

Prüfung von Kunststoffen, Kautschuk und Elastomeren

Bestimmung des Chlorgehaltes**DIN**
53 474

Testing of plastics, rubber and elastomers; determination of the chlorine content

Zusammenhang mit der von der International Organization for Standardization (ISO) herausgegebenen Empfehlung ISO/R 1158-1970 siehe Erläuterungen.

In dieser Norm bedeutet % bei Angabe von Gehalten und von Konzentrationen von Lösungen Gewichtsprozent. Falls nichts anderes angegeben wird, gilt für Reagenzien der Reinheitsgrad „zur Analyse“ und als Bezugstemperatur für die Dichte von Flüssigkeiten 20 °C. Reagenzlösungen ohne Angabe des Lösungsmittels sind Lösungen in destilliertem Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit. Bei analytischen Arbeitsgängen bedeutet Wasser destilliertes Wasser oder Wasser entsprechender Reinheit.

1. Zweck und Anwendung

Nach dieser Norm wird der Gesamtchlorgehalt von Kunststoffen, Kautschuk, Kautschuk-Mischungen, Hartgummi, Regenerat und Elastomeren bestimmt, jedoch nicht bei gleichzeitiger Anwesenheit von Brom und Jod. Anwesenheit von Fluor stört nicht.

Der Chlorgehalt kann nach Abschnitt 5 und 6 nach vier verschiedenen Aufschlußverfahren und vier Bestimmungsverfahren ermittelt werden. Das Verfahren nach C. Carius ist sehr genau und war bisher bei Schiedsuntersuchungen vorgeschrieben. Es erfordert jedoch einen größeren Zeitaufwand als die anderen Verfahren. Das Verfahren nach Wurzschmitt ist besonders geeignet zur Bestimmung mittelgroßer bis großer Chlorgehalte (bei großen Chlorgehalten ist mit geringer Einwaage zu arbeiten). Das Verfahren nach Schöniger eignet sich im allgemeinen für Chlorgehalte zwischen 2 und 20 % (siehe Erläuterungen)¹⁾; es zeichnet sich gegenüber den anderen Verfahren durch besonders geringen Zeitaufwand aus. Das Verfahren nach Grote-Krekeler sollte bei sehr kleinen Chlorgehalten bis zu etwa 1 % angewendet werden.

Nach dem Aufschlußverfahren nach Carius wird am zweckmäßigsten die gravimetrische Bestimmung angewendet. Bei den anderen Aufschlußverfahren besteht die Möglichkeit, unter den drei aufgeführten Titrationsverfahren zu wählen. Eventuell ist durch eine Überschlagsrechnung zu klären, welche Normalität das Titriermittel haben sollte, um mit ausreichender Genauigkeit arbeiten zu können.

2. Kurzbeschreibung der Aufschluß- und Bestimmungsverfahren

Beim Aufschluß nach Carius wird die Probe im geschlossenen Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat umgesetzt.

Beim Aufschluß nach Wurzschmitt wird die Probe in einer kleinen Nickelbombe mit einem großen Überschuß von Natriumperoxid zur Reaktion gebracht.

Beim Aufschluß nach Schöniger wird die Probe in einem Glaskolben in Sauerstoffatmosphäre verbrannt; die entstehenden Verbrennungsgase werden in verdünnter Kalilauge absorbiert.

¹⁾ Liegt die Probe in Pulverform vor, so kann das Verfahren auch bei höheren Chlorgehalten angewendet werden.

Beim Aufschluß nach Grote-Krekeler wird die Probe in einem Schiffchen, das sich in einem Rohr aus Kieselglas (Quarzglasrohr) befindet, unter Durchleiten eines mit Sauerstoff angereicherten Luftstroms verbrannt. Die Verbrennungsgase werden in Wasserstoffperoxid-Lösung aufgefangen.

Als Bestimmungsverfahren sind ein gravimetrisches Verfahren (Cl als AgCl) sowie drei Titrationsverfahren (nach Volhard, elektrometrisch, nach Mohr) in der Norm beschrieben.

