbelägen auf. Alle anderen untersuchten Produkte erweisen sich als problemlos.
- Eine Probe der bei dem Verbrennungsversuch enthaltenen Lösung wird direkt mit Natronlauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert.
- Verwendet man Phenolphthalein als Indikator, muß die Lösung erwärmt werden, um das Kohlenstoffdioxid auszutreiben. Dazu wird die Lösung auf dem Magnetrührer auf 55°C erwärmt. 6 Minuten nach dem Beginn des Erwärmens kann mit der Titration begonnen werden.

Beobachtung

Die PVC-Proben verbrennen in der Sauerstoffatmosphäre mit heftiger Feuererscheinung. Es bilden sich weiße Nebel. Durch intensives Schütteln verschwinden die Nebel, bis das Kolbeninnere völlig klar ist.

Bei der Titration nach Mohr verfärbt sich die zunächst klare Lösung unter Zugabe des Indikators gelb. Zu Beginn der Titration fällt ein weißer Feststoff aus, der sich durch das Rühren im ganzen Becherglas verteilt.

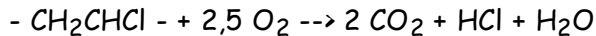
Ferner beobachtet man an der Eintropfstelle einen rotbraunen Niederschlag, der unter Rühren verschwindet. Am Endpunkt der Titration nimmt die Lösung eine bleibende, leicht rotbraune Färbung an.

Bei der Titration mit Natronlauge wird die Lösung durch Zugabe von Methylrot zunächst rot. Die Farbe schlägt am Äquivalenzpunkt nach gelb um.

Verwendet man Phenolphthalein als Indikator, ist die Lösung erst farblos und wird am Äquivalenzpunkt rot.

Auswertung

PVC verbrennt quantitativ gemäß:

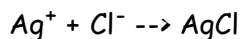


Zur Bestimmung des PVC-Anteils der Probe wird von der molekularen Masse der monomeren Einheit (62,498g) ausgegangen. Der durch die Vernachlässigung der Endgruppen entstehende Fehler fällt bei bei durchschnittlich 1000-2000 monomeren Einheiten pro Molekül nicht ins Gewicht.

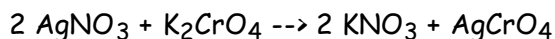
Titration nach Mohr

Wie aus der Reaktionsgleichung ersichtlich, entsteht bei der Verbrennung von PVC Chlorwasserstoff, der mit dem im Kolben befindlichen Wasser Salzsäure bildet. Die Salzsäure liegt im Verhältnis von 1:1 zur monomeren Einheit vor.

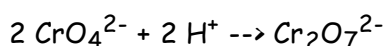
Die Titration nach Mohr beruht darauf, daß Silberionen mit Halogenidionen schwerlösliche Salze bilden:



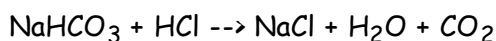
Als Indikator wird bei der Titration Kaliumchromatlösung verwendet. Auch Chromat bildet mit Silberionen einen Niederschlag. Er ist im Gegensatz zu Silberchlorid nicht weiß, sondern rotbraun. Silberchromat hat ein größeres Löslichkeitsprodukt als Silberchlorid. Demzufolge bildet sich das rotbraune Silberchromat erst, wenn die Chloridionen zu Silberchlorid reagiert haben. Der Anteil an in Lösung verbleibenden Chloridionen kann aufgrund des geringen Löslichkeitsprodukts von Silberchlorid vernachlässigt werden, so daß der Silberchromatniederschlag als Indikator zur Endpunktbestimmung der Chloridionenkonzentration verwendet werden kann.



Dabei ist es wichtig, daß die Lösung im Neutralen titriert wird, da sich im sauren Medium das Chromat-Dichromatgleichgewicht auf die rechte Seite verschiebt, wodurch der Indikator unwirksam wird, da Silberdichromat ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) nicht ausreichend schwer löslich ist.

