

Analysen von Polystyrol und Styrol-Copolymeren

DIN
53 747

Testing of plastics; analysis of polystyrene and styrene copolymers

1. Zweck und Anwendung

Die Prüfungen nach dieser Norm dienen zur Identifizierung von Styrol-Homopolymeren und Styrol-Copolymeren (siehe Erläuterungen).

2. Probenahme

Aus dem zu untersuchenden Material wird eine Durchschnitsprobe entnommen.

3. Anzahl der Analysen

Die Analysen sind mindestens zweimal durchzuführen.

4. Durchführung

4.1. Vorprüfung

Eine kleine Menge der Probe wird auf einen Metallspatel gegeben und der Spatel in die Sparflamme eines Bunsenbrenners gebracht. Polystyrole schmelzen und zersetzen sich beim Erhitzen und verdampfen farblos bis gelb. Sie entzünden sich leicht und brennen mit leuchtender, stark rufender Flamme. Der Geruch ist ähnlich dem des Leuchtgases typisch süßlich, bei Styrol-Butadien-Copolymeren tritt außerdem ein gummiartiger Geruch auf.

4.2. Spezifische Nachweise für Polystyrol durch Farbreaktionen und chromatographische Verfahren

4.2.1. Nachweis von Styrol durch die Indophenolprobe ¹⁾

4.2.1.1. Reagenzien

Salpetersäure, rauchend, Dichte: 1,5 g/cm³

Frisch bereitete ätherische Lösung von 2,6-Dibrom-chinon-4-chlorimid, kalt gesättigt.

Ammoniak-Lösung, verdünnt

4.2.1.2. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird mit 4 Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Glühröhrchen über einer kleinen Flamme abwärts erhitzt. Hierbei ist das Glühröhrchen mit Filtrierpapier bedeckt, das mit einer ätherischen Lösung von 2,6-Dibrom-chinon-4-chlorimid getränkt ist und vorher an der Luft getrocknet wurde. Man läßt maximal 1 Minute pyrolysieren. Anschließend wird das Filtrierpapier vom Glühröhrchen entfernt und über Ammoniak-Lösung gehalten oder besser mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Ammoniak-Lösung angefeuchtet.

Blaufärbung des Filtrierpapiers zeigt das Vorhandensein von Polystyrol an.

Anmerkung: Der Nachweis beruht auf der Gibbschen Indophenolprobe. Phenole und Anilin stören nicht, da sie durch das Abrauchen mit Salpetersäure als Polynitroverbindungen vorliegen, die keine Indophenol-Reaktion zeigen.

4.2.2. Chromatographischer Nachweis des Styrols als Quecksilberacetataddukt ²⁾

4.2.2.1. Reagenzien

Methanolische Quecksilber(II)-acetat-Lösung, 5%ig
Kieselgel, lufttrocken

Elutionsmittel:

Methyläthylketon : n-Propanol : Äthanol : konz.

Ammoniak-Lösung (Dichte 0,91 g/cm³) = 50 : 5 : 20 : 25
Volumenteile

Äthanolische Diphenylcarbazon-Lösung, 0,2%ig

4.2.2.2. Durchführung

Einige Körnchen der Probe werden in einem Glühröhrchen über einer leuchtenden Flamme pyrolysiert. Die Dämpfe werden in einem Wattebausch aufgefangen, der mit einer 5%igen methanolischen Quecksilber(II)-acetat-Lösung getränkt ist. Anschließend wird die Watte in 0,5 cm³ der gleichen Lösung gespült, aus dieser entfernt, die Lösung kurz erhitzt und mindestens 2 bis 3 Stunden oder besser über Nacht stehengelassen. 1 mm³ (µl) dieser Lösung wird dünnsschicht-chromatographiert.

Als Trägermaterial wird Kieselgel, lufttrocken und als Elutionsmittel das in Abschnitt 4.2.2.1 aufgeführte Gemisch verwendet.

Nach der Elution wird das Lösungsmittel durch Warmluft entfernt und die Platte anschließend mit einer 0,2%igen äthanolischen Diphenylcarbazon-Lösung besprüht. Die Addukte kommen violett bei einem R_F-Wert von etwa 0,45 zum Vorschein.

