

## Thermodynamische Betrachtungen des Systems Polyvinylchlorid-Weichmacher\*

Von ELISABETH SCHRÖDER und K. THINIUS

Aus der Mehrzahl vorliegender Abhandlungen über theoretische Probleme der auch heute noch wirtschaftlich bedeutungsvollen äußeren Weichmachung Hochpolymerer – insbesondere der des Polyvinylchlorids – lassen sich die Schwerpunkte der Weichmacherforschung bereits erkennen, nämlich:

*Wirksamkeit* des Weichmachers und deren strukturelle Abhängigkeit sowie  
*Lösevermögen* und *Verträglichkeit* mit der hochmolekularen Substanz.

Während über die für den Einsatz weichgemachter Plaste zunächst im Vordergrund stehenden Fragen der *Weichmacherwirksamkeit* weitgehend Klarheit herrscht, sind die Fortschritte in den Erkenntnissen über *Lösevermögen* und *Verträglichkeit* weniger gesichert. Diese etwas vernachlässigte Behandlung ist nicht zuletzt eine Frage der Meßtechnik gewesen. Die Weichmacherwirksamkeit ist u. a. durch mechanische, dielektrische oder auch refraktometrische Bestimmung der Erniedrigung der Einfrier-temperatur exakt meßbar. Die Verträglichkeit dagegen läßt sich – von technischen Gebrauchstests abgesehen – einwandfrei nur aus thermodynamischen Zustandsfunktionen ableiten, die über den gesamten Konzentrationsbereich durch Dampfdruckbestimmungen ermittelt werden können, was meßtechnisch zeitraubend und schwieriger ist.

Die äußere Weichmachung des Polyvinylchlorids kann thermodynamisch mit dem Mischungsvorgang zweier Nichtelektrolyte verglichen werden. Durch Zufügen einer geeigneten Substanz mit mindestens einer polaren Gruppe werden bei gleichzeitiger Zufuhr von Wärmeenergie die Molekül-assoziate des Hochpolymeren getrennt, wobei die Trennungenergie der Weichmacher-assoziate bei *verträglichen* Weichmachern kleiner oder höchstens gleich der des assoziierten Makromoleküls ist. Bei Unverträglichkeit ist dagegen die Wechselwirkungsenergie zwischen den Weichmachermolekülen größer als die zwischen den Molekülen des Hochpolymeren. Lösende Weichmacher führen zu Solvatbindungen mit dem Makromolekül, was durch negative Mischungsenthalpie kenntlich ist; quellende lagern sich dagegen nur an die freien Dipole des Polymeren an und schwächen die Kräfte ab, wodurch die Segment-schwingungen verstärkt werden.

\* Weichmacherstudien XIV. 256. Mitteilung aus dem Institut für chemische Technologie der Plaste Leipzig (Direktor: Prof. Dr. sc. nat. K. THINIUS). Auszug aus der Dissertation von E. SCHRÖDER. Vortrag, gehalten am 3. Symposium über makromolekulare Chemie, veranstaltet durch den Schweizerischen Chemiker-Verband an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich am 16./17. Oktober 1964.

Der Begriff *Verträglichkeit* kennzeichnet die Stabilität einer binären Mischphase gegenüber dem Zerfall in zwei Phasen benachbarter Zusammensetzung und ist gleichzeitig ein *thermodynamisches Kriterium* für das *Lösevermögen* eines Lösungs- bzw. Weichmachungsmittels. Ein guter Weichmacher ist mit dem Makromolekül unbeschränkt mischbar, ein schlechter Weichmacher bildet dagegen mit dem Hochpolymeren eine Mischungslücke; thermodynamisch ideale Stoffe werden als indifferent bezeichnet und bilden die Grenze zwischen guten und schlechten Lösungs- bzw. Weichmachungsmitteln.

Vom Standpunkt der Thermodynamik wird eine Mischung zweier Nichtelektrolyte allgemein dann als stabil bezeichnet, wenn die Bedingung:

$$\frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial \gamma_A}_{p,T} > 0$$

gegeben ist. Beginnende Phasentrennung wird durch die Beziehung

$$\frac{\partial \Delta \mu_A}{\partial \gamma_A}_{p,T} = 0$$

völlige Entmischung durch den Wendepunkt der  $\Delta \mu_A = f(\gamma_A)$ -Kurve mit der Bedingung:

$$\frac{\partial^2 \Delta \mu_A}{\partial \gamma_A^2}_{p,T} = 0$$

erkannt.

