

## Zustandsdiagramme von Polyolefin—Diisooctyladipat

Von

**H. P. Frank**

Österreichische Stickstoffwerke AG., Linz/Donau

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. September 1967)

Die Zustandsdiagramme binärer Systeme, bestehend aus linearem Polyäthylen ( $PA$ ), isotaktischem Polypropylen ( $PP$ ), Polyisobutylene ( $PIB$ ) und Diisooctyladipat ( $DIOA$ ) wurden untersucht:  $PA$ — $DIOA$  zeigt eine flüssig—flüssig-Entmischung im Bereich relativ kleiner Polymerkonzentrationen und eine flüssig—fest-Trennung bei hohen Polymerkonzentrationen;  $PP$ — $DIOA$  zeigt im ganzen Konzentrationsbereich flüssig—fest-Trennung, also Kristallisation des Polymeren;  $PIB$ — $DIOA$  zeigt das Verhalten beschränkter Mischbarkeit, d. h. also flüssig—flüssig-Trennung im gesamten Bereich. Das Verhalten von  $PA$  und  $PP$  wurde außerdem noch in 2-Äthylhexanol, *n*-Decanol, Methylcarbitol, Nitrobenzol, Dibutylphthalat, Bernsteinsäure-diäthyl- und -dibutyl-ester untersucht.

The phase diagrams of binary systems of linear polyethylene ( $PA$ ), isotactic polypropylene ( $PP$ ), polyisobutylene ( $PIB$ ) and diisooctyladipate ( $DIOA$ ) were studied:  $PA$ — $DIOA$  displays a liquid—liquid separation in the range of comparatively small polymer concentrations and a liquid—solid separation at high polymer concentrations;  $PP$ — $DIOA$  displays liquid—solid separation in the entire concentration range, i.e. crystallization of polymer;  $PIB$ — $DIOA$  is characterized by limited miscibility, i.e. liquid—liquid separation in the entire concentration range. The behaviour of  $PA$  and  $PP$  was also investigated in 2-ethylhexanol, *n*-decanol, methylcarbitol, nitrobenzene, dibutylphthalate, diethyl and dibutyl succinate.

Die Verträglichkeit von Polyolefinen mit Weichmachern wie z. B. Diisooctyladipat ( $DIOA$ ) ist von praktischem Interesse, da weichmacher-

haltige Polyblends<sup>1</sup>, z. B. Polypropylen (*PP*) mit elastomeren Äthylen—Propylen-Copolymeren oder Polyisobutylen (*PIB*) und Adipatweichmacher als *PP*-Blends mit verbesserten Tieftemperatureigenschaften Verwendung finden.

Zustandsdiagramme binärer Systeme mit einem kristallisationsfähigen Polyolefin als Polymerkomponente wurden erstmalig von *Richards*<sup>2</sup>, und zwar unter Verwendung von Hochdruckpolyäthylen (*PÄ*), untersucht; es wurden je nach der chemischen Natur der verwendeten niedermolekularen Flüssigkeit zwei verschiedene Typen von Zustandsdiagrammen erhalten: Für Flüssigkeiten mit relativ gutem Lösevermögen ergab sich eine flüssig—fest(kristallin)-Trennung mit entsprechender Schmelzpunktserniedrigung in der Polymerphase (z. B. Xylol); für Flüssigkeiten mit relativ schlechtem Lösevermögen erhielt man in der polymerreichen Hälfte des Zustandsdiagramms ebenfalls eine flüssig—fest-Trennung, während in der polymerarmen Hälfte eine flüssig—flüssig-Trennung mit einem Temperaturmaximum (kritische Mischungstemperatur  $T_c$ ) auftrat (z. B. Amylacetat, Nitrobenzol). In jüngster Zeit wurden an linearem *PÄ* und einer großen Zahl relativ schlechter Lösungsmittel (Alkohole, Phenole, Ester, Äther, Ketone usw.)<sup>3</sup> Zustandsdiagramme und  $T_c$ -Temperaturen aufgenommen und daraus  $\theta$ -Temperaturen für die entsprechenden Systeme berechnet<sup>4</sup>.

