

3-16

COMMENTS BY UNION CARBIDE CORPORATION
ON
KV 03500 - ETHYLENE CHLORO-POLYMER (POLYVINYL CHLORIDE)

This compound is cited as being potentially carcinogenic as a result of an article, "Further Studies of Polymers as Carcinogenic Agents in Animals," by Oppenheimer et al, published in Cancer Research 15, 333, 55. In this study, tumors were produced by imbedding plastic film subcutaneously in rodents. Plain polyvinyl chloride film produced an incidence of malignant tumors; whereas, perforated film produced no tumors. This fact alone would seem to indicate a physical phenomenon rather than an inherent characteristic of the polymer itself. Many foreign materials will induce a foreign body reaction and subsequent malignant tumor formation when implanted subcutaneously in the rodent.

Further studies, i.e., Oppenheimer et al, "Studies on the Mechanism of Carcinogenesis by Plastic Films," Extrait De Acta Union Internationale Contre Le Cancer, Vol. XV, 1959, indicate that metal foils are as effective as polymers in inducing tumors when imbedded in animal tissue. Further, imbedded polymer in the form of a textile produced only three tumors out of 283 imbeddings, and in the form of a powder produced only one tumor from 387 imbeddings.

Two long-term feeding studies^{1,2} involving polyvinyl chloride have been reported. In the first study, Geon 202, a resin copolymer of 99 per cent vinyl chloride and 1 per cent vinylidene chloride, was incorporated in the daily diet of rats and dogs for a two-year period in an amount of 5 per cent. These feedings did not produce toxic effects or retardation of growth. No evidence of tumorigenic effect was noted. This study was performed at Harvard University in 1947 for the B. F. Goodrich Company.

Another study carried out by the Mellon Institute of Industrial Research involved the two-year oral dosing of rats with a polyvinyl chloride copolymer (95 per cent vinyl chloride and 5 per cent vinyl acetate). Groups of 50 albino rats were fed for two years with a diet containing 1.5 per cent and 12 per cent of the polymer. A similar control group was fed a control diet. The only positive findings were increased liver weight at 12 per cent and decreased kidney weight at 1.5 and 12 per cent. No micropathology was noted.

There was no evidence of any neoplasms in either of these studies.

The above cited data indicate that polyvinyl chloride does not possess significant carcinogenic potential.

181

UCC
048656

RECEIVED

MAR 18 1974

R. N. WHEELER, JR.

Analysis of the Volatile Combustion Products of Vinyl Plastics

E. A. BOETTNER, GWENDOLYN BALL, and BENJAMIN WEISS,
*School of Public Health, University of Michigan, Ann
Arbor, Michigan 48104*

Synopsis

The extensive use of plastics for insulation and building materials has created interest in the possible toxicity of their combustion products. Three poly(vinyl chloride) homopolymers, a vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, and formulations of two of the homopolymers and the copolymer have been examined to determine the composition and toxicity of their combustion products. Differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis were used to study the breakdown process which occurred in several steps, the largest and first being the release of hydrogen chloride from the polymer at about 300°C. Approximately 50 products of combustion were then determined qualitatively by using either infrared spectroscopy or a combination of gas chromatography and mass spectroscopy. Quantitative analyses were carried out on 22 of the combustion products, and quantitative changes with varying air supply, temperature, and heating rate were determined. A comparison of the products of the polymers and their formulations is given.

INTRODUCTION

The use of plastics for wire insulation and other materials that may be intentionally or accidentally subjected to high temperatures has made it necessary for the environmental health scientist to know something about the nature and toxicity of their combustion products. The pyrolysis products of various polymers have been reported by others,¹⁻³ but much of this work has been carried out in inert atmospheres for the purpose of gaining information about polymer structure. Workers concerned with the combustion of vinyl chloride polymers examined these primarily to determine the amounts of HCl, CO₂, CO, and other gross products given off and the temperatures at which they were produced. Five such papers were published recently in German journals.⁴⁻⁸