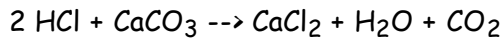


Dies muß durch Abstumpfen mit Natriumhydrogencarbonat verhindert werden:

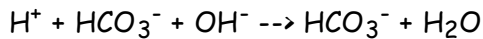


Titration mit Natronlauge

Für die Titration mit Natronlauge gilt, daß keine größeren Kalkanteile in der Probe vorhanden sein dürfen. Der Kalk neutralisiert den bei der Verbrennung gebildeten Chlorwasserstoff.



Da bei der Verbrennung von PVC-Produkten immer Kohlenstoffdioxid frei wird, stellt dieses auch bei kalkfreien Produkten ein Problem dar. Die Bildung von Hydrogencarbonat kann die Titration mit Natronlauge verfälschen:



Diese unerwünschte Reaktion, die zu einem zu hohen Natronlaugenverbrauch führt, wird durch Erwärmen der Lösung verhindert, wobei Kohlenstoffdioxid ausgetrieben wird.

Alternativ läßt sich dieses Problem umgehen, indem ein Indikator verwendet wird, der bereits im Sauren umschlägt, z.B. Methylrot (Umschlagsbereich pH 4,4-6,4). Da die Kohlensäure eine schwache Säure und Natronlauge eine starke Base ist, liegt der Umschlagspunkt dieses Systems im Alkalischen und die Kohlensäure wird bei der Titration nicht erfaßt.

Rechnerische Auswertung

Die rechnerische Auswertung ist für beide Titrations identisch. Deshalb wird sie nur einmal am Beispiel von Natronlauge vorgenommen.

Beispiel:

Es wurden 0,075 g einer PVC-Probe eingewogen und verbrannt. Anschließend wurden 50 ml von 150 ml aus dem Erlenmeyerkolben entnommen und mit Natronlauge titriert. Der Verbrauch an Lösung betrug 3,0 ml.

- Ein Liter Natronlauge enthält 0,1 mol NaOH.
- Ein Milliliter Natronlauge enthält 0,1 mmol NaOH.
- Ein Milliliter Natronlauge bindet demnach 0,1 mmol Salzsäure.
- Da Salzsäure aus der monomeren Einheit von PVC im Verhältnis 1:1 entsteht, steht der Verbrauch von einem Milliliter Natronlauge für 0,1 mmol der monomeren Einheit.
- 3 Milliliter Natronlauge stehen für 0,3 mmol der monomeren Einheit.
- Da nur 1/3 der Verbrennungsprodukte titriert wurden (50 ml von 150 ml) liegen insgesamt 0,9 mmol der monomeren Einheit vor.
- Die Molmasse der monomeren Einheit beträgt 62,498g.
- $0,0009 \times 62,498 \text{g} = 0,056 \text{g}$
- 0,56 g PVC waren in der Probe, das entspricht 75%.

Fehlerquellen und Sicherheit

- Besteht keine Erfahrung mit der Chloridbestimmung nach Mohr, muß ein Vorversuch mit bekannter Chloridkonzentration erfolgen, da sonst Gefahr des Übertitrierens besteht.
- Die Silbernitratlösung ist lichtempfindlich und muß im Dunkeln aufbewahrt werden.
- Nach der Verbrennung des PVC muß der Kolben gut geschüttelt werden, damit sich alle Gase im Wasser lösen.
- Da bei der Verbrennung im Kolben ein Überdruck entsteht, sollte die Verbrennung unter dem Abzug

durchgeführt werden.

Entsorgung

Die bei der Titration anfallenden Salze (AgCl , Ag_2CrO_4) werden abfiltriert und kommen in den Behälter für Schwermetallabfälle. Das Filtrat muß wegen möglicher Chromatreste in den Behälter für Schwermetalllösungen. Die Reste der Säure-Base-Titration können in den Ausguß.

V2 Gravimetrische Bestimmung des PVC-Gehaltes

Sachinformation

Der PVC-Gehalt von Alltagsprodukten kann zwischen ca. 40 und 90% liegen. Das im folgenden beschriebene Verfahren erlaubt es, den PVC-Gehalt durch Wägung zu bestimmen. Dabei nutzt man aus, daß sich PVC aus Cyclohexanon- bzw. Ethylmethylketonlösungen mit Ethanol ausfällen läßt, während die Weichmacher in Lösung bleiben.