Da α-Methylstyrol fast den gleichen R_F-Wert besitzt, wird es ebenfalls angezeigt und ist schwer vom Styrol zu unterscheiden. Durch einen Blindversuch mit den Quecksilberacetataddukten von Styrol und α-Methylstyrol läßt sich jedoch ein Unterschied in der Farbe feststellen. Styroladdukte werden rotviolett und α-Methylstyroladdukte blauviolett auf rosafarbenem Untergrund angefärbt. Dieser Farbunterschied ist jedoch erst nach Lagerung über Nacht erkennbar. Eine sichere Unterscheidung bietet die Pyrolysen-Gaschromatographie (siehe Abschnitt 4.6). Bei Styrol-Butadien-Copolymeren oder Mischungen aus Polybutadien und Polystyrol tritt im Dünnsschicht-Chromatogramm des Pyrolysates ein bis zum Startpunkt reichender langer Schwanz auf; Polybutadien zeigt nur den Schwanz ohne den dicken Fleck beim R_F-Wert von etwa 0,45 und kann so von Polystyrol unterschieden werden.

¹⁾ Siehe Feigl, F. und Anger, V., Modern Plastics, Bd. 37 (Mai 1960), S. 151

²⁾ Siehe D. Braun und G. Nixdorf, Gummi, Asbest, Kunststoffe, 22 (1969), S. 183

Erläuterungen siehe Originalfassung der Norm

Fortsetzung Seite 2 und 3

Fachnormenausschuß Kunststoffe (FNK) im Deutschen Normenausschuß (DNA)
Fachnormenausschuß Materialprüfung im DNA

4.2.3. Unterscheidung von Styrol und α -Methylstyrol

4.2.3.1. Reagenzien

Chrom(VI)-oxid

Schwefelsäure, konz.

Benzol

Kieselgel G

Methanolische Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Lösung, 5%ig (Nitroprussidnatrium-Lösung)

Methanolische Natronlauge, 1 N

Chloroform

4.2.3.2. Durchführung

Die Pyrolyse-Dämpfe der Polymerprobe werden in 1 cm³ einer Lösung aus 0,2 g Chrom(VI)-oxid in 5 cm³ Wasser, die sich in einem Reagenzglas befindet, eingeleitet. Nach Zugabe von 4 Tropfen konz. Schwefelsäure wird kräftig geschüttelt und 2 bis 3 Stunden stehengelassen. Anschließend wird das Reagenzglas mit der Pyrolysat-Lösung in ein 250-cm³-Becherglas gestellt, das mit auf 70 °C erwärmtem Wasser gefüllt ist und darin gelassen, bis das Wasser abgekühlt ist. Nach dem Abkühlen wird die Pyrolysat-Lösung mit etwa 10 Tropfen Benzol ausgeschüttelt.

Danach werden 4 mm³ (μ l) der Benzol-Lösung auf Kieselgel G aufgetragen und wie üblich mit Chloroform als Elutionsmittel entwickelt. Angefärbt wird durch Besprühen mit einer 5%igen methanolischen Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Lösung und nach 3 bis 5 Minuten mit einer 1 N methanolischen Natronlauge ²⁾. Bei Anwesenheit von α -Methylstyrol im Pyrolysat entstehen bei einem R_F -Wert von etwa 0,35 rote Flecken aus dem durch die Oxydation gebildeten Acetophenon.

Anmerkung: Diese Methode eignet sich auch zum Nachweis von α -Methylstyrol in Copolymerisaten.

4.3. Nachweise von Butadien in Styrol-Butadien-Copolymeren

4.3.1. Nachweis mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ³⁾

4.3.1.1. Reagenzien

p-Dimethylaminobenzaldehyd

Hydrochinon

Methanol

Salzsäure, konz.

Äthylenglykol

4.3.1.2. Herstellung der p-Dimethylaminobenzaldehyd-Lösung

Es werden 1,0 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 0,01 g Hydrochinon in 100 cm³ absolutem Methanol gelöst, anschließend 5 cm³ konz. Salzsäure und 10 cm³ Äthylenglykol zugegeben. Die Lösung ist mehrere Monate haltbar.

4.3.1.3. Durchführung

Eine kleine Menge der Probe wird im Glühröhrchen erhitzt und die dabei entstehenden Dämpfe in 1 bis 2 cm³ p-Dimethylaminobenzaldehyd-Lösung geleitet. Die Lösung wird 1 bis 2 Minuten zum Abkühlen stehengelassen und geschüttelt.

