

**Bild 1.6** Brennverhalten verschiedener Kunststoffe außerhalb der Flamme (LKT)

Hierbei werden das Brandverhalten außerhalb der Flamme, die Rußbildung, das Abtropfverhalten und die Art und Farbe der Flamme sowie die Reaktion der Zersetzungsschwaden und der Geruch der Brandschwaden bewertet. Nach dem Brandverhalten außerhalb der Flamme werden Kunststoffe grob in drei Gruppen unterteilt:

1. Der Kunststoff entzündet sich in der Flamme, brennt jedoch nach Wegnahme der Zündquelle nicht oder nur kurz weiter, selbstverlöschend.
  - PVC brennt rußend in der Flamme unter Koksbildung und erlischt sofort außerhalb der Flamme (wie alle halogenhaltigen Kunststoffe).
  - PC, reines PPO und PPE brennen unter Koksbildung rußend kurz weiter und verlöschen dann, wobei PC eine leuchtende Flamme und eine blasige Schmelze zeigt. Beim modifizierten PPO bzw. PPE entscheidet der Anteil der zweiten Blendkomponente über das Brandverhalten (phenolhaltige Kunststoffe).
  - PES zeigt ähnliches Verhalten, nach dem Verlöschen entwickelt sich weißer Rauch.
  - Zu den selbstverlöschenden Kunststoffen gehören alle mit Flammschutz ausgerüsteten Kunststoffe.
2. Der Kunststoff entzündet sich in der Flamme, brennt nach Entfernen der Zündquelle rußend weiter.
  - Polyolefine (PE und PP) brennen mit gelber Flamme mit blauem Kern und tropfen brennend ab.
  - PMMA brennt mit leuchtender Flamme mit blauem Kern, knistert beim Verbrennen.
  - PA brennt mit einer Flamme, die einen bläulich-gelben Rand hat, blasige Schmelze tropft brennend ab und zieht Fäden.
  - POM brennt mit blauer, fast nicht sichtbarer Flamme, Schmelze tropft brennend ab.

- CAB brennt mit dunkelgelber Flamme schwach rußend, Schmelze tropft brennend ab.
  - PBT brennt mit leuchtender Flamme, Schmelze tropft brennend ab.
3. Der Kunststoff entzündet sich in der Flamme und brennt nach Entfernen der Zündquelle stark rußend weiter.
- Alle Styrol- und Styrolcopolymerisate (wie PS, SB, SAN, ABS, ASA) brennen mit leuchtend gelber Flamme.
  - CAB brennt mit dunkelgelber Flamme schwach rußend, Schmelze tropft brennend ab.
  - PBT brennt mit leuchtender Flamme, Schmelze tropft brennend ab.
  - Alle Styrol- und Styrolpolymerisate (wie PS, SB, SAN, ABS, ASA) brennen mit leuchtend gelber Flamme.

### 1.1.3.2 Brennverhalten von Kunststoffen

Der Kunststoff wird beim Verbrennen zum Teil depolymerisiert bzw. zu anderen Stoffen zersetzt. Die dabei entstehenden Monomere haben einen charakteristischen Geruch.

Für die Charakterisierung der Kunststoffe nach ihrem Brandverhalten ist auch Tabelle 1.5 sehr hilfreich.

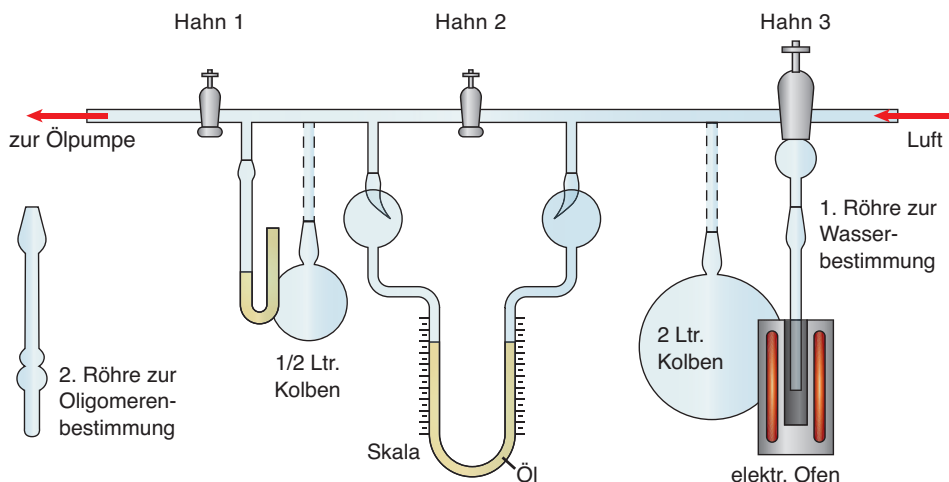
**Tabelle 1.5** Verhalten von Kunststoffen bei der Brennprobe