Geräte

Waage, Feile, Schere, Hebebühne, Magnetrührer, Heizpilz (100 ml), Rundkolben (100 ml), Rückflußkühler, Rührkern, Stativmaterial, Spatel, Zentrifuge, Zentrifugengläser, Becherglas (400 ml), Tropftrichter, Nutsche, Nutschenring, Absaugflasche, Filterpapier

Chemikalien

Cyclohexanon (mindergiftig Xn) bzw. Ethylmethylketon (reizend Xi, entzündlich F), Ethanol (entzündlich F), PVC-Probe

Vorbereitung (ca. 15 min)

2g der zu untersuchenden Probe werden so stark wie möglich zerkleinert, damit das Lösen der Probe erleichtert wird. Dazu werden Weich-PVC-Produkte mit einer Schere in sehr kleine Teile zerschnitten. Hart-PVC-Produkte werden mit einer Raspel (Feile) in Späne überführt. Dies wird durch elektrostatische Aufladung des PVC's erschwert.

Durchführung (je nach Lösungsmittel 45-90 min und 2 Std. trocknen)

2g der Probe werden mit ca. 50 ml des Lösungsmittels versetzt und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis sich die Probe mit Ausnahme der Füllstoffe gelöst hat (Abb.4). Man achtet beim Lösen darauf, daß stets gut gerührt wird und keine Teilchen am Rand des Rundkolbens kleben (eventuell Rückflußkühler anheben und die Teilchen mit dem Spatel vom Rand des Kolbens kratzen). Verwendet man Cyclohexanon als Lösungsmittel, tritt aufgrund der höheren Siedetemperatur (155°C) im Vergleich zu Ethylmethylketon (78°C) raschere Lösung ein.



Abb. 4: Lösen von PVC

Man zentrifugiert von ungelösten Anteilen ab und dekantiert die überstehende Lösung in ein Becherglas. Unter Rühren (Magnetrührer) fällt man das PVC durch langsames Zutropfen von 250-300 ml Ethanol aus (Abb.5).

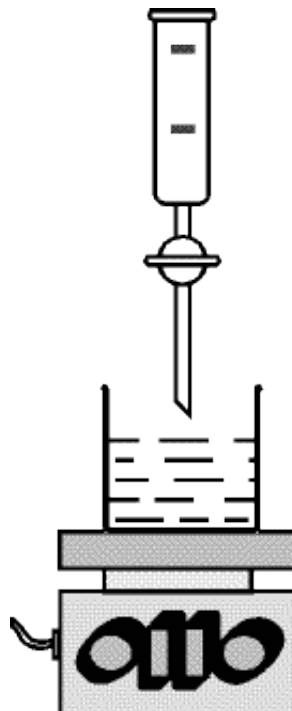


Abb. 5: Fällung von PVC

Das PVC wird im Wasserstrahlvakuum abgenutscht. Zuvor wiegt man jedoch das verwendete Filterpapier, da der dünne PVC-Film teilweise auf dem Papier haften bleibt. Anschließend trocknet man das Produkt mit Filter bei 80°C mindestens 2 Std. im Trockenschrank.

Beobachtung

Die PVC-Probe löst sich mit Ausnahme der Füllstoffe auf. Nach dem Abzentrifugieren erhält man je nach Probenzusammensetzung eine klare, bzw. eine von Pigmentresten getrübbte Lösung. Nach dem Zutropfen von Ethanol fällt das PVC in weißen Flocken aus. Es läßt sich problemlos abnutschen. Das getrocknete PVC ist stets spröde und in vielen Fällen - wenn die Pigmente nicht zu fein verteilt sind - auch farblos.