Im Falle einer Mischung aus Polyvinylchlorid mit Weichmacher lassen sich diese thermodynamischen Stabilitätskriterien schon aus dem Dampfdruckdiagramm eines solchen Systems erkennen, da Änderungen des chemischen Potentials lediglich durch Änderung des Dampfdruckes des Weichmachers hervorgerufen werden, denn der Dampfdruck des Polyvinylchlorids ist unterhalb des thermischen Zersetzungspunktes praktisch 0.

Ein System PVC-Weichmacher ist also vom thermodynamischen Standpunkt dann als stabil – oder in der technischen Formulierung – als verträglich zu bezeichnen, wenn die einfache Beziehung

$$\frac{\partial p_A}{\partial \gamma_A}_{T,p} > 0$$

gegeben ist.

Die nach der Mitführungsmethode bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C mit gaschromatographischer Bestimmung des übergeführten Dampfes gemessenen Dampfdrücke der Systeme PVC-F mit *o*-Phthalsäureestern der aliphatischen Alkohole C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> lassen das bisher nicht gesicherte, für die Weichmacherforschung so bedeutsame Ergebnis einwandfrei erkennen, daß der Dampfdruck eines Weichmachers im System mit Poly-

vinylchlorid – unterhalb der Zersetzungsgrenze des Hochpolymeren – stets kleiner ist als der Dampfdruck des reinen Weichmachers, somit also auch die aus dem Quotienten beider Meßwerte sich ergebende Aktivität stets kleiner als 1 ist (Abb. 1, 2).

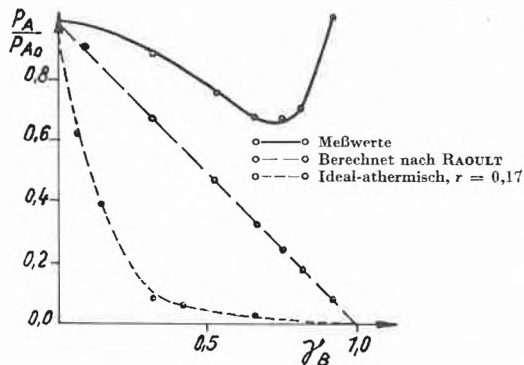


Abb. 1. Aktivitäten von Di-n-butylphthalat im Gemisch mit PVC-F bei 140°C

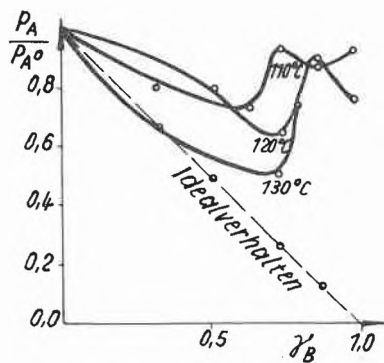


Abb. 2. Aktivitäten von Di-n-propylphthalat im System mit PVC-F

Der Verlauf der Aktivitätsisothermen zeigt weiterhin, daß die Systeme *o*-Phthalsäureester-PVC im gewählten Temperaturbereich nur im Gebiet höherer Esterkonzentration direkt verträglich und völlig homogen sind. Im Bereich höherer PVC-Konzentrationen weisen die Systeme Mischungslücken auf, deren Breite von der Art des Weichmachers, insbesondere der Kettenlänge des Alkoholrestes abhängt, was aus den in Abb. 3, 4 gezeigten Beispielen der ersten Ableitung des chemischen Potentials nach der Konzentration besonders anschaulich hervorgeht. Die Verträglichkeitsgrenzen liegen im Konzentrationsgebiet zwischen 30 und 80% (Massen-%) Weichmacher. Die Verträglichkeit steigt bei der Reihe der durchgeprüften Phthalsäureester mit steigender C-Zahl des Alkohols und – bei höheren Estern – auch mit steigender Temperatur an, so daß mit Sicherheit zu erwarten ist, daß unter den in der Technik gewählten Bedingungen der Verarbeitung (160 bis 180°C) stets homogene Mischungsprozesse stattfinden. Beim Abkühlen muß die Folie jedoch unbedingt einmal den kritischen Mischungsbereich durchlaufen, d. h. – vom thermodyna-

