

Beziehungen zwischen Aufbau und Eigenschaften von Weichmachern für Polyvinylchlorid *

Von H. REBLIN

Lonza AG, Basel

Will man Weichmacher für Polyvinylchlorid synthetisieren oder Weich-PVC für definierte Anforderungen herstellen, so sollte man versuchen, bestimmten Strukturmerkmalen der Weichmacher bestimmte Eigenschaften der damit erhaltenen Weich-PVC-Materialien zuzuordnen.

Im folgenden soll das an Hand eigener Versuchsergebnisse für drei wichtige Eigenschaften geschehen.

1. Verträglichkeit von Weichmachern mit Polyvinylchlorid¹

Für die Alterungsbeständigkeit von Weich-PVC ist die Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Polyvinylchlorid sehr entscheidend. Bei der Abschätzung, welche Weichmacher verwendet werden können, damit es nicht zu Ausschwitzerscheinungen kommt, leistete uns u.a. der wohl von LEUCHS² herausgearbeitete Begriff

der Polarität der Weichmacher gute Dienste. Man kann etwa sagen, daß brauchbare Weichmacher für jeden Kunststoff eine bestimmte Polarität haben müssen.

Unter Polarität sei dabei vereinfachend das Verhältnis von Atomen im Weichmachermolekül verstanden, deren Elektronen für die chemische Bindung nicht voll in Anspruch genommen werden, zu solchen Atomen, die keine freien Elektronen mehr aufweisen.

In die erste Gruppe sind z.B. O, N, Cl und auch aromatisches C einzuordnen, in der zweiten Gruppe finden wir aliphatisches C. Im Weichmacher muß also, damit er verträglich ist, ein bestimmtes Verhältnis von z.B. Cl, O, N zu CH₂ vorliegen.

Wir prüften PVC-Folien mit 40% Weichmachergehalt visuell auf Ausschwitzerscheinungen einmal bei Zimmertemperatur und außerdem, um die Unverträglichkeit zu steigern, bei 60°C und etwa 95% relativer Luftfeuchtigkeit.

Einige charakteristische Ergebnisse enthält Tabelle 1. Dazu sei folgendes ausgeführt:

Höhermolekulare Kohlenwasserstoffe können für Polyvinylchlorid als Extender nur in beschränkten Mengen eingesetzt werden, weil sie allein die unpolaren CH₂-Gruppen enthalten. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind im allgemeinen wegen ihrer größeren Polarität besser verträglich. Durch Chlorieren von Kohlenwasser-

* 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.

¹ J. MELLAN, *The Behaviour of Plasticizers*, Pergamon Press, 1961. R. R. LAWRENCE und W. B. MCINTYRE, *Ind. Eng. Chem.* 1949 (April) 689. R. M. BRICE, J. M. EAKMAN und D. M. KAUFER, *SPE J.* 1963 (September) 984.

² O. LEUCHS, *Kunststoffe* 46 (1956) 547.

stoffen steigt die Polarität ebenfalls und damit auch die als Weichmacher verarbeitbaren Mengen.

Das Hauptkontingent der heute verwendeten Weichmacher stellen die Ester dar. Durch Vorhandensein des polaren O im Molekül resultiert eine gute Verträglichkeit. Hierzu seien einige Beispiele aufgeführt:

Sojabohnenöl, das Triglycerid ungesättigter Fettsäuren, ist als Weichmacher für Polyvinylchlorid nicht zu verwenden. Durch Epoxydierung wird das Verhältnis von CH_2 zu O verschoben, die Verträglichkeit steigt.

Bei den am häufigsten benutzten Diestern der Phthalsäure nimmt die einsetzbare Weichmachermenge ab, wenn die Kettenlänge der veresterten Alkohole und damit die Anzahl der CH_2 -Gruppen zu groß wird. So ist etwa Ditricecylphthalat weniger verträglich als Dioctylphthalat.

Wegen der rein aliphatischen Kohlenstoffatome im Didecyladipat ist die Polarität kleiner als beim Didecylphthalat, welches auch aromatischen Kohlenstoff enthält. Bei der Prüfung schwitzt das erstere schneller aus als das letztere.