Brennbarkeit	Flamme	Geruch der Dämpfe	Kunststoff
nicht brennbar	-	stechend nach Flusssäure	Si, PTFE, PCTFE, PI
schwer entzündbar, erlischt außerhalb der Flamme	hell, rußend hellgelb grünlich	Phenol, Formaldehyd, Ammoniak, Amine, Formaldehyd Chlorwasserstoff	PF, CF UF PVC, PVDC (ohne brennbare Weichmacher)
erlischt außerhalb der Flamme	leuchtend rußend gelb, grauer Rauch gelborange, blauer Rauch; dunkelgelb, rußend	Horn, Haar  Essigsäure	PC Si PA  CA
brennt in der Flamme, erlischt außerhalb langsam oder gar nicht	gelb, leuchtend, Zersetzung gelborange gelb, blauer Rauch, gelb, blauer Kern leuchtend rußend	Phenol, verbranntes Papier, kratzend verbrannter Gummi süßlich, aromatisch stechend, Paraffin scharf	PF-Schichtstoffe PVAL CR PET PUR PE, PP UP-GF

### Dampfdruckmethode (Manometrischer Nachweis):

Eine rasch durchzuführende und genaue Methode zur Bestimmung des Wassergehalts in Polyamiden besteht in der Messung des Dampfdruckes, wobei die Feuchtigkeit bei hoher Temperatur in einem Vakuum verdampft und die Druckzunahme ermittelt wird. Der gemessene Druckanstieg ist bei dieser Anordnung proportional zum Wassergehalt. Die Eichung wird mit einer genau gewogenen Menge Wasser durchgeführt, Bild 3.15.

Bei der Dampfdruckmethode wird eine Probenmenge in einem abgeschlossenen Raum unter Vakuum auf eine festgelegte Temperatur erwärmt. Der gemessene Druckanstieg ist proportional zum Wassergehalt. Die Berechnung des Wassergehalts erfolgt unter Bezugnahme auf einen Kalibrierfaktor (siehe DIN EN ISO 15512 – Verfahren C). Nach der Kalibrierung kann der Wassergehalt beliebiger Polymerwerkstoffe bestimmt werden. Die Eichung wird mit einer genau gewogenen Menge Wasser durchgeführt. Nachteile der Manometermethode sind der mögliche Einfluss flüchtiger Monomere und Weichmacher auf das Messergebnis und die umfangreiche Messapparatur.



**Bild 3.15** Apparatur zur Bestimmung des Wassergehalts in Polyamiden nach der Dampfdruckmethode.

Dazu werden in ein Wasserbestimmungsröhrchen ein Magnetstäbchen und eine zugeschmolzene Glaskapillare mit einer genau eingewogenen Wassermenge gebracht. Die Apparatur wird bei geöffnetem Hahn 1 und 2 und geschlossenem Hahn 3 auf etwa 1 mm Quecksilbersäule (Hg) evakuiert. Man schließt zunächst Hahn 1, dann Hahn 2 und erhitzt das Wasserbestimmungsröhrchen auf ca. 195 bis 210 °C. Mit einem Magneten zerschlägt man von außen die Glaskapillare. Der Stand des Ölmanometers wird nach dem Erreichen eines konstanten Wertes (nach

etwa 10 min) abgelesen. Der Manometerstand wird in einer Eichkurve als Funktion der Einwaage des Wassers aufgetragen.