### Verwendete Substanzen

*PÄ-A*: lineares Niederdruck-*PÄ*,  $[\eta] = 53^*$ .

*PÄ-B*: wie *PÄ-A*,  $[\eta] = 196^*$ .

*PP-A*: Durch thermische Degradation aus einem hochmolekularen isotaktischen *PP* gewonnen,  $[\eta] = 60^*$ .

*PP-B*: isotaktisches *PP* (Daplen AT),  $[\eta] = 208^*$ .

*PIB-A*: Oppanol B 15,  $[\eta] = 58^*$ .

*PIB-B*: Essobutyl,  $[\eta] = 163^*$ .

Sämtliche Polymerproben wurden in Form 0,5proz. Lösungen bei 100° C durch Druckfiltration (G 4 Sinter) gereinigt, aus dem Filtrat durch Zugabe von Methanol gefällt und im Vak. bei 80° C getrocknet. *DIOA*, Bernsteinsäurediäthyl- und -dibutylester und Dibutylphthalat sind technische bzw. Laborprodukte der Österreichischen Stickstoffwerke und wurden ohne weitere Reinigung verwendet; das gleiche gilt für Methylcarbitol (praktisch, Fluka). Nitrobenzol, 2-Äthylhexanol und *n*-Decanol sind technische Produkte, die durch Vakuumfraktionierung gereinigt wurden.

\* Dimension (ml/g); Meßbedingungen: Tetralin, 130° C.

<sup>1</sup> Farbwerke Hoechst AG., Österr. Patentanmeldung A 5877/1964.

<sup>2</sup> R. B. Richards, Trans. Faraday Soc. **42**, 10 (1946).

<sup>3</sup> A. Nakajima, H. Fujiwara und F. Hamada, J. Polymer Sci. **A-2**, 4, 507 (1966).

<sup>4</sup> P. J. Flory, Princ. of Polymer Chem., Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.

## Durchführung der Messungen

Entsprechende Einwägen von *DIOA* und Polymerem wurden in Glasröhrchen im Vak. eingeschmolzen (unterhalb 1 Torr); die Proben wurden bei entsprechend hoher Temperatur (oberhalb 200° C) homogenisiert und in einem Ölbad langsam erkalten gelassen (etwa 1° C/Min.). Die beginnende Entmischung (Trübung) wurde visuell festgestellt. Anschließend wurden die Pro-

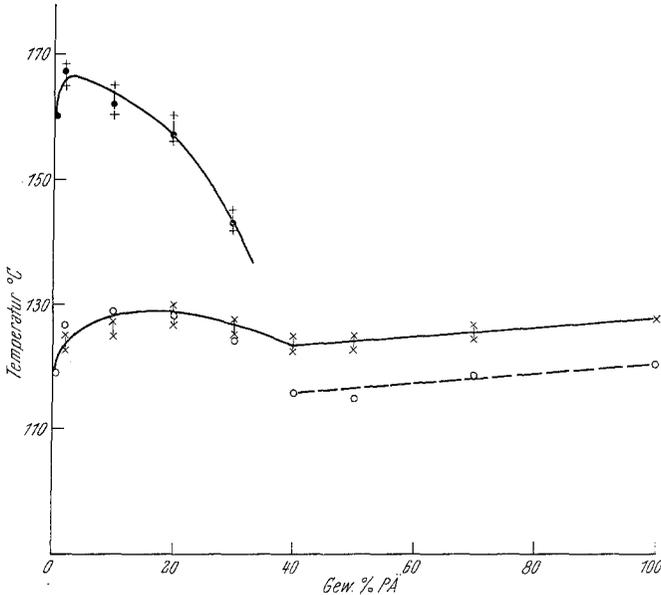


Abb. 1. Zustandsdiagramm für lineare PÄ-Proben: Erwärmung PÄ-A  $\times$ ,  
 $\times$   
 PÄ-B  $\dagger$ , Abkühlung PÄ-A  $\circ$ , PÄ-B  $\bullet$   
 $\dagger$

ben stufenweise erhitzt, wobei im kritischen Temperaturbereich die Temperatur jeweils etwa 2 Stdn. konstant gehalten wurde, bevor eine Steigerung um etwa 3° C durchgeführt wurde; die Temperaturstufe, innerhalb der die Probe homogen wird, ist visuell eindeutig erkennbar.

