

DER EINFLUSS DER OXYSTABILITÄT VON DIOP AUF DIE STABILITÄT DES PVC

ZOLTÁN WOLKÓBER

Research Institute for the Plastics Industry, Hungária Körút 114, Budapest XIV, Hungary

BEI DER Stabilisierung der Weich-PVC-Systeme kommt dem Weichmacher eine ähnliche Bedeutung zu wie dem PVC selbst. Die Stabilität der Produkte ergibt sich aus der Wechselwirkung zwischen beiden. Hienzu kommt auch noch die thermische Vorgeschiede des Produktes. Der Stabilisierung des PVC-Systems kann man also nicht nur von der Seite des PCV, sondern auch von der Seite des Weichmachers aus nähern.

Die Eigenstabilität des Weichmachers hängt chemischen und physikalischen Faktoren ab. Der Wichtigste unter den physikalischen ist die Flüchtigkeit, unter den chemischen die Thermo— bzw. Photooxystabilität. Letztere können auch auf die physikalische Stabilität der Weichmacher zurückwirken—besonders auf die Flüchtigkeit—da im Gefolge oxydativer Prozesse der Weichmacher in niedermolekulare Produkte mit höherer Tension zerfällt, die sich dann schnell verflüchtigen. Abhängend von seiner stofflichen Qualität beeinflusst der Weichmacher auch die Stabilität des PVC. Von diesem Standpunkt kann man den Weichmacher als ein Lösungsmittel für PVC betrachten, welches entsprechend seinem Charakter die HCl-Abspaltung fördert oder hindert.

Die Oxystabilität der Weichmacher hängt von ihrer Struktur bzw. von den vorliegenden Zusatzstoffen ab. Unter anderem lässt sich die Stabilisierbarkeit des Weichmachers in Gegenwart oder Abwesenheit von Antioxydantien durch die gemessenen Unterschiede in der Induktionsperiode der Oxydation charakterisieren. In Tabelle 1 haben wir einige Daten über die Oxystabilität bzw. Stabilisierbarkeit einiger handelsüblicher Weichmacher zusammengefasst. Diese, wie auch die später zu nennenden Untersuchungen führten wir mit Hilfe des Dinamox-Meters aus. Diese Einrichtung erlaubt, in einen abgeschlossenen System im Sauerstoffstrom die Sauerstoffaufnahme des untersuchten Stoffes zu bestimmen, bzw. die Menge der abgespaltenen Zerfallsprodukte bei Temperaturen zwischen 100°–250° oder bei einer Lichteinwirkung von 100,000 Lux zwischen 40°–70° zu messen.^(1, 2)

Unter den einzelnen Weichmachern kann sich in Bezug auf die Oxystabilität auch ein Unterschied von mehreren Größenordnungen zeigen; dies zeigt sich besonders gut bei den bei 170° vorgenommenen Untersuchungen. Der Unterschied in der Stabilisierbarkeit ist schon bedeutend geringer. Die unterschiedliche Oxystabilität der einzelnen handelsüblichen Weichmacher lässt sich nicht nur auf ihre Struktureigenschaften zurückführen, sondern zum grössten Teil auf die in ihnen befindlichen Zusatzstoffe. Im allgemeinen setzt die Kettenlänge des in den Weichmachern verwendeten Alkohols bzw. dessen Verzweigungsgrad die Oxystabilität herab. Die aliphatischen Dikarbonsäurederivate zeigen ebenfalls eine geringere Oxystabilität

TABELLE 1. DIE INDUKTIONSPERIODE DER OXYDATION VERSCHIEDENER WEICHMACHER IN MIN

Weichmacher	Ohne Antioxydans			mit 0,1% Antioxydans	
	160°	170°	180°	Topanol CA 200°	Dian 200°
DIOP	70	20	10	35	20
Mollan D	10	7	—	50	15
Palatinol Z	20	15	—	45	10
Plastomoll NA	10	5	—	55	20
Plastifant K13	—	450	300	100	65
Alphol 8-10	—	150	85	75	45
Mesamoll	—	20	—	20	—
Bisoflex PCB	80	25	12	40	30
DOS	—	420	150	70	35
Mollan O	15	10	—	80	30

als die Phtalsäureesterderivate. Den stärksten Widerstand setzen der Oxydation die Phosphorsäureester entgegen.