Die Empfindlichkeit einer solchen Apparatur beträgt ca. 10 mm Manometersäule/mg H<sub>2</sub>O, so dass bei einer Einwaage von ca. 10 g Polyamid bei einer noch sicher ablesbaren Höhendifferenz von ca. 2 mm theoretische Wassergehalte bis 0,002% messbar sind. In der Praxis kann man Wassergehalte bis 0,05% ohne Korrektur bestimmen. Nach der Eichung kann der Wassergehalt beliebiger Polymerwerkstoffe bestimmt werden, indem man eine genau bestimmte Einwaage in das Wasserbestimmungsröhrchen bringt, die Apparatur wie beschrieben evakuiert und das Wasser bei ca. 195 °C bis 210 °C durch Erhitzen aus dem Polymeren herausschleibt. Nach ca. 60 min. wird die Höhendifferenz am Manometer und die Wassermenge aus der Eichkurve abgelesen.

Nachteil der Manometermethode sind der mögliche Einfluss der flüchtigen Monomere und Weichmacher auf das Messergebnis und die umfangreiche Messapparatur.

Eine Weiterentwicklung der Dampfdruckmethode als wasserselektive Methode ist die Bestimmung des Wassergehalts mittels der Druckmessung infolge einer Wasserstoffentwicklung, Wasser und Kalziumhydrid (als Reagenz) reagieren miteinander unter Wasserstoffentwicklung nach folgender Reaktionsgleichung:



Diese Reaktion läuft in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß ab. Es wird vor der Messung mit einer eingebauten Vakuumpumpe auf ca. 5 mbar evakuiert und während der Messung elektrisch beheizt. Der durch die Erwärmung freiwerdende Wasserdampf reagiert mit dem Kalziumhydrid. Der Gasdruck des Wasserstoffs ist streng proportional zur eingebrachten Wassermenge und somit spezifisch für Wasser. Der Gasdruck wird mit einem piezoresistiven Druckwandler erfasst. Andere flüchtige Substanzen werden in einer Kühlfalle kondensiert.



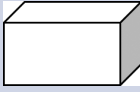
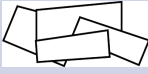

Der durch die Erwärmung frei werdende Wasserdampf reagiert mit dem Kalziumhydrid und der Druck im Messsystem steigt durch den sich entwickelnden Wasserstoff.

### 3.2.3.3 TVI-Test (Tomasetti's-Volatile-Indicator)

Eine qualitative Methode der Kontrolle des Feuchtigkeitsgehalts ist der Plättchentest oder auch TVI-Test. Dieser Test wurde für die Trocknungsüberwachung von PC entwickelt.

Für den TVI-Test werden 2 Objektträger auf einer Heizplatte auf 250 – 270 °C (PC) erwärmt. Nach 1 bis 2 min Aufheizzeit werden 3 – 4 Granulatkörner des zu prüfenden Thermoplasts mittels Pinzette auf einen der Objektträger gelegt und mit dem 2. Objektträger zusammengedrückt. Nach ~ 60 s Verweilzeit auf der Heizplatte