## Ergebnisse

Die Zustandsdiagramme für die beiden linearen PÄ-Proben sind in Abb. 1 dargestellt.

In der linken Hälfte des Diagramms ergibt sich eine molekulargewichtabhängige flüssig—flüssig-Trennung in eine polymerarme und -reiche flüssige Phase mit entsprechenden  $T_c$ -Temperaturen: PÄ-A

129° C,  $P\ddot{A}$ -B 167° C; die Übereinstimmung zwischen den Meßdaten, die in der Erwärmungs- bzw. Abkühlungsperiode erhalten wurden, ist befriedigend. In der polymerreichen rechten Hälfte des Diagramms tritt flüssige—fest-Entmischung ein, d. h. es kristallisiert  $P\ddot{A}$  aus der homogenen Mischphase aus. Diese Kristallisation ist allerdings mit einer gewissen Unterkühlung verbunden, die im Bereich zwischen 40 und 100%

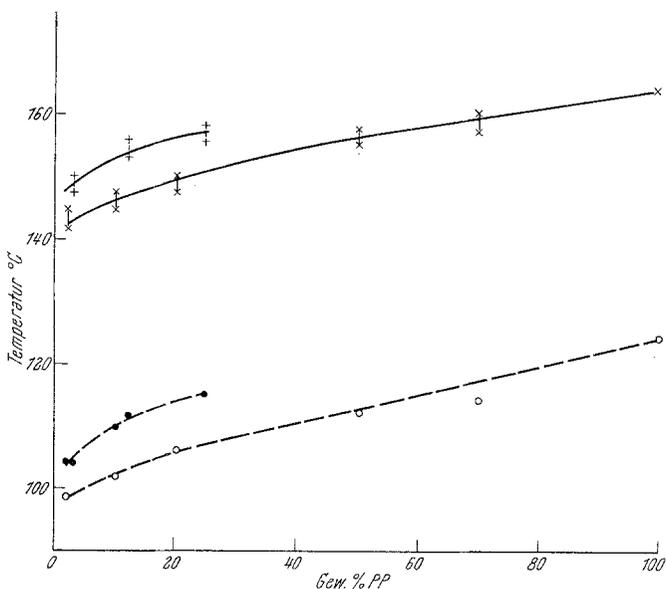


Abb. 2. Zustandsdiagramm für isotaktische PP-Proben: Erwärmung

$PP-A \begin{matrix} \times \\ | \\ \times \end{matrix}, PP-B \begin{matrix} + \\ | \\ + \end{matrix},$  Abkühlung  $PP-A \circ, PP-B \bullet$

$P\ddot{A}$  unter den hier verwendeten Versuchsbedingungen ziemlich gleichbleibend etwa 10° C beträgt; dementsprechend fallen die Meßpunkte der Erwärmungs- und Abkühlungsperiode nicht zusammen.

Die entsprechenden Zustandsdiagramme für isotaktische PP-Proben zeigt Abb. 2.

Zum Unterschied von  $P\ddot{A}$  (Abb. 1) erweist sich  $DIOA$  für  $PP$  als relativ gutes Lösungsmittel, wobei in keinem Konzentrationsbereich eine flüssig—flüssig-Trennung auftritt. Allerdings ist der Unterkühlungseffekt für  $PP$  unter den Versuchsbedingungen wesentlich größer als für  $P\ddot{A}$ , nämlich etwa 40° C.