Auswertung

Zunächst werden das PVC und die Weichmacher durch das Lösungsmittel aufgelöst und somit von den Füllstoffen befreit. Anschließend läßt sich durch Zugabe von Ethanol selektiv PVC ausfällen und so der PVC-Gehalt der eingesetzten Probe bestimmen.

Fehlerquellen und Sicherheit

- Man muß darauf achten, daß sich das PVC völlig löst.
- Das Filterpapier ist stets zu wiegen, da sich der trockene PVC-Film teilweise nicht von dem Papier löst.
- Der vollständige Versuch und auch das Abzentrifugieren der Füllstoffe müssen wegen der hohen Geruchsbelästigung und der Lösungsmittelbelastung unter dem Abzug durchgeführt werden.

Entsorgung

Füllstoffe und PVC-Film können dem Hausmüll zugeführt werden. Die Lösungsmittel sind in den dafür vorgesehenen Behälter zu geben.

V3 Gravimetrische Bestimmung des Füllstoff- und Pigmentgehaltes einer Probe

Sachinformation

Der Füllstoffgehalt von PVC-Produkten kann zwischen 0 und 40% schwanken. Das im folgenden beschriebene Verfahren erlaubt es, den Füllstoff- und Pigmentgehalt durch Wägung zu bestimmen. Man nutzt aus, daß sich Füllstoffe und Pigmente nicht in organischen Lösungsmitteln lösen, während PVC und Weichmacher löslich sind.

Geräte

Waage, Feile, Schere, Hebebühne, Magnetrührer, Heizpilz (100 ml), Rundkolben (100 ml), Rückflußkühler, Rührkern, Stativmaterial, Spatel, Zentrifuge, Zentrifugengläser

Chemikalien

Cyklohexanon (mindergiftig Xn), Ethylmethylketon (reizend Xi, leichtentzündlich F), PVC-Probe

Vorbereitung (ca. 15 min)

2g der zu untersuchenden Probe werden, wie unter Versuch 2 beschrieben, zerkleinert.

Durchführung (je nach Lösungsmittel 45-90 min zuzügl. 3 Std. trocknen)

Zuerst werden die Zentrifugengläser tariert.

2g der Probe werden, wie unter Versuch 2 beschrieben, gelöst und der Rückstand von der Lösung abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, der Rückstand zweimal mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen und erneut zentrifugiert. Anschließend trocknet man die Füllstoffe in den Zentrifugengläsern bei 80°C mindestens 3 Std. im Trockenschrank und wiegt schließlich aus.

Beobachtungen

Die PVC-Probe löst sich bis auf die Füllstoffe auf, wobei sich das anfangs klare Lösungsmittel immer mehr trübt. Nach dem Abzentrifugieren ist die Lösung meist nur noch leicht von Partikeln kleinster Teilchengröße getrübt, die das Versuchsergebnis nicht negativ beeinflussen.

Die Pigmente und Füllstoffe setzen sich zum größten Teil am Boden des Zentrifugenglases ab.

Auswertung

Das Gewicht der trockenen Füllstoffe kann nun durch Rückwägung Zentrifugengläser bestimmt werden.

Fehlerquellen und Sicherheit

- Die Füllstoffe müssen durch Waschen gut von PVC befreit sowie trocken sein, sonst erhält man zu hohe Werte und ein dünner PVC-Film verhindert die Entnahme aus den Zentrifugengläsern.
- Auch hier muß der ganze Versuch wegen der Geruchsbelästigung und Lösungsmittelbelastung unter dem Abzug durchgeführt werden.

Entsorgung

Die Füllstoffe können dem Hausmüll zugeführt werden, die abgetrennte Lösung kommt in den Behälter für Lösungsmittelabfälle.

V4 Gravimetrische Bestimmung des Füllstoff- und Pigmentgehaltes einer Probe durch Veraschung

Sachinformation

Der Füllstoffgehalt von PVC-Produkten kann zwischen 0 und 50% liegen. Man kann ihn durch Wägung bestimmen, nachdem die organische Matrix (PVC und Weichmacher) verascht wurden.