Die Photooxystabilität der Weichmacher ist bedeutend geringer als ihre Thermooxystabilität. Bei einzelnen Weichmachern kann sich auch das Verhältnis beider Stabilitäten verändern. Allgemein unterscheiden sich die Weichmacher in Bezug auf die Photooxydation weniger voneinander, als in Hinsicht auf die Thermooxydation.

Im Folgenden sollen einige Daten über die Oxystabilität des DIOP bekanntgegeben werden. Auf Abb. 1 zeigen wir die bei 200° bestimmte Oxydationskinetik des DIOP.

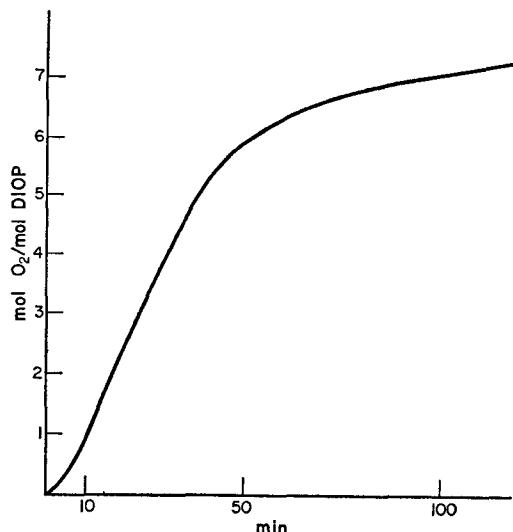


ABB. 1. Die Thermoxydation des DIOP bei 200°.

Die kinetische Kurve zeigt Sättigungscharakter. Ein Mol DIOP kann ca. 10 Mol O₂ aufnehmen. Unter technischen Bedingungen braucht man mit einer Oxydation diesen Ausmasses nicht zu rechnen, da hier auf ein Mol O₂ viel weniger, als ein Mol DIOP entfällt.

Infolge der DIOP-Oxydation bildet sich neben anderen Zersetzungprodukten auch CO_2 . Zur quantitativen CO_2 -Bestimmung stellten wir im Dinamox-Meter bei gleichmässig ansteigender Temperatur der Zusammenhang zwischen dem Oxydationsgrad und der gebildeten CO_2 -Menge in Abwesenheit von Antioxydans, bzw. in Gegenwart von 0,1 Prozent Diphenylopropan (im weiteren Dian) fest. Die Versuchsergebnisse stellen wir auf Abb. 2. vor.

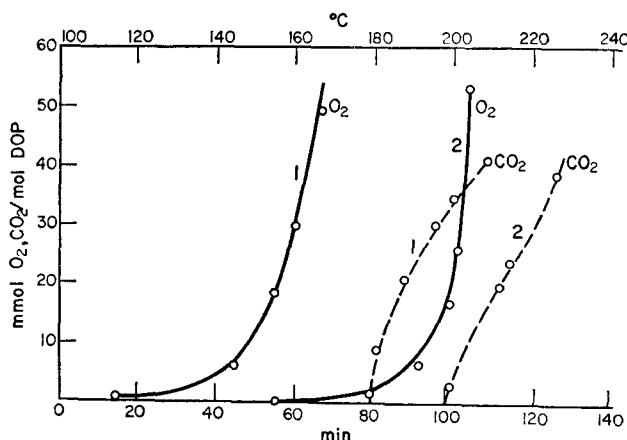


ABB. 2. Die Thermoxydation des DIOP bei gleichmässig ansteigender Temperatur

- 1. DIOP ohne Zusatzstoffe
- 2. DIOP + 0,1 Prozent Diphenylopropan.