In 1963, we began a program to determine the volatile combustion products of various plastics⁹ and to carry out animal exposure studies to determine the toxicity of these products. The combination of analytical data and acute toxicity studies is used to determine whether the compounds shown to be present can account for the overall toxicity of the decomposition products or whether synergistic effects may also be a factor to be taken into consideration. A prior knowledge of the physical nature and chemical

Prüfung der vom VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld hergestellten PVC-Folien hinsichtlich ihrer Toxizität

Aus dem Chirurgischen Krankenhaus (Lehrstraße, Karl-Marx-Straße) (Klinischer Direktor: Dozent Dr. med. habil. E. Mann)

Die Entwicklung der Plaste und ihre vielseitige Anwendung werten Probleme auf, die hinsichtlich der möglichen Toxizität und Cancerogenität von medizinischer Seite geklärt werden müssen.

Die Hochpolymeren verhalten sich im menschlichen und tierischen Organismus völlig reisslos. Da in Plasten jedoch stets Stoffe enthalten sein müssen, die zur Stabilisierung und Plastifizierung erforderlich sind, ist es möglich, daß dadurch Giftstoffe vorhanden sind, die u. U. zu starker Schädigung des Organismus führen können. Diese Stoffe bringen schwerwiegendere toxikologische Probleme mit sich als die Plaste selbst (Lehmann).

Ein großer Teil der Weichmacher und Stabilisatoren ist hinsichtlich seiner Toxizität bereits geprüft und als unschädlich bezeichnet (Lehmann), während von einigen noch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, daß sie für den menschlichen Körper absolut ungefährlich sind.

Aus dem heute wohl am meisten verwendeten Polyvinylchlorid werden die mannigfaltigsten Gebrauchsartikel hergestellt, z. B. Bodenbeläge, Verpackungsmaterial, Regenbekleidung, Rohre, Bluttransfusionsgeräte, Schwämme usw.

Zur Herstellung von Polyvinylchlorid werden meist Organozinnverbindungen als Stabilisatoren verwendet. Über die Toxizität des Zinns ist bis jetzt wenig bekannt. Man hat bei Arbeitern, die jahrelang Zinndämpfe einatmen, das Metall in der Lunge, in der Leber, in Lymphdrüsen und in der Milz nachweisen können, ohne daß Vergiftungserscheinungen aufgetreten sind. Anders verhalten sich bestimmte Zinnsalze, Zinnchlorid z. B. verursacht Nervenschädigungen. Nach neueren Untersuchungen beruht die relative Gefährlichkeit des Zinns lediglich darauf, daß es schwierig ist, es in löslicher Form in den Körper zu bringen. Die Toxizität zeigt sich am stärksten durch Verwendung von Alkylderivaten. H. B. Stoner, J. M. Barnes und Janz, J. Duff [7] stellten fest, daß sich Di- und Trialkylzinnverbindungen unterschiedlich verhalten. Trialkylzinnverbindungen sind wesentlich toxischer. Die Wirkung ist vorwiegend auf das Nervensystem gerichtet. Es kommt zu Lähmungen, die Versuchstiere verlieren an Gewicht und sterben. Eine Speicherung des Zinns konnte vor allem in der Milz nachgewiesen werden, die in manchen Fällen auch eine Veränderung der äußeren Beschaffenheit aufwies. Nach Zeller (Ref. Oster) [5], [6] können Zinnverbindungen vom Typ des Tributylzinn starkes Hautpigmentationen bewirken. Am wenigsten toxisch erwiesen sich Zinnstabilisatoren mit langen Fettsäureketten.

Im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld wird Dibutylzinnchlorid zur Stabilisierung von PVC verwendet. Das Endprodukt enthält 1,5% des Stabilisators. Zur Verarbeitung gelangt ein Fettsäureester des Dibutylzinn. Dibutylzinnchlorid bildet sich erst während der Polymerisation des PVC.