Geräte

Bunsenbrenner, Dreifuß, Tondreieck, Porzellantiegel, Analysenwaage

Chemikalien

PVC-Probe

Durchführung (ca. 15 min)

Zunächst tariert man den Porzellantiegel. 1-2 g der grob zerkleinerten PVC - Proben werden im Tiegel eingewogen. Nun glüht man die Probe 10 min auf stärkster Flamme durch, bis sie vollständig verascht ist (Abb.6).

Nach Erkalten wiegt man den Tiegel zurück.

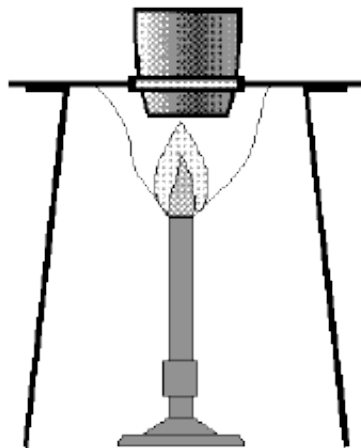


Abb. 6: Veraschung der Probe

Auswertung

Durch Differenzwägung erhält man den Füllstoffgehalt. Die Asche kann man für qualitative Analysen im Schnapdeckelglas aufheben.

Fehlerquellen und Sicherheit

- Da bei der Reaktion Chlorwasserstoff aus dem PVC frei wird, kommt es teilweise zur Bildung von Calciumchlorid aus Kalk. Da das Molekulargewicht von Calciumchlorid um 10% höher ist als das von Kalk, beläuft sich der systematische Fehler dieses Verfahrens auf maximal 10%. Jedoch läuft diese Reaktion nur teilweise ab, so daß der Einfluß auf das Gesamtmeßergebnis vernachlässigt werden kann.
- Der Versuch muß wegen der Chlorwasserstoffentwicklung und ggf. toxischer Verbrennungsprodukte unter dem Abzug durchgeführt werden.

Entsorgung

Sollte die Asche nicht mehr für qualitative Analysen benötigt werden, kann sie im Hausmüll entsorgt werden.

V5 Quantitative Analyse des Weichmachergehaltes und Trennungsgang von PVC

Sachinformation

Weichmacher schieben sich zwischen die Kunststoffketten und verringern dadurch Anziehungskräfte zwischen den Kunststoffsträngen. Dadurch wird der Kunststoff weich und läßt sich verarbeiten. In Weich-PVC-Produkten werden bis zu 40% Weichmacher verarbeitet. Eine direkte Extraktion des Weichmachers aus der PVC-Matrix ist sehr zeitaufwendig, so daß hier der Umweg über eine Abtrennung der Füllstoffe und des PVC gegangen wird. Somit kann neben dem Weichmachergehalt auch der Füllstoff- und PVC-Gehalt der Probe leicht bestimmt werden.

Geräte

Waage, Feile, Schere, Hebebühne, Magnetrührer, Heizpilz (100 ml), Rundkolben (100 ml), Rückflußkühler, Rührkern, Stativmaterial, Zentrifuge, Zentrifugengläser, Becherglas (400 ml), Tropftrichter, Nutsche, Nutschenring, Absaugflasche, Filterpapier, Rotationsverdampfer

Chemikalien

Ethylmethylketon (reizend Xi, leichtentzündlich F), Ethanol (entzündlich F), PVC-Probe

Vorbereitung, Durchführung (90 min für Abtrennung des PVC und der Füllstoffe, weitere 90 min für Abdestillation des Lösungsmittels)

Vorbereitung und Durchführung sind bis einschließlich der Fällung von PVC identisch wie bei Versuch 2 und 3. Jedoch kann hier ausschließlich Ethylmethylketon als Lösungsmittel verwendet werden, da Cyclohexanon zu hoch siedet, um im letzten Schritt vollständig vom Weichmacher getrennt zu werden. Das nach der Fällung von PVC zurückbleibende Lösungsmittelgemisch wird am Rotations-verdampfer abdestilliert, der Weichmacher verbleibt als Destillationsrückstand.

