

Der Dampfdruck und die Flüchtigkeit der Weichmacher

VON KURT THINIUS

Mit 13 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Diese beiden Eigenschaften sind erfahrungsgemäß eine der wichtigsten Kennzahlen bei der Beurteilung der praktischen Verwertbarkeit einer Substanz als Weichmacher. Demgemäß sind im Rahmen des gesamtdeutschen Normungswerkes Bestrebungen im Gange zu einem Normvorschlag über die Festlegung brauchbarer Methoden zur Bestimmung der Flüchtigkeit der Weichmacher. Die nachstehende Arbeit soll dazu einen Beitrag liefern. Es ist vor allem zu erkennen, daß ein sehr wesentlicher Unterschied in der Flüchtigkeit der Weichmacher als solcher oder nach ihrer Verarbeitung mit einem Eukolloid besteht. Eine Reihe von Werten des Dampfdruckes ist mitgeteilt.

Würde man die an eine Substanz, die als Weichmacher verwendet werden soll, also dazu beitragen soll, einer hochmolekularen Substanz nach ihrer Verarbeitung eine dauerhafte Veränderung der Weichheit, Plastizität und Elastizität zu verleihen, zu stellenden Anforderungen zusammenfassen, so befindet sich auch darunter das Postulat der Nichtflüchtigkeit.

Ist es dann nicht eigentlich schon ein Widerspruch zum Begriff „Weichmacher“, wenn überhaupt Erwägungen angestellt werden müssen, bestimmte experimentelle Beobachtungen an Folien, Anstrichschichten, Lederaustauschprodukten und anderen Fertigegegenständen mit der Eigenschaft der Flüchtigkeit der Weichmacher zu versuchen zu erklären?

Es ist nicht anzunehmen, daß man bei der Aufstellung der Forderung nach Nichtflüchtigkeit die Tatsache übersehen hat, daß jeder Körper flüchtig ist. Demgemäß kann in der Festlegung der Eigenschaft der Weichmacher, nichtflüchtig zu sein, nur eine graduelle Verschiedenheit der Höhe des Dampfdruckes in einem bestimmten Temperaturintervall zum Ausdruck kommen.

Wie breit dieses Temperaturintervall sein muß und welche Höhe der Dampfdruck der als Weichmacher bezeichneten und benutzten Substanzen haben darf, darüber läßt sich ein für alle Substanzen und ihre Anwendungsmöglichkeiten als Weichmacher generell gültige Regel nicht aufstellen. Erscheint es also unmöglich, die zulässigen Grenzen der Flüchtigkeit der Substanzgruppe „Weichmacher“ a priori festzulegen, so ergibt sich andererseits die Notwendigkeit, über Methoden zur Bestimmung der Flüchtigkeit jedes einzelnen Gliedes dieser Substanzgruppe zu verfügen.

Solche Methoden müssen sich erstrecken einmal auf die Weichmacher selbst, dann aber auch auf die mit ihnen hergestellten Gegenstände, unter denen wiederum die Folien oder Filme das geeignetste Untersuchungsobjekt darstellen.

Variable dieser Versuchsreihen sind außer den Weichmachern selbst vor allem die Temperatur und Zeit und der Druck. Jedoch zeigt sich bereits bei den Versuchen, die Flüchtigkeit, den Verdunstungsverlust, eines Weichmachers in Substanz, also vor seiner Verarbeitung mit dem Hochpolymeren, festzulegen, daß auch bei Konstanthaltung dieser Bedingungen keineswegs vergleichbare Ergebnisse verschiedener Autoren für ein und denselben Weichmacher zu erhalten sind. Die äußeren Bedingungen des Versuches, wie Größe der Flüssigkeitsoberfläche, Schichtdicke, Wärmefeld in Ruhe oder in Bewegung, in Abhängigkeit von seiner räumlichen Begrenzung beeinflussen doch die Ergebnisse recht erheblich.

Nach der Verarbeitung mit einem Polymeren wird außerdem noch die Verträglichkeit des Weichmachers mit dem Polymeren, ferner die Schichtdicke und die Diffusion des Weichmachers im Eukolloid-System zur Auswirkung auf die Höhe des Verdampfungsverlustes kommen.

1. Der Dampfdruck einiger Weichmacher

Die häufig geäußerte Auffassung, daß der Siedepunkt eines Weichmachers in enge Beziehung zur Flüchtigkeit zu bringen ist, trifft tatsächlich nicht zu. Wohl aber hängt der Weichmacher-Verlust bei der in vielen Fällen notwendigen höheren Verarbeitungstemperatur von dessen Dampfdruck ab. Seine Kenntnis ist ein wichtiger Faktor, um die Nützlichkeit als Weichmacher in etwa abzuschätzen.

In Tabelle 1 sind die Dampfdrücke einer Reihe handelsüblicher Weichmacher im Temperaturgebiet zwischen 20° und 200° zusammengestellt¹⁾.

Unter der Voraussetzung, daß die Weichmacher auf Ester-Basis keine allzu verzweigte Konfiguration, wie beispielsweise das Trikresylphosphat, aufweisen, kann man nach P. A. SMALL, K. W. SMALL und C. COWLEY²⁾ einen ungefähren Wert für den Dampfdruck bei 100° und auch anderen Temperaturen aus der Verdampfungswärme ΔH für Ester bekannten Molekulargewichtes berechnen.

Mittels der Methode von KNUDSEN sind die Dampfdrücke im Bereich von $5,10^{-2}$ bis $1,10^{-4}$ mm Hg bestimmt worden, wobei die Wahl der Mundstücköffnung so gewählt wurde, daß die Bedingungen der Ausbreitung des Dampfes durch ein kleines Loch in einer dünnen Schicht erfüllt sind. Betrachtet man dann noch den Dampf als ein vollkommenes

¹⁾ Entnommen aus BUTTREY, Plasticizers Cleaver, Hume Press Ltd., resp. nach JONES u. HILL, J. Oil Colour Chemists' Assoc. **35**, 498 (1952), resp. nach PATTON, India Rubber Wld. **127**, 371 (1952).

²⁾ P. A. SMALL u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. **44**, 810 (1948).

Tabelle I
Dampfdruck von Weichmachern

Weichmacher	Temp. °C	mm Hg
1. Phosphorsäureester		
Triäthylphosphat	73	10 B
Tri-2-äthylhexylphosphat(TOP)	200	2 B
	150	0,23
Trikresylphosphat	20	10^{-7} B
	50	$<10^{-1}$
	60	$8,2 \cdot 10^{-3}$
	75	$<10^{-1}$
	100	10^{-3}
	150	$<10^{-1}/0,04$
	175	1
	200	<1
2. Phthalsäureester		
Dimethylphthalat	25	$<10^{-2}$
	50	$<10^{-1}$
	75	<1
	100	1
	150	12,5 B
	175	etwa 50
	200	100
Diäthylphthalat	25	$<10^{-2}$ B
	50	$<10^{-1}$
	75	10^{-1}
	100	<1
	150	8,5
	175	etwa 30
	200	etwa 90
Dibutylphthalat	25	10^{-4} B
	50	$<10^{-2}/60^\circ$ $1720 \cdot 10^{-3}$
	75	10^{-2}
	100	$<10^{-1}$
	150	1,1/1,0
	175	7
	200	11/22,4
Di-2-äthyl-hexylphthalat (DOP)	150	0,07/0,05/0,16
Diocetylphthalat	150	0,05/60° $15,8 \cdot 10^{-3}$
Di-cyclohexylphthalat	150	$<0,1$ B
Dimethylglycolphthalat	20	$<0,01/150^\circ$ 0,50
Di-äthylglycolphthalat	20	$<0,01$ B
Di-butylglycolphthalat	20	$<0,01$ B
	150	0,16
Di-(äthylidiglycol)-phthalat (Carbitol-phthalat)	20	$<0,01$ B
	150	$<0,01$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Weichmacher	Temp. °C	mm Hg
Di-(methylamyl-Cellosolve)phthalat	150	0,13
Di-(2-äthylbutyl-Cellosolve)phthalat	150	0,13
Di-allylphthalat	20	<0,01 B
	150	2,0
Di-2-äthylbutylphthalat	150	0,50
3. aliphatische Dicarbonsäureester		
Diocyladipinat (= Adipol 2 EH)	150	<0,15 B
Di-butoxyäthyl-adipinat	20	<0,01 B
	150	<0,20 B
Dibutylsebacinat	150	<1,00/0,60
	60	$326 \cdot 10^{-3}$
Diocylsebacinat	60	$2,8 \cdot 10^{-3}$
4. Fettsäureester		
Triglycoldihexoat (= Triglycol-di-2-äthylbutyrat)	20	<0,01 B
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}-\text{COO})_2\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ C_2H_5	150	0,41
Triglycol-di-2-äthylhexoat	20	<0,01 B
	150	<0,22
Methyl-phthalyl-Glycolsäure-äthylester (Santicizer M 17)	25	10^{-5}
	50	$<10^{-3}$
	75	$<10^{-2}$
	100	$<10^{-1}$
	150	1/0,92
	175	ab 6
	200	etwa 30
Äthyl-phthalyl-Glycolsäure-äthylester (Santicizer R 15)	25	$<10^{-5}$ B
	50	$<10^{-3}$
	75	$<10^{-2}$
	100	$<10^{-1}$
	150	0,7
	175	etwa 4
	200	20
Butyl-phthalyl-Glycolsäure-äthylester (Santicizer B 16)	25	10^{-5} B
	50	10^{-5}
	75	$<10^{-3}$
	100	$<10^{-2}$
	150	0,3/0,24
	175	etwa 1
	200	etwa 8

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Weichmacher	Temp. °C	mm Hg	
5. Alkohole			
Glycerin	150	4,5	B
	200	45	
Diglycol	20	1—<0,01	B
Triglycol	20	0,01	
Dipropylglycol	20	0,03	
6. Verschiedene			
Dibutoxyltetraglycol $C_4H_9O-(C_2H_2 \cdot O)_4 \cdot OC_4H_9$	20	<0,01	B
Methylabietinat (= Abalyn)	25	<0,01	B
	100	<1,0	
	200	6/5,6	
	250	36	
	300	165	
Methyldihydroabietinat (= Herculyn)	25	<0,1	B
	100	<1,0	
	200	4/4,5	
	250	29	
	300	135	
Triglycol-dihydroabietinat (Staybelite Nr. 3)	100—125°	2,5	B
Chlordiphenyl (Aroclor 1242 1248 1254)	203	33	
		18	
		9	
o-Nitrodiphenyl	140	2	B
	150	3,5	
	160	5,2	
	180	13	
	200	25	
Campher	18	38	
Octadecen u. Octadecadien-Nitril	150	0,60	

Gas, so wird der Dampfdruck p in seiner Abhängigkeit vom Molekulargewicht M und der Verdunstungsmenge μ gekennzeichnet durch

$$p = 17,15 \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \mu. \quad (1)$$

Die Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur T wird üblicherweise ausgedrückt durch

$$\log_{10} p = \frac{-A}{T} + B \quad (2)$$

$$\log_{10} p = \frac{-\Delta H}{2,303 \cdot R T} + \text{const.} \quad (3)$$

Hier sind A und B Konstante und ΔH die latente Verdampfungswärme, deren Zahlenwerte für einige Weichmacher aus nachstehender Tabelle 2 entnommen werden können.

Wir haben unter Benutzung dieser Werte den Dampfdruck bei den für die Verarbeitung des Polyvinylchlorids wichtigen Temperaturen 150° resp. 175° resp. 200° in mm Quecksilber errechnet. Soweit ein Vergleich mit den in Tabelle 1 aufgenommenen Weichmachern möglich ist, erkennt man, daß die Dampfdrücke zwar größenordnungsmäßig übereinstimmen, jedoch offensichtlich die zur Untersuchung gekommenen Präparate in der Reinheit recht verschieden waren.

Tabelle 2

Konstanten der Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur sowie der Dampfdruck bei 150° resp. 175° resp. 200° (nach SMALL)

Weichmacher	A	B	p (mm)			H kcal/g mol
			150°	175°	200°	
1. Phosphorsäureester						
Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	5812	12,85	0,10	0,14	2,8	26,6
Trikesylphosphat (techn.)	5925	12,69	0,20	0,32	1,5	27,1
2. Phthalsäureester						
Dimethyl	4113	11,06	21,4	87,1	239	18,8
Diäthyl	4308	11,26	11,5	45,7	144	19,7
Dibutyl	4871	11,75	1,7	8,5	28,1	22,3
Dibutyl (techn. dest.)	5122	12,59	3,1	15,5	54,9	23,4
Dibutyl (techn. dest.)	4680	11,21	1,6	7,2	25,7	21,4
Diamyl	5191	12,04	0,18	2,8	12,6	23,7
Dihexyl	5381	11,98	0,53	1,00	3,8	24,6
Di-(2-äthylhexyl)	5590	12,12	0,12	0,2	2,1	25,6
	5757	12,47	0,13	0,2	2,0	26,3
3. aliphatische Säureester						
Tetrahydrofurfuryloleat	5156	10,92	0,19	0,34	1,0	23,6
Dibutylsebacinat	5022	11,58	0,21	2,3	8,5	23,0
Di-(2-äthylhexyl)sebacinat	5934	12,25	0,56	0,1	0,20	27,1
Dibenzylsebacinat	6320	12,78	0,014	0,21	0,41	28,9
	6116	12,04	0,035	0,46	0,91	28,0

Bei graphischer Auswertung der obigen Gl. (2) erhält man eine Schar paralleler Geraden in der Reihe der Phthalsäureester.

SMALL, SMALL und COWLEY können weiterhin ermitteln, daß die Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme vom Dampfdruck bei 100° bei den Phthalsäureestern der Gleichung

$$\Delta H = 19,0 - 2,4 \log p_{100^\circ} \quad (4)$$

gehört. Sie läßt sich jedoch nicht für die Ester der Phosphorsäure anwenden. Die Ester mit den langkettigen Alkoholen haben infolge

Tabelle 3

Konstanten der CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung und Dampfdrücke (p) bei 100° resp. 150° resp. 165° resp. 175° (nach PERRY u. WEBER)

Weichmacher	A	B	p(μ)				ΔH kcal/gmol
			100°	150°	165°	175°	
1. Phosphorsäureester Triärylphosphat	5480	14,12	0,37	14,5	40,8	77,7	25,1
2. Phthalsäureester							
Dibutyl	4450	13,58	41,7	1150	2640	4470	20,3
	4680	14,21	45,7	1380	3311	5754	21,4(H) ⁺
Diamyl	4560	13,57	21,8	616,6	1446	2455	20,9
Di-n-octyl	5620	14,68	0,24	24,55	70,8	(138)	25,7
Di-(2-äthylhexyl)	5440	14,62	1,100	57,5	(158,5)	(239)	24,9
	5590	15,11	1,32	77,6	229,1	426,6	25,6(H) ⁺
Di-n-tetradecyl-	6580	15,97	0,47	2,57	8,91	19,5	30,1
Dibutyltetrachlorphthalat	5210	14,20	1,69	75,86	204	371	23,8
3. aliphatische Säureester							
Butylstearat	5220	14,88	7,58	(346,7)	(912)	(1697)	23,9
Di(isooctyl-)adipinat	4960	13,85	35,4	(132)	(338)	(603)	22,7
Dibutylsebacinat	4850	14,10	12,6	(426)	(1072)	(1862)	22,2
Di-n-amylsebacinat	5180	14,42	3,4	(148)	(389)	(724)	23,7
Di-(2-äthylhexyl-)sebacinat	5780	14,90	0,40	17,4	50,1	100	26,4
Di-n-tetradecyl-sebacinat	7080	16,42	0,036	0,204	1,82	4,17	32,4
Dibenzylsebacinat	5860	14,50	0,16	4,47	13,2	26,3	26,8

(H)⁺ nach HICKMAN

der stark verzweigten Konfiguration abnorm hohe Dampfdrücke und die Triärylphosphate haben sehr kleine Dampfdrücke wegen ihrer massiven Konfiguration.

Während SMALL und Mitarbeiter eine dynamische Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes benutzen, wenden E. S. PERRY und W. H. WEBER³⁾ eine statische Methode mit dem Pendel-Tensimeter an. Die von ihnen bestimmten Konstanten der CLAUDIUS-CLAPEYRON-Gleichung und die Dampfdrücke einiger Weichmacher bei 100° resp. 150° resp. 165° resp. 175° haben wir in Tabelle 3 geordnet.

Die Dampfdrücke sind entweder aus den graphischen Darstellungen der Meßergebnisse von PERRY und WEBER abgelesen oder nach Gl. (2) berechnet (Klammerwerte der Tabelle). Ein Vergleich der Konstanten A und B der Gl. (2) auf Grund der Messungen von SMALL oder von PERRY läßt leider keine Übereinstimmung erkennen. Die Ursachen hierfür

³⁾ E. S. PERRY u. W. H. WEBER, J. Amer. chem. Soc. 71, 3726 (1949).

können bereits in der Reinheit der geprüften Ester liegen, da es sich wohl in den meisten Fällen um technische Produkte handelt. Inwieweit methodische Fehler durch die Verschiedenartigkeit der Meßmethodik außerdem sich hier noch auswirken, kann nur dann ermittelt werden, wenn ein und dasselbe Produkt nach der dynamischen wie auch nach der statischen Methode gemessen wird. Die Sicherheit der Aussage jeder einzelnen Methode für sich betrachtet, erscheint etwa gleich groß. Hinsichtlich des hier interessierenden Dampfdruckes dieser Ester-Weichmacher sind für die einzelnen Temperaturen die Werte wenigstens größenordnungsmäßig übereinstimmend. Wir haben für Dibutylphthalat und Di(2-äthyl-)hexylphthalat noch die Werte für die Konstanten aufgenommen, wie sie sich aus den direkten Bestimmungen des Dampfdruckes schwer flüchtiger Substanzen nach den Arbeiten von K. HICKMANN, J. HECKER u. N. D. EMBREE⁴⁾ ergeben haben.

FRANK H. VERHOEK und L. MARSHALL⁵⁾ bestimmen den Dampfdruck des Tri-m- resp. -p-Kresylphosphats, Dibutylphthalats und Dibenzylsebacinat nach 4 verschiedenen Methoden. In jedem Fall erhalten sie die theoretisch geforderte geradlinige Abhängigkeit des $\lg p$ vom $1/T$. Die aus diesen Messungen sich errechnenden Konstanten der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung und die latente Verdampfungswärme ΔH sind folgende:

	A	B	ΔH
Tri-m-kresylphosphat	6088	15,886	27,85 Präp. I
	5373	13,982	24,58 Präp. II
Tri-p-Kresylphosphat	5926	15,223	27,11
Dibutylphthalat	5122	15,589	23,44
Dibenzylsebacinat	6320	15,775	28,91

Einige Dampfdrücke sind in Tabelle 1 mit aufgenommen.

Eine Auswertung dieser Meßergebnisse nach den Einflüssen der Konstitution bestätigen, daß die Ester-Weichmacher mit aromatischen Gruppen einen niedrigeren Dampfdruck haben als diejenigen, bei denen die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome in einer offenen Kette angeordnet sind. In der Reihe der Phthalate wie auch der Sebacinate zeichnet sich ab, daß mit steigendem Molekulargewicht auch der Dampfdruck etwa linear fällt, so daß man bei graphischer Auswertung der Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme von der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkohol-Komponente der Phthalate wie auch der Seba-

⁴⁾ K. HICKMAN u. a., Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **9**, 264 (1937).

⁵⁾ F. H. VERHOEK u. L. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2737 (1939).

cinatc jeweils eine nahezu lineare Funktion erhält, wobei die Phthalat-Kurve unterhalb der für die Sebacinatc verläuft.