Bei Polyesterweichmachern läßt sich zeigen, daß andererseits auch eine zu hohe Polarität ungünstig wirkt. Ein Polyester aus Bernsteinsäure und Butandiol-1,3 ist wesentlich unverträglicher als ein Polyester ähnlichen Molekulargewichtes aus Azelainsäure und dem gleichen Glykol, weil beim ersten zu viele Sauerstoffatome im Verhältnis zu CH_2 -Gruppen vorhanden sind. (Bei niedermolekularen Estern wird die Verdampfung bzw. Wasserlöslichkeit in diesem Fall durch die kurzkettigen Alkohole bzw. Säuren zu hoch für die von uns gewählte Prüfungsmethode.)

Tabelle 1. Verträglichkeit verschiedener Weichmacher mit Polyvinylchlorid

Weichmacher	Folie enthält % Weichmacher	Tage bis zum Ausschwitzen bei 60° und 95% relativer Feuchtigkeit
Höherer Kohlenwasserstoff	20 KW 20 DOP	etwa 2
Chlorparaffin	20 CP 20 DOP	etwa 20
Di-2-äthylhexylphthalat	40	> 90
Ditricecylphthalat	40	etwa 40
Didecyladipat	40	etwa 20
Didecylphthalat	40	> 90
Polyester aus Bernsteinsäure mit Butandiol-1,3	40	etwa 2
Polyester aus Azelainsäure mit Butandiol-1,3	40	> 90

2. Beständigkeit von Weich-Polyvinylchlorid gegen Verschmutzung³

Für verschiedene Einsatzzwecke von Weich-PVC ist eine möglichst geringe Verschmutzbarkeit etwa durch

Senf, Tomatensauce, Lippenstift, Kugelschreibertinte, Schuhcreme und Gummisohlen erwünscht. Wir haben einige in der Literatur zur Herstellung fleckenresistenter Materialien empfohlene Weichmacher und eigene Versuchsprodukte geprüft und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen.

Vorausgeschickt sei folgendes: Da die Schmutzanfälligkeit stark von der Härte der Folie abhängt, muß man bei diesen Versuchen Folien mit gleicher Härte und nicht mit gleichem Weichmachergehalt verwenden. Die 1 mm starken PVC-Folien werden mit Schuhcreme usw. bestrichen, zwei Tage liegen gelassen und dann mit PVC nicht anquellenden Flüssigkeiten abgewaschen. Die resultierenden Ergebnisse bekamen die Beurteilung 1 bis 5 (1 = kein Fleck, 5 = sehr starker Fleck) und sind in Tabelle 2 enthalten. Dabei sei unter dem Mittelwert des Verschmutzungsgrades das arithmetische Mittel der bleibenden Verschmutzung durch verschiedene Medien nach der oben angegebenen Skala verstanden. (Infolge der technologischen Art der Prüfung kann nur eine größere Anzahl von Versuchen statistisch ausgewertet werden.)

Tabelle 2. Fleckenresistenz verschieden weichgemachter Polyvinylchlorid-Folien gleicher Härte

Eingesetzter Weichmacher	%	Mittelwert der Verschmutzung durch verschiedene Medien *
Ditetrahydrofurfurylphthalat	32	2,2
Dipropylenglykoldibenzoat	32	2,5
Butylbenzylphthalat	28	2,6
Ditetrahydrofurfurylsuccinat	26	2,7
Polyester mit Neopentylglykol	36	3,2
Polyester mit Adipinsäure	32	3,5
Didecylphthalat	30	4,0

* 1 = kein Fleck, 5 = sehr starker Fleck

Man sieht, daß die günstigsten Weichmacher solche mit verhältnismäßig hoher Polarität sind. Wir erklären uns das folgendermaßen: Bei den Versuchen zeigte es sich, daß starke Flecken vor allem durch Farbstoffe entstehen, die in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Senf und mit Ruß schwarz gefärbte Schuhcreme waren also weniger gefährlich als farbige Schuhcreme oder gewisse Kugelschreibertinten. Je polarer nun ein Weichmacher ist, desto niedriger wird sein Lösevermögen für die organisch löslichen Farbstoffe. Er wird also günstiger zur Herstellung von Gegenständen sein, die möglichst wenig anfällig gegen Verschmutzung sind. Man muß allerdings Kompromisse schließen, denn nach dem vorher Gesagten darf die Polarität nicht zu hoch sein, damit die Verträglichkeit mit Polyvinylchlorid genügend groß ist. Außerdem steigt natürlich auch die Extrahierbarkeit der Weichmacher durch Wasser, je größer das Verhältnis von O zu CH_2 wird.