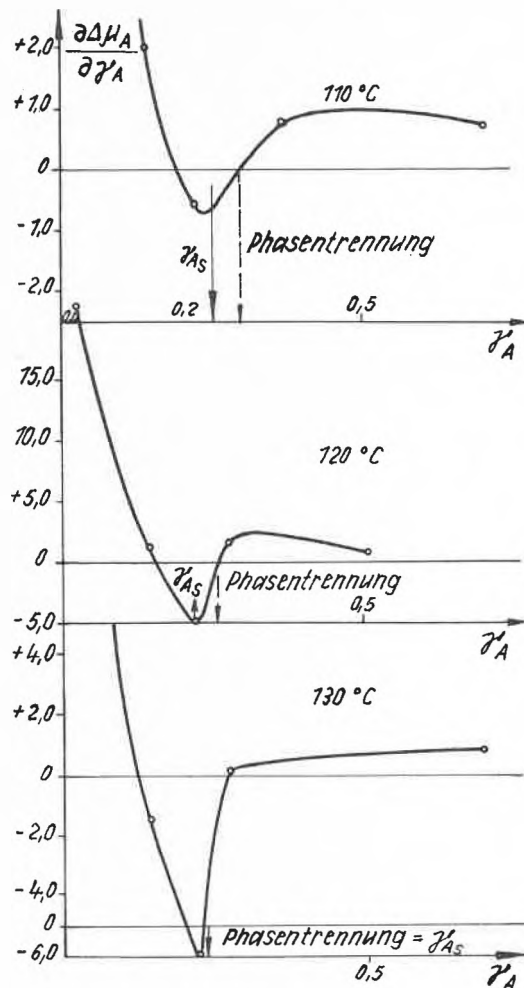


Abb. 3. Sättigungskonzentrationen des Systems Di-n-propylphthalat-PVC-F bei 100 bis 120°C

mischen Standpunkt – inhomogen werden, wobei koexistente Phasen bzw. auch völlige Entmischung als Zustände möglich sind. Für die Praxis erhebt sich nun daraus die Frage, in welchem Mischungszustand sich handelsübliche Weich-PVC-Folien bei ihrem Einsatz, also im Temperaturbereich zwischen -20 und +30°C, befinden.

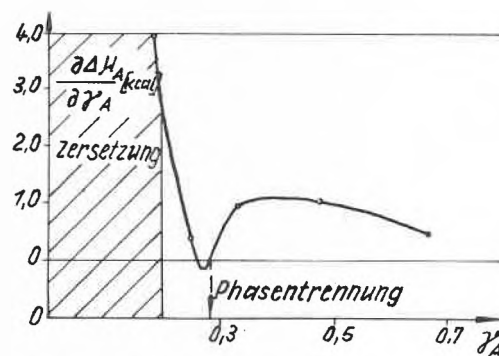


Abb. 4. Sättigungskonzentration des Systems Di-n-butylphthalat-PVC bei 140°C

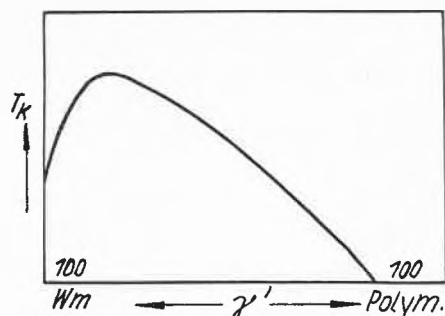


Abb. 5. Löslichkeitskurve eines beschränkt löslichen Weichmachers ( $T_k$  = kritische Entmischungstemperatur nach JENKEL<sup>1</sup>)

Nach bisherigen – insbesondere von JENKEL<sup>1</sup> aus der Asymmetrie der Löslichkeitskurven (Abb. 5) abgeleiteten Vorstellungen – ist zu erwarten, daß alle Weich-PVC-Systeme im technisch wichtigen Konzentrationsbereich zwischen 20 und 40 Masse-% Weichmacher homogen sind, sofern man das Kurvenmaximum etwa mit der kritischen Lösetemperatur (90 bis 125 °C bei den durchgeprüften Systemen) gleichsetzt. Allerdings wurde die gegebene Kurve nur bis zu 25 Masse-% an Polymeren