Für die Verarbeitung der Weichmacher ist noch von Interesse, bei welcher Temperatur die Weichmacher den gleichen Dampfdruck haben. PERRY und WEBER haben ihre Messungen in dieser Richtung ausgewertet für $p = 1 \mu$ und $p = 50 \mu$.

Diese Temperaturen haben wir für eine Reihe von Weichmachern wiederum innerhalb homologer Gruppen, unter Heranziehung auch anderer Meßwerte, in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
Temperaturen (t) gleichen Dampfdruckes für einige Weichmacher

Weichmacher	$p = 50 \mu$ t°	$p = 1 \mu$ t°
1. Phosphorsäureester		
Tri-(2-äthylhexyl)-phosphat	165	132
Trikresylphosphat	168/162	115
2. Phthalsäureester		
Dimethylphthalsäureester	55	12
Diäthylphthalsäureester	62	15
Dibutylphthalsäureester	102/97	55/45
Diamylphthalsäureester	111	63
Diethylphthalsäureester	120	—
Di-n-octylphthalsäureester	160	110
Di-(2-äthylhexyl)ester	148/48	99/85
Di-n-tetradecylester	188	139
Dibutyltetrachlorphthalat	144	94
3. aliphatische Säureester		
Butylstearat	123	78
Tetrahydrofurfuryloleat	162	—
Di-i-octyladipinat	135/138	85
Dibutylsebacinat	118/119/132	71
Di-n-amylsebacinat	134/135	86
Di-(2-äthylhexyl)sebacinat	165/150	115
Di-n-tetradecylsebacinat	208	158
Dibenzyl-sebacinat	185/177	131/142
Butylphthalyl-glycolsäureester	130	90
Äthylphthalyl-glycolsäureester	115	65
Methylphthalyl-glycolsäureester	105	60

Für die Reihe der Phthalate ergibt sich auch hier eine geradlinige Abhängigkeit der Temperatur für $p = 50 \mu$ von der Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkohol-Rest.

Die unter dem Gesichtspunkt der Qualitätskontrolle der Weichmacher in eigenen Versuchsreihen ermittelten Meßwerte sind im TORRICELLISCHEN Vakuum erhalten, wobei die Kontrolle auf Gasfreiheit der Apparatur mit dem Barometer vorgenommen wurde⁶⁾.

Schon die ersten Messungen der bei Raumtemperatur und bei 100° durchgeführten Versuchsreihen zeigten keine reproduzierbaren Werte. Durch Entgasen der Ester konnte zwar eine Verringerung des Dampfdruckes, jedoch keine Konstanz erreicht werden. Einen Überblick darüber gibt die Tabelle 5.

Tabelle 5
Dampfdruck in mm Hg von Phthalsäureestern im TORRICELLISCHEN Vakuum

Weichmacher	vor		und nach dem Entgasen	
	21°	100°	21°	100°
Dimethylphthalat	15	89	4,0	7,0
Diäthylphthalat	14	93	4,5	8,5
Dipropylphthalat	9	39	5,0	9,5
Dibutylphthalat	12,5	58		
Diamylphthalat	11	32		
Phthalat C ₄ -C ₅ -Gemisch. .	15	16		

Bei diesen Estern handelt es sich um handelsübliche Weichmacher aus der großtechnischen Fabrikation der Jahre 1940 bis 1945. Es dürfte sich wohl hier nicht um gelöste Gase handeln, sondern um flüssige Verunreinigungen. Bestimmt man nämlich die Dampfdrücke an bei 100° gealterten Weichmachern neben ihrer Flüchtigkeit bei dieser Temperatur aus einer offenen Schale in ruhender Luft, so ergibt sich am Beispiel des Dibutylphthalats und des Phthalat C₄₋₅-Alkohol-Gemisches, daß zunächst der Dampfdruck infolge der Abgabe einer leichter flüchtigen Substanz abnimmt. Dann setzt thermischer Zerfall ein, dessen Geschwindigkeit offenbar größer ist als die Verdampfungsgeschwindigkeit der entsprechenden Verunreinigungen. (Tabelle 6.)

Tabelle 6. Dampfdruck an frischen und gealterten Weichmachern

Tage	Alterung bei 100° C		Dampfdruck in mm Hg			
	% Flüchtigkeit		24° bis 30° C		100° C	
	Dibutyl-	C ₄₋₅ -Ester	Dibutyl-	C ₄₋₅ -Ester	Dibutyl-	C ₄₋₅ -Ester
0	0	0	24	22	67,5	62,0
3	2,0	4,0	17,5	14,5	54,5	57,5
6	4,5	4,6	11,0	9,5	25,0	23,5
8	5,2	6,5	17,5	28	53,5	78,5

⁶⁾ Experimentell bearbeitet von E. MÖBIUS 1945/46, siehe ferner auch GEORGE S. GARDNER u. EDW. BREWER, Ind. Engng. Chem. **29**, 179 (1937).

Von besonderer Bedeutung erschien uns noch der Dampfdruck eines aus Polyvinylchlorid-Walzfolien (Fabrikationsfolien) extrahierten Dibutylphthalats. Er ist bei Raumtemperatur nur unwesentlich verschieden von dem an der ursprünglichen Substanz gemessenen; wir fanden bei 23° $p = 13,5$ resp. $10,5$ mm und bei 100° $p = 25,5$ resp. $21,5$ mm. Der bei 100° so wesentlich niedrigere Dampfdruck würde bedeuten, daß die beim Walzprozeß entstehenden Zersetzungsprodukte des Dibutylphthalats sich auch schon hierbei verflüchtigen. Auch die analytische Kontrolle einer Walzfolie zeigt ja stets einen geringeren Dibutylphthalatgehalt an, als dem Sollwert entspricht. Der aus den Folien extrahierte Phthalsäuredibutylester hat einen Dampfdruck, der etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie der eines 6 Tage bei 100° gealterten Butylesters.

Aus der Übereinstimmung der chemischen Zusammensetzung zweier Weichmacher verschiedener Herstellungsstätten läßt sich keineswegs der Schluß ziehen, daß sie nun auch in ihren physikalischen Eigenschaften übereinstimmen. Dies ergibt sich beispielsweise beim Vergleich der Phthalsäureester der C_{9-11} Alkohole resp. der C_{7-9} -Alkohole aus 2 verschiedenen Fabrikationsstätten.

Tabelle 7

Dampfdrücke chemisch identischer Phthalate aus verschiedenen Fabrikationsstätten (A u. B)

	t	p	
Phthalat C_{7-9}	27°	A 5,5 mm	B 13,0 mm
	100°	12,5 mm	37,0 mm
Phthalat C_{9-11}	27°	A 5,5 mm	B 18 mm
	100°	15,5 mm	57,5 mm

In einigen Fällen gelang es uns, das völlig abnorme Verhalten einiger Phthalsäureester bei dem Verwalzen von Polyvinylchlorid (Kleben) auf Verunreinigungen mit hohem Dampfdruck zurückzuführen, obwohl die übrigen analytischen Werte dieser Weichmacher-Chargen sich im Rahmen des üblichen hielten. Durch eine Entgasung bei erhöhter Temperatur konnte so der Dampfdruck um etwa 30% verringert werden.

Wenn die Auffassung, daß es sich bei den für die hohen Dampfdrücke der Phthalate verantwortlichen Substanzen um Verunreinigungen handelt, richtig ist, so ist weiterhin zu erwarten, daß die Viscosimetrie der Phthalate in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung Unterschiede in der Richtung aufzeigen wird, daß die Viscosität der Phthalate vor der Entfernung der Verunreinigungen kleiner ist als

nachher. Ein im Vakuum bei etwa 35° bis 40° entgaster Phthalsäure-C₄₋₅-Alkoholester ist im Vergleich zu einem 5¹/₂ Tag bei 95° gealterten Produkt viscosimetriert. Mit der Gewichtsabnahme von 4,9% ist eine Steigerung der Viscosität von durchschnittlich 6% verbunden. Der Vergleich der entsprechenden Viscositäts-Temperatur-Kurven zeigt, daß ihre Steilheit von 0,85 auf 0,91 ansteigt.

VERHOEK und MARSHALL⁷⁾ haben aus Polyvinylchlorid und Trim-Kresylphosphat bei 140°C durch Verpressen bei 33 atü während 5 Minuten einige Folien mit 15 bis 60% Weichmacher hergestellt und daran nach einer statischen Methode den Dampfdruck des Phosphats ermittelt. Im Vergleich zum Dampfdruck des reinen Esters wird hier der Dampfdruck höher gefunden. Es scheint so, daß der Dampfdruck der Weichmacher in den Folien im Gebiet zwischen 15 bis 100% Weichmacher von seiner Konzentration abhängig ist. Für 129°C beispielsweise ist der Dampfdruck des reinen Phosphats 5,57 μ , in der Folie mit 60% Phosphat 6,02 μ ; in der mit 30% Phosphat 4,97 μ und in der mit 15% Phosphat 7,02 μ .

2. Die Flüchtigkeit der Weichmacher

Es ist eine Grundforderung, die an eine Substanz zwecks ihrer Verwendung als Weichmacher zu stellen ist, daß sie in der plastischen Masse verbleiben muß, um die angestrebten Eigenschaften der gesteigerten Weichheit und oft auch verringerten Zerbrechlichkeit dauerhaft zu verleihen. Es muß ihr also eine geringe Flüchtigkeit eigen sein.

Um einen Anhaltspunkt für die Auswahl der Substanzen unter diesem Gesichtspunkt der geringen Flüchtigkeit zu erhalten, gibt VALET⁸⁾ an, als Weichmacher nur solche Substanzen anzusehen, die einen Siedepunkt >200° bei 4 mm Druck aufweisen. REED⁹⁾ präzisiert diese Auffassung dahin, daß der Siedepunkt bei 4 mm Druck bei 225° und höher viel vorteilhafter ist. PATTON¹⁰⁾ schließt sich dieser Auffassung an.

Die Flüchtigkeit eines Weichmachers wird häufig bei Temperaturen oberhalb der in unseren Breitengraden zu erhaltenden Temperaturen festgestellt aus der Erwägung heraus, daß das Verhalten des Weichmachers bei der bei höheren Temperaturen vorgenommenen Verarbeitung vieler Hochpolymerer zu erkennen notwendig ist. Man sollte sich hierbei damit begnügen, die Prüfung der Flüchtigkeit nur so lange auszu-

⁷⁾ F. H. VERHOEK u. L. MARSHALL, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2737 (1939).

⁸⁾ VALET, Ind. Plast. mod. **5**, 36 (1953, Nr. 3).

⁹⁾ C. REED, J. Polymer Sci. **2**, 115 (1947).

¹⁰⁾ C. PATTON, India Rubber Wld. **127**, 371 (1952).

dehnen, wie etwa die Beanspruchung bei der Verarbeitung bei dieser Temperatur dauern wird. Neben der Feststellung, wie hoch hierbei der Verdunstungsverlust ist, sollte noch untersucht werden, ob und in welchem Ausmaße der Weichmacher hierbei eine Zersetzung erfährt. Die Quelle des Verdunstungsverlustes soll nur der Weichmacher selbst sein und nicht etwa ihm beigemischte, aus seiner Herstellung stammende Verunreinigungen. Es muß also vom Hersteller des Weichmachers die an sich selbstverständliche Forderung erfüllt werden, möglichst reine, einheitliche chemische Substanzen zur Verarbeitung zu geben.

Mit Rücksicht auf die überwiegende Verwendung weichmacherhaltiger Plaste bei Temperaturen zwischen -30° bis $+60^{\circ}$ erscheint es dann aber auch wenig sinnvoll, nun aus Untersuchungen über die Flüchtigkeit bei Temperaturen oberhalb dieser Einsatzgrenzen, aber unterhalb der eigentlichen Verarbeitungstemperaturen der Eukolloide zu Folgerungen zu kommen, die im Endergebnis zu einer Ablehnung eines Produktes als Weichmacher führen. Bei all diesen Prüfungen darf ja nicht außer acht gelassen werden, daß schließlich jede Substanz bei irgendeiner Temperatur einmal anfängt, eine merkliche Flüchtigkeit aufzuweisen.

Nach unseren Erfahrungen soll bei allen Untersuchungen über die Flüchtigkeit niemals ein einziger Wert zur Charakterisierung herangezogen werden, sondern es sollte stets aus einer graphischen Darstellung des Verhaltens über einen längeren Zeitraum die Beurteilung abgeleitet werden.

Zu dieser Schlußfolgerung kommen auch P. SCHMIDT und KL. STOECKHERT¹¹⁾, die eine besondere Betonung auf den Verlauf der Gewichtsabnahme in den ersten Stunden einer Wärmebeanspruchung legen. Sie machen fernerhin darauf aufmerksam, daß die Flüchtigkeit eines Gemisches von Weichmachern durchaus nicht immer dem Mittel der Einzelflüchtigkeiten entspricht. Es zeichnen sich hier ähnliche Vorgänge wie bei den Siedepunktdepressionen binärer und ternärer Lösungsmittelgemische ab.

Bereits vor 1945 konnten wir¹²⁾ zum Ausdruck bringen, daß es abwegig ist, aus den Bestimmungen der Flüchtigkeit der Weichmacher einen Schluß auf ihre Flüchtigkeit nach ihrer Verarbeitung zu einem Plast zu ziehen. Hierbei ist es vielmehr erforderlich, das Flächengebilde selbst zu prüfen.

Die hierbei einzustellenden Temperaturen und Zeiten richten sich nach der Maximalbeanspruchung, die der fertige Plast erfahren wird.

¹¹⁾ P. SCHMIDT u. KL. STOECKHERT, *Kunststoffe* **40**, 146 (1950).

¹²⁾ Nicht veröffentlicht infolge Kriegseignisse.

Je nach Plastrohstoff und Verarbeitungstechnik kann diese unterhalb wie auch oberhalb der Herstellungstemperatur liegen. Ist beabsichtigt, einen mit Weichmachern verarbeiteten Plast einer Dauerbeanspruchung bei einer über Raumtemperatur liegenden Temperatur zu unterwerfen, so kann eine Kurzprüfung bei einer noch höheren Temperatur einen relativ weitgehenden Schluß auf das Verhalten bei Dauerbeanspruchung zulassen.

Dagegen erscheint es nach unseren bisherigen Erfahrungen abwegig, aus dem Verhalten des Gebildes bei einer Kurzprüfung bei erhöhter Temperatur mehr als nur orientierende Schlüsse über das Verhalten bei langdauernder Beanspruchung bei Raumtemperatur zu ziehen.

Es ist sicher, daß die Relation Kurzprüfung bei erhöhter Temperatur zur Dauerbeanspruchung bei Raumtemperatur für jeden Plast je nach Rohstoff, Weichmacher und auch anderen Verarbeitungszusätzen verschieden ist.

Auch SCHMIDT und STOECKHERT haben sich dahin geäußert, daß die am Weichmacher gemessene Flüchtigkeit durchaus nicht symbar mit seiner Flüchtigkeit aus dem Verband mit Hochpolymeren ist.

Hinsichtlich der Höhe der für Kurzprüfungen einzuhaltenden Prüftemperaturen der weichmacherhaltigen Halb- und Fertigfabrikate soll der Hinweis nicht vergessen werden, daß bei dunklen, kunstlederartigen Gebilden in direkter Sonneneinstrahlung Temperaturen von 70° bis 75° auch im Freien durchaus keine Seltenheiten sind.

2.1. Bestimmung der Flüchtigkeit der unverarbeiteten Weichmacher

Die Methoden zur Bestimmung der Flüchtigkeit eines Weichmachers sind nicht einheitlich, sie variieren nach Temperatur, Dauer, Größe der Oberfläche und Höhe der Weichmacher-Schicht und zeigen auch eine erhebliche Abhängigkeit von der an sich recht einfachen apparativen Anordnung.

2.1.1. Die Flüchtigkeit bei Temperaturen bis zu 100° C

v. MÜHLENDAHL und H. SCHULZ¹³⁾ führten 1927 die Prüfung der Verdunstungsgeschwindigkeit von für Nitrolacke zu verwendenden Weichmachern bei 100° C durch unter dem Gesichtspunkt, daß diese Temperatur gewählt wurde, um die Versuchszeiten abzukürzen, da „das Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur natürlich nicht vollständig dem bei 100° entspricht“. Sie verwenden 10 g Weichmacher, die sie

¹³⁾ v. MÜHLENDAHL u. H. SCHULZ, Farbe u. Lack 1927, 276.

in einem Glasschälchen von 75 mm Durchmesser in einem elektrisch geheizten, gut ventilierten Trockenschrank bei 100° C stehen lassen. Sie bestimmen die Gewichtsabnahme mit fortschreitender Lagerzeit und bewerten diese als Maß der Verdunstungsgeschwindigkeit. Für einige Weichmacher sind nach 10 Tagen resp. beim Kampfer nach 2 Tagen die prozentualen Gewichtsabnahmen nachstehend angegeben. (Tabelle 8.)

Tabelle 8
Flüchtigkeit von Weichmachern nach v. MÜHLENDahl und SCHULZ

Triphenylphosphat	10 Tage	100° C	1,0%
Trikresylphosphat	10 Tage	100° C	0,5%
Dibutylphosphat	10 Tage	100° C	8,2%
Diamylphthalat	10 Tage	100° C	8,1%
Rizinusöl	10 Tage	100° C	0,1%
Kampfer	2 Tage	100° C	99,8%

Obwohl offenbar der Verlauf der Verdunstung aufgenommen ist, begnügen sich die Autoren mit der Mitteilung des Endergebnisses. Angaben darüber, ob diese Werte für jeden Weichmacher nacheinander in dem gleichen Trockenschrank gefunden wurden oder ob mehrere Weichmacher zusammen erwärmt wurden und wie hoch der Wiederhol-Streubereich ist, werden nicht gemacht.

A. KRAUS¹⁴⁾ weicht in seinen Arbeiten von dieser Methode insofern ab, als er jeweils 1 g Weichmacher in einer „flachen Glasschale eine Woche lang in einem Trockenofen auf 90° C erhitzt“. Er gibt ausdrücklich an, daß „sämtliche 10 Weichmacher zu gleicher Zeit warm gelagert wurden“, um alle Einflüsse infolge Temperaturschwankungen gleichmäßig zur Auswirkung kommen zu lassen. Er übersieht jedoch, daß eine isotherme Destillation des einen Weichmachers in den anderen stattfinden kann. Seine Werte stellen sich wie folgt dar (Tabelle 9):

Tabelle 9
Flüchtigkeit der Weichmacher bei 90° C, 1 Woche, nach KRAUS

Tributylphosphat	82,99%	Sipalin Spezial	4,47%
Trikresylphosphat	0,08%	Sipalin M.O.M.	5,90%
Dibutylphthalat	68,20%	Rizinusöl	0,10%
Diamylphthalat	8,33%	Casterol	0,79%
Butylstearat	5,40%	Ricol 242	0,98%

¹⁴⁾ A. KRAUS, Farbe u. Lack 1932, 121.

Diese Meßreihe zeigt recht deutlich, daß es eigentlich wenig sinnvoll ist, eine zu lange Versuchsdauer anzuwenden; denn schließlich kann man in irgendeiner Zeit bei einer Temperatur jeden Körper verdunsten. Trotz dieser hohen Flüchtigkeit hat ja schließlich das Dibutylphthalat seine Eignung für viele Verwendungszwecke unter Beweis gestellt, und für die Herstellung lichtechter Weißlacke auf Nitrobasis wird Tributylphosphat auch noch genutzt, obwohl doch eigentlich diese hohen Flüchtigkeiten abschreckend wirken sollten. Verständlich ist hier der geringe Verdampfungsverlust des Amylphthalats im Vergleich zum Dibutylphthalat nur unter dem Gesichtspunkt, daß entweder das verwendete Dibutylphthalat qualitativ minderwertig war oder daß das Diamylphthalat als Destillationsvorlage wirkte.

