

Charakterisierung von Verpackungsmaterialien mit chromatographischen Methoden

Verpackungen spielen in unserer Industriegesellschaft durch Arbeitsteilung und Hochveredelung der Produkte eine wichtige Rolle. Dies gilt sowohl für den industriellen als auch für den Konsumgüterbereich. Die Aufgaben der Verpackungen sind so unterschiedlich wie ihre Einsatzbereiche in allen Bereichen des täglichen Lebens: Transport- und Umverpackungen, Schmuckverpackungen, Sortimentsverpackungen von Industriegütern über Lebensmittel bis hin zu kosmetischen Artikeln. Verpackungen schützen gegen äußere Einflüsse wie mechanische Beschädigung, Verschmutzung, Licht- und Lufteinwirkung oder verhindern den Zutritt von Fremdgasen, Feuchtigkeit und halten Produkte durch Ausschluß von Mikroben steril. Besonders hohe Anforderungen werden an Verpackungswerkstoffe im Pharmabereich, im Kosmetiksektor und in der Lebensmitteltechnologie hinsichtlich der Gasdichtigkeit (z. B. zum Schutz vor Aroma- oder Wirkstoffverlusten bzw. vor dem Eindringen von Fremdgerüchen) gestellt.

Für diese vielfältigen Aufgaben werden zunehmend Kunststoffe eingesetzt, da

sich ihre Eigenschaften sehr gut auf die jeweilige spezifische Anwendung abbilden lassen, hohe optische Qualität zeigen, sehr gute Verarbeitbarkeit gewährleisten und ein geringes Gewicht aufweisen. Damit die Materialien optimal geeignet sind, müssen sie in allen Phasen des Produktzyklus von Entwicklung über Applikationserstellung bis zur laufenden Produktkontrolle einer einwandfreien Charakterisierung unterzogen werden. Neben mechanischen, thermischen, rheologischen und elektrischen Eigenschaften spielen auch die Verhältnisse auf molekularer Ebene eine wichtige Rolle für das Zusammenspiel der Stoffeigenschaften und die Erstellung von Struktur-Wirkungsbeziehungen.

Charakterisierung mit Chromatographiemethoden

Molekulare Eigenschaften von Makromolekülen können hervorragend durch Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht werden. Neben der Molmasse sind so auch molekulare Architektur (Verzweigungen etc), chemischer Aufbau (Copolymere), Funktionalität

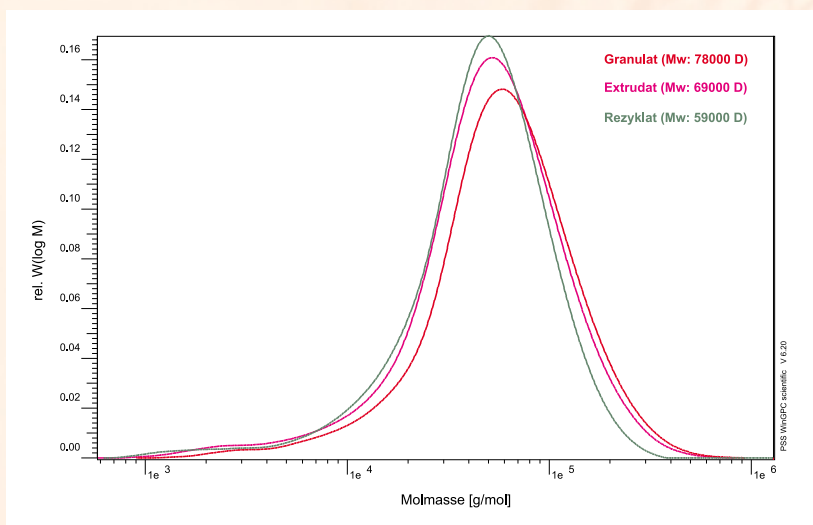
(funktionale und Endgruppen) sowie das Vorhandensein und der Identitätsnachweis von Hilfsmitteln, Verunreinigungen, Neben- und Zersetzungsprodukten bestimmbar.