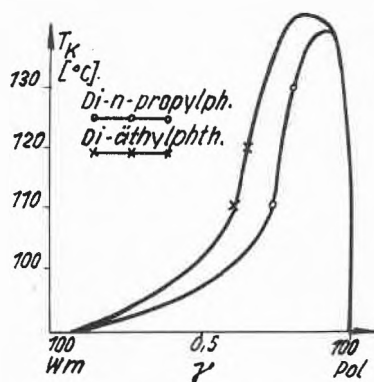


Abb. 6. Löslichkeitskurven von PVC-F in Diäthyl- und Di-n-propylphthalat, bestimmt aus Dampfdruckkurven

durch visuelle Trübungsmessungen experimentell bestätigt, wozu ergänzt werden möge, daß die aus Trübungskurven erhaltenen Entmischungskurven nicht der Phasengleichgewichtskurve entsprechen<sup>2</sup>. Die aus den Dampfdruckmessungen ableitbaren Löslichkeitskurven z. B. des PVC-F in Diäthyl- und Di-n-propylphthalat (Abb. 6) zeigen auch asymmetrischen Kurvenverlauf, jedoch mit einer Maximumverschiebung nach der Seite des Polymeren, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß alle PVC-Weichmachersysteme technischer Zusammensetzungen heterogen als Mischung koexistenter Phasen mit unterschiedlichem Mischungsverhältnis vorliegen, falls nicht völlige Trennung beider Komponenten, als Ausschwitzen in der Technik bekannt, erfolgt. Diese Phasentrennung muß nun keineswegs mit einer Minderung des äußerlich wahrnehmbaren Weichmachungs-

effektes einhergehen, jedoch erstreckt sich der Fließvorgang nicht über das ganze homogene Material, sondern nur über die leicht bewegliche weichmacherreichere Phase.

Die Diskrepanz der aus den Dampfdruckmessungen einerseits und Löslichkeitsuntersuchungen andererseits abgeleiteten Vorstellungen über das Mischungsverhalten der Systeme Hochpolymeres-Weichmacher liegt offensichtlich an einer unterschiedlichen Betrachtungsweise der Gelphase, die beim Abkühlen des PVC-Weichmachersystems stets durchlaufen wird und wohl auch die Erscheinungsform technischer Weich-PVC-Formstoffe bei ihrer Anwendung darstellt. Während diese weichmacherärmeren Gelphasen nach JENKEL<sup>1</sup> formal wie homogene Flüssigkeiten betrachtet werden, weisen die Dampfdruckmessungen auf abweichendes Verhalten innerhalb der Gelphase hin. Nach heutigen Vorstellungen sind Gele zwar als kohärente Systeme von dispergierter Substanz und Dispersionsmittel aufzufassen, die sich jedoch nicht nach der üblichen Phasenlehre festlegen lassen, d. h. weder Flüssigkeiten noch Festkörper sind. Wie alle Nebervalenzgele, so ist auch das des PVC mit Weichmachern als Ausscheidungsform eines übersättigten Zustandes in Richtung auf die Ausbildung reiner Phasen anzusehen, was aus den gemessenen Dampfdrücken deutlich hervorgeht. Erst unter dem Einfluß deformierender Kräfte, wie z. B. Druck und Wärme, werden die Haftstellen der Gele zerstört und der flüssigkeitsähnliche Zustand erreicht. Bei Gebrauchstemperaturen stellen alle handelsüblichen Weich-PVC-Erzeugnisse jedoch Gele dar, deren visuell sichtbare Phasentrennung durch Nebervalenzkräfte behindert wird, im Bereich höherer Temperaturen aber in Erscheinung tritt.

Zur Betrachtung der thermodynamischen Charakterisierung des Lösevermögens eines Weichmachers sei auf das eingangs Erwähnte hingewiesen, daß ein thermodynamisch idealer Stoff als indifferent bezeichnet wird und die Grenze zwischen guten und schlechten Lösungsmitteln bildet. Thermodynamisch ideale Mischungen werden durch die Beziehung

$$\bar{G}^E = 0$$

charakterisiert, d. h. die mittlere molare Zusatzenthalpie hat den Wert 0, während sich aus den gegebenen Stabilitätsbedingungen für die gesamte Mischung  $\bar{G}^E < 0$  für gutes bzw.  $> 0$  für schlechtes Lösevermögen ableitet.

Die mittlere molare Zusatzenthalpie  $RT \sum \gamma_i \ln f_i$  kann ebenfalls aus den gemessenen Dampfdrücken bzw. den daraus zu berechnenden Aktivitätskoeffizienten der Weichmacher mit Hilfe einer Potenzreihenentwicklung nach MARGULES<sup>3</sup> zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des PVC ermittelt werden.

