

Über die Verbesserung der Dauerstandfestigkeit von PVC durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff

Von M. J. KRAHNSTÖVER und F. SAUERWALD

Mit 3 Abbildungen

Herrn Professor Dr. W. Langenbeck zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Durch Behandlung von Formkörpern aus PVC-Suspensions- und Emulsionspolymerisat mit Schwefelwasserstoff in Gasform oder wäßriger Lösung gelang es, die Kriechgeschwindigkeit des Werkstoffes wesentlich herabzusetzen und somit die Dauerstandfestigkeit zu verbessern.

Die Dauerstandfestigkeit, d. h. der Widerstand des Materials gegen eine lang andauernde statische Belastung ist bei Kunststoffen verhältnismäßig wenig untersucht.

Bei Kunststoffen auf organischer Basis tritt schon bei Raumtemperatur unter dem Einfluß einer einigermaßen nennenswerten Belastung eine langsame Deformation, das sogenannte Kriechen ein. Für die praktische Weiterentwicklung der Kunststoffe scheint es deshalb wesentlich zu sein, sich mit diesem Vorgang doch eingehend zu befassen, um zunächst seine Abhängigkeit von der Struktur und äußeren Einflüssen kennenzulernen und darauf fußend zur Verbesserung der Dauerstandfestigkeit zu kommen.

In einer größeren Untersuchung¹⁾ haben wir die Arbeit in diesem Sinne aufgenommen und es sollen hier Teilergebnisse darüber mitgeteilt werden, wie durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Verbesserung des Kriechverhaltens von PVC erzielt werden konnte, worüber auch ein Patent²⁾ angemeldet wurde.

Experimentelles

Einzelheiten des Versuchsverfahrens bei der Bestimmung des Kriechverhaltens können in der Dissertation nachgelesen werden. Hier sei nur kurz folgendes mitgeteilt:

¹⁾ Vgl. M. J. KRAHNSTÖVER, Dissertation Halle/S. 1959.

²⁾ WP 39b/57081 v. 27. 9. 1958.

Alle unsere Untersuchungen wurden in einem temperaturkonstanten Raum bei $20^{\circ} \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ durchgeführt. Der Dauerstandversuch erfolgte so, daß die Probestäbe direkt mit angehängten Gewichtsplatten belastet wurden. Die Formänderung wurde durch Feinmessung der Dehnung mit MARTENS-KENNEDY-Dehnungsmessern verfolgt. Als Probematerial wurden Zerreißstäbe, die aus Rohren in der Längsrichtung entnommen worden waren, gewählt. Diese Rohre hatten den Vorteil, eine am besten gleichmäßige Struktur zu zeigen. Die Probestäbe waren nach DIN 7707 angefertigt. Diese Form ist an sich für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls vorgesehen. Für die Bestimmung der Dauerstandfestigkeit von Kunststoffen bestehen noch keine Normen, es muß eine der ersten vielen Aufgaben sein, solche zu schaffen.

Der Werkstoff selbst war „Ekadur“-Emulsionspolymerisat PCU, Marke „R“ und „Ekadur“-Suspensionspolymerisat, welches uns freundlicherweise in Form von Rohren in den handelsüblichen Abmessungen $75 \times 2,5 \text{ mm}$ nach DIN 8062 vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld zur Verfügung gestellt worden war, wofür hier nochmals unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei. Diese Materialien sind durch folgende Angaben näher charakterisiert:

1. Emulsionspolymerisat PCU, Marke „R“ Partie-Nr. 6682

K-Wert 63,6

Alkaligehalt: 0,12%

Trockenverlust: 0,22%

Stabilität: 20'

Gleitmittel Ozokerit: 1%

Stabilisator B: 0,5%.

Die Plastifizierung des Materials wurde auf einem Walzwerk bei einer Walzentemperatur von etwa 160°C vorgenommen. Dabei mußte das PVC-Material den Walzenspalt achtmal passieren, wobei die Masse viermal zur Puppe gewickelt wurde. Die endgültige Puppe wurde dann zu einem Rohr verpreßt, bei einer Rezipienten-Temperatur von 135°C , Temperatur am Kopf 145°C , Temperatur an der Matrize 220°C , Temperatur am Dorn 180°C . Der Preßdruck betrug 200 atü.