Die GPC stellt ein leistungsfähiges Trennverfahren dar, das die effektive Trennung von Molekülen unterschiedlicher Größe erlaubt. Die Molmasseninformation wird direkt über eine Kalibration mit Polymerstandards oder molmassensensitiver Detektion erhalten. Die Identifikation von aufgetrennten Komponenten erfolgt i.d.R. durch intelligente Detektionsverfahren. Besonders günstig ist die Kombination des Trennverfahrens mit der spektroskopischen Identifikation (meist IR), da sich hier die Stärken und Schwächen der Einzelverfahren sehr gut ergänzen. Die Stärke der Separation von komplexen Produktmischungen in der Chromatographie kann mit hohem Nutzen für die Identifikation und Quantifizierung von Reinsubstanzen in der Spektroskopie verbunden werden, ohne daß sich die Beschränkungen der Einzelmethoden verbinden. Im folgenden werden diese Methoden an Hand ausgewählter Anwendungsbeispiele erläutert.

Stabilität und Rezyklat-Zumischung bei Polyestern

Durch die Verpackungsverordnung fallen in Deutschland große Mengen an PET Flaschen zum Recycling an. Ein ökologisch und ökonomisch sinnvolles Verfahren stellt die Zumischung von Rezyklat zu neuen Polymerchargen dar. Die Qualität des Rezyklats ist jedoch durch Aufarbeitungsschritte und die vorhergehende Nutzung nicht so hoch wie die von Neumaterial. Daher muß zum einen die Güte einer Rezyklatcharge bestimmt werden, zum anderen die Menge, die dem Neumaterial beigemischt werden darf, ohne die Produkteigenschaften der

Abb. 1: Vergleichende Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC von PET (Rohstoff (Granulat), Extrudat und Rezyklat); auf Grund der Molmassenunterschiede zeigen alle Produkte deutliche Unterschiede in den Eigenschaften. Laufmittel: Hexafluor-i-propanol; Säulen: PSS PFG linear; Detektion: RI; Kalibrierstandards: PSS PMMA Ready-Cal.



Flasche zu beeinträchtigen. Beide Aufgaben können mit einer konventionellen GPC-Analytik in kurzer Zeit durchgeführt werden. Abbildung 1 zeigt die Molmassenverteilung einer PET-Neucharge im Vergleich zu einem Rezyklat. Die Molmasse des Rezyklats liegt ca. 25% niedriger als die des Neumaterials. Mit diesen Informationen läßt sich bei Einsatz einer geeigneten GPC-Software (z. B. PSS WINGPC) berechnen, wieviel Rezyklat eingearbeitet werden kann, damit die Polymereigenschaften nicht unter die Qualitätskriterien für das Blasen der Flaschen sinken. Im obigen Beispiel könnte das Neumaterial mit 19 % Rezyklat gemischt werden, ohne daß die Flaschen schlechtere Qualität aufweisen als die, die komplett aus Neumaterial hergestellt werden.

Mit der gleichen Methodik kann auch untersucht werden, wie Verarbeitungsprozesse das Ausgangsmaterial beeinflussen (z. B. Molmassenabbau, -aufbau, Einführung von Verzweigungen). Abbildung 1 zeigt auch die Unterschiede zwischen einem Ausgangsprodukt (Granulat) und einem extrudierten Material, bei dem die Verarbeitungsbedingungen noch nicht optimal eingestellt waren. Die Molmassenverteilungskurve und die Molmassenmittelwerte zeigen deutlich, daß das Ausgangsmaterial beim Extrusionsprozeß geschädigt wurde. Die massenmittlere Molmasse sinkt auf ca. 69000 g/mol. Aus den zahlenmittleren Molmassen kann mit Hilfe der GPC-Ergebnisse berechnet werden, daß etwa ein Viertel aller PET-Ketten während der Verarbeitung gebrochen wurden.

Qualitätskontrolle von SBS

Polystyrol spielt im Verpackungssektor eine große Rolle und wird auch im Bereich der Formteile eingesetzt. Zur Reduktion des Kunststoffmülls werden die Polystyrolabfälle gesammelt und dem stofflichen Recycling zugeführt. Leider fällt das Polystyrol nicht in solcher Reinheit an, die für den direkten Wiedereinsatz nötig wäre. Die Abtrennung von anderen Polymerverunreinigungen aus der Kunststoffsammlung könnte nur mit hohem Aufwand durchgeführt werden; mit einem Trick aus der Polymerphysik kann das jedoch umgangen werden. Die unmischbaren (inkompatiblen) Polymerverunreinigungen werden durch Zusatz eines Phasenvermittlers (vergleichbar mit Tensiden in der niedermolekularen Chemie) dispergiert. Dadurch erhält das rezyklierte Polystyrol wieder die mechanischen Eigenschaften und die Stabilität, die es zur Weiterverarbeitung geeignet machen.