Die für die durchgeprüften Systeme so erhaltenen Werte der mittleren molaren Zusatzenthalpien sind stets

<sup>1</sup> E. JENKEL, *Stuart*, Band IV, Springer-Verlag, 1956, S. 587.

<sup>2</sup> G. REHAGE und O. ERNST, *Kolloid-Z.* 197 (1964) 64.

<sup>3</sup> M. MARGULES, *Sitz.-Ber. Akad. Wiss. (Wien) Math.-naturwiss. Kl.* 104 (1895) 1293.

Tabelle 1. Löslichkeitskriterien von Weichmachern für PVC

o-Phthalsäureester	[°C]	$\bar{G}_{\gamma=0,5}^E$ rechnerisch bestimmt [ cal ] [ Mol ]	$\bar{G}_{\gamma=0,5}^E$ graphisch bestimmt [ cal ] [ Mol ]	A + B	$\gamma$ bestimmt nach DOTY <sup>8</sup> T = 76°C	KLT nach THINIUS <sup>5</sup> PVC-G K ~ 70	GT nach LUTHER <sup>6</sup> PVC-SP K ~ 80
Dimethyl-	80	285	290	3,25	0,53	107	128
Diäthyl-	100	444	430	4,80	0,40	nicht bestimmt	117
Di-n-propyl-	110	429	400	4,52	nicht bestimmt	90-95	109
Di-n-propyl-	130	397	375	3,96			
Di-n-butyl-	140	363	375	3,54	- 0,01	90	105

positiv, was nach dem eben Gesagten gleichbedeutend mit geringem Lösevermögen ist. Gleiches wurde auch von REHAGE<sup>4</sup> bei vernetzten Polystyrolen gefunden und kommt bei hochmolekularen Lösungen häufig vor, da  $\gamma$ , der Wechselwirkungsparameter, mit steigendem Polymerisationsgrad zunimmt. Es ist deshalb ratsam, nur relative Vergleiche der  $\bar{G}^E$ -Werte untereinander anzustellen. Die bei  $\gamma_A = 0,5$  erhaltenen  $\bar{G}^E$ -Werte fallen, wie zu erkennen, von Diäthylphthalat von 440 auf etwa 360 cal/Mol bei Dibutylphthalat ab (bei 140°C) (Tabelle 1), d. h. das Lösevermögen der Ester für PVC nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkohols zu, eine Erfahrungstatsache, die auch durch andere Prüfverfahren, wie z. B. Bestimmung der KLT<sup>5, 6</sup>-Trübungsmessung<sup>7</sup> oder viskosimetrische Untersuchungen<sup>5</sup>, bestätigt wird.

Die Zunahme des Lösevermögens wird durch die experimentell von LUTHER<sup>9</sup> nachgewiesene Abnahme der Eigenassoziation der Weichmachermoleküle erklärt. Während die ersten Glieder der Phthalate durch Resonanzstabilisierung über den Benzolring stärker assoziiert sind, wird diese Eigenassoziation der Ester durch erhöhte innere Rotation der längeren Alkylketten bzw. durch sterische Behinderung aufgehoben und das Gleichgewicht mehr nach der Seite des Solvats verschoben, sofern man von der Vorstellung des quasichemischen Gleichgewichts – auch für die Solvation – ausgeht. Bei Kettenverlängerung des Alkylrestes  $>C_4$  werden dagegen die Dipolkräfte zu stark abgeschirmt, wodurch wieder eine Verschlechterung des Lösevermögens eintritt.

Eine abschließende Betrachtung der Größen für die Mischungsentropie und -enthalpie, die durch Differentiation des thermodynamischen Potentials einerseits sowie aus der bekannten Gibbs-Helmholtzschen Gleichung andererseits berechnet werden können, zeigt für das System Di-n-propylphthalat-PVC einen Kurven-

verlauf, der dem des Systems Äthanol-Chloroform<sup>10</sup> recht ähnlich ist (Abb. 7). Dieses Ergebnis könnte zu dem Schluß führen, daß die Wechselwirkungskräfte in beiden Systemen von ähnlicher Größenordnung sind und die Gestalt des Makromoleküls auf das thermodynamische Verhalten von geringerem Einfluß ist als die Dipolkräfte des Weichmachers. Die Entropieabnahme bei