2. Suspensionspolymerisat Partie-Nr. 166

K-Wert: 64

Trockenverlust: 0,8%

Stabilität: 11'

Gleitmittel Ozokerit: 1%

Stabilisator B: 0,5%.

Das Material wurde auf einem Walzwerk bei einer Walzentemperatur von etwa 160° C plastifiziert. Dabei mußte es den Walzenspalt neunmal passieren, wobei die Masse fünfmal abgeschert und viermal zur Puppe gewickelt wurde. Die endgültige Puppe wurde dann zu einem Rohr verpreßt, bei einer Rezipienten-Temperatur von 135° C, Temperatur am Kopf 145° C, Matrizentemperatur 250° C, Dorntemperatur 200° C. Der Preßdruck betrug 200 atü.

Die Dauerstandfestigkeitsversuche wurden im Zentralinstitut für Schweißtechnik der DDR, ZIS Halle, ausgeführt, das uns Räume und einen Teil der experimentellen Hilfsmittel freundlichst zur Verfügung stellte. Dafür sei ebenfalls unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

Versuchsergebnisse

Zur Vororientierung für unsere Versuche an Polyvinylchlorid wurden von uns die folgenden Zugfestigkeiten im normalen Zugversuch bei einer Prüftemperatur von + 20° C am unbehandelten Material bestimmt:

PVC-Emulsionspolymerisat „R“:

Zugfestigkeit	5,3 kg/mm ²
Dehnung	13%

PVC-Suspensionspolymerisat:

Zugfestigkeit	6,1 kg/mm ²
Dehnung	16%.

Die Probestäbe hatten zwischen den Einspannköpfen eine Prüflänge von 65 mm, eine Breite von 10 mm und eine Stärke von 2,5 mm. Der Vorschub betrug 25 mm/min.

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften von Erzeugnissen aus Polyvinylchlorid durch eine chemische Behandlung des Polymerpulvers, das als Ausgangsmaterial für die Fabrikation von Fertigteilen dient, wie auch durch Beimischung von Stoffen der verschiedensten chemischen Zusammensetzung zum Polymerpulver vor der Verarbeitung variiert werden können³⁾. Man kann so Polyvinylchlorid in einen vulkanisierbaren Kunststoff verwandeln, wenn man gemäß E. P. 618 902 3—10% des gebundenen Chlorwasserstoffs auf dem Wege einer chemischen Nachbehandlung des PVC-Pulvers abspaltet und so Doppelbindungen schafft. Man kann auch so vorgehen, wie es in A. P. 2 416 878, A. P. 2 416 874 und E. P. 584 691 beschrieben ist, indem man dem PVC oder seinen Mischpolymerisaten neben Oxyden zweiwertiger Metalle Schwefel oder

³⁾ F. KAINER, „Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate“, Springer-Verlag Berlin 1951.

organische Schwefelverbindungen beimischt und die Mischung bei 100° bis 160° C verarbeitet.

Wie wir demgegenüber feststellen konnten, läßt sich aber auch die Dauerstandfestigkeit von fertigen PVC-Erzeugnissen durch eine nachträgliche Behandlung mit Schwefelwasserstoff steigern, besonders dann, wenn die Begasung in feuchter Atmosphäre vorgenommen wird. Wäßrige Lösungen von Schwefelwasserstoff sind ebenfalls geeignet. Proben, die in solche Lösungen eingelegt wurden, zeigten gleichfalls ein besseres mechanisches Langzeitverhalten. Führt man das Behandlungsverfahren bei Raumtemperatur durch, so läßt sich die Dauerstandfestigkeit um mindestens 10% des Wertes steigern, den unbehandeltes Material aufweist. Auch während einer mechanischen Beanspruchung des Materials läßt sich die Vergütung durchführen. So nimmt die Kriechgeschwindigkeit nach einiger Zeit stark ab, wenn man Proben aus Polyvinylchlorid während einer mäßigen mechanischen Beanspruchung