Bei der Auswertung der kinetischen Kurven fällt auf, dass sich im Anfangsabschnitt der Oxydation von DIOP überhaupt kein CO_2 entwickelt, d.h. der Sauerstoff entweder in den Weichmacher eingebaut wird, oder mit Wasserstoff zu Wasser reagiert. Bei den Weichmachern mit Antioxydantien ist die Situation gänzlich anders. Hier lässt sich auch schon im Anfangsabschnitt eine beträchtliche Menge an CO_2 feststellen. Es ist offensichtlich, dass das DIOP mit Antioxydantien in stärkerem Masse geschädigt wird, als das ohne Antioxydantien, wenn man einen gleichen Oxydationsgrad annimmt.

Die Oxydationsprodukte der Weichmacher beeinflussen vermutlich nicht nur den Flüchtigkeitsgrad, sondern auch die Stabilität des PVC. Zur Feststellung dieser Wirkung oxyderten wir DIOP in 3 Stufen bei 180°. Das Mass der Oxydation ist durch folgende Verhältnisse gegeben: 1 g DIOP/1 ml Sauerstoff; 1 g DIOP/5 ml Sauerstoff und 1 g DIOP/10 ml Sauerstoff. Als Ergebnis der Oxydation verändern sich die physikalischen und chemischen Kenndaten. Diese Werte haben wir in Tabelle 2 aufgeführt.

Nach Tabelle 2 hat sich die Oxydation mit gleichmässiger Geschwindigkeit abgespielt, die Geschwindigkeit betrug etwa $1 \cdot 10^{-2}$ g DIOP/ml O_2 Min. Dem Oxydationsgrad ist auch die Veränderung der Säurezahl direkt proportional.

Aufgrund der Säurezahl lässt sich ausrechnen, dass ca. 30 Prozent des absorbierten Sauerstoffs sich in Form von Karboxylgruppen zeigt. Durch Messung der Lichtdurchlässigkeit bei verschiedenen Wellenlängen liess sich feststellen, dass, fassend auf den Werten der relativen Transmission, die Lichtabsorption in starkem Masse mit dem

TABELLE 2. DIE VERÄNDERUNG DER EIGENSCHAFTEN VON DIOP IM LAUFE DER THERMO-OXIDATION

Nummer der Probe	Oxydationsgrad mlDIOP: ml O ₂	Dauer d.Oxydation	Säure- zahl	Relative Durchlässigkeit (%)		
				405 nm	436 nm	480 nm
1	—	—	2,2	100	100	100
2	1 : 1	1,5	9,1	90	91,5	97
3	1 : 5	8,0	51,8	6,2	25,0	52
4	1 : 10	16,0	89,0	1	2,9	9,4

Oxydationsgrad ansteigt. Bei kürzeren Wellenlängen ist die relative Transmission geringer als bei grösseren Wellenlängen. Die Oxydation des Weichmachers ist also mit einer erheblichen Verfärbung verbunden.

Aus DIOP unterschiedlicher Oxydationsgrade fertigten wir in inerter Atmosphäre Plastisole. (100 GT Halvic 336 und 60 GT DIOP) Je ein Gramm des Plastisols strichen wir auf eine Al-Platte mit einer Oberfläche von 48 cm². Danach liessen wir in inerter Atmosphäre 3 Min lang bei 160° gelatinieren. Für die so hergestellten Proben bestimmten wir im Dinamox-Meter zwischen 160° und 190° die Sauerstoffaufnahme bzw. die HCl-Abspaltung zunächst in Sauerstoffatmosphäre und dann