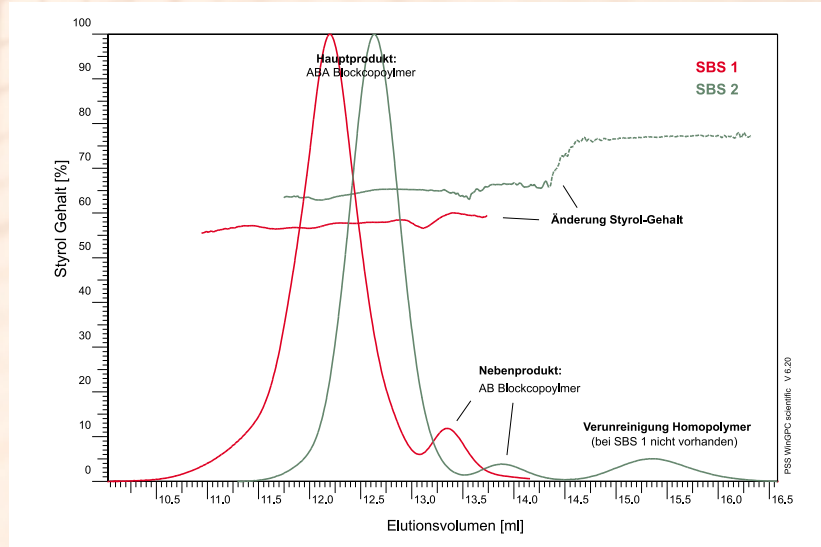


Abb. 2: Bestimmung von Molmassen, Nebenprodukten (AB-Blockcopolymer und Homopolymer) und chemischer Zusammensetzung von SBS ABA Blockcopolymeren (Gutmuster; ungeeignetes Vergleichsmuster - - -); Laufmittel: THF; Säulen: PSS SDV 5? 1000 + 105Å; Detektion: UV bei 260 nm und RI; Kalibrierstandards: PSS Polystyrol und Polybutadien Kalibrierkits.

| Eigenschaft | Gutmuster SBS 1 | Vergleichsmuster SBS 2 |
|-------------------------|-----------------|------------------------|
| Molmasse Mw | 62000 | 9000 |
| AB Anteil | 7 % | 4 % |
| Homopolymeranteil | 0 % | 7 % |
| mittlerer Styrol-Gehalt | 58 % | 67 % |

Tab. 1: Vergleich wichtiger Eigenschaftsparameter von Phasenvermittlern für Polystyrol-Blends

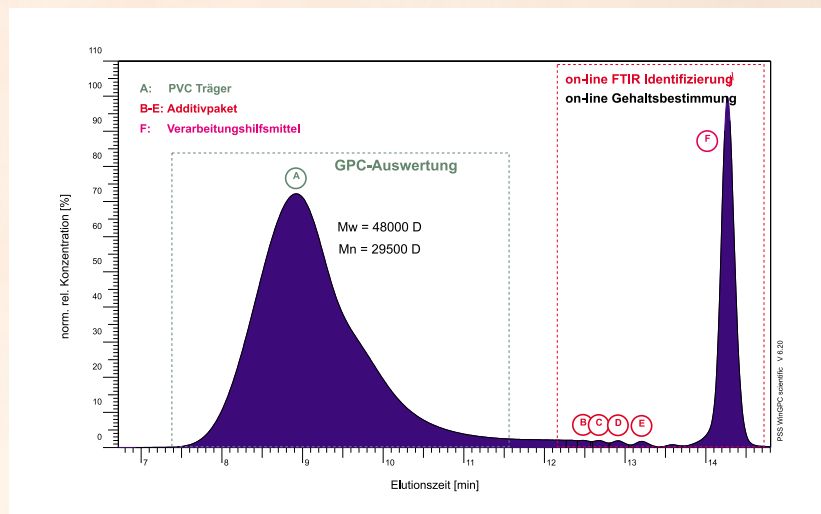


Abb. 3: Molmassenanalyse, Substanzidentifikation und Gehaltsbestimmung einer PVC-Verpackungsfolie durch GPC-FTIR-Kopplung. Bedingungen wie Abb. 2, aber Kalibrierung mit PSS PVC Standards; IR-Detektion mit LC Transform Modell 400; Spektroskopie mit Nicolet Impact 400)