Eine erhebliche Verschiedenheit der einzelnen Chargen des Handelsproduktes Dibutylphthalat hat auch MÜNZINGER¹⁵⁾ festgestellt. Die einzelnen Proben sind unter gleichen Bedingungen bis zu 9 Stunden auf 100° C erhitzt und der Verlauf der Verdunstungskurve aufgenommen (Abb. 1). Die beiden dargestellten Kurven zeigen deutlich das abweichende Verhalten der beiden Handelsprodukte auf und die Zwecklosigkeit, etwa aus dem Siedepunkt ein Werturteil über einen technischen Weichmacher zu fällen.

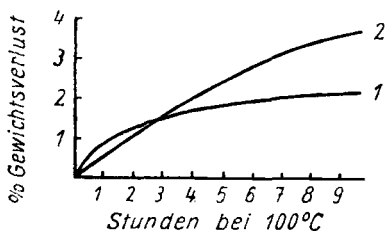


Abb. 1. Verflüchtigungskurve von zwei verschiedenen Dibutylphthalatprodukten beim Erhitzen auf 100° C

Wir haben uns im Jahre 1946 nochmals mit der Flüchtigkeit des Handelsproduktes Dibutylphthalat beschäftigt und in enger Anlehnung an die Methodik von v. MÜHLENDAILL und SCHULZ resp. KRAUS zwei zeitlich weit auseinanderliegende Chargen Dibutylphthalat untersucht. Hierzu kamen je 20 g in je 3 Parallelversuchen zur Anwendung, wobei wir die Verdunstung in Glasschalen bei 100° C bis zum völligen Verbrauch des Phthalats durchführten, was in 145 Tagen erreicht war. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Verdunstungsverlustes von der Zeit zeigt in sehr guter Übereinstimmung der Einzelbestimmungen einen linearen Verlauf, deren Anfangswerte in Tabelle 10 aufgeführt sind.

Einige Jahre später haben wir in einem anderen Laboratorium an Estern der Phosphorsäure resp. Phthalsäure resp. Vorlauffettsäuren derartige Bestimmungen der Flüchtigkeit nochmals wiederholt, wobei

¹⁵⁾ W. MÜNZINGER, *Kunststoffe* **24**, 137 (1934).

Tabelle 10
Verdunstungsverlauf in % von Dibutylphthalat

Zeit in Tagen	1	2	3	5	8	10	12
%	1,1	1,5	2,2	3,4	5,0	6,0	7,2
Zeit in Tagen	15	19	20	22	25	30	
%	8,9	11,1	11,7	12,9	14,6	18	

je 10 g Weichmacher in Schalen von 7 cm Durchmesser eingewogen wurden. Nach 24 Stunden Lagern bei 100° C betrug die prozentuale Flüchtigkeit für

Trikresylphosphat	1,1/1,1	Di(äthylhexyl)phthalat aus	
Dibutylphthalat aus		Fabrikationsstätte A . . .	0,95/0,79
Fabrikationsstätte A . . .	0,72/0,94	Fabrikationsstätte C . . .	0,20/0,11
Fabrikationsstätte B . . .	2,6/2,0	Adipinat C ₇₋₉ -Alkohol . . .	0,55/0,46
Phthalat-C ₄₋₆ Alkohol . . .	0,78/0,71	Fettsäure-Polyglycol-Ester	1,9/1,2
Phthalat-C ₇₋₉ Alkohol . . .	0,78/0,94	Fettsäure + Hexantriol . . .	5,6/4,1
Phthalat-Iso-C ₆ -Alkohole . .	0,89/0,70		

Die Schalen standen hierbei in einem runden Trockenschrank ohne Luftbewegung.

BARRON¹⁶⁾ hat ohne weitere Angaben über die Bestimmungsmethode die Flüchtigkeit einiger Weichmacher bei 100° C bis zu 100 Stunden graphisch dargestellt. Wir haben diese wiederum unter konstitutionellen Gesichtspunkten in den Abb. 2—5 dargestellt.

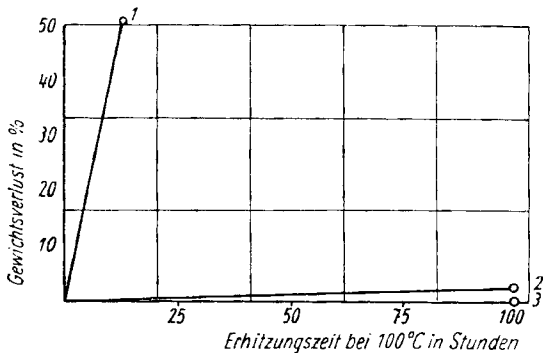


Abb. 2. Flüchtigkeit von Tributylphosphat (1), Triphenylphosphat (2) und Trikresylphosphat (3)

Aus der zusammenfassenden Darstellung von BARRON ergibt sich eine Gruppe der relativ leicht flüchtigen Weichmacher, bei denen schon innerhalb der ersten 24 Stunden 50% des Weichmachers verflüchtigt sind. Hierzu gehören Tributylphosphat, Dimethyl- und Diäthylphthalat. Andererseits sind zu den sehr schwer flüchtigen Weichmachern zu rechnen das Triphenyl- und Trikresylphosphat, Dioctylphthalat und Tributylcitrat. Bei ihnen beträgt selbst

¹⁶⁾ H. BARRON, *Plastics* **1943**, 449.

nach 100 Stunden der Verdampfungsverlust weniger als 5%, die übrigen Produkte ordnen sich hierzwischen ein. In jedem Fall zeigt die Verdunstung einen geradlinigen Verlauf.

Bei einer 6stündigen Behandlung bei 100° zeigt der Vorlauffettsäureester mit Hexantriol eine maximale Flüchtigkeit von 1%¹⁷⁾, ohne daß aber die Bestimmungsmethode angegeben wurde.

Im Zuge unserer Arbeit auch bei höheren Temperaturen als 100° durchgeführten Arbeiten über den Verlauf der Verdunstung der Weichmacher haben auch wir die Unzulänglichkeit der Benutzung der üblichen Trockenschranke erkannt und werden weiter unten darüber noch Näheres mitteilen. HOFMEIER¹⁸⁾ schlägt die Benutzung eines Gerätes zur Schnellwasser-Bestimmung nach der Bauart von BRABENDER vor. Uns stand ein solcher Apparat aus der Fertigung des Jahres 1949 zur Verfügung, und zwar in der Ausführung ohne rotierenden Teller. Wir haben in Verfolgung

¹⁷⁾ Merkblatt des Herstellerbetriebes.

¹⁸⁾ H. HOFMEIER, Kunststoffe 38, 235 (1948).

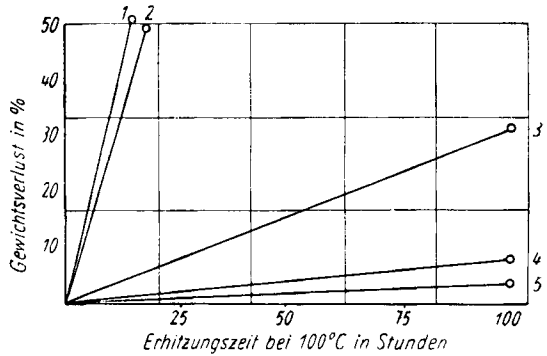


Abb. 3. Flüchtigkeit von Dimethylphthalat (1), Diäthylphthalat (2), Dibutylphthalat (3), Dihexylphthalat (4) und Diocetylphthalat (5)

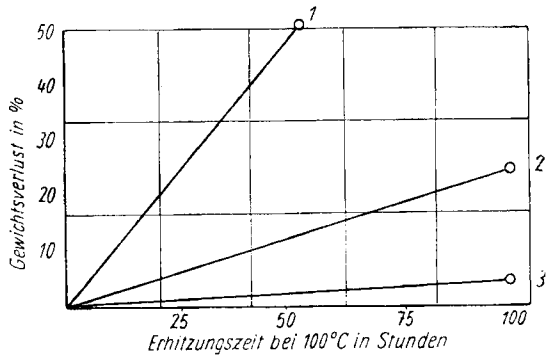


Abb. 4. Flüchtigkeit von Triäthyleitrat (1), Dibutylsebacat (2), und Tributyleitrat (3)

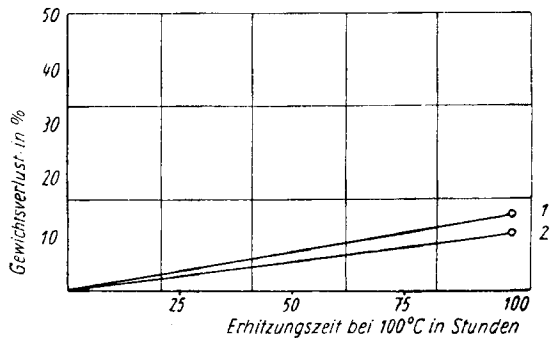


Abb. 5. Flüchtigkeit von Butylacetyl-Ricinoleate (1) und Butylphthallyl-butyl-glycolate (2)

der Anregungen zur Normung der Methode der Bestimmung der Weichmacher-Flüchtigkeit bei 90° C gearbeitet und die Verdunstung bei maximal 48 Stunden Versuchsdauer in einer Reihe von Zwischenwägungen festgestellt. Der Apparat ließ sich innerhalb 23 Minuten von Raumtemperatur auf 90° C aufheizen; während einer Wägung fällt die Temperatur um 2° ab. Die Kontrolle der automatischen Waage im Apparat ergab eine bis zu 5% geringere Flüchtigkeit. Wird als Vergleichssubstanz Dibutylphthalat stets mit benutzt, so machte die im Waagenraum einsetzende Weichmacher-Kondensation schließlich sogar die Wägung außerhalb des Brabenders mit Gewichten nötig. Offenbar erfolgt die Verdunstung auch im Raum oberhalb der zur Aufnahme der Substanzen dienenden Schalen nicht gleichmäßig. Nachstehend sind die Gewichtsverluste für Dibutylphthalat und Weichmacher ED 242, die sich jeweils in allen 10 Schalen befanden, nach 7 resp. 24 resp. 49 Std. wiedergegeben. (Tabelle 11).

Tabelle 11
Flüchtigkeit von Phthalaten im Brabender bei 90° C

Dibutylphthalat					
Schale Nr.	0	1	2	3	4
Verlust nach 7 Stunden = %	18,9	14,6	16,2	22,9	21,2
Verlust nach 24 Stunden = %	36,8	31,3	34,3	45,8	54,9
Schale Nr.	5	6	7	8	9
Verlust nach 7 Stunden = %	18,4	12,9	9,5	9,2	9,9
Verlust nach 24 Stunden = %	56,1	50,4	37,9	36,6	40,3
ED 242					
Schale Nr.	0	1	2	3	4
Verlust nach 7 Stunden = %	2,3	2,3	2,5	3,3	3,5
Verlust nach 24 Stunden = %	4,2	4,8	8,7	8,0	10,7
Verlust nach 49 Stunden = %	9,4	9,8	15,4	16,5	19,7
Schale Nr.	5	6	7	8	9
Verlust nach 7 Stunden = %	3,8	3,1	2,7	3,1	2,3
Verlust nach 24 Stunden = %	12,3	10,3	8,4	7,1	7,8
Verlust nach 49 Stunden = %	21,1	17,9	16,1	13,8	13,7

All diese Erfahrungen sind nicht ermutigend, einen solchen Schnellwasser-Bestimmungsapparat zur Bestimmung der Weichmacherflüchtigkeit zu benutzen. Für unzuweckmäßig wird auch der Vorschlag angesehen, die Vergleichssubstanz Dibutylphthalat stets mit zu wägen. Auch ohne eine Vergleichssubstanz überhaupt kann die Flüchtigkeit eines Weichmachers mit genügender Genauigkeit in % Gewichtsverlust angegeben werden.

Aus unseren weiteren Versuchsreihen sind einige Beispiele der prozentualen Flüchtigkeit bei 90° C nachstehend gegeben. Die Grenzwerte für das analysenreine Dibutylphthalat resp. für den technischen Weichmacher ED 356 sind in der aus Tabelle 12 ersichtlichen Art erhalten.

Tabelle 12
Prozentuale Flüchtigkeit von Weichmachern bei 90° C im Brabender

Weichmacher	nach 7 Std.	24 Std.	49 Std.
Dibutylphthalat	9,6 bis 19	27 bis 46	89 bis 99
ED 356	5,5 bis 7,7	10,5 bis 13,9	25 bis 29
Palatinol HS	6,1/4,0	10,8/15,8	—
ED 242	2,5/2,7	4,7/5,7	15,2/15,8
Palatinol AH	7,4/6,7	23,0/22,7	—
IW 100	1,7/2,0	9,0/8,7	—
IW 40	13,1/12,2	43,0/41,0	—
Elaol	14/14	23,0/26	—
Trikesylphosphat	2,1/2,0	2,5/2,7	—

Auch HOFMEIER stellt fest, daß im Brabender-Gerät Unterschiede in der Temperatur und Belüftung an den verschiedenen Punkten des Trockenraumes vorhanden sind, und bringt weiter zum Ausdruck, daß durch die ständige Bewegung der Proben im Raum ein hinreichender Ausgleich stattfindet. Er führt seine Versuche mit dem Modell des rotierenden Tellers bei 70° C und 8 Stunden aus. Seine Ergebnisse an 4 Weichmachern, von denen der eine technische Palatinol C (Kurve I der Abb. 6) ist, faßt er in dieser Abbildung graphisch zusammen. Den ersten Anstieg führt er auf die Abgabe leicht flüchtiger Verunreinigungen zurück. Gegen die Verwendung von Weichmachern, die sich hinsichtlich ihres Verdunstungsverlaufes den Kurven I bis III anpassen, hat HOFMEIER keine Bedenken, wohl aber gegen die von Weichmachern mit stetig fortschreitender Verdunstung.

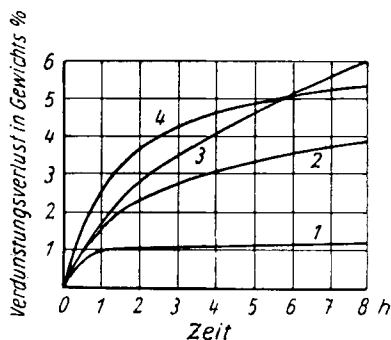


Abb. 6. Flüchtigkeit von Weichmachern im Brabender bei 70° C [nach HOFMEIER in „Kunststoffe“ 38, 235 (1948)]

Wir können uns einer solchen Interpretation nicht anschließen, da wir zeigen konnten, daß schließlich jeder Weichmacher bei irgendeiner Temperatur und in endlichen Zeiträumen völlig verdunstet werden

kann. Die Anwendung eines Luftstromes trägt selbstverständlich noch zur Beschleunigung der Verdunstung bei.

Eine Übersicht über die Flüchtigkeit (%) der Weichmacher verschiedener Konstitution bei Temperaturen bis 100° C enthält die Ta-

Tabelle 13

Übersicht über die Flüchtigkeit (%) von Weichmachern verschiedener Konstitution bei Temperaturen bis 100° C

Weichmacher	90°			100°	
	24	48	100 Std.	2	24 Std.
1. Phosphorsäureester Triäresylphosphat	0,3	0,4	0,5 Br	0,01 mg/cm ² h	1,1% Tr
2. Phthalsäureester					
Edenol 242 K	0,7	0,9	Br		
IW 100 spezial			<0,1 Br		0,2/0,1 Tr
IW 110			<2 Br		
IW 110 spezial			<2 Br		
IW 111			<2 Br		
Edenol 210	<0,5	0,8	Br		
Palatinol C				3,5 Br	2,6 Tr
Palatinol AH					0,95 Tr
Palatinol HS					0,89 Tr
ED 242					0,80 Tr
ED 356					0,78 Tr
Rodamoll PH					0,9 Tr
Rodamoll PE					1,0 Tr
Rodamoll TK					1,6 Tr
Dicyclohexylphthalat	85°	72 Std.:	1,4%		
Weichmacher CEL	3,2		3,5 Br		
3. aliphatische Dicarbonsäureester					
Edenol 133	0,5	0,8	Br	0,33	0,55 Tr
IW 310					<3 Br
IW 300					18—21 Br
Thiodiglycolsäure + Intrasolvan-Ester				0,3	1,3 Tr
--- + Benzylalkohol				0,9	1,5 Tr
--- + Butanol + Benzyl- alkohol				1,3	5,0 Tr
4. weitere Ester					
Toluolsulfonsäure- Xylenol-Ester	1,2	1,9	2,0 Tr		1,6 Tr
Elaol				1,5	4,1 Tr
IW 40					1,9 Tr
IW 481				0,5 Br	

belle 13. Es sind hier die Werte zusammengefaßt, die teils mit dem Brabender¹⁹⁾, teils im Trockenschrank, Bauart Heräus, erhalten wurden.

Ein Vergleich der Tabellen 11 und 13 läßt sehr deutlich die Verdunstung fördernde Auswirkung des Luftstromes im Brabender erkennen.

Sie unterstreichen aber die Forderung nach der Schaffung einer Norm für die Bestimmung der Flüchtigkeit.

2.1.2. Die Flüchtigkeit bei Temperaturen über 100° C

Berücksichtigt man ferner, daß schließlich jeder Körper bei irgendeiner Temperatur einmal anfängt, eine merkliche Flüchtigkeit aufzuweisen, so erscheint es abwegig, einen Weichmacher z. B. deshalb abzulehnen, weil er bei 90° C innerhalb 4 Tagen eine Verdunstung von 5 bis 10%, dagegen bei der zur Polyvinylchlorid-Verarbeitung benötigten Temperatur und Zeit nur 1 bis 2% Verlust aufweist.

Wir haben deswegen seit 1937 immer wieder bei unseren Arbeiten zur Flüchtigkeit der Weichmacher Wert auf die Prüfung des Verhaltens bei 160° bis 180° C während 2 bis 1/2 Stunde gelegt, da auch heute noch dieses Temperaturgebiet für die Polyvinylchlorid-Verarbeitung einzuhalten ist und zugleich die thermische Maximalbeanspruchung der Weichmacher darstellt.

Aus den vielfältigen Variationen der Versuchsbedingungen in ihrem Einfluß auf den Verdunstungsverlauf seien einige Ergebnisse herausgegriffen.

Wir benutzten nebeneinander einen runden und einen prismatischen Trockenschrank, wobei beim ersten die entstehenden Dämpfe mit einer Wasserstrahlpumpe, ohne daß ein Vakuum sich ausbildete, abgezogen wurden.

Tabelle 14
Verdunstungsverlust (%) in verschiedenen Trockenschränken

Weichmacher	Temperatur	Zeit	unten	Mitte	vollgestellt
Runder Schrank					
Palatinal C	180°	1/2 Stunde	1,4/1,5	1,57/1,9	1,85/2,0
ED 242			0,81/0,90	0,70/0,96	1,1/0,75
Tetrylat C 79	160°	2 Stunden	0,97/1,19	1,14/1,30	1,25/1,25
ED 242			1,2/1,5	0,94/1,30	1,10/1,19
Tetrylat C 79			1,4/1,56	1,56/1,59	1,62/2,05
Prismatischer Schrank					
Palatinal C	160°	2 Stunden	1,09/1,37	1,4/1,14	1,24/1,65

¹⁹⁾ Entnommen aus den Merkblättern der Herstellerfirmen.