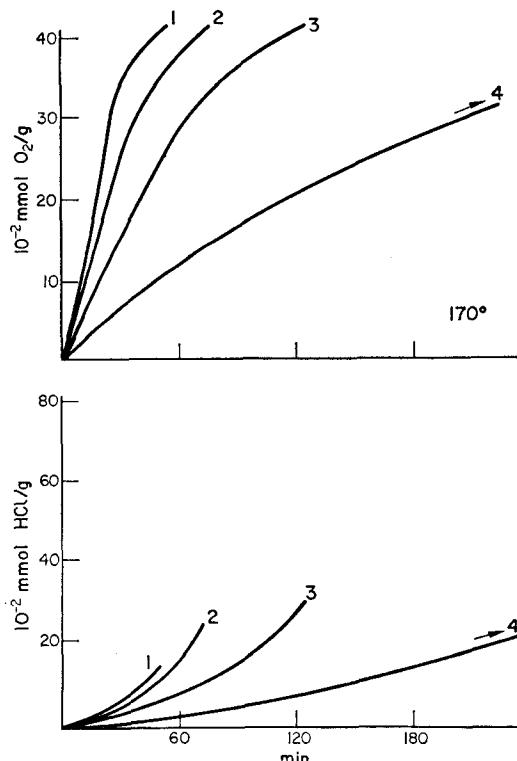


ABB. 3. Der Einfluss von DIOP mit verschiedenen Oxydationsgrades auf die Stabilität von PVC bei 170° in O₂ Atmosphäre (Bezeichnung der einzelnen Kurven gemäss Tabelle 2).

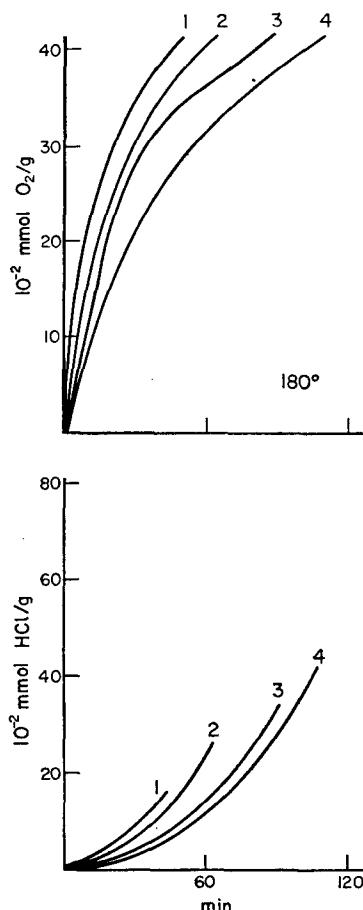


ABB. 4. Der Einfluss von DIOP mit unterschiedlichem Oxydationsgrad auf die Stabilität von PVC bei 180° in O₂- Atmosphäre (Bezeichnung der einzelnen Kurven gemäss Tabelle 2).

TABELLE 3. DER EINFLUSS VON DIOP MIT UNTERSCHIEDLICHEM OXYDATIONSGRAD AUF DIE THERMOOXYSTABILITÄT DES PVC

Temperatur (°C)	Zur Aufnahme von 10 ml O ₂ benötigte Zeitspanne (Min) Oxydationsgrad ml DIOP/ml O ₂			Zur Aufnahme von 10 ml O ₂ gehörende Menge an abgespaltenem HCl in mMol Oxydationsgrad ml DIOP/ml O ₂				
	—	1 : 1	1 : 5	1 : 10	—	1 : 1	1 : 5	1 : 10
170	50	76	120	260	0,11	0,22	0,28	0,30
180	45	60	90	105	0,15	0,24	0,33	0,46
190	40	55	80	90	0,17	0,27	0,54	0,70

in Argon-Atmosphäre die HCl-Abspaltung. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen in Sauerstoffatmosphäre haben wir auf den Abb. 3, 4 und 5 zusammengefasst.

Aufgrund der Diagramme 3, 4 und 5 haben wir in Tabelle 3 die Stabilitätsdaten der Proben unterschiedlichen Oxydationsgrades von DIOP aufgeführt. In diesem Fall