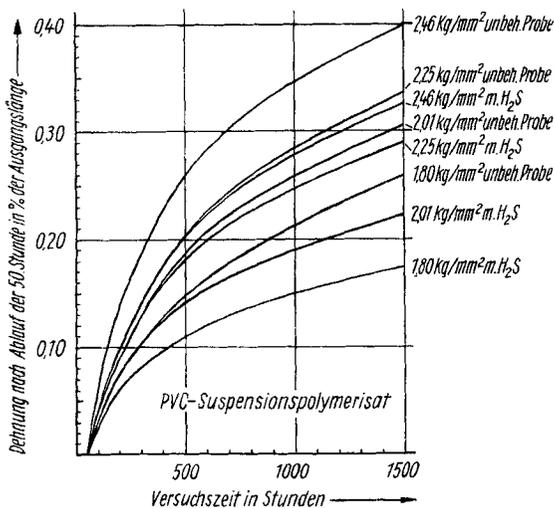


Abb. 1. Kriechkurven von PVC-Suspensionspolymerisat. Vergleich H_2S -behandelter Proben mit unbehandelten Proben. Die Dehnungswerte sind von der 50. Versuchsstunde an aufgenommen

und die Kriechgeschwindigkeit finden sich in den Tab. 1 und 2. In der Kurve und den Tabellen sind die Meßwerte von der 50. Versuchsstunde an aufgenommen worden.

Wir steigerten die Belastung unseres Prüfmaterials von Versuch zu Versuch um jeweils mindestens 10%.

eine Zeitlang mit Schwefelwasserstoff begast. Das Kriechen kommt sogar unter Umständen überhaupt ganz zum Stillstand.

Die Kriechkurven eines unbehandelten PVC-Suspensionspolymerisates sind in Abb. 1 neben denen des gleichen Materials, das 24 Stunden bei +20° C in einer feuchten Schwefelwasserstoff-Atmosphäre gelagert worden war, zum Vergleich wiedergegeben. Die zugehörigen Werte für die Dehnung

Tabelle 1
PVC-Suspensionspolymerisat
Zunahme der Dehnung in % der Ausgangslänge, aufgenommen mit Beginn
der 50. Versuchsstunde

Stunden	Belastung in kg/mm ²							
	1,80	1,80	2,01	2,01	2,25	2,25	2,46	2,46
	H ₂ S	Ver- gleich	H ₂ S	Ver- gleich	H ₂ S	Ver- gleich	H ₂ S	Ver- gleich
50. bis 100.	0,024	0,032	0,032	0,038	0,038	0,040	0,040	0,056
50. „ 200.	0,062	0,076	0,076	0,090	0,088	0,096	0,096	0,136
50. „ 400.	0,094	0,128	0,124	0,162	0,160	0,176	0,176	0,228
50. „ 600.	0,120	0,164	0,154	0,206	0,198	0,220	0,222	0,282
50. „ 1000.	0,150	0,212	0,190	0,258	0,246	0,284	0,278	0,346
50. „ 1500.	0,174	0,260	0,222	0,306	0,290	0,336	0,326	0,398

Tabelle 2
PVC-Suspensionspolymerisat
Kriechgeschwindigkeit in % · 10⁻⁴ pro Stunde, beginnend mit der
50. Versuchsstunde

Stunden	Belastung in kg/mm ²							
	1,80	1,80	2,01	2,01	2,25	2,25	2,46	2,46
	H ₂ S	Ver- gleich	H ₂ S	Ver- gleich	H ₂ S	Ver- gleich	H ₂ S	Ver- gleich
50. bis 100.	4,80	6,40	6,40	7,60	7,60	8,00	8,00	11,20
100. „ 200.	3,80	4,40	4,40	5,20	5,00	5,60	5,60	8,00
200. „ 400.	1,60	2,60	2,40	3,60	3,60	4,00	4,00	4,60
400. „ 600.	1,30	1,80	1,50	2,20	1,90	2,20	2,30	2,70
600. „ 1000.	0,75	1,20	0,90	1,30	1,20	1,60	1,40	1,60
1000. „ 1500.	0,48	0,96	0,64	0,96	0,88	1,04	0,96	1,04

Deutlich erkennt man, daß die Dehngeschwindigkeit einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Probe derjenigen einer um 10% niedriger belasteten unbehandelten Probe entspricht. Noch niedriger liegen die Dehnungswerte des nachbehandelten Materials bei längeren Versuchszeiten.