Die Schränke sind verschiedenartig belegt, und die hierdurch bedingten Abweichungen im Verdunstungsverlust sind aus nachstehender Gegenüberstellung zu entnehmen.

Die Weichmachermenge betrug 10 g; diese befanden sich in Glasschalen von 7 cm Durchmesser. Die Übereinstimmung dieser Werte deutet auf eine relativ gleichmäßige Verdunstung unter den gewählten Bedingungen in den beiden Trockenschränken hin. Die Temperaturkonstanz war während der Versuchszeit vorhanden. Die Ergebnisse der Bestimmung des Verdunstungsverlustes einer Reihe von Weichmachern nach dieser Methode sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Flüchtigkeit (%) von Weichmachern verschiedener Konstitution bei 160° resp. 180° C

Weichmacher	2 Std. 160°	1/2 Std. 180°	SZ	
			vorher	nachher
1. Phosphorsäureester				
Triärsylphosphat	1,22/1,11	1,09/0,90	—	—
2. Phthalsäureester				
Dibutylphthalat (rein)	1,72/1,51	1,78/2,00	0,097	0,87
Palatinol C	4,17/3,35	1,53/2,01	0,16	0,54
Palatinol AH	1,03/1,55	0,93/1,25	0,35	1,18
IW 100	1,33/1,18	0,48/0,33	0,05	1,01
ED 242	2,29/1,75	1,19/0,73	0,08	0,87
Rodamoll PH	—	0,90	—	—
ED 356	2,04/2,38	1,16/1,30	0,30	1,25
Rodamoll PE	—	1,5	—	—
Phthalat-C ₇₋₁₂ -Alkohole	2,23/2,56	1,71/1,39	0,73	1,8
Rodamoll PK	—	1,1	—	—
3. aliphatische Dicarbonsäureester				
Sipalin AOM	1,82/1,90	1,36/1,15	0,19	1,61
ED 133	1,2/1,2	0,6/0,7	—	—
Adipinsäure-C ₇₋₉ -Ester	1,23/1,24	0,65/0,67	—	—
Thiodiglycolsäureester vom Intra-				
solvan HS	2,4/2,3	1,7/1,6	—	—
Benzylalkohol	1,92/1,99	1,88/1,92	—	—
Butanol + Benzylalkohol	4,5/5,9	3,2/3,5	—	—
C ₇₋₉ -Alkohol	2,0—4,1	0,8—2,0	—	—
Methylcyclohexanol	5—9	—	—	—
4. weitere Ester				
Toluolsulfonsäure-Xylenol-Ester	1,31/1,84	1,65/1,74	0,29	0,33
Elaol	8,08/4,77	4,94/5,27	0,57	0,87
IW 40	2,04/1,97	1,64/2,24	0,23	1,73

Wir haben bei dieser Gelegenheit auch noch die Säurezahl vor und nach der Erwärmung festgestellt und fanden, daß durch diese doch relativ kurzfristige Wärmebeanspruchung alle Weichmacher etwas saurer werden, vor allem die Phthalate²⁰⁾. In sehr vielen Fällen können die beiden gewählten Temperaturbeanspruchungen als äquivalent gelten.

Wir veränderten die Bedingungen dann in der Richtung, daß wir je 4,0 g Palatinol C resp. Di(äthylbutyl)-phthalat in einer Petrischale von 9,0 cm Durchmesser und 1,4 cm Höhe 2 Stunden bei 165° C in einem runden Trockenschrank gemäß nachstehender Skizze (Abb. 7) behandelten. Hierbei wurde ein Stickstoffstrom von 300 ml/min durch den Schrank geleitet.

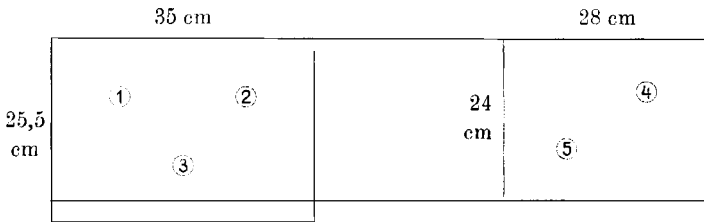


Abb. 7. Anordnung der Petrischalen im Trockenschrank unter Einleiten von Stickstoff

Wir fanden folgende Flüchtigkeiten

Schale	1	2	3	4	5
Palatinol C	14,0	13,5	9,7	5,5	19,3%
Di(äthylbutyl)phthalat	6,2	6,2	4,3	15,3	11,3%

Die vielfachen Erfahrungen, daß Trockenschränke ungeeignet für die Bestimmung der Flüchtigkeit von Weichmachern sind, konnten durch diese Versuchsanordnung, entgegen den günstigen Erfahrungen bei der Anwendung der Wasserstrahlpumpe, bestätigt werden.

Innerhalb der Arbeitsgemeinschaft des Deutschen Normenausschusses Anstrichstoffe zur Schaffung von Normen für die Bestimmung der Weichmacher-Flüchtigkeit ist der Vorschlag gemacht, die Flüchtigkeit in der Weise zu bestimmen, daß der in einem ERLENMEYER-Kolben befindliche Weichmacher im Stickstoffstrom bei 165° 2 Stunden erwärmt wird.

Bei unseren umfangreichen Nacharbeitungen dieser Methode benutzten wir folgende Versuchsanordnung. In einem 100-ml-ERLENMEYER-Kolben befinden sich 2,0 g Weichmacher; der Kolben wird in

²⁰⁾ Nach Vorschlag von G. HOFMANN.

ein 600-ml-Becherglas mit Glycerin von einer Temperatur von $165^{\circ} \pm 1^{\circ}$ 4 cm tief eingehängt. Durch ein Glasröhrchen mit einer Düse von 0,5 cm Durchmesser, das sich 0,5 cm über der Weichmacher-Oberfläche befindet, wird Stickstoff eingeleitet mit einer Geschwindigkeit von 150 ml je min. In Kontrollversuchen haben wir die $\frac{1}{4}$ resp. $\frac{1}{2}$ stündige Erwärmung ohne Stickstoffstrom durchgeführt. Eine solche Beanspruchung entspricht etwa der beim Walzen des Weich-Polyvinylchlorids.

Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 16 zusammengefaßt. Die Reproduzierbarkeit der Einzelwerte ist sehr gut, so daß in dieser Hinsicht die Methode keine Wünsche offen läßt. Jedoch entstehen Bedenken insofern, als durch die mehr als $\frac{1}{2}$ stündige Dauer und durch den Stickstoffstrom nicht mehr mit den praktischen Verhältnissen übereinstimmende Bedingungen geschaffen werden.

Tabelle 16
Flüchtigkeit der Weichmacher in Prozenten im Stickstoffstrom bei 165°C

Weichmacher	mit Stickstoffstrom nach				ohne Stickstoffstrom	
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$ Std.	$\frac{1}{2}$ Std.
Trikresylphosphat	0,10	1,35	2,10	2,70	0,60	0,78
Palatinol C				21,1		
Palatinol BH 1. Probe	12,20	17,40	21,40	40,0	2,53	4,10
Palatinol BH 1. Probe	—	16,40	—	38,5		
Palatinol HS 1. Probe				30,5		
Palatinol AH 1. Probe	5,50	6,50	9,00	12,30	1,20	2,60
Rodamoll PH	2,70	4,15	6,08	8,30	1,10	1,80
Phthalat C ₇₋₁₂ -Alkohol				16,00		
Intermoll	7,50	14,50	22,60	32,00	3,40	5,87
Plastomoll TV				8,3		
Mesamoll				9,7		
Elaol D				40,0		
Aroxan C				29,0		
Rizinusöl				0,22		

Die Werte, die bei der Bestimmung der Flüchtigkeit ohne Stickstoff gewonnen werden, liegen in jedem Fall beträchtlich niedriger als mit Stickstoff. Wir können so nur wiederum zu der Auffassung kommen, daß es sich hier noch immer nicht um eine Ermittlung der flüchtigen Anteile im Weichmacher handelt; sondern daß nur bewiesen wird, daß jede Substanz einmal bei bestimmten Zeiten und Temperaturen verdampfbar ist.

Aus der graphischen Darstellung dieses Verdunstungsverlaufes ergibt sich, daß sein Charakter bei allen untersuchten Weichmachern

gleich ist. Ein etwas steilerer Anstieg ist beim Palatinol BH zu erkennen. Bei einem Vergleich der Flüchtigkeitwerte von verschiedenen Beobachtern ergab sich eine gute Übereinstimmung bei den Weichmachern, die als definierte chemische Individuen vorliegen. Die bei den übrigen Weichmachern zum Teil recht erhebliche Abweichung ist wohl qualitätsbedingt.

H. HAMMES²¹⁾ hat sich auch für eine Prüfung der Flüchtigkeit der Weichmacher bei Verarbeitungstemperaturen von 100° bis 150° C ausgesprochen. Er bedient sich eines nur unwesentlich abgeänderten Schnellwasserbestimmers von BRABENDER und stellt fest, daß die Weichmacher reichlich Dämpfe entwickeln.

In den Abb. 8a und 8b ist die Flüchtigkeit einer Reihe von Weichmachern in technischer Qualität bei 150° C in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, so wie sie HAMMES gemessen hat. Aus den weiteren graphi-

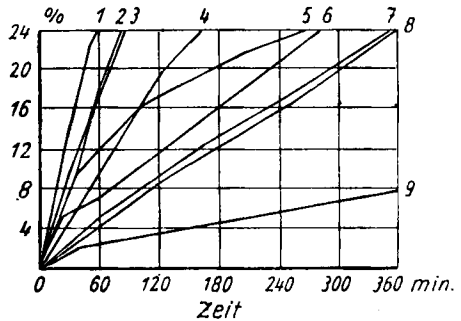


Abb. 8a. Flüchtigkeit von Weichmachern bei 150° C als Funktion der Zeit.

- 1 = Dibutylphthalat,
- 2 = Plastamoll KF,
- 3 = WM 481 + Dibutylphthalat 68,2 + 31,8%,
- 4 = WM 481,
- 5 = Palatinol BF,
- 6 = Elaol,
- 7 = Mesamoll,
- 8 = Benzyl-butyl-phthalat,
- 9 = WM 482

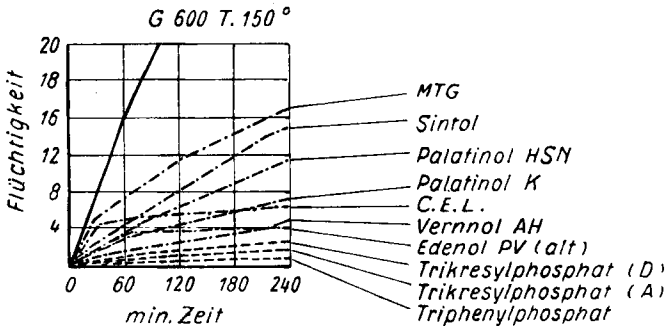


Abb. 8b. Flüchtigkeit von Weichmachern

sehen Darstellungen der Flüchtigkeit bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100° und 150° C nach HAMMES ergibt sich, daß bei einer Reihe

²¹⁾ H. HAMMES, *Kunststoffe* **39**, 213; **40**, 351 (1949/50).

von Weichmachern die Flüchtigkeit von Anfang an konstant ist. Das sind Dibutylphthalat, Plastomoll KF, Weichmacher 481, Synestrol T 621, Benzylbutylphthalat, wobei die Versuchsdauer bis zu 210 Minuten ausgedehnt wurde. Bei anderen Weichmachern wird die Flüchtigkeit erst nach Verflüchtigung von leichter flüchtigen Verunreinigungen konstant, dies ist z. B. der Fall beim Palatinol BF (Abb. 8c). Man kann weiterhin noch aus den Ergebnissen ablesen, daß die Verdunstungsgeschwindigkeit bei 150° C keineswegs mit der bei 100° C oder

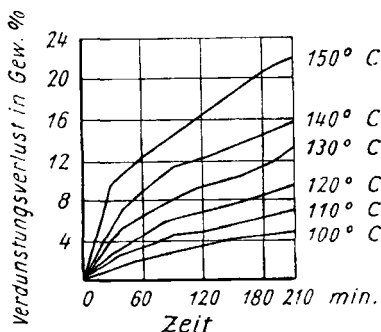


Abb. 8c. Flüchtigkeitskurven von Palatinol BF im Temperaturbereich zwischen 100 und 150° C („Kunststoffe“ 1949, S. 1214)

120° C übereinstimmt. Im Falle eines Gemisches von Weichmachern hat HAMMES für das von ihm untersuchte Beispiel des Gemisches aus Palatinol C und Weichmacher 481 die Flüchtigkeit zwischen denen der reinen Komponenten gefunden. HAMMES wertet die Flüchtigkeit prognostisch aus, um zu einem Urteil über die Brauchbarkeit eines Weichmachers für die Polyvinylchlorid-Verarbeitung zu kommen.

Hierzu erscheint uns die Temperatur von 150° C noch als zu niedrig.

W. A. WOODCOCK²²⁾ hat ohne nähere Angabe der benutzten Prüfmethode die Flüchtigkeit der Weichmacher bei 190° C bestimmt, wobei er den Verdunstungsverlust in mg/cm²h angibt. Diese Temperatur erscheint für die Verarbeitung der Weichmacher mit Polyvinylchlorid das andere Extrem darzustellen. Diese Übersicht in Tabelle 17 läßt den Fortschritt in der Entwicklungsarbeit der Weichmacher erkennen und zeigt, daß die Forderung einer Nichtflüchtigkeit des Weichmachers doch recht nahe erfüllt werden kann.

Wir sind dann auch einmal dazu übergegangen, zu versuchen, inwieweit sich die Trockenpistole nach ABDERHALDEN zur Bestimmung

Tabelle 17
Flüchtigkeit bei 190° C

Weichmacher	mg/cm ² h	Weichmacher	mg/cm ² h
Dibutylphthalat	> 186	Trikresylphosphat	7
Tri-octylphosphat	37	Flexol TWS	5
Di-octylphthalat	23	Flexol R 1	2,8

²²⁾ W. A. Woodcock, Ind. Engng. Chem. 41, 663 (1949).

der Flüchtigkeit der Weichmacher eignet. Um zunächst einmal einen Anhaltspunkt für den Gehalt an leicht flüchtigen Substanzen zu bekommen, ist die Flüchtigkeit bei 100° C innerhalb 1 bis 2 Stunden mit dem Ergebnis bestimmt worden, daß hier nur eine geringfügige Flüchtigkeit zu finden ist.

2.2. Die Bestimmung der Flüchtigkeit der verarbeiteten Weichmacher

Es ist sicher, daß alle bisher genannten Methoden zur Prüfung der Flüchtigkeit von Weichmachern unter ganz anderen Bedingungen ablaufen, als sie beim Verflüchtigen der Weichmacher aus den Filmen oder plastischen Massen sich einstellen. HOFMEIER²³⁾ bringt zum Ausdruck, daß die Verdunstungsverluste an Weichmacher in den Fertigerzeugnissen im Laufe längerer Zeitabschnitte vom Dampfdruck der Weichmacher in der Mischung abhängig sind. Er sieht diesen Dampfdruck im allgemeinen als niedriger an als den der reinen Weichmacher. Und so kann auch MÜNZINGER²⁴⁾ die Auffassung äußern, daß die Verdunstungsgeschwindigkeit der Weichmacher aus Filmen oder Folien erheblich geringer ist als die der Weichmacher im unverarbeiteten Zustand. Neben dem Dampfdruck macht BOYER²⁵⁾ die Höhe des Weichmacher-Verlustes noch davon abhängig, wie schnell der Verlust an Weichmacher an der Oberfläche durch Diffusion aus dem Inneren der Probe ersetzt wird. Das Nachwandern des Weichmachers vom Innern einer plastischen Masse nach ihrer Oberfläche ist nach VALET²⁶⁾ schwer vorauszusehen. Es kann also durchaus zu einer Verarmung der oberen Schichten einer Folie kommen, wenn die Diffusion aus den tieferen Schichten nicht genügend Weichmacher nachliefert. Die Höhe der Verdunstungsverluste kann recht beträchtlich sein, zumal wenn großflächige Gebilde, z. B. Anstrichfilme oder Folien, einer erhöhten Temperatur und einer starken Belüftung ausgesetzt sind. BOYER vertritt den Standpunkt, daß bei hohem Verlust an Weichmacher immer die innere Diffusion des Weichmachers der beherrschende Faktor ist.

PATTON²⁷⁾ hat sogar versucht, den Weichmacher-Verlust durch Verdunstung auf Polyvinylchlorid-Folien bei 60° C aus dem Dampfdruck des Weichmachers bei 150° C zu berechnen. Er erhält hierfür folgende

²³⁾ H. HOFMEIER, *Kunststoffe* **38**, 235 (1948).

²⁴⁾ W. MÜNZINGER, *Kunststoffe* **24**, 138 (1934).

²⁵⁾ R. BOYER, *J. appl. Physics* **20**, 540 (1949).

²⁶⁾ A. VALET, *Ind. Plast. mod.* **5**, 36, Nr. 3 (1953).

²⁷⁾ C. PATTON, *India Rubber Wld.* **127**, 371 (1952).

Gleichung

$$W = 21 p^2 \quad (5)$$

und zeigt, daß diese in 13 Fällen brauchbare Näherungswerte gibt.

Die Bestimmung des Verdunstungsverlustes an Weichmacher aus den Fertiggegenständen wird wohl stets durch Wägung durchgeführt. Die Auswertung derartiger Zahlenwerte kann zu Fehlschlüssen führen, wenn der Gehalt an Lösungsmittelresten, Feuchtigkeit und auch die thermische Stabilität des Weichmachers wie auch des Films oder der Folie außer acht gelassen wird.

Weiterhin muß mit besonderem Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß die Beurteilung der Brauchbarkeit einer Substanz als Weichmacher auf Grund von Flüchtigkeitsuntersuchungen stets das gesamte System Eukolloid + Weichmacher + gegebenenfalls Lösungsmittel berücksichtigen muß.

2.2.1. Flüchtigkeit von Weichmachern aus Schichten von Cellulosederivaten

MÜNZINGER²⁸⁾ berichtet über Versuche von v. HEUCKEROTH mit Collodiumwolle-Filmen, die, mit verschiedenen Weichmachern verarbeitet, anschließend an eine 48stündige Trocknung bei Raumtemperatur noch 20 Stunden auf 50° C erwärmt wurden. Die aus Parallelversuchen ermittelten Lösungsmittelinflüsse sind berücksichtigt, wenn er die noch verbleibenden Gewichtsverluste als Verdunstungsverluste des Weichmachers anspricht. Er findet für Diäthylphthalat 2,4% und für Dibutylphthalat 0,98% Verlust, und selbst für das als schwer flüchtig geltende Trikresylphosphat werden 0,42% Verlust registriert. Man kann solche Werte doch wohl ein wenig unter dem Gesichtspunkt der Güte der Weichmacher verschiedener Herkunft betrachten. In diesem Zusammenhang ist auch die Feststellung im Merkblatt der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, über Dibutylphthalat von Bedeutung, daß dieser Ester auf die Dauer doch noch etwas flüchtig aus dem Lackfilm ist und daß trotz dieser Verflüchtigung von Phthalat keine Verminderung der Dehnungsfähigkeit und Knitterfestigkeit eintritt.

KRAUS²⁹⁾ ist der Auffassung, daß die Flüchtigkeit der Weichmacher aus Collodiumwollefilmen nur durch nachträgliche Analyse des warmgelagerten Filmes zu bestimmen ist, da der Gewichtsverlust unsichere Ergebnisse mit sich bringt. Die Filme sind von ihm 7 Tage lang

²⁸⁾ W. MÜNZINGER, l. c.