³ S. H. PINNER und B. H. MASSEN, *British Plastics* 1963 (October) 574.

3. Beständigkeit von Weich-PVC gegen Alkalien und Säuren

Bei Kenntnis der nach DIN 53404 ermittelten Verseifungsgeschwindigkeiten verschiedener Weichmacher (Abb. 1) wird man, um verseifungsresistente Weichfolien herzustellen, die beständigsten Weichmacher, also etwa Mesamoll oder Phosphorsäureester, wählen. Aus bestimmten Gründen prüften wir auch die Resistenz mit anderen Weichmachern hergestellter PVC-Folien gegen die Einwirkung verdünnter Laugen und Säuren.

Dafür wurden 1-mm-Folien eines ausgewaschenen Emulsionspolyvinylchlorids mit 40% Weichmachergehalt verwendet. Auf die gewogenen Folienabschnitte wirkten in Flaschen 48 Std. bei 90°C die wässrigen Säuren bzw. Laugen ein. Anschließend wurde in fließendem Wasser gewaschen, getrocknet, zurückgewogen und das Modul bei 100% Dehnung (in kg/cm²) gemessen.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Es sind dort für eine Reihe verschiedener Weichmacher aufgeführt: Das Modul der 40% Weichmacher enthaltenden PVC-Folien, die Weichmacherverluste in % der Ausgangsmenge, die nach der Behandlung mit 4-n Schwefelsäure, 2-n Kalilauge und 1 prozentiger Kernseifenlösung resultieren und die Moduli nach der Extraktion.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Säure nach 48 Std. bei 90°C zu merklichen Verlusten eigentlich nur bei Epoxyweichmachern geführt hat. Neben den schwer

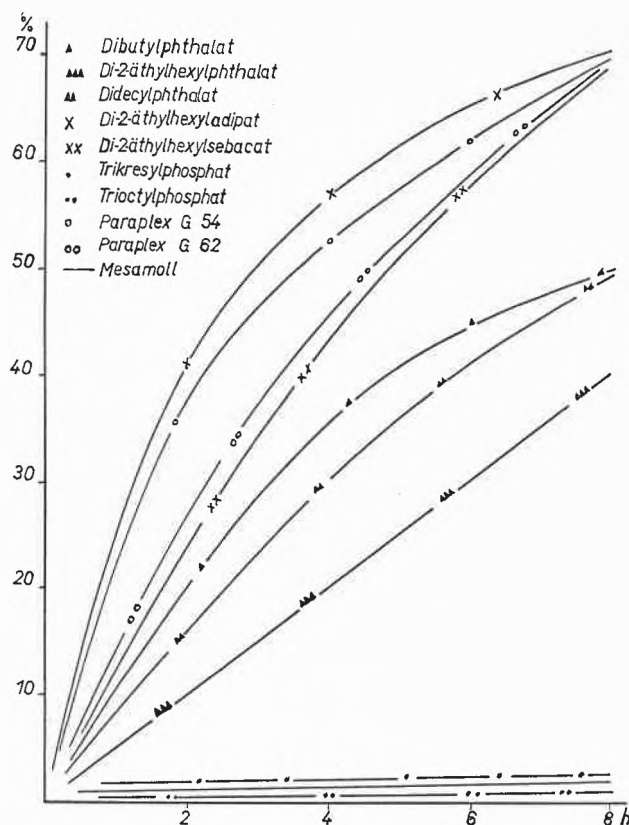


Abb. 1. Verseifungsgeschwindigkeit nach DIN 53404

Tabelle 3. Beständigkeit von Weich-PVC gegenüber wäßrigen Alkalien, Säuren und Seife