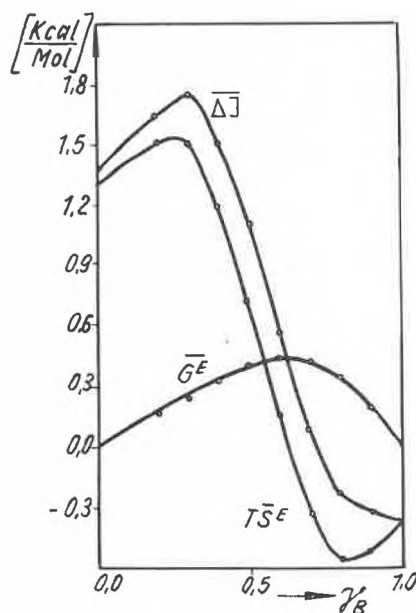


Abb. 7

steigender Konzentration des Makromoleküls läßt sich durch die verringerte Möglichkeit regelloser Molekülanordnung deuten und findet auch durch Untersuchungen der Volumeneffekte<sup>11</sup> weitgehend Bestätigung. Die ebenfalls hohen Absolutbeträge der Mischungsenthalpie spiegeln die eigentliche Größe der Summe aller Wechselwirkungskräfte bei dem System Di-n-propylphthalat-PVC-F wider. Der Kurvenverlauf von  $\Delta J$  läßt sich mit den energetischen Betrachtungen der Weichmachung

<sup>4</sup> G. REHAGE, *Kolloid-Z.* 196 (1964) 97-125.

<sup>5</sup> K. THINIUS, *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher*. VEB-Verlag Technik, 1960.

<sup>6</sup> H. LUTHER, O. GLANDER und E. SCHLEESE, *Kunststoffe* 52 (1962) 7-14.

<sup>7</sup> F. WÜRSTLIN und H. KLEIN, *Kunststoffe* 42 (1952) 448; *Kunststoffe* 46 (1956) 3.

<sup>8</sup> P. DOTY und H. S. ZABLE, *J. Polymer Sci.* 1 (1952) 90.

<sup>9</sup> H. LUTHER und W. STEIN, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 1115-22.

<sup>10</sup> G. SCATCHARD und G. L. RAYMOND, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 1278.

<sup>11</sup> W. BIRNTHALER, *Kunststoffe* 38 (1948) 11-4.

gut deuten. – Im Bereich höherer Polymerenkonzentration ( $\gamma_A < 0,3$ ) findet – entsprechend der größeren Reichweite der Dipolkräfte – bevorzugt Solvation statt (negative Mischungsenthalpie), während bei stärkerer Verdünnung, verbunden mit der Zerstörung des PVC-Gels und größerer Platzwechselwahrscheinlichkeit ( $\bar{S}^E > 0$ ) der Partikel, die Desaggregation der Doppelmoleküle (Energieaufnahme) in den Vordergrund der energetischen Erscheinungen tritt.

Die thermodynamische Betrachtungsweise gibt also sowohl die Verträglichkeits- als auch die Löslicheitseigenschaften sowie die Beziehungen der Wechselwirkungskräfte und Molekülgestalt qualitativ gut wieder. Der Vorzug der thermodynamischen Messungen und Auswertungen gegenüber allen anderen Prüfverfahren liegt vor allem in der Möglichkeit der Untersuchung eines Systems mit *einer* Prüfmethode über den gesamten Mischungsbereich, also auch im Bereich sehr geringer

Weichmacherkonzentrationen. Die aus den thermodynamischen Messungen gewonnenen Vorstellungen über den Gelzustand der Systeme PVC–Weichmacher bei ihrem Einsatz decken sich mit unseren aus physikalischen Messungen gewonnenen Vorstellungen<sup>12</sup> über die laufenden inneren Umgruppierungen des Strukturaufbaues der PVC-Weichfolien.

So wurde durch Dehnungsmessungen gealterter dünner PVC-60/40-Folien die Dehnungsanisotropie-Umkehrung nachgewiesen, die zeigte, daß die dem Weich-PVC bei seiner Verformung aufgezwungene Struktur sich durch Platzwechsel beim Abklingen der äußeren Kraftwirkung in einen dem stabilen Gleichgewicht entsprechenden Zustand umlagert. Wir schließen daraus, daß die Abbauerscheinungen bei Weich-PVC vornehmlich physikalischer Natur sind.

<sup>12</sup> J. SCHREIBER, demnächst in *Plaste u. Kautschuk*.