²⁹⁾ KRAUS, Farbe u. Lack 1934, Heft 6.

bei 100° C ($\pm 1^\circ$) freihängend gelagert und anschließend mit Toluol in der Siedehitze, dann mit Äther extrahiert. Die so behandelte Nitrocellulose ist dann aus Aceton umgefällt und nochmals mit Äther extrahiert. Er rechnet den Verlust auf ursprünglich vorhandenen Weichmacher um und findet folgende Werte:

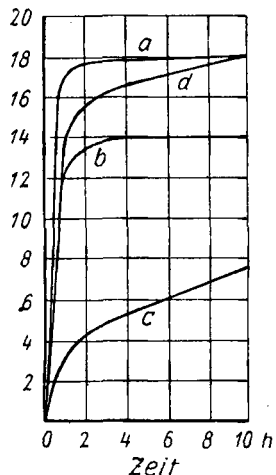


Abb. 9. Verdunstung von Weichmachern aus Cellulose-Ester-Filmen bei 70° C (nach HOFMEIER)

Tabelle 17a
Flüchtigkeit der Weichmacher aus Colloidiumwollefilmen

Tributylphosphat	32% Film sehr spröde
Triphenylphosphat	15% Film ziemlich spröde
Triakresylphosphat	< 1% Film ziemlich spröde
Dimethylphthalat	68% Film sehr spröde
Dibutylphthalat	54% Film sehr spröde
Diamylphthalat	27% Film sehr spröde
Dimethylglycolphthalat	45% Film sehr spröde
Diphenylphthalat	< 1% Film sehr spröde
Sipalin AOM	60% Film sehr spröde
Sipalin MOM	< 1% Film sehr spröde
Butylstearat	6% Film sehr spröde

HOFMEIER³⁰⁾ hat an lufttrocknenden Celluloseesterlack-Filmen im Brabender-Schnellwasser-Bestimmer bei 70° C einige Gewichtsverluste in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen und gibt darüber die nachstehende graphische Darstellung (Abb. 9). Der steile Anstieg der Kurven innerhalb der ersten halben Stunde ist auf das Weggehen von Lösungsmittel-Resten zurückzuführen. Die Flüchtigkeit des Weichmachers kann aus dem tang des Winkels der Kurve zur Abscisse abgelesen werden, sobald die Kurve einigermaßen geradlinig verläuft. Der Anteil an hochsiedenden Lösungsmitteln oder niedrigsiedenden Verunreinigungen im Weichmacher gibt sich in der Länge der Krümmung kund. Weichmacher-Typen mit einem Kurvenverlauf gemäß a und b sieht HOFMEIER als einwandfrei an, während bei der Verwendung von Weichmachern mit einer Flüchtigkeits-Charakteristik gemäß c und d Bedenken auftreten.

Auch wir³¹⁾ bedienten uns bei der Prüfung der Flüchtigkeit der Weichmacher aus Cellulose-triacetat-Folien einer Temperatur von 70° C, wobei wir die Folienabschnitte von 35 × 35 mm Größe, entsprechend

³⁰⁾ H. HOFMEIER, l. c.

³¹⁾ Gemeinsam mit ELISABETH SCHRÖDER.

einem durchschnittlichen Gewicht von 0,11 bis 0,15 g, in die Mitte des Trockenraumes einer ABDERHALDENSCHEN Trockenapparatur aufhängen. Die Wägungen geschahen viermal nach je 30 Minuten und sechsmal nach je 1 Stunde. Die benutzten Weichmacher sind Nichtlöser für Triacetat und zwar Tri-*i*-butylphosphat, Trikresylphosphat, Elaol D, Palatinol A, C, BH, AH, Rodamoll PH, Dibutylsebacinat, Thiodiglycolsäure-C₇₋₉-Ester in Mengen von je 50% des Triacetats. Die Gewichtsverluste liegen zwischen 0,25 bis 2,7% der Folie. Sie sind nicht als Weichmacher-Flüchtigkeiten zu werten, sondern stellen noch Trocknungsverluste durch zurückgehaltene Lösungsmittelreste dar. Irgendeine aktive Beteiligung dieser Weichmacher am Aufbau des Solvatationsgerüsts des Triacetats ist bisher nicht zu erkennen. Bei Temperaturen unter 100° C wird auch der nur immobilisierte Weichmacher nicht aus dem Film entfernt. Eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Folien bei Warmlagerungsversuchen unter 100° C hat ihre Ursachen weniger in einer Verflüchtigung der Weichmacher als vielmehr in einer Änderung des Gefüges des Films.

Zur Methodik ist noch zu sagen, daß die Übereinstimmung der jeweils 4 Einzelbestimmungen recht gut ist.

Die ABDERHALDENSCHEN Trockenpistole wird auch in der von der American Society for Testing Materials empfohlenen Methode benutzt. Sie wenden 99° C Versuchstemperatur und einen Luftstrom von 25 cm/min über die Probenoberfläche an.

Eine Abänderung der Bestimmungsmethode in der Richtung, daß ein Nitrocellulose-Folienstreifen von 1,5 × 16 cm Größe, 3 bis 5 Tage im Phosphorperoxyd-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 48 Stunden bei 70° C im runden Trockenschrank aufbewahrt wurde, brachte als Ergebnis noch immer einen Gewichtsverlust von 0,4 bis 1,5%. Als Weichmacher sind hier 25% resp. 50% Phthalat-C₇₋₉-Alkohol benutzt. Auch hier kann kein Weichmacher-Verlust die Ursache sein.

Weitere Verdampfungsversuche an weichmacherhaltigen Cellulose-derivatfolien sind bei 100° C in einem runden Trockenschrank durchgeführt, wobei wir täglich die Gewichtsänderung feststellten. Bei den 3 Nitrocellulosefilmen mit je 25% Kampfer bzw. Tributylphosphat bzw. Trikresylphosphat findet eine sehr schnelle Gewichtsabnahme statt. Nach 18 bis 38 Tagen sind bereits 100% des eingesetzten Weichmachers verdunstet. Aus dem weiteren Verlauf der Kurve muß allerdings der Schluß gezogen werden, daß diese Dauer-Warmlagerung auch das Makromolekül Cellulosenitrat in Mitleidenschaft gezogen hat, obwohl äußerlich noch keine Säureabspaltung auftritt.

An dem Verlauf der Gewichtsverlustkurve handelsüblichen Cellons läßt sich erkennen, daß nach etwa 10 Tagen die Geschwindigkeit der Gewichtsabnahme kleiner wird. Zu diesem Zeitpunkt sind etwa 30% des Weichmachers verdampft. Für die restlichen 70% sind größere Energiemengen nötig. Wir nehmen an, daß diese Weichmacher-Menge durch eine Nebenvalenzbindung an die Acetylcellulosekette gebunden ist, während der leichter flüchtige Anteil in dem Solvatationskomplex immobilisiert ist.

FORDYCE und MEYER³²⁾ stellen in ihrer Studie über Weichmacher für Celluloseacetat und -acetobutyrat fest, daß schon bei dem Filmbildungsvorgang selbst aus der acetonischen Lösung des Celluloseesters eine Verflüchtigung des Weichmachers eintritt. Dies ist beobachtet bei den Methyl- resp. Äthylestern der Bernsteinsäure oder Adipinsäure oder Phthalsäure. Diese Verluste sind auch aus den noch relativ niedrigen Siedepunkten ohne weiteres verständlich. Es ist dann auch nicht weiter überraschend, wenn nach einer 160 Stunden langen Warmlagerung der so erhaltenen Acetylcellulose-Folien bei 100° C nur noch 22 bis 30% des ursprünglich vorhandenen Weichmachers im Film vorhanden sind. (Eine Überprüfung der Siedepunkte dieser Weichmacher zeigt, daß sie alle noch unter 300° C sieden.)

Ordnet man die übrigen Weichmacher mit geringerem Dampfdruck ohne Rücksicht auf die chemische Konstitution nur nach ihrem Anteil im Film, so zeichnen sich folgende Ergebnisse ab. (Tabelle 18.)

Tabelle 18
Flüchtigkeit des Weichmachers aus Acetylcellulosefilm bei 100° C

Weichmacher-Anteil im Film vorher	am Ende der 100° C-Lagerung % des Weichmachers noch vorhanden
> 60%	36 bis 51%
50 bis 60%	15 bis 67%
20 bis 50%	13 bis 81%
< 20%	35 bis 74%

In den Gruppen 50% bis 60% Weichmacher im Film erkennt man, daß nur die Weichmacher mit geringerem Dampfdruck noch in einer Menge von 32% bis 67% des ursprünglich vorhandenen Weichmacher-Anteils im Film verbleiben. Ihre Flüchtigkeit ist also auch schon relativ hoch.

³²⁾ FORDYCE u. MEYER, Ind. Engng. Chem. **32**, 1053 (1940).

Stellt man sich die Frage, inwieweit das Lösevermögen der Weichmacher für die Acetylcellulose mit 56% CH_3COOH sich auf die Flüchtigkeit aus dem Film auswirkt, so erkennt man keine Abhängigkeit vom Lösevermögen bei 25° oder 100°C. Das Lösevermögen bei 25°C bringt keinen geringeren Verlust mit sich.

Da bekanntlich die Werte der Maximalverträglichkeit eines Weichmachers im Acetylcellulosefilm stark von der Konstitution abhängen und auch keinen absoluten Anhaltspunkt für das Verbleiben der Weichmacher im Film während der Alterung ergeben, erscheint es ratsam, die Flüchtigkeit der Weichmacher aus dem Acetylcellulosefilm unter konstitutionellen Gesichtspunkten im Zusammenhang mit der optimalen Verträglichkeit zu betrachten. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Arbeiten von FORDYCE und MEYER so ausgewertet. In der Spalte „% im Film“ ist der optimale Gehalt des Weichmachers im Film angegeben. Die Zahlen nach der Warmlagerung bei 100°C geben an, wieviel % Weichmacher dann noch im Film sind und in der Spalte Δ max ist die noch im Film vorhandene Weichmacher-Menge nach der maximalen Behandlungsdauer in % des ursprünglich vorhandenen Weichmachers angegeben. Die Differenz zu 100% ist also der bei 100°C nach 160 Std. verdunstete Weichmacher.

Die Phosphorsäureester lassen die mit steigendem Molgewicht fallende Verträglichkeit, aber auch die mit fallendem Dampfdruck geringere Flüchtigkeit erkennen. Bei den Phthalaten liegt das Optimum der Verträglichkeit bei dem Propylester. Am besten hinsichtlich der Dauerwirksamkeit ist jedoch das Amylphthalat zu beurteilen. Aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäureester und der übrigen Ester aliphatischer Säuren wird man zweckmäßig keinen Weichmacher für Acetylcellulose auswählen, da die Flüchtigkeiten doch recht erheblich sind. Die mit den Toluolsulfonamiden gemachten Erfahrungen kommen auch in dieser Auswertung zum Ausdruck.

Unter Benutzung eines handelsüblichen runden Trockenschrankes resp. eines solchen mit zusätzlicher Anordnung einer Wasserstrahlpumpe ermittelten wir an Filmen aus Acetylcellulose mit 60,5% resp. 54% CH_3COOH bei 48stündiger Lagerung bei 120°C bei hängender Anordnung der Proben, daß der Feuchtigkeitsverlust der weichmacherfreien Filme noch 3,0 resp. 7,4% des Filmgewichtes beträgt. Als Weichmacher sind benutzt ED 242 resp. Cetamoll Qu im Verhältnis von jeweils 25% und 50% auf das Acetat.

Aus dem Triacetatfilm ist der Verdunstungsverlust des ED 242 unter Berücksichtigung der Restfeuchtigkeit 6% resp. 12% des Film-

Tabelle 19

Flüchtigkeit der Weichmacher verschiedener Konstitution aus Acetylcellulose-Folien bei 160° C

Weichmacher	% im Film	Warmlagerung bei 100° C		Δ max. des Weichmachers
		20 Std. %im Film	160 Std. %im Film	
1. Phosphorsäureester				
Tributylphosphat	40	14	12	30
Triphenylphosphat	31	26	21	68
Trikresylphosphat	21	20	17	81
2. Phthalate				
Dimethyl-phthalat	42	16	12	28,5
Diäthyl-phthalat	53	21	17	32,0
Dipropyl-phthalat	60	22	19	31,6
Dibutyl-phthalat	32	20	17	53,0
Diamyl-phthalat	19	15	14	74
Diäthoxyäthyl-phthalat	56	38	—	67
Dimethyloxy-phthalat	61	45	31	51
3. aliphatische Dicarbonsäureester				
Dimethoxyäthyladipinat	53	18	8	15
Diäthoxyäthyladipinat	35	17	6	17,2
Diäthyladipinat	21	6	5	23,8
Dibutyl-succinat	23	3	3	13
Diäthyl-succinat	9	4	2	22
Diäthylsebacinat	17	7	6	35,5
Diäthyltartrat	49	16	12	24,5
Dibutyltartrat	54	22	16	29,3
4. aliphatische Ester				
Methylphthalyl-äthyl-glycolat	57	38	27	47,5
Äthylphthalyl-äthyl-glycolat	59	29	21	35,5
Butylphthalyl-butyl-glycolat	55	—	12	22
Triacetin	43	14	10	23,2
Tripionin	55	19	14	25,5
Tributyryn	58	19	17	29,4
5. Sulfonamide				
o- + p-Toluolsulfonamid	58	37	25	43
o-Kresyl-p-Toluolsulfonamid	35	24	14	40,2
Cyclohexyl-p-Toluol-sulfonamid	35	29	22	63

gewichtes. Für das Sekundärcetat und Cetamol Qu liegen die Werte bei 6,5 resp. 9,0%.

Später haben wir dann Fasertriacetatfolien mit den bereits oben erwähnten Weichmachern einer Warmlagerung bei 150° C unterworfen, wobei jeweils die Folienabschnitte

1. in die Mitte eines auf die Prüftemperatur aufgeheizten Trockenschrankes gehängt wurden,
2. auf einer Glasplatte liegend, sich ebenfalls in der Mitte des gleichen Trockenschrankes befanden.

Die Zahlenwerte in den Tabellen bedeuten die prozentuale Flüchtigkeit aus dem Film.

Nachstehend eine tabellarische Übersicht über den Gewichtsverlust nach 2—8 Std. bei 150° C.

Tabelle 20
Flüchtigkeit von Weichmachern aus Triacetat-Folien bei 150° C

Weichmacher	Anordnung der Folien nach							
	1				2			
	2	4	6	8	2	4	6	8 Std.
Isobutylphosphat	5,4	6,6	7,6	7,6	6,9	8,0	8,4	9,1%
Triakresylphosphat	4,7	8,0	10,1	11,9	3,9	6,1	8,0	9,6%
Elaol	16,2	19,5	20,3	20,7	8,9	16,9	19,6	20,2%
Palatinol C	21,3	22,1	22,8	23,4	25,0	25,5	26,0	26,3%
Palatinol BH	20,5	23,6	24,8	25,4	18,7	22,7	24,4	25,1%
Palatinol AH	7,8	14,3	14,5	14,8	11,3	13,3	14,6	15,7%
Rodamoll PH	5,9	8,1	9,5	9,6	5,1	7,5	8,8	10,1%
Dibutylsebacinat	23,5	25,1	26,5	27,2	21,9	24,0	25,4	25,8%
Thiodiglycolsäure- C ₇₋₉ -Ester	11,0	12,0	15,4	17,4	12,0	17,1	20,7	—

Diese Werte stellen sich als Mittelwerte aus jeweils 4 Einzelbestimmungen dar, die unter sich recht gut übereinstimmen. Der prozentuale Fehler beträgt beim Isobutylphosphat-Film als Beispiel für die geringste Flüchtigkeit 10% und für den Dibutylsebacinatfilm als Beispiel für die größte Gewichtsabnahme 5 bis 10%. Diese Fehler finden sich auch überwiegend wieder bei korrespondierenden Versuchen unter Variation der Lagerungsart. Unsere Vermutung, daß bei freihängenden Folien (Anordnung 1) eine stärkere Gewichtsabnahme sich einstellen würde, hat sich nicht bestätigt. Wir finden ebenso häufig eine geringe Gewichtsabnahme als bei den liegend geprüften Folien.

Bei einer graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse im halb-logarithmischen Maßstab zeigen sich bei 7 von den 9 geprüften Weichmachern gleichartige Verläufe der Kurven der Gewichtsabnahme als Funktion der Zeit. Die Kurven sind praktisch nur parallel verschoben.

Die beiden übrigen Weichmacher haben einen davon abweichenden Verlauf der Zunahme des Gewichtsverlustes. Unberücksichtigt dieser Eigenart können wir aus diesem Befund folgern, daß in jedem Fall der Einbau der nichtlösenden Weichmacher in das Gerüst des Makromoleküls Triacetat gleichartig erfolgt, wie auch aus der Auswahl der Weichmacher auf Grund ihres Verhaltens beim Herstellen der Lösungen des Triacetats in einer Auflösung des Weichmachers im Gemisch Methylenchlorid + Methanol und der mechanischen Eigenschaften der Filme gefolgert werden konnte.

Ein Vergleich der graphischen Darstellungen der Ergebnisse der Anordnungen 1 und 2 zeigt doch eine gewisse Abweichung bei den Ergebnissen der Anordnung 2. Eine ungestörte Verflüchtigung der Weichmacher wird sich wohl beim Aufhängen der Folien ergeben.

Wertet man nun die absoluten Beträge der Gewichtsabnahme nach der 8stündigen Lagerung bei 150° C aus, so kann man einmal den Gewichtsverlust durch Feuchtigkeitweggang vernachlässigen und erhält dann deutlich eine Abstufung der Flüchtigkeit:

Isobutylphosphat	7,6%	Elaol	20,7%
Rodamoll PH	9,6%	Palatinol C	23,4%
Trikresylphosphat	11,9%	Palatinol BH	25,4%
Palatinol AH	14,8%	Dibutylsebacinat	27,2%
Thiodilat C ₇₋₉	17,4%		

Diese zweifellos realen Unterschiede der Flüchtigkeit der Weichmacher aus dem Triacetatfilm sind allein unter dem Gesichtspunkt der Verschiedenheit der Dampftension bei 150°C nicht zu verstehen.

Diese vermag, das verschiedene Verhalten der Filme mit Triakresylphosphat bzw. Palatinol C zu erklären, deren Dampftensionen bei 150°C 10⁻¹ mm Hg resp. 1 mm Hg betragen. Jedoch kann dieser Unterschied nicht mehr zutreffen für Isobutylphosphat und Triakresylphosphat, da das Butylphosphat erheblich höhere Dampftensionen bei 150°C haben muß, wie aus dem Sdp. von 264°C bei 760 mm folgt.

Wir sind der Auffassung, daß hier neben der Dampftension auch die Raumerfüllung der Weichmacher-Moleküle und die damit gegebene Einbau-Möglichkeit in das Netz der Elementarkörper des Cellulose-triacetats sowie die damit wiederum in Zusammenhang stehende Ausnutzung der Nebervalenzen des Makromoleküls sich auswirken.

Zweifellos ist Isobutylphosphat ein kleines Molekül, das sich in den Elementarkörper der Triacetylcellulose mit seiner Identitätsperiode von 10,3 Å gut einbauen läßt, zumal ja der Elementarkörper des Triacetats auch aus 4 Glucoseresten aufgebaut sein dürfte, wie der der Cellulose.