An die Qualität der Kompatibilisatoren werden hohe Anforderungen gestellt, damit ihre Einsatzmengen gering und ihre Grenzflächeneigenschaften optimal bleiben. Bei diesen Produkten handelt es sich oft um Triblockcopolymeren aus Styrol und Butadien oder Ethylen/Propylen. Zur Erfüllung ihres Einsatzzweckes sind die Molmasse, der Polymeraufbau (ABA Blockstruktur) und das Einbauverhältnis der Comonomeren besonders wichtig. Abbildung 2 zeigt die Untersuchung von zwei SBS Triblockcopolymeren, bei denen mit GPC unter Verwendung von RI- und UV-Detektion die Molmassenverteilung und die Anteile an Nebenprodukten (z. B. AB Diblockcopolymeren und Verunreinigung mit Homopolymeren) bestimmt werden konnten. Zusätzlich wurde durch Auswertung der RI- und UV-Detektionssignale die Zusammensetzungsverteilung

für beide Produkte bestimmt. Die Abbildung zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen Gutmuster SBS 1 und Vergleichsprodukt SBS 2.

Stabilisatoren in Lebensmittelfolien

Polymeren Verpackungsfolien haben in den letzten Jahren große Marktbedeutung erlangt, weil sie verschiedene wichtige Anwendungseigenschaften miteinander verbinden können. Dazu gehören leichte Verarbeitung und Bedruckung, sowie gut einstellbare Gaspermeationseigenschaften, die Lebensmittel länger frisch und groß halten oder den typischen Geruch frischer Lebensmittel bewahren.

Ein Problem beim Einsatz von Folien im Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikbe-



20. und 21. September 2001

21. Darmstädter Kunststoff-Kolloquium

Polymerblends/Compounds – Herstellung, Struktur und Anwendung

Themenvorschau:

**Herstellung von Polymerblends,
Compounds und Nanocomposites
Auslegung und Wirtschaftlichkeit von
Compoundierprozessen**

**Mechanische und rheologische
Eigenschaften**

**Strukturanalyse, Prozessüberwachung
und -analytik**

**Anwendung von Polymerblends und
Compounds**

**Zum 21. Kunststoff-Kolloquium
erscheint am 13.8.2001 eine Sonder-
ausgabe des CHEManger Spezial
Kunststoff-Forschung**

Wenn Sie noch weitere Informationen wünschen,
wenden Sie sich bitte an das:

Deutsches Kunststoff-Institut
Schloßgartenstr. 6
64289 Darmstadt
Tel. 06151/163407
Fax 06151/292855

reich ist die mögliche Migrationen von Additiven (UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Fließhilfsmittel etc), die den Polymeren beigemischt werden müssen. Da es im Lebensmittelrecht strenge Regeln gibt, ist die Abtrennung, Identifikation und Gehaltsbestimmung eine wichtige Routineaufgabe. Traditionell wird das mit Extraktionsmethoden durchgeführt, die aber nur extrahierbare Bestandteile erfassen. Eingeschlossene Bestandteile und das Folienmaterial selbst müssen in weiteren Schritten separat untersucht werden.

Mit Hilfe der GPC in Kombination mit IR-Detektion können Polymereigenschaften neben der Analyse des Additivpakets in einem Schritt bestimmt werden (Abbildung 3). Die Molmassen der PVC-Folie können sehr leicht durch Kalibrierung mit PVC-Standards erhalten werden. Die niedermolekularen Additivkomponenten werden durch den Größenausschluß bei der GPC sehr gut abgetrennt und können leicht durch Flächenintegration quantifiziert werden. Die online FTIR-Analyse dieser Komponenten mit einem LC-Transform Interface (Firma LabConnections) liefert Spektren in KBr-Qualität und ermöglicht auch noch im Spurenbereich die Identifikation an Hand charakteristischer Banden oder durch Vergleich mit einer IR-Spektrenbibliothek.

Zusammenfassung

Chromatographische Charakterisierungsverfahren erlauben die umfassende Untersuchung polymerer Verpackungsmaterialien. Es können molekulare Eigenschaften wie Molmasse, chemische Zusammensetzung von Copolymeren, Kettenarchitektur, Blendzusammensetzung und Gehalte von Additiven und Nebenprodukten bestimmt werden. In Verbindung eines Chromatographieverfahrens mit einer spektroskopischen Detektion können auch Spuren von Beimischungen identifiziert und quantifiziert werden.

Peter Kilz,
PSS Polymer Standards Service GmbH,
Mainz
PKilz@polymer.de
www.polymer.de