3. Entnahme und Vorbehandlung der Proben

Aus dem zu prüfenden Kunststoff, Kautschuk oder Elastomer ist eine Durchschnittsprobe zu entnehmen und für die Analyse vorzubereiten. Bei Kunststoffen soll nach DIN 53 733 (z. Z. noch Entwurf), bei Kautschuk nach DIN 53 525 und bei Elastomeren nach DIN 53 551 verfahren werden. Die Probe ist bis zu einer Korngröße ≤ 1 mm zu zerkleinern. Bei Folien unter 1 mm Dicke ist eine so weitgehende Zerkleinerung nicht erforderlich. Beim Zerkleinern darf sich die Probe nicht über etwa 60 °C erhitzen. Gegebenenfalls ist das Zerkleinerungsgerät zu kühlen oder der Probe beim Mahlen Trockeneis zuzusetzen. (Siehe auch DIN 53 733 (z. Z. noch Entwurf)).

4. Anzahl der Bestimmungen

Es sind je Probe mindestens 3 Bestimmungen nach Abschnitt 5 und 6 durchzuführen.

5. Aufschlußverfahren**5.1. Aufschluß nach Carius****5.1.1. Prüfgerät**

Einschmelzrohr aus niedrig-schmelzendem Glas, Länge 250 mm, Außendurchmesser 25 mm, Wanddicke 1,5 bis 2 mm.

Gebläsebrenner mit Luftgebläse

Schutzrohr zur Aufnahme des Einschmelzrohres, mit einer Bajonettverschlußkappe verschließbar.

Wärmeschrank für eine Temperatur bis 230 °C, auf ± 2 °C regelbar.

Fortsetzung Seite 2 bis 5
Erläuterungen Seite 5

5.1.2. Prüfmittel

Silbernitrat

Salpetersäure reinst, rauchend (Dichte = 1,52 g/cm³)**5.1.3. Durchführung**

0,10 bis 0,12 g der Probe, auf 0,0001 g gewogen, (Einwaage *E*) werden zusammen mit der 1,5fachen Menge des theoretisch benötigten Silbernitrates (0,30 bis 0,35 g) auf den Boden des Einschmelzrohres gebracht und 1,5 cm³ rauchende Salpetersäure hinzugegeben. Dann wird das Einschmelzrohr zu einer Spitze ausgezogen (hierzu ist kein Sauerstoff erforderlich).

Das zugeschmolzene Rohr wird in ein Schutzrohr gelegt, dieses verschlossen und aufrecht oder schwach geneigt in einen Wärmeschrank gestellt und dort 16 bis 18 Stunden lang (z. B. über Nacht) bei etwa 230 °C belassen.

5.2. Aufschluß nach Wurzschmitt**5.2.1. Prüfgerät**

Universalbombe aus Nickel nach B. Wurzschmitt

Verschlußvorrichtung zur Universalbombe

Bombenschutzofen mit Mikro-Gasbrenner

Niedriges 250-cm³-Becherglas nach DIN 12 332 aus Glas

Hydrolytische Klasse 1 DIN 12 111, Säureklasse 1

DIN 12 116 und Laugenklasse 1 oder 2 DIN 52 322

Hohes 25-cm³-Becherglas z. B. nach DIN 12 331**5.2.2. Prüfmittel**

Äthylenglykol

Natriumperoxid

5.2.3. Durchführung

Die leere trockene Bombe wird zweckmäßig in ein 25-cm³-Becherglas gestellt. Anschließend werden je nach Chlorgehalt 0,1 bis 0,2 g der Probe (Einwaage *E*) auf 0,0001 g gewogen und in die Bombe gegeben. Auf die Probe werden mit Hilfe einer Flasche mit Tropfrohr 8 bis 9 Tropfen Äthylenglykol verteilt. Die Tropfrohrspitze ist so zu wählen, daß 8 bis 9 Tropfen Äthylenglykol etwa 160 bis 170 mg Äthylenglykol entsprechen. Darüber wird soviel trockenes²⁾ Natriumperoxid gegeben, daß noch 4 mm bis zum oberen Bombenrand freibleiben. Insgesamt sind etwa 11 g Natriumperoxid erforderlich. Nach dem Füllen der Bombe wird der Deckel mit Gummidichtung aufgesetzt, die Bombe in die untere Verschraubung eingeführt und die obere Verschraubung zuge dreht. Ein sicherer Verschluß wird schon durch die an beiden geränderten Verschraubungsteilen angreifende Kraft der Hände erreicht.