Ein allseitiges Wirksamwerden der Nebenvalenzen auf das noch stark kugelig anzusehende Isobutylphosphat-Molekül verhindert ein Abdampfen und gibt möglicherweise sogar Veranlassung zur Ausbildung einer Solvathülle. Die Raumerfüllung des Trikresylphosphats ist größer, die Bindungsfestigkeit durch die Nebenvalenzen somit geringer. In dem Unterschied der Flüchtigkeit des einen geradkettigen Alkoholrest enthaltenden Rodamolls PH zum verzweigt-kettigen etwa gleich langen Alkoholrest des Palatinols AH dürfte bei praktisch gleicher Dampftension ausschließlich die Auswirkung der Seitenketten im Äthylhexanol zu erkennen sein.

Die hohen Gewichtsabnahmen des Palatinols C und BH sind wohl eine Folge der relativ hohen Dampftension, die trotz der kleinen Molekülform dominiert.

In dem Unterschied zwischen dem Thiodiglycolsäure-C₇₋₉-Ester und dem Dibutylsebacinat kommt wohl wiederum die Kettenlänge der beiden Ester zum Ausdruck. Der Sebacinsäureester ist mit 25 Å sicher mindestens um die Hälfte länger als der Thidiolsäureester, der außerdem an dem Schwefelatom eine Verankerungsmöglichkeit durch die VAN DER WAALSschen Kräfte bietet. Jedoch kommt es offenbar nicht zur Ausbildung von echten Solvathüllen; denn wir hatten im anderen Zusammenhang festgestellt, daß die Thidiolate bis 200°C kein Lösevermögen für Triacetat aufweisen, wohl aber recht hoch dosiert werden können. Damit wäre die Mittelstellung zwischen Isobutylphosphat und dem Dibutylsebacinat verständlich.

Bei der bisherigen Arbeitsweise der Bestimmung des Gewichtsverlustes des Triacetatfilmes ist lediglich die Phase der durch die Warmlagerung hervorgerufenen Veränderung der Folie festgehalten, die sich als Funktion der von der Temperatur abhängigen Dampftension des an der Oberfläche der Folie befindlichen Anteils Weichmacher abspielt. Offenbar ist jedoch die Veränderung im Filmgefüge unter dem Temperatureinfluß viel komplexer. Die thermisch angeregten Weichmacher-Moleküle können einmal eine stärkere Lösungsaktivität entfalten, sie werden aber auch als Folge ihrer leichteren Beweglichkeit stärker zum Platzwechsel angeregt; ihre Bewegung innerhalb des Filmes ist größer. Sie kommen also schneller an die Filmoberfläche, und es kommt zur Erscheinung des Ausschwitzens. Um den Anteil des ausgeschwitzten, aber noch nicht verflüchtigten Weichmachers zu ermitteln, haben wir versucht, einige Folienabschnitte unmittelbar nach der Wärmebehandlung bei 150°C sofort in Kieselgel völlig einzutauchen, um den tröpfchenförmig ausgeschiedenen Weichmacher absorptiv an das

Gel zu binden. Nach 10 Minuten Einwirkungsdauer ist das Gel wieder abgepinselt bzw. mit Leinentuch abgerieben.

Die so ermittelte Gewichtsabnahme der Folie muß größer sein als bei der 1. Versuchsanordnung, da dort nur der verdunstete Weichmacher bestimmt wurde. Durch Differenzbildung erhält man dann den Anteil des Weichmachers, der noch tropfbar flüssig auf der Oberfläche der Folie sich befindet. Je nach der Dampftension des Weichmachers muß er mit Verlängerung der Versuchsdauer in verschiedenem Ausmaße kleiner werden.

Die beiden Versuchsanordnungen werden hierbei nicht zu den gleichen Ergebnissen führen, da bei Versuchsanordnung 2 eine Oberfläche der Folie unwirksam ist.

Wir haben zunächst an 3 Triacetatfolien diese Vorstellungen überprüft und hierbei die aus nachstehender Tabelle erhaltenen Werte erhalten:

Tabelle 21
Bestimmung des ausgeschwitzten Weichmachers aus Triacetatfolien bei 150° C

WM	Anordnung der Folien nach								
	1					2			
	2	4	6	8 Std.		2	4	6	8 Std.
Triakresyl- phosphat	10	12,7	14,2	16,4%	absorptiv	10,3	13,6	16,7	18,0%
	4,7	8,0	10,1	11,9%	verdunstet	3,9	6,1	8,0	9,6%
	5,3	4,7	4,1	4,5%	ausgeschwitzt	6,4	7,5	8,7	8,4%
Palatinol BH	23	24,3	24,5	24,8%	absorptiv	12,7	15,3	15,8	15,9%
	7,8	14,3	14,5	14,8%	verdunstet	11,3	13,3	14,6	15,7%
	15,2	10,0	10,0	10,0%	ausgeschwitzt	1,4	2,0	1,2	0,2%
Palatinol BH	21,6	24,2	25,2	—	absorptiv	18,8	22,6	24,0	—
	20,5	23,6	24,8	—	verdunstet	18,7	22,7	24,4	—
	1,1	0,6	0,4	—	ausgeschwitzt	0,0	0,0	0,0	—

Bei graphischer Darstellung der Ergebnisse der Absorption ergibt sich der gleiche Charakter des Kurvenverlaufes wie bei der Gewichtsverlust-Bestimmung nur durch Verdunsten.

Es ist weiterhin erkennbar, daß das Abstoßen des Weichmachers aus dem Gefüge des Cellulosetriacetatfilms tatsächlich in Abhängigkeit von der Struktur oder besser der Raumerfüllung des Weichmacher-Moleküls erfolgt. Die beiden Seitenketten aufweisenden Phthalsäure-ester werden stärker abgestoßen als das sich der Kugelform nähernde

Trikresylphosphat-Molekül. Das Palatinol BH ist flüchtiger als Palatinol AH und Trikresylphosphat, wie sich aus der Tatsache der völligen Verdunstung des Palatinol BH unter den Versuchsbedingungen ergibt.

Um jedoch zu einer richtigen Beurteilung der Flüchtigkeit des Trikresylphosphates und des Palatinols AH zu kommen, ist es notwendig zu errechnen, wieviel % des aus dem Triacetatfilm abgestoßenen Weichmachers verdunstet sind. Nach 8 Stunden Versuchsdauer sind es beim Palatinol AH 59% und bei Trikresylphosphat 63%, d. h., man kann beide Weichmacher als etwa gleich flüchtig ansehen. Diese Differenz findet sich innerhalb der Fehlergrenze schon oben bei der Einordnung der Weichmacher nach der Flüchtigkeit allein, aber im umgekehrten Sinne.

2.2.2. Flüchtigkeit von Weichmachern aus Schichten von Polyvinylchlorid

REED u. Mitarbeiter³³⁾ haben unter Einsatz von 163 Weichmachern meist aus nordamerikanischer Produktion die Flüchtigkeit der Weichmacher aus 0,012 cm starken Folien aus dem Mischpolymerisat aus 95% Vinylchlorid und 5% Vinylacetat³⁴⁾ mit einem zwischen 30 und 40% liegenden Weichmacher-Anteil untersucht. Die Folien sind bei 145° bis 155°C auf einem Versuchswalzwerk hergestellt. Sie hängen 8,89 cm² große Scheiben dieser Folien für 10 Tage in einen Ofen von $60 \pm 1^\circ$ Temperatur und wiegen unmittelbar nach dem Entfernen aus dem Ofen zurück. Der Gewichtsverlust wird in % umgerechnet und als Weichmacher-Verlust gewertet. Erforderlichenfalls wird auf die Dicke von 0,012 cm reduziert. Ein Frischluftstrom von Prüftemperatur geht senkrecht durch den Ofen mit einer Geschwindigkeit von 0,101 m/sec.

Wenn es sich auch bei den Ergebnissen wiederum um solche einer empirischen Methode handelt, so sind sie doch bei Einhaltung der Bedingungen vergleichbar und reproduzierbar. Es ist vielleicht auch für die Auswertung in der Praxis vorteilhafter, die Ergebnisse statt in Prozenten Gewichtsverlust in mg/m² Oberfläche der Folie anzugeben.

Hinsichtlich des Einflusses der Foliendicke, Versuchstemperatur und -dauer führen die Untersuchungen von REED und CONNOR am Beispiel einer Folie mit 25% Dibutylsebacinat zu dem Ergebnis, daß die Gewichtsverluste aus Folien der Stärken zwischen 0,012 und 0,20 cm nach den 1. Tag geradlinig mit der Zeit ansteigen, wobei der Verlust um so größer ist, je dünner die Folie.

³³⁾ C. REED u. CONNOR, Ind. Engng. Chem. **40**, 1414 (1948) u. C. REED u. HARDING, l. c. **41**, 675 (1949).

³⁴⁾ Handelsname: Vinylite VYNW.

Bei graphischer Auswertung des prozentualen Gewichtsverlustes gegen die reziproke Dicke der Folien ergeben sich für die einzelnen Beobachtungszeiten stets gerade Linien. Der Weichmacher-Verlust ist also direkt proportional der Versuchszeit und umgekehrt proportional der Foliendicke.

An Hand der Folien mit je 35% Dibutylsebacinat resp. Diäthylhexyl-phthalat resp. Trikresylphosphat, die jeweils bei 44° C oder 56° oder 69° oder 85° bis zu 10 Tagen gelagert wurden, konnten REED und CONNOR aus der graphischen Auswertung der Ergebnisse ableiten, daß zwischen dem Gewichtsverlust und der Temperatur folgende Beziehung besteht:

$$W = A e^{bT}. \quad (6)$$

Hierin ist W = Gewichtsverlust, T = Temperatur, A die von der Dicke und der Versuchsdauer abhängige Konstante und b = eine weitere Konstante. Diese Gleichung konnte erweitert werden in

$$W_2 = W_1 \frac{t_2 \cdot d_1}{t_1 \cdot d_2} e^{b(T_2 - T_1)}, \quad (7)$$

wobei W_1 und W_2 die Gewichtsverluste unter den Bedingungen 1 und 2; t_1 und t_2 die Versuchszeiten, d_1 und d_2 die Foliendicken und T_1 und T_2 die Versuchstemperaturen sind. Die Konstante b nimmt den Wert = 0,096 an, wie sich aus der Funktion $\log W$ gegen T ergibt.

Bei konstanter Dicke und Versuchsdauer errechnet sich daraus, daß durch eine Temperatur-Erhöhung um 7° C der Verdunstungsverlust doppelt wird. Zur Verdopplung des Dampfdruckes der Ester-Weichmacher bedarf es der Temperatur-Erhöhung von 13° C. In dieser Differenz kommt wohl der Diffusions-Effekt in der Folie zum Ausdruck.

Faßt man e^b zur Konstante $K = 1,10$ oder $10^{0,042}$ zusammen, so gelingt es, mit der Gleichung

$$W_2 = W_1 \frac{t_2 \cdot d_1}{t_1 \cdot d_2} K^{(T_2 - T_1)} \quad (8)$$

die Zeit zu berechnen, in der $\frac{1}{4}$ des Weichmachers aus einer 0,05 cm dicken Folie mit 35% Weichmacher bei 25° C verdunstet. Unter Benutzung der Versuchsergebnisse von RIDER und SUMNER³⁵⁾ haben REED und CONNER für Dibutylphthalat 500 Tage, für Diäthylhexylphthalat 29 Jahre berechnet. Dem steht die praktische Erfahrung gegenüber, daß eine als Fenstergardine benutzte Folie mit Diäthylhexylphthalat mehr als 3 bis 4% des Weichmachers in 5jährigem Gebrauch verlor.

Trotz des zweifelhaften Wertes solcher mathematischen Beziehungen zwischen den Versuchsergebnissen sei auf die weiteren Vereinfachungen

³⁵⁾ RIDER u. SUMNER, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. 17, 730 (1945).

der Gl. (7) hingewiesen, die PATTON³⁶) durchgeführt hat, indem er eine Verbindung zwischen dem Dampfdruck p der Gl. (5) und dem Gewichtsverlust W_1 der Gl. (8) herstellt. Er erhält die vereinfachte Gleichung

$$W = \frac{p^2 t}{d} \quad (9)$$

Hierin bedeutet W = den Weichmacher-Verlust im Film bei 24,5° C, p = den Dampfdruck bei 150° C in mm Quecksilbersäule, t = die Zeit in Jahren und d = die Dicke in μ . Diese Gleichung (9) gilt auch nur als Faustregel für Polyvinylchlorid-Folien mit 25% oder mehr Prozent Weichmacher.

Vergleicht man die Flüchtigkeit von Weichmachern mit weit auseinanderliegendem Dampfdruck, so kann man beispielsweise errechnen, daß ein Dibutylphthalat enthaltender Film von 20 μ Dicke etwa jährlich 5% Gewichtsverlust erleidet, während beim korrespondierenden Trikresylphosphatfilm der Verlust weniger als 0,01% beträgt.

Aus der Fülle des experimentellen Materials der amerikanischen Autoren sei als Beispiel die Gegenüberstellung der gefundenen und berechneten Flüchtigkeit aus dem Vinylite-Film mit dem Dampfdruck gebracht (Tabelle 22).

Tabelle 22

Flüchtigkeit von Weichmachern aus Vinylitefilmen bei 60° C im Vergleich zum Dampfdruck bei 150°

Weichmacher	p mm	% Weich- macher i. Film	% Verlust	
			gef.	ber.
Triäthylhexylphosphat	0,23	30,2	1,3	1,3
Trikresylphosphat	0,04	30	0,2	0,2
Dibutylphthalat	1,00	35	19,9	21,0
Di(äthyl-butyl)phthalat	0,53	30,2	4,4	5,3
Di(methyl-amyl-Cellosolve)-phthalat	0,13	35,0	1,1	0,4
Diäthylhexylphthalat	0,16	33,5	0,7	0,5
Santicizer M 17	0,92	34,6	17,5	17,8
Santicizer B 16	0,24	31,5	3,3	1,3
Dibutylsebacinat	0,60	26,5	7,2	7,6

Später macht dann REED³⁷) nochmals auf die Notwendigkeit einer sorgfältigen Abstimmung der Versuchsbedingungen hauptsächlich der Führung des Luftstromes aufmerksam.

³⁶) C. PATTON, India Rubber Wld. **127**, 371 (1952).

³⁷) C. REED, J. Polymer. Sci. **2**, 115 (1947).

Während REED und auch PATTON die Relation der Flüchtigkeit des Weichmachers und des Dampfdruckes auf 2 voneinander abweichende Temperatur-Gebiete aufbauen, zeigen JONES und HILL³⁸⁾ die Abhängigkeit der Flüchtigkeit bei 100stündigem Altern bei 60°C vom Dampfdruck bei 60 auf. (Tabelle 23.) Es ist weiterhin aus dieser Tabelle abzulesen, daß die Weichmacher mit hohem Lösevermögen die schlechtesten Alterungsbeständigkeiten aufweisen.

RIDER und SUMNER³⁹⁾ erhalten bei ihren Arbeiten die zuverlässigsten Ergebnisse bei einer 48stündigen Behandlung bei 85°C. Sie verwenden einen mit Wechselstrom beheizten Trockenschrank, der mit aus Glasfasern bestehenden, austauschbaren Filtern zur Reinigung der durchströmenden Luft und mit geeigneten Prallblechen für die Luftzirkulation sowie einem rotierenden Drahtkäfig versehen ist. In letzterem hängen die Proben stets senkrecht. Die Führung des Luftstromes mittels Prallbleche ist so vorzunehmen, daß der aus den in paralleler Anordnung hängenden Probablättchen entweichende Weichmacher nicht von einer anderen Probe aufgenommen werden kann.

Die von ihnen als Versuchsmaterial benutzten Folien sind aus einem Mischpolymerisat aus 95% Vinylchlorid + 5% Vinylacetat (= Vinylite VYNW) unter Einsatz von 35% Weichmacher bei 148° bis 155°C Walztemperatur hergestellt. Die Prüftemperaturen betragen 60° resp. 85° mit jeweils 0,6° Schwankung. Nachdem in einem Vorversuch ermittelt war, daß auch das aus der Versuchsserie leichtflüchtigste Dibutylsebacinat von den Folien mit dem Polymer-Weichmacher Paraplex G 25 nicht aufgenommen wird, konnte der Ofen in einigen Versuchsreihen auch voll beladen werden. Ein Unterschied in der Flüchtigkeit der Weichmacher aus den Folien von der Entfernung der Proben von den Stellen des Luft-Eintritts oder -Austritts ist nur bei den relativ stärker flüchtigen Weichmachern zu beobachten.

Die Flüchtigkeit der Weichmacher, berechnet als Gewichtsverlust der Folien aus den Folien während der 10tägigen Lagerung bei 60° resp.

Tabelle 23

Flüchtigkeit von Weichmachern aus 60/40 Polyvinylchlorid-Film bei 60°C im Vergleich zum Dampfdruck bei 60°C

Weichmacher	p mm	% Gewichtsverlust
Trikresylphosphat	$8,2 \cdot 10^{-6}$	0,6
Dibutylphthalat	$1720 \cdot 10^{-6}$	26,3
Diocetylphthalat	$15,8 \cdot 10^{-6}$	1,4
Dibutylsebacinat	$326 \cdot 10^{-6}$	15,0
Diocetylsebacinat	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,5

³⁸⁾ H. JONES u. A. HILL, J. Oil Colour Chemist's Assoc. **35**, 498 (1952).

³⁹⁾ RIDER u. SUMNER, l. c.

der 72stündigen bei 85° C, ergibt sich aus nachstehender Zusammenstellung.

Wir begannen unsere Untersuchungen zur Flüchtigkeit von Weichmachern aus Polyvinylchlorid-Folien mit einer Prüfung des Hart-Polyvinylchlorids, das bei mehrtägigem Erwärmen auf 70° C resp. 100° C in einem runden Trockenschrank, Bauart Heräus, lediglich einen Feuchtigkeitsverlust von 0,1% erlitt. Zwar hat sich die Farbe der Proben

Tabelle 24
Weichmacher-Flüchtigkeit aus Vinylite VYNW-Folien
bei 60° resp. 85° C

Weichmacher	10 Tage 60° C	3 Tage 85° C
Dibutylsebacinat	5,2%	12,8%
Dibenzylsebacinat	1,3%	2,9%
Dioctylsebacinat	0,46%	0,8%
Di(butylglycol)-sebacinat	0,26%	2,4%
Di-caprylphthalat	1,4%	1,7%
Di-octylphthalat	0,9%	1,3%
Weichmacher 35	2,4%	6,3%
Weichmacher 36	1,7%	4,8%
Paraplex G 25	0,09%	0,2%

erheblich verschlechtert, jedoch wird diese Äußerung der Stabilität des Makromoleküls nicht durch eine gewichtsmäßig feststellbare Abgabe von Chlorwasserstoff erkennbar.

Da die erste Stufe der Weich-Polyvinylchlorid-Verarbeitung die Herstellung der Mischung aus Polyvinylchlorid + Weichmacher ist, die in vielen Fällen Handelsprodukt ist, haben wir den Verdunstungsverlust nach einer 11tägigen Lagerung bei 40° und 70° C zu 0,6 bis 2,3% ermittelt. Bei dem als Weichmacher verwendeten Mesamoll setzt bereits eine merkliche Gelatinierung ein. Die Folienbildung im Temperaturgebiet von der kritischen Lösetemperatur (105 bis 110° C) an aufwärts bis zu 160° C verläuft mit einem Verdunstungsverlust von etwa 1,8% aus dem Mesamoll. Wird die Folienbildung bei 190° C innerhalb 10 Minuten vorgenommen und sodann noch bei 180° C nachgepreßt, so erfährt das Mesamoll schon eine merkliche Zersetzung. Die anschließende Alterung bei 100° C zeigt innerhalb der ersten 24 Stunden die stärkste Flüchtigkeit, die nach insgesamt 3 Tagen auf 6% gestiegen ist.