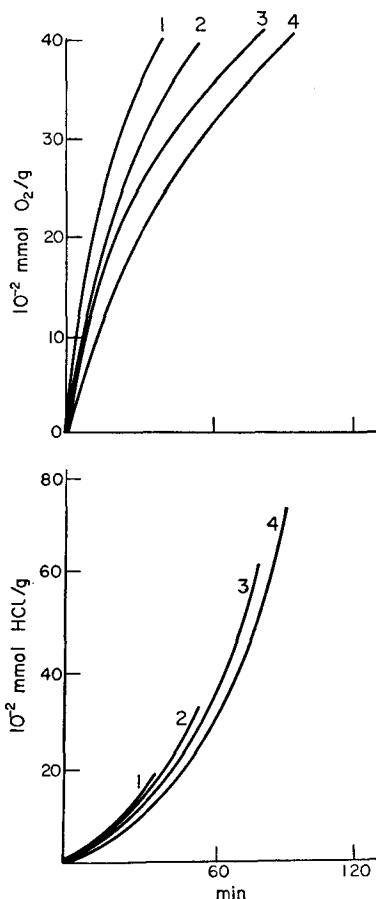


ABB. 5. Der Einfluss von DIOP mit unterschiedlichem Oxydationsgrad auf die Stabilität von PVC bei 190° in O₂- Atmosphäre (Bezeichnung nach Tabelle 2).

charakterisierten wir die Stabilität als die Zeitdauer, in der 1 g der zu untersuchenden Probe 10 ml O₂ aufnimmt bzw. durch die zu 10 ml Sauerstoffaufnahme gehörende Menge abgespaltenen HCl in Millimol.

Die in Argonatmosphäre erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Abb. 6 aufgeführt. Zum Vergleich gaben wir hier auch die Versuchsergebnisse in Sauerstoffatmosphäre an.

Gemäss der Abb. 3-5 sowie der auf Tabelle 3 zusammengefassten Daten beeinflussen Weichmacher unterschiedlichen Oxydationsgrades die Stabilität des Systems in überraschender Weise. Voroxydierte Weichmacher enthalten Zerfallsprodukte, die sowohl auf die Oxydation des DIOP wie auf die Dekomposition des DIOP wie auf die Dekomposition des PVC inhibierend wirken. Diese stabilisierende Wirkung zeigte sich nur bei den in Sauerstoff-Atmosphäre vorgenommenen Untersuchungen, in Argon-Atmosphäre beeinflusste der Oxydationsgrad der Weichmacher die Dekomposition des PVC in einem Masse, das die Fehlergrenze nur eben überstieg.

Die mit oxydiertem DIOP vollbrachten Modelluntersuchungen deuten darauf hin, dass die im Gange der Oxydation vom DIOP entstehenden stabilen Produkte die

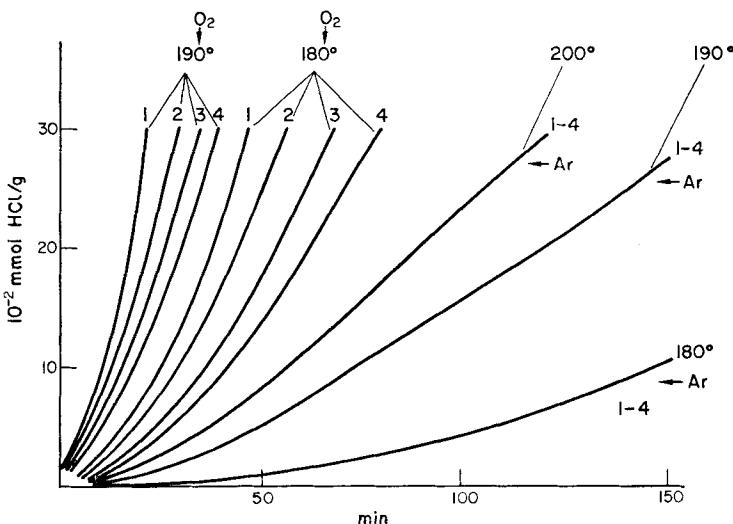


ABB. 6. Der Einfluss von DIOP mit unterschiedlichem Oxydationsgrad auf die Stabilität von PVC in Argon- und Sauerstoff-Atmosphäre.