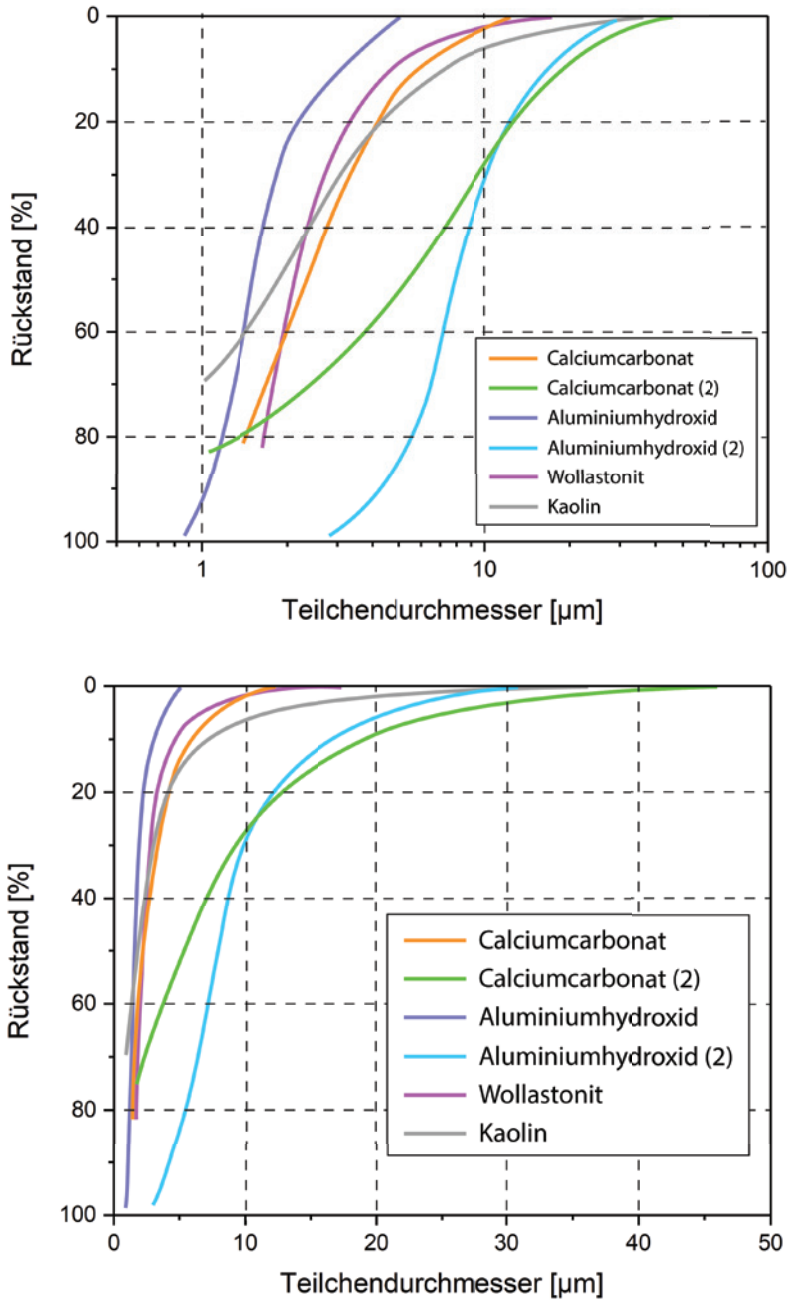
**Tabelle 4.3** Teilchenform und -geometrie und „Aspect-Ratio“ von Füllstoffen und Verstärkungsmitteln

					
<b>Form</b>	Kugel	Würfel	Quader	Plättchen	Faser
<b>Aspect-Ratio</b>	1		1,4 – 4	5 – 100	> 10
<b>Beispiele</b>	Glaskugeln, Silicat-kugeln	Calcium-carbonat, Feldspat	Silica, Bariumsulfat	Glimmer, Talkum, Kaolin, Graphit, Aluminium-trihydrat	Glasfasern, Asbest, Wollastonit, Cellulosefasern, C-Fasern, Whisker, Kevlar-Fasern

Eine große Füllstoff- oder Verstärkungsmittel-Oberfläche ergibt eine größere Kontaktfläche und daher i. a. bessere mechanische Kennwerte als eine kleine Oberfläche. Eine zu große Oberfläche, d. h. hoher Feinanteil, führt zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität und kann bei der Aufbereitung bei ungenügenden Scherkräften zu Dispergierproblemen führen, Tabelle 4.4.

**Tabelle 4.4** Korngrößenverteilungskurven verschiedener Füllstoffe  
Kg (50%) = mittlere Korngrößendurchmesser

Füllstoffart	oberer Schnitt [µm]	Kg (50%) [µm]	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Preis [€/kg]
1= Calciumcarbonat	10	3	4	0,3 – 0,7
2= Calciumcarbonat	25	5	1,6	0,15 – 0,2
3= Aluminiumhydroxid	5	2	3,5	0,8 – 1,5
4= Aluminiumhydroxid	25	8	0,7	0,4 – 0,5
5 = Wollastonit	16	4	4	1 – 1,5
6 = Kaolin	53	2	8,5	0,5 – 0,7