Grünfärbung der Lösung zeigt die Anwesenheit von Butadien an. Der Nachweis ist eindeutig ab einem Gehalt von 10% Butadien in Copolymeren und versagt in Gegenwart von Acrylnitril.

4.3.2. Nachweis mit Salpetersäure

4.3.2.1. Reagenzien

Salpetersäure, $\approx$ 65%ig

Natronlauge, 1 N

4.3.2.2. Durchführung

Zu 10 bis 30 mg der Probe werden 3 bis 5 cm³ Salpetersäure gegeben und einige Minuten über einer kleinen

Flamme gekocht. Unter Entwicklung nitroser Gase geht der Butadien-Anteil in Lösung, die ungelöste Substanz (Styrol-Anteil) wird entfernt. Die Lösung wird mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt, wobei eine gelblich-weiße Trübung entsteht, die sich allmählich zu Flocken verdichtet. Der Niederschlag wird abfiltriert und anschließend auf dem Filter mit 1 N Natronlauge übergossen.

Der Niederschlag löst sich mit orangebrauner Farbe auf und fällt beim Eintropfen in das salpetersaure Filtrat wieder aus.

Anmerkung: Isopren, z. B. Naturkautschuk, verhält sich bei diesem Nachweis ebenso wie Butadien.

4.4. Nachweis von Acrylnitril in Styrol-Acrylnitril-Copolymeren und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren

4.4.1. Nachweis nach Sorkin ⁴⁾

4.4.1.1. Reagenzien

Diphenylamin

Wäßrige Kupfersulfat-Lösung, 5%ig ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Schwefelsäure, konz., etwa 96%ig

Chloroform

4.4.1.2. Herstellung der Sorkin-Reagenz-Lösung

Zu 0,5 g Diphenylamin werden 30 cm³ Kupfersulfat-Lösung und 100 cm³ Schwefelsäure gegeben, anschließend wird gut durchgemischt und abgekühlt.

4.4.1.3. Durchführung

Von dem zu prüfenden, zweckmäßigerweise fein zerkleinerten Material werden 10 bis 30 mg in 3 bis 5 cm³ Chloroform gelöst. Die Lösung wird in einem weißen Porzellanschälchen mit 5 cm³ Sorkin-Reagenz auf dem Wasserbad bis zum Sieden des Chloroforms erwärmt. Dabei scheidet sich der Kunststoff in blasiger, dünne Häute bildender Form aus und färbt sich bei Anwesenheit von Acrylnitril leuchtend blau.

Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere lösen sich nur mangelhaft in Chloroform, quellen darin jedoch stark nach längerem Stehen und können durch Zerdrücken mit einem abgeplatteten Glasstab soweit aufgelockert werden, daß auch bei ihnen der Acrylnitril-Nachweis wie oben gelingt.

4.4.2. Weitere Nachweise

Weitere Anhaltspunkte ergeben sich aus dem Stickstoff-Nachweis nach Lassaigne (Schmelzen mit metallischem Natrium, Lösen in Wasser, Kochen mit Eisen(II)- und Eisen(III)-salz-Lösung und Ansäuern: Berliner-Blau-Reaktion).

Nachweis von Acrylnitril in Copolymerisaten:

Das Acrylnitril wird auch durch die bei der Pyrolyse entstehende geringe Menge Blausäure nachgewiesen.

Pyrolysedämpfe der Probe werden in 0,1 N Natronlauge eingeleitet. Nach Zugabe einiger Tropfen einer Eisen(II)-salz-Lösung wird aufgeköcht und angesäuert. Durch die Bildung von Berliner Blau wird Stickstoff nachgewiesen. Oder die Pyrolysedämpfe der Probe werden auf ein mit Kupferacetat vorimprägniertes und mit wäßriger Benzidin-Hydrochlorid-Lösung befeuchtetes Filtrierpapier geleitet. Durch Blaufärbung wird die bei der Pyrolyse entstehende Blausäure nachgewiesen.

²⁾ Siehe Seite 1

³⁾ Siehe H. P. Burchfield, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17 (1945), S. 806-810

⁴⁾ Siehe M. Sorkin, Textil-Rundschau 8 (1953), S. 321 und 10 (1955), S. 393