Für PVC-Emulsionspolymerisat gibt Abb. 2 die Kriechkurve unbehandelten Materials neben denen des für 48 Stunden bei +20° C in Schwefelwasserstoff-Atmosphäre gelagerten und denen des für 48 Stunden in an Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser bei +20° C gelagerten Materials zum Vergleich wieder. In den Tab. 3 und 4 sind die zugehörigen Werte für die Dehnung und die Kriechgeschwindigkeit angegeben.

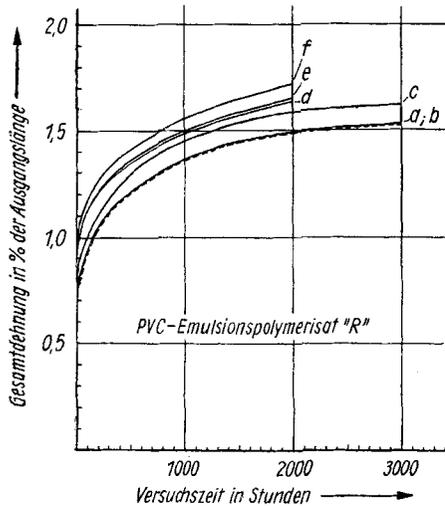


Abb. 2. Kriechkurven von PVC-Emulsionspolymerisat „R“. H₂S-Gas-behandelte Proben, H₂S-Wasser-behandelte Proben und unbehandeltes Material zum Vergleich.

- f 2,034 kg/mm² Vergleich unbehandelt
 c 2,103 kg/mm² H₂S-Wasser
 d 2,070 kg/mm² H₂S-Gas
 e 1,80 kg/mm² Vergleich unbehandelt
 b 1,80 kg/mm² H₂S-Wasser
 a 1,81 kg/mm² H₂S-Gas

Aus der Abb. 2 und den Tab. 3 und 4 ist ersichtlich, daß sich bei Behandlung mit wäßrigen Lösungen von Schwefelwasserstoff die gleiche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielen läßt, die man durch Behandlung des Materials mit Schwefelwasserstoff-Gas erreicht.

Als Beispiel für das Ergebnis einer Schwefelwasserstoff-Begasung von Proben, die sich unter mäßiger Belastung befinden, zeigt Abb. 3 die Kriechkurven von je einer Probe aus PVC-Emulsionspolymerisat und PVC-Suspensionspolymerisat. Die Proben wurden nach 2000 Stunden Versuchsdauer für zwei Stunden in feuchter Atmosphäre mit Schwefelwasserstoff begast. Das Kriechen beider Proben kommt mit der 2200. Stunde zum Still-

Tabelle 3

PVC-Emulsionspolymerisat „R“
 H₂S-Gas; H₂S-Wasser; Vergleich unbehandelt
 Gesamtdehnung in % der Ausgangslänge

Stunden	Belastung in kg/mm ²					
	1,80 H ₂ S- Wasser	1,81 H ₂ S-Gas	1,80 Vergleich	2,07 H ₂ S-Gas	2,103 H ₂ S- Wasser	2,034 Vergleich
0. bis 200.	1,05	1,05	1,10	1,21	1,21	1,26
0. „ 500.	1,21	1,21	1,30	1,35	1,36	1,41
0. „ 800.	1,30	1,30	1,40	1,44	1,45	1,50
0. „ 1100.	1,38	1,38	1,47	1,50	1,51	1,57
0. „ 1400.	1,43	1,43	1,52	1,56	1,57	1,63
0. „ 1700.	1,47	1,47	1,56	1,60	1,61	1,67
0. „ 2000.	1,49	1,49	1,59	1,64	1,65	1,71
0. „ 2300.	1,51	1,51	1,60			
0. „ 2600.	1,52	1,52	1,61			
0. „ 2900.	1,52	1,52	1,62			

Tabelle 4
 PVC-Emulsionspolymerisat „R“
 H₂S-Gas; H₂S-Wasser; Vergleich unbehandelt
 Kriechgeschwindigkeit in % · 10⁻⁴ pro Stunde