**Bild 4.2** Verteilungskurven für verschiedene Füllstoffe in logarithmischer und linearer Darstellung

**Tabelle 6.1** Fragestellungen im Rahmen von Schadensanalysen (nach DIN ISO 6427)  
(Fortsetzung)

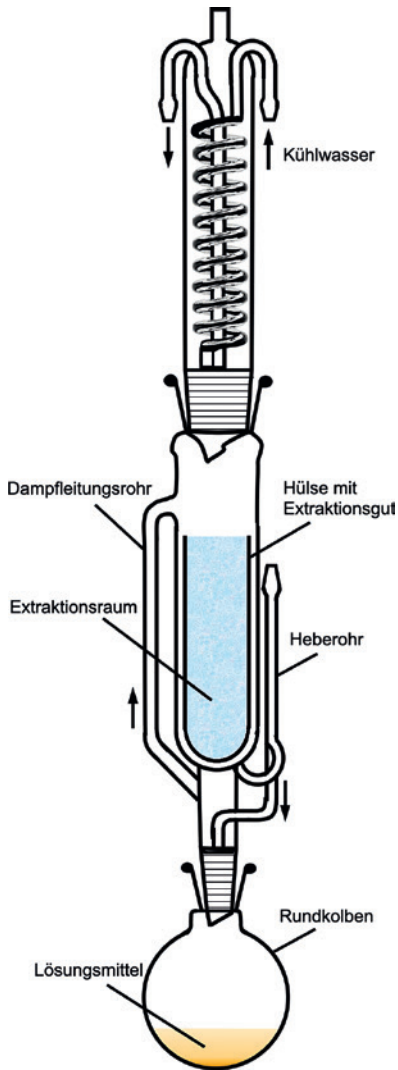
Art des Kunststoffs	Hauptbestandteile des Extraktes	Bemerkung/Beispiel
Melamin-Formaldehyd-Harz	Formaldehyd	DIN EN ISO 4614
Polypropylen	ataktische und niedermolekulare Bestandteile, Additive	
Polyvinylchlorid, weich	Weichmacher	Slushhaut
Polyethylen	niedermolekulares PE	
vernetztes PE (PEX)	unvernetztes PE	
Elastomere	Identifikation von Elastomeren durch IR	VDA Empfehlung 675-125
Elastomere	Nachweis von Weichmachern und anderen Additiven	
Silikon	Nachweis niedermolekularer Silikone	

## ■ 6.2 Durchführung

Insbesondere bei der Fragestellung, aus Polymerproben Kontaminationen oder Additive zu isolieren und nachfolgend zu untersuchen, bieten sich Extraktionsverfahren an, bei denen die Probe mit einem organischen Lösemittel so behandelt wird, dass das Polymer selbst nicht aufgelöst, sondern nur angequollen wird, aber die organischen Fremdstoffe oder Polymeradditive herausgelöst und aufkonzentriert werden (Polymer Service Merseburg).

### 6.2.1 Soxhlet-Extraktion und Twisselmann-Extraktion

Bei der Soxhlet-Extraktion wird typischerweise für viele Stunden, meist sogar bis zu 24 Stunden, eine Extraktion der Kunststoffproben unter Rückfluss mit Lösemittel durchgeführt. Der hierfür eingesetzte Soxhlet-Extraktor ist in DIN 12602 beschrieben.

**Bild 6.1**

Soxhlet-Apparatur (nach Braun/Erkennen von Kunststoffen)

Der Kunststoff wird hierbei mit Hilfe einer Extraktionshülse, die sich im sogenannten Soxhlet-Aufsatz befindet, extrahiert. Die Extraktionshülse besteht meist aus Cellulose, teilweise aus Glasfasern. Im Kolben unter dem Soxhlet-Aufsatz wird das Lösungsmittel zum Sieden gebracht, dessen Dämpfe durch das Dampfrohr aufsteigen und im Rückflusskühler kondensieren. Das Lösungsmittel tropft dann wieder in die Extraktionshülse und löst dort den gewünschten Stoff aus dem Kunststoff heraus.

Durch weiter zutropfendes Lösungsmittel steigt der Flüssigkeitsspiegel im Soxhlet-Aufsatz, bis er die Höhe vom Knie des seitlichen Heberohrs erreicht hat. Die dann auftretende Saugheberwirkung fördert den Extrakt zurück in den Kolben mit dem



# 7

# Messunsicherheit zur Massenanalyse

Prof. Dr. Samuel Affolter, Dr. Bruno Wampfler

## ■ 7.1 Erläuterungen zu den präsentierten Ringversuchsdaten

In der Praxis wird ein Labor regelmäßig mit Fragen konfrontiert:

- Stimmt die Spezifikation mit dem Messergebnis überein?
- Ist der Unterschied zwischen zwei Messergebnissen signifikant? Oder
- Stimmt das Messergebnis mit dem Referenzwert überein?