Neben diesen Fabrikationspasten haben wir mit einer Reihe von Weichmachern labormäßig Pasten hergestellt und drucklos in Abhängigkeit von der kritischen Lösetemperatur der Weichmacher bei dieser Temperatur und sodann gleichmäßig bei allen Weichmachern bei 160° C

Folien hergestellt. Mit diesen Folien sind dann Flüchtigkeits-Untersuchungen bei 70° C und bei 100° C bis zu 10 Tagen Dauer durchgeführt.

Für Palatinol C (kritische Lösetemperatur 115° C) sind die prozentualen Verdunstungsverluste auf Abb. 10 dargestellt im halblogarithmischen Maßstab. Die Kurvenzüge 1 und 3 stellen den Verlauf der Verdunstung des Palatinols C aus der bei 115° hergestellten Folie bei 70° resp. 100° C Alterungstemperatur dar und die Kurvenzüge 2 und 4 die korrespondierende Beanspruchung an der bei 160° C gebildeten Folie. Es ist also zu erkennen, daß die Verdunstung des Weichmachers bei 100° C größer ist als bei 70° C und daß eine Folienbildungstemperatur von 160° C bereits eine Zersetzung des Phthalats mit sich bringt und daß die Zersetzungsprodukte eine höhere Flüchtigkeit hervorrufen.

Im doppeltlogarithmischen Maßstab erkennt man einen geradlinigen Verlauf der Weichmacherverdunstung bis zum

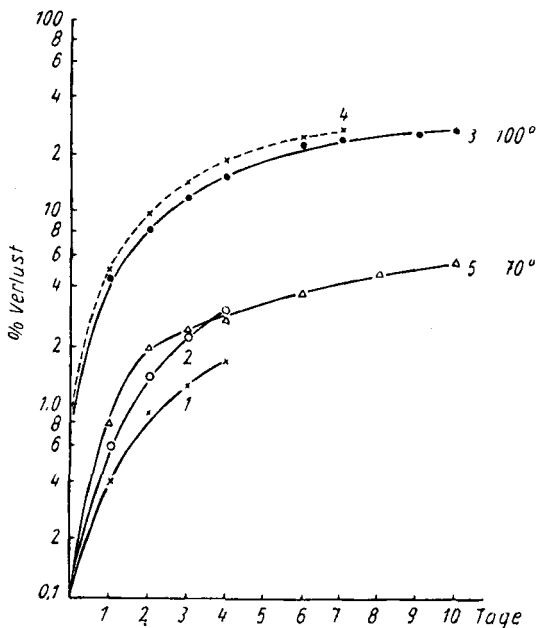


Abb. 10. Flüchtigkeit von Palatinol C und PVC-Folien hergestellt bei 115° (Kurvenauszüge 1 und 3) und bei 160° (Kurvenauszüge 2, 4. u. 5) bei 70° resp. 100° C

7. Tage und anschließend eine geringe Verlangsamung der Flüchtigkeit. Nach 7 Tagen Alterung bei 100° C sind bereits etwa 64% des Palatinols C verdunstet. In diesem Stadium hat die Folie eine Zusammensetzung von 60 g Polyvinylchlorid und etwa 13 g Palatinol C, d. h., auf 1 Grundmol Polyvinylchlorid kommen noch $\frac{1}{20}$ Mol Palatinol C (= 13,9 g). Der Knick in der Kurve der Funktion Flüchtigkeit = f (Zeit) am 7. Tage könnte bedeuten, daß die Flüchtigkeit des Palatinols C aus der „Mol-Verbindung“ mit dem Polyvinylchlorid geringer wäre als aus der festen Lösung. Es kann aber auch so gedeutet werden, daß nunmehr die Diffusion des Palatinols C aus dem Inneren der Folie an die Oberfläche den Verdunstungsvorgang beherrscht.

Die beiden etwas schwächer lösungsaktiven Weichmacher Palatinol HS und Trikresylphosphat erlauben ebenfalls die Herstellung der Folien aus den Pasten bei 120° und 160° C. In jedem Fall ist durch Kontrolle des Weichmachergehaltes der Folien festgestellt, daß eine Verflüchtigung des Weichmachers während der Folienbildung nicht eintrat.

Die Flüchtigkeit beider Weichmacher aus den Folien bei der 70°-Alterung ist sehr klein und überschreitet nicht den Betrag von 0,4%.

Bei den Palatinol HS-Folien zeigt sich keinerlei Auswirkung der Gelatinierungstemperatur auf die Flüchtigkeit. Dieser Phthalsäureester ist nach 10tägiger Alterung bei 100° C nur zu 18% des eingesetzten

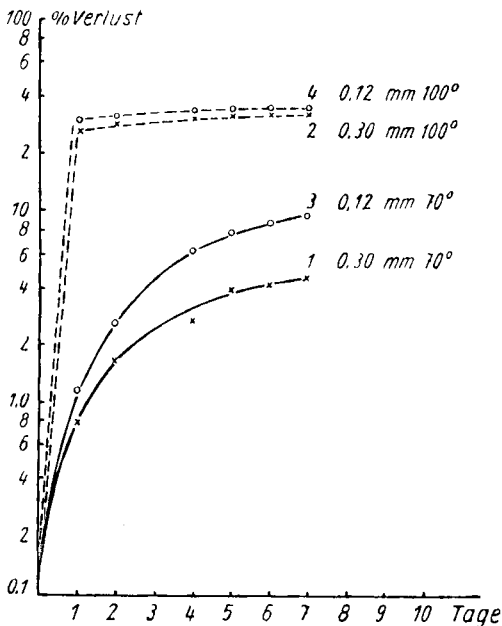


Abb. 11. Flüchtigkeit von Palatinol und PVC-Folien von 0,12 u. 0,30 mm Stärke bei 70° u. 100°

kritische Lösetemperatur liegt bei 175° C. Demgemäß sind bei 120° C aus einer Polyvinylchlorid-Paste mit diesem Weichmacher keine Folien zu erhalten, und auch bei 150° erhält man nur bröckelige Massen. Erst bei 180° C erfolgt eine einwandfreie Folienbildung. Der flüchtige Anteil aus derartigen Folien erreicht innerhalb der ersten drei Tage den Maximalbetrag von 0,83%, das sind 3% des Weichmachers. In Abb. 10 ist als Kurvenzug 5 noch der Verdunstungsverlust des Palatinol HS bei 100° C dargestellt.

Weichmachers aus der Folie flüchtig. Beim Trikresylphosphat liegt dieser Betrag bei 5%. Die Trikresylphosphatfolien neigen in besonderer Weise dazu, den aus anderen Folien (insbesondere Palatinol C-Folien) sich verflüchtigenden Weichmacher aufzunehmen. Es ist demnach erforderlich, derartige Versuche über die Flüchtigkeit von Weichmachern aus den Folien so durchzuführen, daß derartige wechselseitige Beeinflussungen nicht möglich sind.

Der Trimethyloläthan-Fettsäureester ist gegenüber Polyvinylchlorid sehr schwach lösungsaktiv, seine

An Produktionsfolien 64/36 mit Palatinol C als Weichmacher in den Stärken 0,12 mm und 0,30 mm fanden wir bei der analytischen Kontrolle nur 33,7/33,4% Weichmacher. Es ist also ein Verdunstungsverlust von 6,9% Palatinol C schon während der Verwalzung eingetreten. Außerdem hat das Palatinol C durch diese thermische Beanspruchung noch eine erhebliche Veränderung erfahren. Bestimmt man nämlich die Flüchtigkeit des Weichmachers aus den Folien mit den beiden Stärken bei 70° resp. 100° C bis zu 7 Tagen, so zeigt sich eine viel größere Flüchtigkeit als bei den Pastenfolien (Abb. 11). Kurvenzug 1 und 2 beziehen sich auf die 0,30 mm starken Folien, während aus Kurvenzug 3 und 4 die stärkere Verdunstung aus den dünneren Folien abzulesen ist. Selbstverständlich ist die Verdunstung bei 100° C wiederum größer als bei 70° C; sie zeigt außerdem an, daß alle flüchtigen Anteile innerhalb des 1. Tages sich entfernen, während bei 70° C erst nach dem 7. Tage ein Umbiegen der Kurve einsetzt.

Durch die 100°-Alterung erreicht man, daß aus der dünnen Walzfolie schon nach 7 Tagen praktisch der gesamte Weichmacher verflüchtigt ist, während bei der Pastenfolie noch $\frac{1}{3}$ des ursprünglich vorhandenen Palatinols C sich findet. Die analytische Kontrolle der gealterten Folie ergab dann auch, daß tatsächlich nur noch wenige mg Weichmacher vorhanden sind (gef. 0,045 g, ber. 0,041 g). Die Folie wird schon innerhalb der ersten 24 Stunden ganz hart, bricht aber noch nicht. Als Ursache für die sehr stark vergrößerte Flüchtigkeit des Palatinols C aus der Walzfolie bei der 100° C-Alterung kann man auf Grund der Analyse des aus der Fabrikationsfolie extrahierten Palatinols C kaum eine Zersetzung annehmen. Es bleibt dann noch die Auffassung, daß die MAXWELLSche Verteilungsfunktion der energetischen Verhältnisse der Dibutylphthalat-Moleküle eine starke Verschiebung nach energiereichen Molekülen erfahren hat, die bei der nochmaligen thermischen Anregung bei 100° C schnell aus der Folie diffundieren und sich verflüchtigen.

Wir haben schon oben dargelegt, daß eine vollständige Verdunstung von 20 g Palatinol C bei 100° C im Trockenschrank nach 145 Tagen möglich war. Dieselbe Methodik wandten wir⁴⁰⁾ nun bei einem fabrikmäßig hergestellten Polyvinylchlorid-Schlauch 70/30 mit Palatinol C an und stellten fest, daß bereits innerhalb des ersten Tages eine erheblich stärkere Verflüchtigung des Palatinols C stattfindet als bei dem reinen Weichmacher. Bis zum 11. Tage ist die Kurve des Verdunstungsverlustes linear mit einer größeren Neigung in bezug auf den Weich-

⁴⁰⁾ Gemeinsam mit ERNST MÖBIUS.

macher-Anteil, sie biegt im weiteren Verlauf nach der Horizontalen ab. Reduziert man die Abszisse des Kurvenzuges so, daß die Neigung für den Anfang dieselbe ist wie bei dem reinen Weichmacher, so findet man am 11. Tage ein Herausgehen aus der Geraden. Der jetzt beginnende 2. Abschnitt der Verdunstungskurve ist durch eine stetige Änderung des Neigungswinkels ausgezeichnet, er reicht etwa bis zum 25. bis 27. Tage. Nun setzt wiederum ein nahezu linearer Verlauf ein, der bis zum Versuchsende nach 95 Tagen sich erstreckt. Am Knickpunkt der Kurve kann man etwa 24 Grundmol Polyvinylchlorid auf ein Mol Palatinol C errechnen. Der experimentelle Fehler der 3 parallelen Versuche beträgt etwa $\pm 1\%$. Vom ungefähr 30. Tage an tritt eine Verfärbung der vorher blau- resp. rot- resp. gelb-transparent eingefärbten Polyvinylchlorid-Schläuche nach schwarz ein, so daß also auch tiefer greifende thermische Beanspruchungen des Makromoleküls hier nebenher laufen.

Es war zu erwarten, daß die Flüchtigkeit des Palatinols C aus den Betriebsfolien nicht ohne Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften bleibt. Darüber unterrichtet die Tabelle 24, in der die Festigkeiten nach 3 resp. 6 Tagen Alterung bei 100°C den Ausgangswerten gegenübergestellt sind.

Tabelle 24
Festigkeiten von Polyvinylchlorid-Folien mit Palatinol C als Weichmacher

Ein- spann- länge mm	Dicke mm	normale kg/mm ²	Messung % Deh- nung	kg/ mm ²	3 Tage 100° Alterung %Dehnung	kg/ mm ²	6 Tage 100° Alterung %Dehnung
10	0,12	0,81	620	4,12	160	3,95	40
30	0,12	1,05	417	3,67	23	3,30	13
50	0,12	0,83	282	3,43	26	3,60	14
10	0,30	1,00	1030	1,93	770	2,40	270
30	0,30	0,78	410	1,74	320	2,90	13
50	0,30	1,10	414	1,13	292	3,20	84

Die gealterten Weichfolien erhalten also die mechanischen Eigenschaften schlechter Hartfolien.

Einige Jahre darauf haben wir für die Prüfung der Flüchtigkeit der Weichmacher aus den Polyvinylchlorid-60/40-Folien bei 100°C die Trockenpistole nach ABDERHALDEN benutzt. Die Folien sind drucklos bei 165° während 10 Minuten langen Erwärms hergestellt und ihre Zusammensetzung durch Ätherextraktion kontrolliert. Es ist nicht nur der theoretisch zu erwartende Weichmachergehalt gefunden, sondern

dieser lag auch in solcher Reinheit vor, daß der Brechungsindex mit dem des Ausgangsmaterials übereinstimmte. Unter den gewählten Bedingungen der Folienbildung verflüchtigt sich also kein Weichmacher.

Während der Warmlagerung der Folien in der ABDERHALDENschen Trockenpistole über 1 und 2 Stunden schwitzte etwas Weichmacher auf der Folie aus. Er wird mit Zellstoff von diesen Oberflächen vorsichtig entfernt — z. T. hängt er auch an der Pistolen-Innenwand — und die Folie zurückgewogen.

Die Einordnung der Weichmacher nach ihrer Flüchtigkeit bei einstündiger resp. zweistündiger Beanspruchung bei 100°C ergibt folgende Reihenfolge:

einstündig:		zweistündig:	
Intermoll CH	0,05%	Palatinol AH	0,70%
Palatinol AH	0,53%	Palatinol BH	1,34%
Palatinol BH	0,85%	Intermoll CH	1,53%
Elaol	0,85%	Rodamoll PH.	1,80%
Rodamoll PK	0,90%	Elaol	2,07%
Rodamoll PH	1,10%	Rodamoll PK.	2,10%
Mesamoll	1,30%	Mesamoll	2,20%
Palatinol C	1,45%	Palatinol C	2,30%
Palatinol HS	1,47%	Palatinol HS	2,90%
Aroxan C 2. Probe	2,85%	Aroxan C 2. Probe	3,80%
Intermoll CE	3,01%	Intermoll CE	3,85%
Aroxan C 1. Probe	3,20%	Aroxan C 1. Probe	4,75%
Intermoll BG	3,60%	Intermoll BG	5,97%

Die Reproduzierbarkeit der Einzelwerte ist gut. Die hiermit ermittelten Werte dürften weitgehend dem Gehalt an flüchtigen Substanzen im Weichmacher entsprechen. Es galt noch zu prüfen, inwieweit die Reihenfolge der Weichmacher, geordnet nach ihrer Flüchtigkeit, sich ändert, wenn auf höhere Temperaturen bei der Warmlagerung übergegangen, aber das Prinzip der Trockenpistole weitgehend beibehalten wird.

Demgemäß haben wir die gleichen Folien bei 150°C 1/2 Stunde bzw. 1 Stunde in dem Vakuumtrockenapparat nach IHLOW warmgelagert. Auch hier sind gut reproduzierbare Werte zu erhalten, und es ergaben sich folgende Einordnungen der Weichmacher nach ihrer Flüchtigkeit.

$\frac{1}{2}$ Stunde		1 Stunde	
Palatinol AH	1,47%	Rodamoll PH	1,70%
Rodamoll PH	1,46%	Palatinol AH	2,40%
Rodamoll PK	2,20%	Rodamoll PK	2,50%
Mesamoll	2,55%	Mesamoll	3,30%
Palatinol HS	2,70%	Palatinol HS	3,40%
Palatinol BH	3,65%	Palatinol BH	5,53%
Elaol	6,00%	Aroxan C	8,75%
Aroxan C	7,70%	Elaol	10,00%
Palatinol C	10,00%	Palatinol C	12,00%

Diese Ergebnisse bestätigen im großen und ganzen die praktische Erfahrung der Güte der Weichmacher, beurteilt nach ihrer Flüchtigkeit, und zeigten insbesondere die Überlegenheit des Palatinols AH über Palatinol C.

Die oben (S. 73ff.) dargelegte Methode der Bestimmung der Flüchtigkeit der Weichmacher im Stickstoffstrom ist von uns dann auch auf Pasten resp. Folien aus Polyvinylchlorid und Weichmacher angewendet worden. Unter Benutzung der Polyvinyl-Typen F und G haben wir stets das Verhältnis 60/40 beibehalten. Während dieser Prüfung gelatinieren selbstverständlich die Pasten durch. Zur Darstellung der Folien selbst sind die gleichen Pasten vorher bei 165°C 10 Minuten drucklos erwärmt, um zu prüfen, inwieweit hierbei schon eine Verflüchtigung des Weichmachers eintritt.

Mit zunehmender Versuchsdauer verfärbt sich die Folie nach hellrotbraun bis rotschwarz. Die Flüchtigkeit des Weichmachers ist auf die in der Paste resp. Folie vorhandene Menge Weichmacher bezogen.

Die Werte sind in Tabelle 25 zusammengefaßt. Es ist zunächst festzuhalten, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen recht gut ist. Die aufgenommenen Werte stellen den Durchschnitt von jeweils 4 Einzelbestimmungen dar. Mit Ausnahme der Versuche beim Trikresylphosphat lehren diese Messungen wieder, daß durch den Stickstoffstrom eine wesentliche Erhöhung der Flüchtigkeit des Weichmachers aus der Folie stattfindet.

Der Vergleich der Werte der Flüchtigkeit aus den vor Einbringen in das Prüfgefäß gelatinierten Folien mit denen aus der als Paste eingebrachten und während des Prüfvorganges entstehenden Folien zeigt regelmäßig eine stärkere Flüchtigkeit des Weichmachers aus den „Pasten“.

Diese Differenz wird mit steigender Beanspruchung bei jedem Weichmacher größer, wenn auch nicht in jedem Falle eine gleichmäßige Zunahme zu beobachten ist. Bildet man die Differenz zwischen den so ermittelten Werten für 2 Stunden und für $\frac{1}{2}$ Stunde Beanspruchungs-

Tabelle 25

Prozentuale Flüchtigkeit der Weichmacher aus Polyvinylchlorid-Folien 60/40 im ERLÉNMEYER-Kolben liegend. Temperatur $165 \pm 1^\circ$

Weichmacher	Pasten P Folien F	ohne Stickstoffstrom			im Stickstoffstrom		
		1/4	1/2 Std.	1/2	1	1 1/2 Std.	2
Trikesyl- phosphat	P	1,55	1,90	2,00	3,80	4,20	6,30
	F	0,90	1,10	1,70	2,60	3,00	4,00
2. Probe	F	—	—	1,57	2,80	3,10	4,20
Rodamoll PH	P	2,75	3,50	5,00	7,83	9,53	10,40
	F	1,47	3,49	3,47	5,05	6,18	7,17
PalatinolAH	P	2,30	3,60	6,20	9,35	13,10	20,50
	F	2,98	4,80	4,05	7,54	11,67	16,2
Palatinol BH	P	6,45	8,90	13,40	25,30	33,50	45,00
	F	—	—	—	—	—	—
2. Probe	P	—	—	13,20	18,60	22,75	30,60
	F	1,95	5,40	10,30	14,90	20,30	26,00
2. Probe	F	—	—	9,60	12,75	19,80	24,40
Intermoll	P	10,40	15,75	15,10	22,00	33,40	44,85
	F	3,40	5,20	13,10	19,68	28,32	39,20
Aroxan C	F	—	—	12,20	22,15	36,15	43,40
Rodamoll PK	P	—	—	—	—	—	21,2
Palatinol C	F	—	—	—	—	—	30,5

zeit, so ergeben sich, mit einer Ausnahme, hierfür Werte, die in engen Grenzen um 2 schwanken.