Verwendeter Weichmacher	Ausgangs- modul kg/cm²	Folie eingelegt in:		KOH, 2-n		NaOH, 2-n		H ₂ SO ₄ , 4-n	
		Seife WM Verlust %	Modul kg/cm²	WM Verlust %	Modul kg/cm²	WM Verlust %	Modul kg/cm²	WM Verlust %	Modul kg/cm²
<i>Phthalsäureester</i>									
Dibutylphthalat	45	35	130	68	<i>D</i> < 100%	65	<i>D</i> < 100%	8	50
Di-2-äthylhexylphthalat	60	12	77	3	70	38	130	< 1	65
Didecylphthalat	70	5	84	3	80	28	120	< 1	75
Alfol-610-phthalat	56	10	69	10	70	—	—	< 1	65
<i>Aliphatische Dicarbonsäureester</i>									
Di-2-äthylhexyladipat	51	22	80	30	85	50	135	1	60
Di-2-äthylhexylacelat	50	10	65	10	65	28	85	2	60
Di-2-äthylhexylsebazat	54	4	65	5	62	30	90	< 1	60
<i>Polymerweichmacher</i>									
Paraplex G 54	85	10	105	25	150	20	130	7	100
Plastolein 9765	109	7	125	23	165	25	180	2	120
Flexol 4 GO	54	55	150	60	160	43	110	10	70
<i>Epoxyweichmacher</i>									
Paraplex G 62	70	2	85	18	110	18	110	35	180
Hausen P 206	68	3	75	15	100	12	95	48	190
<i>Sulfonsäureester</i>									
Mesamoll	62	10	75	5	70	7	75	3	70
<i>Phosphorsäureester</i>									
Trikresylphosphat	76	25	150	18	100	23	140	< 1	80
Diphenylkresylphosphat	67	38	170	40	180	55	<i>D</i> < 100%	2	80
Diphenyloctylphosphat	48	38	110	12	60	10	60	1	57
Trioctylphosphat	53	17	75	5	60	3	59	1	63

verseifbaren Weichmachern sind etwas unerwartet auch das Dioctylphthalat und das Didecylphthalat bemerkenswert beständig.

Die Behandlung mit der 2-*n* KOH stellt eine stärkere Beanspruchung der Folie dar. Hier zeigt es sich, daß die verseifungsfesten Phosphate mit Ausnahme von Trioctylphosphat durchaus nicht zu den günstigsten Ergebnissen führen. Es sind wieder die Phthalsäureester längerkettiger verzweigter Alkohole, die ziemlich hohe Resistenz ergeben, neben Mesamoll natürlich, von dem es zu er-

warten war. (Ein paar Versuche, die wir mit 2-*n* Natronlauge durchführten, ergaben, daß eigenartigerweise die Schädigung der Folien durch dieses Alkali stärker ist.)

Wird zum Vergleich die Spalte herangezogen, die die Extraktion durch 1% Kernseifenlösung angibt, so sieht man, daß die Weichmacherverluste auch hier hoch liegen. Die Oberflächenaktivität der schwachalkalischen Seife wirkt sich also etwa ebenso stark aus wie 2-*n* Alkali bzw. stärker als 4-*n* Säure.

Da sich die reinen Weichmacher, wie Tabelle 4 beweist, heterogen in wässrigem Alkali im Gegensatz zu alkoholischem Alkali (DIN 53 404) nur langsam verseifen lassen, kann die Weichmacherverseifung nach DIN 53 404 auch aus diesem Grunde nicht zur Auswahl von Weichmachern für verseifungsfeste Gegenstände aus Weich-PVC herangezogen werden. Man darf also etwas verallgemeinernd feststellen, daß die Beständigkeit einer PVC-Weichfolie von der durch die Konstitution bedingten Extrahierbarkeit und nicht nur von der Verseifbarkeit des Weichmachers abhängt.

Tabelle 4. Verseifung verschiedener Weichmacher in 0,5-*n* wäßriger Kalilauge nach 4 Std. bei 100°C

Weichmacher	% verseift
Dibutylphthalat	3
Di-2-äthylhexylphthalat	1,5
Di-2-äthylhexyladipat	1,5
Polyester Paraplex G 54	16