Stunden	Belastung in kg/mm ²					
	1,80 H ₂ S- Wasser	1,81 H ₂ S-Gas	1,80 Vergleich	2,07 H ₂ S-Gas	2,103 H ₂ S- Wasser	2,034 Vergleich
0. bis 200.	52,50	52,50	55,00	60,50	60,50	63,00
200. „ 500.	5,33	5,33	6,66	4,66	5,00	5,00
500. „ 800.	3,00	3,00	3,33	3,00	3,00	3,00
800. „ 1100.	2,66	2,66	2,33	2,00	2,00	2,33
1100. „ 1400.	1,66	1,66	1,66	2,00	2,00	2,00
1400. „ 1700.	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
1700. „ 2000.	0,66	0,66	1,00	1,33	1,33	1,33
2000. „ 2300.	0,66	0,66	0,33			
2300. „ 2600.	0,33	0,33	0,33			
2600. „ 2900.	0,33	0,33	0,33			

stand und setzt später auch nicht wieder ein. In den Tab. 5 und 6 sind die hier ermittelten Werte für die Dehnung und die Kriechgeschwindigkeit enthalten.

Wir versuchten, den Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Erzeugnissen aus PVC auch im gewöhnlichen Zugversuch festzustellen. Bei Zerreißversuchen unter einem Vorschub von 25 mm/min und denselben Bedingungen, wie wir sie bereits oben schilderten, konnten wir keine Unterschiede im Verhalten von unbehandeltem und nachbehandeltem Material feststellen. Wir halten es für möglich, daß materialbedingte Streuungen in den Meßwerten etwa vorhandene Effekte nicht erkennen ließen.

Bei +60° C, also kurz unter der Einfriertemperatur, mit Schwefelwasserstoff-Gas und wäßrigen Lösungen von H₂S behandelte PVC-Proben zeigten im gewöhn-

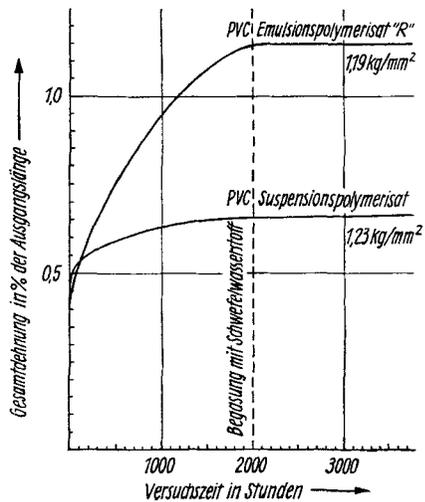


Abb.3. Kriechkurven von PVC-Suspensionspolymerisat und PVC-Emulsionspolymerisat „R“. Die Probestäbe wurden unter Belastung in der 2000.—2002, Versuchsstunde mit H₂S begast

Tabelle 5

PVC-Emulsionspolymerisat „R“ und PVC-Suspensionspolymerisat in der 2000. bis 2002. Stunde mit H₂S begast. Gesamtdehnung in % der Ausgangslänge

Stunden	Belastung in kg/mm ²	
	PVC-EP	PVC-SP
	1,19	1,23
0. bis 200.	0,60	0,55
0. „ 400.	0,70	0,58
0. „ 600.	0,79	0,60
0. „ 800.	0,87	0,615
0. „ 1000.	0,94	0,630
0. „ 1200.	1,00	0,640
0. „ 1400.	1,05	0,645
0. „ 1600.	1,09	0,650
0. „ 1800.	1,12	0,652
0. „ 2000.	1,135	0,653
0. „ 2200.	1,140	0,654
0. „ 2400.	1,140	0,655
0. „ 2600.	1,140	0,655
0. „ 2800.	1,140	0,655
0. „ 3000.	1,140	0,655
0. „ 3200.	1,140	0,655
0. „ 3400.	1,140	0,656
0. „ 3600.	1,140	0,657

Tabelle 6

PVC-Emulsionspolymerisat „R“ und PVC-Suspensionspolymerisat in der 2000. bis 2002. Stunde mit H₂S begast. Kriechgeschwindigkeit in % · 10⁻⁴ pro Stunde