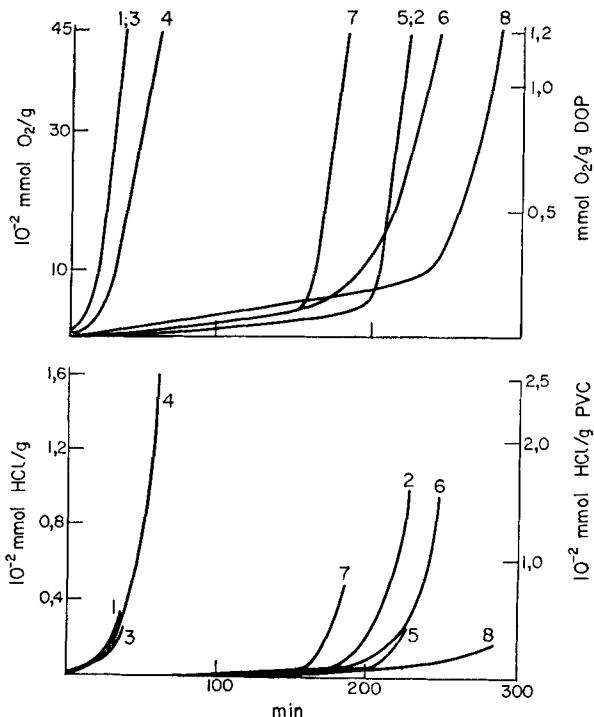


ABB. 7. Die Stabilität des Systems PVC-DIOP-Stabilisator bei 160°

1. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP.
2. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 0,06 Gew.-teile Dian.
3. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 1,8 Gew.-teile Tribase.
4. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 0,3 Gew.-teile Tinuvin P.
5. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 1,8 Gew.-teile Tribase, 0,06 Gew.-teile Dian.
6. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 0,06 Gew.-teile Dian, 0,3 Gew.-teile Tinuvin P.
7. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 1,8 Gew.-teile Tribase, 0,3 Gew.-teile Tinuvin P.
8. 100 Gew.-teile PVC, 60 Gew.-teile DIOP, 1,8 Gew.-teile Tribase, 0,06 Gew.-teile Dian, 0,3 Gew.-teile Tinuvin P.

Stabilität vom PVC nicht herabsetzen, aber die bei der Oxydation vom DIOP hervorgehenden Prozesse—sicherlich radikal Charakters—die Dekomposition vom PVC initiieren. So kann man erklären, dass obwohl die Oxydationsprodukte vom DIOP die thermische Dekomposition vom PVC vermindern, doch ist sie in einer Sauerstoffatmosphäre, in Anwesenheit vom DIOP bedeutend schneller, als in einer inerten Atmosphäre.

Die mit oxydiertem DIOP gewonnenen Versuchsergebnisse verglichen wir mit den bei der Untersuchung der Systeme PVC-DIOP-Stabilisator erhaltenen. In diesem Falle stellten wir aus Halvic-PVC, DIOP, Tribase, Tinuvin P und Diphenylopropan die möglichen acht Kombinationen her und bestimmten die Dinamox-Stabilität bei Temperaturen zwischen 160° und 190°. Die Ergebnisse unserer in dieser Richtung durchgeföhrten Messungen bei 160° sind auf Abb. 7. aufgetragen. Die Oxydation wirkt im Übergewicht auf das DIOP, so dass bei kinetischen Berechnungen in dem von uns untersuchten Messbereich die Sauerstoffaufnahme voll und ganz dem DIOP zuzuschreiben ist.

Diese Untersuchungen bewiesen, dass die Oxydation und die mit HCl-Abspaltung verbundene Dekomposition im PVC-Weichmacher-Stabilisator-System miteinander in Zusammenhang sind. Die Stabilisatoren, entsprechend ihrer Wirkungswiese, beeinflussen die Oxydation bzw. Dekomposition, ihre Effektivität kann ausreichend nur zusammen mit diesen beiden stabilisierenden Eigenschaften charakterisiert werden. Zwischen beiden Stabilitätseigenschaften besteht manchmal ein komplizierter Zusammenhang, dessen Aufklärung jedoch neue Angaben für die Stabilität von PVC-Systemen liefert.

LITERATUR

- (1) Z. Wolkóber und I. Varga, *Kunststoffe* 57, 895 (1967).
- (2) W. Reichert, Z. Wolkóber und K. Krause, *Plast. Kautsch.* 13, 454 (1966).