Antworten lassen sich nur mit Kenntnis der Messunsicherheit geben. Aus dem Blickwinkel der Messunsicherheit ist die Kunststoffanalytik ein Sonderfall. Im Gegensatz zu anderen Gebieten der chemischen Analytik sind viele Verfahren normiert und zunehmend mit Präzisionsdaten hinterlegt, die durch Ringversuche gewonnen werden. Dies ist sehr nützlich, denn mit Hilfe dieser Daten lässt sich die Messunsicherheit nach der Methode von ISO 21748 (1) zuverlässig ermitteln. Der andere Hauptzugang zur Messunsicherheit, die analytisch-rechnerische Methode nach ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) (2), funktioniert nämlich nur, wenn die vorhandenen systematischen Einflüsse in einem Analyseverfahren erkannt und vernünftig quantifiziert werden können. Und das ist in der Kunststoffanalytik meist nicht gegeben. Metrologische Institute wenden ISO 21748 selbst teilweise für die Berechnung der Unsicherheit von Referenzmaterialien an. Ein Beispiel ist das Referenzmaterial 1474b [1] des National Institute of Standards and Technology der USA (NIST): die Unsicherheit der Schmelze-Massefließrate (MFR) wird nicht analytisch-rechnerisch, sondern auf Basis der linearen Interpolation zweier Werte aus Ringversuchen ermittelt.

Das vorliegende Kapitel geht nicht auf die Aspekte der Validierung und Qualitätssicherung ein. Es versucht nur, den Zugang zu Unsicherheitsdaten zu erleichtern und setzt voraus, dass die Analysemethode bis auf die Kenntnis der Messunsicherheit gebrauchstauglich ist.

Begriffserklärungen, Grundlagen zur Ermittlung der Messunsicherheit auf Basis von Ringversuchswerten und die Anwendung von Unsicherheitsdaten in der Praxis enthält Band 10 der hier vorliegenden Reihe. Die im Folgenden präsentierten Inhalte sind dem Fachbuch „Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik“ [2] entnommen.

## ■ 7.2 Begriffe der Messunsicherheit

Die im Folgenden angeführten Begriffserklärungen sind als Erläuterungen zu verstehen. Wissenschaftliche Definitionen finden sich in VIM (3) und dessen Auslegung für die Analytische Chemie (4). Im vorliegenden Kapitel werden die Symbole von DIN ISO 21748 (1) verwendet.

### **Ausreißer**

Wert unter einer Serie von Werten, der mit den anderen Werten dieser Serie nicht verträglich ist. Ein Ausreißer ist entweder signifikant zu groß oder signifikant zu klein.

### **Erweiterte Unsicherheit $U$**

Mit einem Faktor  $k$  multiplizierte kombinierte Standardunsicherheit  $u(y)$ . Wenn der Erweiterungsfaktor den Wert zwei hat und die Anzahl der Freiheitsgrade der dominanten Beiträge zur Unsicherheit genügend hoch ist, entspricht die erweiterte Unsicherheit einem Vertrauensbereich von ungefähr 95 %.

### **Erweiterungsfaktor $k$**

Zahl, mit der die kombinierte Standardunsicherheit  $u(y)$  multipliziert wird, um die erweiterte Unsicherheit  $U$  zu erhalten.  $k$  beträgt üblicherweise zwei.

### **Kombinierte Standardunsicherheit $u(y)$**

Standardunsicherheit eines Messergebnisses. Sie wird aus den einzelnen Standardunsicherheiten  $u_i(y)$  durch die Gesetze der Unsicherheitsfortpflanzung berechnet. ISO/IEC Guide 98-3 (2) verwendet für die kombinierte Standardunsicherheit das Symbol  $u_c(y)$ . In diesem Kapitel wird das Symbol  $u(y)$  nach DIN ISO 21748 (1) verwendet.

### **Kritische Differenz $KD$**

Mit  $k = 2$  erweiterte Unsicherheit der Differenz zweier Werte. Ist die Differenz der beiden Werte größer als die kritische Differenz, sind die beiden Werte signifikant verschieden.