Beobachtung

Die klare Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt. Übrig bleibt ein klares, meist gelbliches Öl.

Auswertung

Nachdem die Füllstoffe und der PVC-Anteil abgetrennt wurden, befinden sich nur noch die Weichmacher in dem Ethylmethylketon - Ethanolgemisch. Weichmacher sind sehr hoch siedende Substanzen (teilweise bei 235° C, 5 hPa), so daß sie beim Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches nicht übergehen. In einem tarierten Kolben kann man sie leicht quantitativ bestimmen.

Fehlerquellen und Sicherheit

- Es ist möglich, daß beim Abdestillieren etwas PVC nachfällt. Dies muß zuerst abfiltriert werden, bevor erneut am Rotationsverdampfer eingeengt wird.
- Unsachgemäße Bedienung des Rotationsverdampfers kann zu Siedeverzügen mit Substanzverlust führen. Man destilliert deshalb die Hauptmenge des Lösungsmittels bei ca. 300 hPa und etwa 50-60 °C ab.
- Erst wenn fast kein Lösungsmittel mehr vorhanden ist, senkt man den Druck langsam auf ein Minimum ab, um sämtliche Lösungsmittelreste zu vertreiben.
- Auch hier gilt, daß der Versuch unter dem Abzug durchgeführt werden muß.

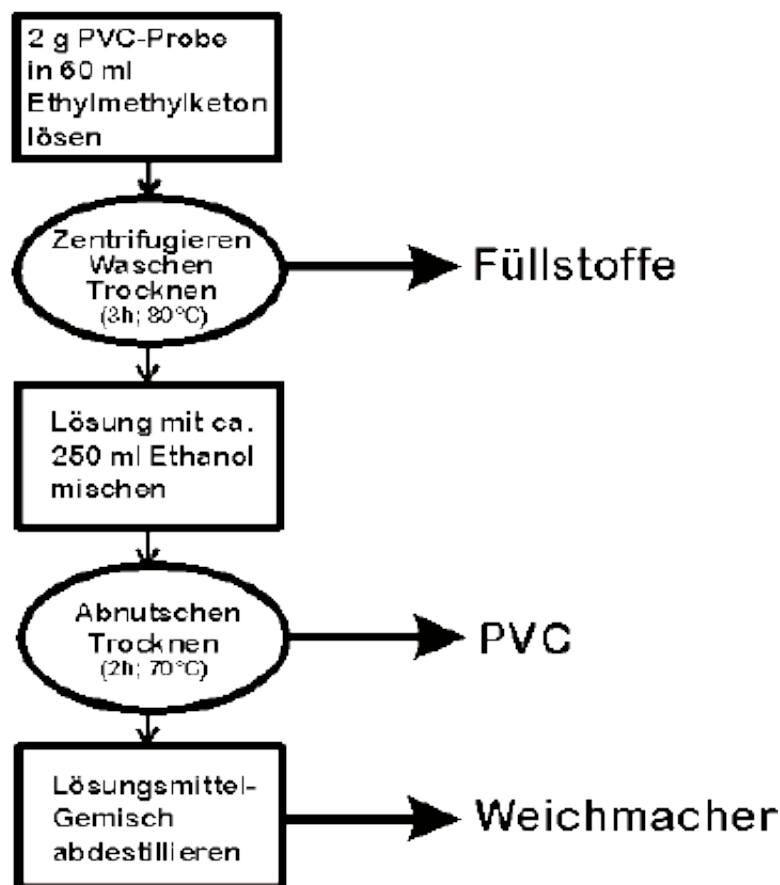
Entsorgung

PVC und Füllstoffe können mit dem Hausmüll, die Lösungsmittelabfälle sowie die Weichmacher in dem dafür vorgesehenen Behälter entsorgt werden.

Anmerkung:

Trennt man wie oben beschrieben Füllstoffe, Polymer und Weichmacher, ergibt sich folgender Trennungsgang (Abb.7):

Trennungsgang für PVC-Proben



[Zurück zur Hauptseite](#)

27.01.2001

Flintjer@ph-weingarten.de