Stunden	Belastung in kg/mm ²	
	PVC-EP	PVC-SP
	1,19	1,23
0. bis 200.	30,00	27,50
200. „ 400.	5,00	1,50
400. „ 600.	4,50	1,00
600. „ 800.	4,00	0,75
800. „ 1000.	3,50	0,75
1000. „ 1200.	3,00	0,50
1200. „ 1400.	2,50	0,25
1400. „ 1600.	2,00	0,25
1600. „ 1800.	1,50	0,10
1800. „ 2000.	0,75	0,05
2000. „ 2200.	0,25	0,05
2200. „ 2400.	± 0,00	0,05
2400. „ 2600.	± 0,00	± 0,00
2600. „ 2800.	± 0,00	± 0,00
2800. „ 3000.	± 0,00	± 0,00
3000. „ 3200.	± 0,00	± 0,00
3200. „ 3400.	± 0,00	0,05
3400. „ 3600.	± 0,00	0,05

lichen Zugversuch gegenüber unbehandelten Proben kein unterschiedliches Verhalten und wurden vorerst nicht in unsere Dauerstandfestigkeitsuntersuchungen einbezogen.

Die Ergebnisse der Behandlung von Prüfkörpern aus Polyvinylchlorid mit Schwefelwasserstoff regten uns dazu an, den Einfluß anderer schwefelhaltiger Substanzen, die man in der Gummi-Industrie zum Vulkanisieren verwendet, kurz zu testen. Wir wählten dazu CS₂, S₂Cl₂ und (NH₄)₂S sowie Lösungen von Schwefel in den genannten Agenzien. Die Prüfkörper aus PVC wurden von den Substanzen — zum Teil stark — angequollen und zeigten nach dem Trocknen oder Verdampfen der Agenzien im gewöhnlichen Zugversuch wesentlich niedrigere Festigkeitswerte, als unbehandeltes Material, die Bruchdehnung wurde nach der Behandlung stets höher gefunden. Da wir bei unseren Zugversuchen nur Verschlechterungen der Eigenschaften von PVC durch die oben ge-

nannten Substanzen feststellen konnten, wurden derart nachbehandelte Proben von uns nicht in die Untersuchung der Dauerstandfestigkeit einbezogen.

Der Einfluß gasförmigen Schwefelwasserstoffes sowie wäßriger Lösungen von H_2S auf das Kriechverhalten der beiden von uns untersuchten PVC-Sorten ist unverkennbar, die zu erwartende Erhöhung der Dauerstandfestigkeit nicht unbedeutend.

Die Art der Reaktion wurde von uns bisher noch nicht untersucht. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus des Schwefelwasserstoffes mit Polyvinylchlorid soll späteren Untersuchungen vorbehalten sein. Ob sich die fragliche Reaktion nur auf der Oberfläche des Materials abspielt, oder ob der Schwefelwasserstoff tiefer eindringt und dort zur Wirkung kommt, ist ebenfalls noch nicht geklärt.

Die Vulkanisationsverfahren nach den zitierten Patenten erfordern ein Polyvinylchlorid, in dem entweder von vornherein oder nach einer chemischen Behandlung eine gewisse Anzahl von Doppelbindungen vorhanden ist. Bekanntlich spalten alle Erzeugnisse aus Polyvinylchlorid besonders während der Heißverarbeitung Salzsäure ab, wodurch eine mehr oder minder große Zahl von Doppelbindungen geschaffen wird, die ihrerseits eine weitere Salzsäureabspaltung begünstigt⁴⁻⁶).

Man könnte annehmen, daß diese Doppelbindungen dem Schwefelwasserstoff den Angriffspunkt für eine Reaktion zur S-Brücken-Bildung geben. Wenn bei einer H_2S -Begasung von Proben, die sich unter Belastung befinden, ein Effekt eintritt, der darin besteht, daß das Kriechen der Proben in kurzer Zeit ganz zum Stillstand kommt, so könnte man vermuten, daß durch die mechanische Beanspruchung der Polymerketten an den Doppelbindungen eine Reaktion mit dem Schwefelwasserstoff erleichtert wird.

⁴) A. HARTMANN, Kolloid-Z. **139**, 146 (1954).

⁵) A. HARTMANN, Kolloid-Z. **149**, 67 (1956).

⁶) B. BAUM, L. H. WARTMANN, J. Polymer. Sci. **28**, 537 (1958).

Halle (Saale), Institut für Physikalische Chemie mit Metall- und Werkstoff-Laboratorium der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1959.