Es ist anzunehmen, daß sich die hauptsächliche Verdunstung innerhalb des ersten Beanspruchungszeitraumes durch die Wärme abspielt und hierbei im wesentlichen die Verunreinigungen des Weichmachers entfernt werden. Bei den in späteren Zeiträumen festgestellten Abgaben an flüchtigen Anteilen dürfte es sich dann um die Weichmacherteile handeln, die nicht durch die Solvataion gebunden sind. Wenn nun die Differenz der Abgaben zwischen 2 Stunden und 1/2 Stunde praktisch konstant ist, so kann man wohl den Schluß ziehen, daß der Aufbau der Solvationshülle bei den geprüften Weichmachern nicht allzu sehr voneinander abweicht. Die höhere Flüchtigkeit der Weichmacher aus den Pasten spricht dafür, daß der Filmbildungsvorgang mit einer verhältnismäßig kleinen Geschwindigkeit verläuft und wohl auch durch das Verflüchtigen gestört wird.

Stellt man nun schließlich noch einen Vergleich der Flüchtigkeiten des Weichmachers aus den Folien resp. Pasten mit der aus der Substanz als solcher an, so ergibt sich die sehr überraschende Feststellung der

weitaus größeren Flüchtigkeit aus der Folie resp. Paste als aus der Flüssigkeit.

Es fällt schwer, hierfür die größere Oberfläche des Weichmachers in den Pasten resp. Folien verantwortlich zu machen, da doch zweifelsohne noch nebervalenzchemische Bindungen zwischen Weichmacher und PVC liegen, die eigentlich eine geringere Flüchtigkeit des Weichmachers erwarten ließen.

Es erschien uns dann zweckmäßig, die Methode insoweit abzuändern, daß wir eine bei 170° drucklos hergestellte Folie in einem ERLENMEYER-Kolben so aufhingen, daß der ERLENMEYER-Kolben bis zum oberen Rand im Wärmebad sich befand. Die Zusammensetzung der Folie ist vor dem Versuch noch einmal analytisch bei 2,0000 g Einwage kontrolliert und in jedem Fall die theoretische Menge Weichmacher (803 bis 808 mg) in guter Reinheit (Kontrolle durch Brechungsindex) gefunden.

Die in Tabelle 26 zusammengefaßten Ergebnisse lassen erkennen, daß die durch den Gewichtsverlust ermittelte Flüchtigkeit des Weichmachers und der aus diesen warmgelagerten Folien durch Ätherextrak-

Tabelle 26

Prozentuale Flüchtigkeit der Weichmacher aus Polyvinylchlorid 60/40-Folien hängend bei 165° C im Stickstoffstrom

Weichmacher	% Fl.	1/2 Std. extrah. WM%	n _D	% Fl.	1 Std. extrah. WM%	n _D
Trikresylphosphat	1,70	98	1,5570	2,50	96,5	1,5570
Palatinol BH	10,4	93	1,4919	15,21	84,5	1,4920
Palatinol AH	2,92	95	1,4870	6,80	92,5	1,4872
Weichmacher	% Fl.	1 1/2 Std. extrah. WM%	n _D	% Fl.	2 Std. extrah. WM%	n _D
Trikresylphosphat	3,20	97,0	1,5569	4,30	95,7	1,5571
Palatinol BH	19,00	79,1	1,4921	23,80	75,0	1,4922
Palatinol AH	11,00	86,3	1,4868	15,00	86,0	1,4869

tion gewonnenen Weichmacher recht gut übereinstimmen. Aus dem Brechungsindex dieses Extraktes ist dessen Reinheit zu erkennen. Die Flüchtigkeit des Trikresylphosphats ist auch bei dieser Methode aus den Folien größer als aus der Flüssigkeit. Beim Palatinol AH liegt sie etwa in derselben Größenordnung, und beim Palatinol BH ist sie teilweise sogar etwas geringer.

Die Anordnung der Folien im ERLÉNMEYER wirkt sich bei den drei geprüften Weichmachern praktisch nicht aus.

Es bleibt also die vorerst nicht erklärbare Feststellung der größeren Flüchtigkeit der meisten Weichmacher aus den Folien im Vergleich zur Flüchtigkeit aus der Substanz bestehen.

Bei der Durchsicht der umfangreichen Versuchsergebnisse der Bestimmung der Weichmacher-Flüchtigkeit im Zuge der Ermittlung des Wärmetestes im Temperaturgebiet zwischen 160° und 180° C, wo also Folienabschnitte von 10×10 cm Größe im Trockenschrank (Bauart Heräus), liegend auf einer Glasplatte, beansprucht werden, erkennt man, daß auch hierbei in vielen Fällen die Flüchtigkeit der Weichmacher aus der Folie erheblich größer ist als die des reinen Weichmachers. Mit dieser Stabilitätsprüfung ist auch gleichzeitig einmal die Frage überprüft worden, inwieweit sich die mechanischen Eigenschaften der Folien oder ihre Kältefestigkeit durch eine solche Verflüchtigung des Weichmachers ändern. Eine allgemeine Regel läßt sich hier vorerst nicht finden. Versuchsergebnisse mit einer Abnahme der Meßwerte stehen ebenso solchen gegenüber, wo die immerhin merkliche Verflüchtigung der Weichmacher aus der Folie weder an den mechanischen Eigenschaften noch an der Kältefestigkeit zu bemerken ist.

In Tabelle 27 haben wir⁴¹⁾ eine Auswahl aus unseren Versuchsergebnissen zusammengefaßt. Die Flüchtigkeit ist in % Gewichtsverlust der Prüffolie angegeben; letztere variieren zwischen 60/40- und 75/25-Zusammensetzung. Eine Regelmäßigkeit einer Abhängigkeit des Verlustes von der Zusammensetzung ist nicht erkennbar. Mit steigender Temperatur wird die Flüchtigkeit trotz verringerter Zeit im allgemeinen größer, wie dies aus dem Anstieg der Dampftension auch zu erwarten ist. Interessant erscheint die Gegenüberstellung der Flüchtigkeit des Palatinols AH und des IW 100, die beide Phthalsäuredi-(äthylhexyl)ester sind. Während ein einigermaßen gleichartiges Verhalten bei 160° und 170° C vorliegt, ist die Flüchtigkeit des Palatinols AH bei 180° C doch erheblich größer.

Nur bei dem Fettsäureester des Thiodiglycols kann man eine gleichgroße Verdunstung des Weichmachers in Substanz und aus der Folie feststellen. Die Änderung der mechanischen Eigenschaften wird nach der Beanspruchung bei 170° C merklich.

G. BECK⁴²⁾ stellt ebenfalls fest, daß im Temperaturgebiet von 170° bis 190° C bei Anwendung der stark flüchtigen Weichmacher

⁴¹⁾ Teilweise zusammen mit LORE KAMPHENKEL.

⁴²⁾ G. BECK, *Kunststoffe* **42**, 39 (1952).

Tabelle 27

Flüchtigkeit von Weichmachern aus den Polyvinylchlorid-Folien beim thermischen Stabilitätstest. Beeinflussung von Eigenschaftswerten der Folien

Weichmacher		160°		170°	180°	Kältefestigkeit				
		1 Std.	2 Std.	1 Std.	1/2 Std.	vorher	nach 180°			
Mesamoll	60/40	-1,7%	-2,9	-2,7	-5,8	-35°	-20 bis 25°			
	65/35	-2,2%	-3,9	-4,8	-6,8	-20°	-10 bis 20°			
	70/30	-1,4%	-3,6	-2,4	-?	-5	0 bis -5°			
	75/25	-0,6%	-4,4	-1,2	-4,2	—	—			
Thiodiglycol + C ₇₋₉ -Säure-Ester										
	60/40	-1,4%	-4,1	-3,2	-2,0	nicht geprüft				
	65/35	-1,3%	-3,1	-1,9	-0,8	nicht geprüft				
	70/30	-1,2%	-2,0	-1,9	-1,7	nicht geprüft				
	75/25	-0,8%	-2,4	-1,2	-1,6	nicht geprüft				
Der reine Weichmacher verdunstet in gleicher Größenordnung										
Adipinat von C ₇₋₉ -Alkohol										
	60/40	-2,2%	-3,8	-3,16	-5,18	-70°	-70°			
	65/35	-2,6%	—	-3,50	-4,96	-65°	-65 bis -60°			
	70/30	-2,7%	-2,5	-3,3	-1,0	-57°	-55°			
	75/25	-4,1%	—	-2,0	-5,6	-53°	-50 bis -47°			
Der reine Ester verdunstet bei 160° 2 Std.: -1,23 bis -1,24%										
Palatinol AH										
	60/40	-3,9%	-5,2	-7,4	-12,1	-30°	-25 bis -30°			
	65/35	-4,1%	-4,3	-7,4	-14,0	-20°	-5°			
	70/30	-5,1%	-10,3	-9,7	-11,8	-15°	-0°			
	75/25	-4,8%	-9,1	-6,9	-14,8	-10°	-0°			
reiner Weichmacher		1,05/1,5	0,9/1,3							
IW 100										
	60/40	-3,7	-5,3	-6,7	-9,4	-30°	nicht geprüft			
	65/35	-3,6	-5,4	-4,0	-2,7	-29°	nicht geprüft			
	70/30	-4,7	-8,7	-7,1	-3,1	-25°	nicht geprüft			
	75/25	-3,9	-5,2	-3,6	-2,4	-15°	nicht geprüft			
reiner Weichmacher		1,3/1,2	0,4/0,3							
ED 242		60/40	-12,7	-22,8	-27,5	-34,1	-50°	-10°		
ED 356		60/40	-9,0	-15,2	-13,2	-13,8	-55°	—		
Sipolim MOM		60/40	-10,5	-8,0	-19,5	-36,5	-35°	-25°		
mechanische Eigenschaften										
Weichmacher	vorher		160°	160°	170°	170°	180°	180°	1 Std.	1 Std.
	kg/mm ²	% D	kg/mm ²	1 Std. % D	kg/mm ²	2 Std. % D	kg/mm ²	1 Std. % D	kg/mm ²	% D
ED 242	1,14	340	1,51	291	1,77	301	2,79	168	2,3	153
ED 356	0,78	245	0,77	244	0,94	227	1,19	274	0,99	193
Sipolim MOM	0,94	254	1,26	216	1,16	209	1,32	220	1,70	155

Palatinol C oder IW 40 die Dehnung und die Kältefestigkeit der Polyvinylchlorid-Folien abnehmen. In den Abb. 13, 13a und 13b sind die von ihm erhaltenen Versuchsergebnisse dargelegt, wobei besonders auf die außerordentlich niedrige Dauer des Folienbildungsvorganges von 4 Minuten hingewiesen sei.

BAXTER und VODDEN⁴³⁾ benutzen für die Ermittlung der Flüchtigkeit eines Weichmachers für sich oder aus einem Polymeren einen speziellen Ofen gemäß der schematischen Zeichnung (Abb. 12). Der untere Teil ist etwa 72 cm hoch, der innere Durchmesser ist 42,4 cm, der obere Teil ist 32,4 cm hoch, bei einem inneren Durchmesser von 54 cm, er ist von dem unteren Teil abhebbar. Der obere Teil hat oben und unten Böden aus Asbest-Platten, durch die 8 Röhren mit 10 cm Durchmesser hindurchgehen, sie sind aus dünnem Stahlblech gefertigt. Im unteren Teil des Ofens finden sich alle elektrischen und mechanischen Einrichtungen; sie sind nach Abnehmen des oberen Teils zugänglich. Der untere Teil ist zwecks Wärmeisolierung doppelwandig.

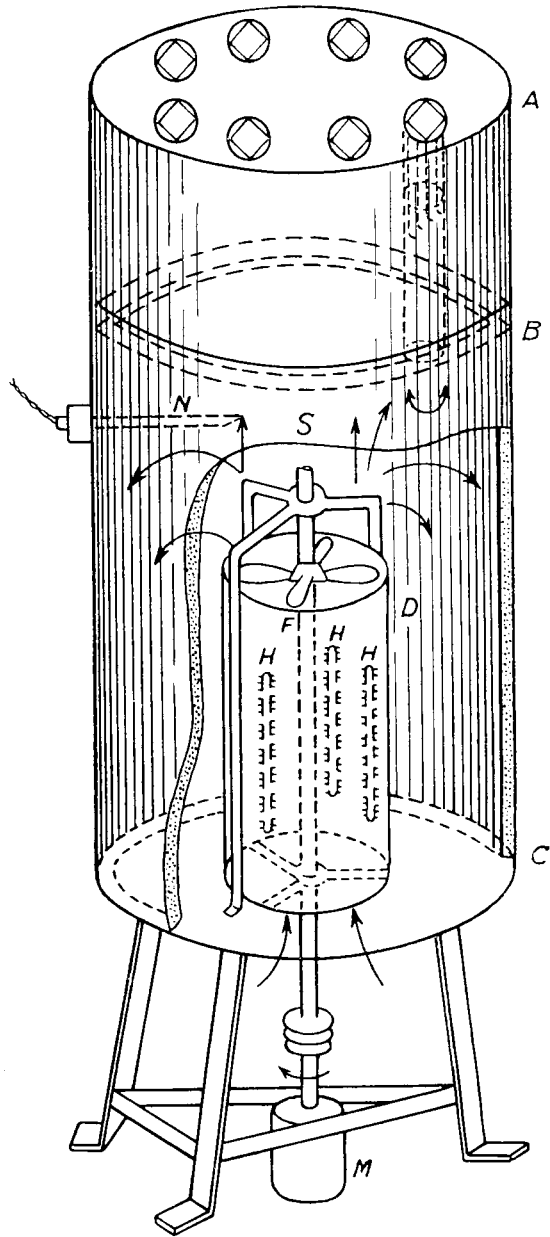


Abb. 12. Ofen zur Ermittlung der Flüchtigkeit eines Weichmachers

⁴³⁾ BAXTER u. VODDEN, Chem. and Ind. 1950, 655.

B = Lufterhitzer, D = Asbest-Zylinder (Durchmesser 15 cm),
F = Ventilator, M = Motor.

Der Luftstrom beträgt für jede Röhre 1,7 m³/min, dieser kann jedoch erheblich variiert werden. Die Temperatur von 82,5° C wird auf $\pm 0,3^\circ$ C konstant gehalten. Als Prüfkörper dienten Polyvinyl-

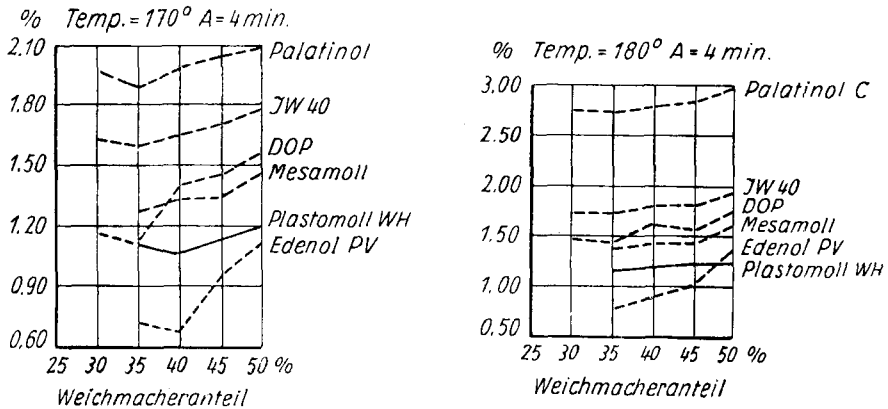


Abb. 13 u. 13a. Gewichtsverluste mit verschiedenen Weichmachern hergestellter PVC-Filme in Abhängigkeit von der Weichmachermenge. Aus „Kunststoffe“ 42, 39–50 (1952)

chlorid-Streifen 10,16 + 0,63 cm und 0,12 cm Dicke, sie werden gewogen und jeweils 4 Proben des gleichen Materials eingesetzt. Bei der Routine-

Untersuchung der Weichmacher wird der Verlust nach 48 und 120 Stunden ohne vorherige Konditionierung bestimmt. Es sind die Verdunstungsverluste (Gewichtsverluste) von Proben aus Folien aus 100 Teile Polyvinylchlorid + 70 Teile Weichmacher nach 24, 48 und 120 Stunden ermittelt, wobei in nachstehender Tabelle jeweils der Mittelwert aus 4 Messungen angegeben ist.

Für die Bestimmung der Flüchtigkeit eines Weichmachers wird ein Stück feine Drahtgaze mit der Flüssigkeit versehen und der Gewichtsverlust im Ofen bestimmt (Durchmesser 3,15 cm).

Die Flüchtigkeit wird dann in g/cm²h ausgedrückt, Es sind folgende Werte gefunden worden:

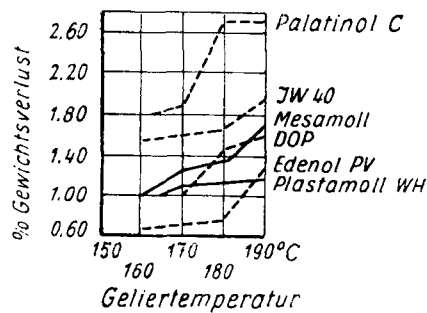


Abb. 13b. Gewichtsverlust mit verschiedenen Weichmachern hergestellter PVC-Filme (65/35) im Temperaturbereich zwischen 160° und 190° C. A = 4 Minuten.

Aus „Kunststoffe“ 42, 39–40 (1952)

Tabelle 28

Weichmacher	% Gewichtsverlust nach		
	24	48	120 Stunden
Dibutylphthalat	11,7	18,5	26,6
Santicizer 160	1,89	2,91	5,81
Santicizer 141	0,76	1,30	2,76
Santicizer 140	0,46	0,77	1,54
Trikresylphosphat	0,40	0,47	0,72

Dibutylphthalat . . .	$5,15 \cdot 10^{-4}$
Santicizer 160 . . .	$3,82 \cdot 10^{-5}$
Santicizer 140 . . .	$1,08 \cdot 10^{-5}$
Trikresylphosphat	$3,61 \cdot 10^{-6}$

Das Ergebnis der Arbeiten von LIEBHAFSKY, MARSHALL und VERHOEK⁴⁴⁾ über den Verlust der Polyvinylchlorid-Massen an Weichmacher im Vakuum im Temperaturbereich zwischen 110° bis 155° C ist dahin zusammenzufassen, daß die 3 konstitutionell so verschiedenen Weichmacher Trikresylphosphat, Dibutylphthalat und Dibutylsebacinat in gleicher Gesetzmäßigkeit einer FOURIERSchen Gleichung sich verflüchtigen. Es muß daraus geschlossen werden, daß VAN DER WAALSsche Kräfte bei der Weichmachung in Anspruch genommen werden. Beim Trikresylphosphat und auch wahrscheinlich bei den beiden anderen verringert sich die Diffusionskonstante schnell mit der Weichmacherkonzentration. Das Schrumpfen im Volumen ist annähernd isotrop und gleich dem Flüssigkeitsvolumen des verlorenen Weichmachers. Der Diffusionsprozeß selbst ist sehr komplex, so daß noch keine exakte Behandlung möglich ist.

⁴⁴⁾ LIEBHAFSKY u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. **34**, 70 (1942).

Leipzig, Institut für Chemie und Technologie der Plaste.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1955.