Die Zustandsdiagramme für  $PIB$  (Abb. 3) sind durch den nichtkristallinen Charakter von  $PIB$  wesentlich vereinfacht; es tritt flüssig—

flüssig-Trennung mit entsprechenden  $T_c$ -Temperaturen ein: *PIB-A* 68° C, *PIB-B* 126° C.

Es ergibt sich also, daß *DIOA* mit keinem der untersuchten kristallinen Polyolefine unterhalb etwa 100° C in irgendeinem Mischungsverhältnis

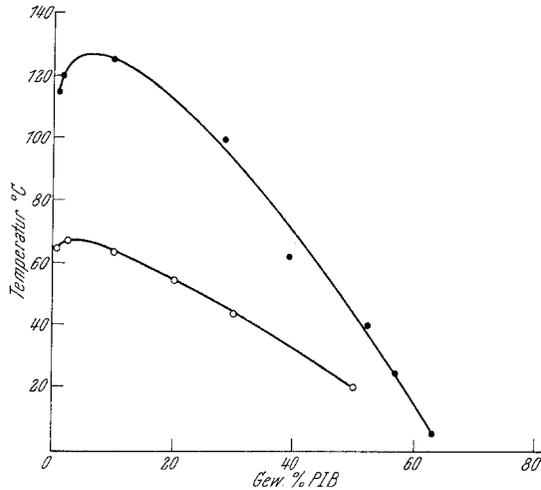


Abb. 3. Zustandsdiagramm für *PIB*-Proben: Abkühlung *PIB-A* ○, *PIB-B* ●

(außer extrem verdünnte Lösungen) verträglich ist; dasselbe gilt für andere ähnliche Flüssigkeiten und Weichmacher. Eine Zumischung derartiger Weichmacher in der Schmelze führt beim Erkalten zwangsläufig

Tabelle 1. Trübungspunkte (°C) von verd. Lösungen (50 mg/5 ml) von *PÄ* und *PP* (Abkühlung)

	<i>PÄ-B</i>	<i>PP-B</i>
2-Äthylhexanol	156	95
<i>n</i> -Decanol	159	98
Methylcarbitol(Diäthylenglykolmonomethyläther)	> 200	> 200
Nitrobenzol	197	188
Dibutylphthalat	> 200	> 200
Bernsteinsäurediäthylester	> 200	> 200
Bernsteinsäuredibutylester	> 200	113
<i>DIOA</i>	159	96

zu mehr oder weniger rascher Entmischung, d. h. zur Ausschwitzung. Zwischen *DIOA* und *PIB* besteht dagegen auch noch bei Normaltemperatur eine beschränkte Mischbarkeit, die eine Zumischung von *PIB* oder auch elastomerem Äthylen—Propylen-Copolymeren, das sich hinsichtlich

seiner *DIOA*-Verträglichkeit ähnlich verhält wie *PIB*, mit einem gewissen *DIOA*-Gehalt zu isotaktischem *PP* gestattet<sup>1</sup>, wobei allerdings der Weichmacher praktisch zur Gänze in der *PIB*-Phase (bzw. Elastomerphase) bleibt.

Eine Reihe anderer niedermolekularer Flüssigkeiten wurde hinsichtlich ihres Verhaltens zu *PÄ* und *PP* geprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Aus den Trübpunkten ergibt sich, daß *PÄ* mit allen untersuchten Flüssigkeiten eine flüssig—flüssig-Entmischung ergibt, *PP* mit Methylcarbitol, Nitrobenzol, Dibutylphthalat und Bernsteinsäurediäthylester; die anderen Flüssigkeiten ergeben beim Abkühlen mit *PP* eine Kristallisation des Polymeren. Diese Ergebnisse sind unter anderem auch nützlich für die Auswahl geeigneter Flüssigkeiten für Fraktionierungen von *PÄ* bzw. *PP*, die auf molekulargewichtsabhängigen flüssig—flüssig-Trennungen basieren; analoges gilt auch für die Trennung von *PÄ* und *PP* durch Fraktionierung.