Mit Hilfe einer leeren in den Bombenschutzofen gesetzten Bombe wird der Mikro-Gasbrenner so eingestellt, daß der Flammenkegel bis wenige Millimeter unter den Bombenboden reicht. Die leere Bombe wird durch die Bombe mit der Probe ersetzt und der Ofen geschlossen. Der Zündsatz (Äthylenglykol und Natriumperoxid) zündet bei 56 °C und leitet den Aufschluß der Probe ein. Die Zündung findet nach 10 bis 30 Sekunden statt und macht sich durch Knacken oder leichtes Puffen (und Aufglühen des Bombenbodens) bemerkbar. Etwa 1 Minute danach wird die Bombe aus dem Ofen genommen und in Wasser abgekühlt. Die Bombe wird von Hand geöffnet und ohne Verschluß in ein Becherglas mit einem Volumen von 250 bis 600 cm³ gelegt, in das soviel Wasser gegeben wird, daß die Bombe gerade

²⁾ Natriumperoxid, das an der Luft Feuchte aufgenommen hat, ist unbrauchbar, weil es beim Aufschluß treibt und den Verschluß verschmutzt. Es wird empfohlen, vom Zugabe des Natriumperoxides an bis zum Öffnen der Bombe eine Schutzbrille zu tragen.

bedeckt ist. Das Becherglas wird abgedeckt und, unter gelegentlichem Rühren, so lange stehen gelassen, bis sich der Inhalt der Bombe gelöst hat. Die Bombe wird dann entnommen und mit Wasser ab gespült.

Bei unvollkommenem Aufschluß der Probe, d. h. beim Auftreten schwarzbrauner Teilchen nach dem Auflösen der Schmelze, muß der Aufschluß mit einer neuen Probe wiederholt werden.

5.3. Aufschluß nach Schöniger**5.3.1. Prüfgerät**

500- bzw. 1000-cm³-Erlenmeyerkolben, z. B. nach DIN 12 387, mit Glasstopfen sowie Normschliff NS 29/32 nach DIN 12 242

oder

500- bzw. 1000-cm³-Rundkolben, z. B. nach DIN 12 348, mit Glasstopfen sowie Normschliff NS 29/32 nach DIN 12 242

Der Rand des Halses soll nach Möglichkeit kragenähnlich erweitert sein. In den Stopfen ist ein Platindraht von etwa 0,7 mm Durchmesser eingeschmolzen, an dessen Ende Platinnetze befestigt sind (siehe Bild 1 und Bild 2).

Bei geschlossenem Kolben soll sich das Netz etwa in der Mitte über dem Boden des Kolbens befinden.

Probenträger mit Zündstreifen aus Filtrierpapier (siehe Bild 3).

Druckflasche mit Reduzierventil für Sauerstoff mit flexibler Leitung und einem Glasrohr zum Einleiten des Sauerstoffes in den Erlenmeyerkolben.

Halbmikrowaage.

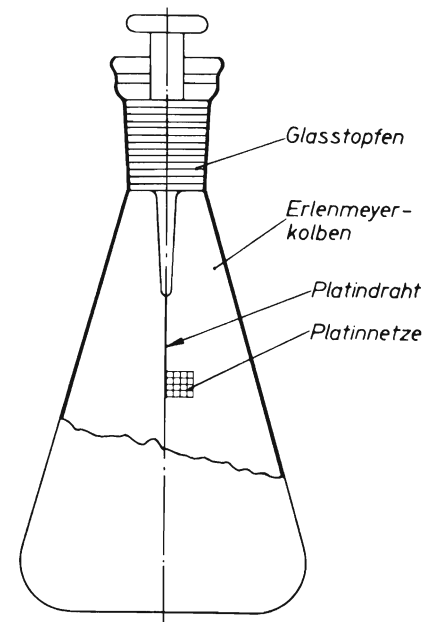


Bild 1. Erlenmeyerkolben für den Aufschluß der Probe

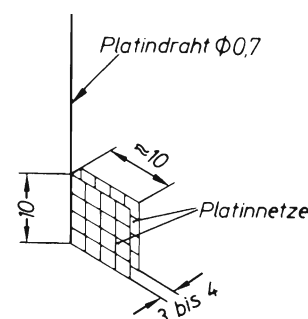


Bild 2. Platinnetze