Sowohl der Fettsäureester als auch das Dibutylzinnchlorid sind in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich. Die Toxizität des Präparats wurde durch Stoner und Mitarbeiter [7] im Tierversuch geprüft. Während für Kaninchen und Meerschweinchen eine letale Dosis nicht angegeben wird, beträgt sie bei Ratten 100 mg je kg Körpergewicht bei peroraler Verabreichung. Gegenüber Tributylzinn ist die Toxizität 100% niedriger.

Da die Beschaffung von Rohstoffen zur Herstellung von Zinnstabilisatoren in der DDR schwierig ist, hat man versucht, an Stelle des Zinns Bleiverbindungen zur Stabilisierung zu verwenden. Das damit stabilisierte PVC unterscheidet sich von dem mit Zinn stabilisierten durch trübere Anschein; es entspricht diesem aber in technischer Hinsicht völlig. Im Gegensatz zum Zinn ist die Toxizität des Bleis schon lange bekannt. Es erübrigt sich daher, über die Vergiftungserscheinungen eingehender zu sprechen. Obwohl Vergiftungen am häufigsten durch Bleidämpfe erfolgen, können solche auch durch langdauerndes Aufnehmen über den Magen-Darmtrakt stattfinden. Die toxische Dosis wird verschieden hoch angegeben. Sie schwankt zwischen 1 und 10 mg je Tag bei monats- bis jahrelanger Zuführung (Mensch). Das Blei wird im Körper zu 95 bis 97% im Skelettsystem, der Rest in den inneren Organen, vor allem im Kleinhirn, gespeichert.

Die Verwendung von PVC zur Herstellung von Gebrauchsartikeln setzt voraus, daß sich dieses selbst bei größerer Zufuhr in den menschlichen Körper, völlig indifferent verhält. Da in den bei uns erhältlichen Artikeln Stabilisatoren mit Zinn- oder Bleiverbindungen enthalten sind, muß nachgewiesen werden, daß diese Metalle, deren Toxizität als erwiesen gelten kann, nicht oder nur in unterschwelligen Dosen in den Körper gelangen können und Vergiftungen ausgeschlossen sind. Zur Prüfung gibt es zwei Möglichkeiten:

1. den Nachweis, ob der Plast durch Körpersäfte in Lösung gehen und vom Körper überhaupt aufgenommen werden kann und
2. den Nachweis toxischer Erscheinungen im Tierversuch.

Der VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld stellte uns folgende Plaste zur Verfügung:

1. SPVC-polymerstabil mit 1,5% Stabilisator PP (Bleisalz einer Parafinkarbonsäure),
2. SPVC-polymerstabil mit 1,5% Stabilisator PP Pulverpaste 80/20 AH,
3. SPVC-polymerstabil mit 1,5% Stabilisator OZS Pulverpaste 80/20 AH (Dibutylzinnchlorid).

Wir haben zunächst festzustellen versucht, inwieweit die zu prüfenden Plaste in den Verdauungssäften des menschlichen Körpers löslich sind. Verwendet wurde menschlicher Magen- und Duodenalsaft. Die PVC-Arten wurden mit diesem Saft versetzt. Nach einer Einwirkungszeit von 24 h bei 37°C wurde die Bestimmung des Extrakts im Magensaft nach der Tabelle von Windisch durchgeführt. Im Duodenalsaft erfolgte die Bestimmung nach Eindampfen des Extrakts.¹⁾ Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Löslichkeit von Plasten in Körperflüssigkeiten

Material	Duodenalsaft [%]	Magensaft [%]
SPVC Stab. PP	0,2	0,05
SPVC Stab. PP		
Pulv. Part. 80/20 AH	0,35	0,15
SPVC Stab. OZS	0,45	0,20

Wenn auch nur geringe Mengen nachweisbar sind, so ist doch erwiesen, daß eine Aufnahme im Organismus stattfinden kann. Diese ist über den Duodenalsaft größer als über den Magensaft. Die Zinnstabilisatoren gehen außerdem stärker in Lösung als die Bleistabilisatoren. Obwohl sich die in Lösung gegangene Substanz auf sämtliche Bestandteile des Plasts bezieht, ist doch anzunehmen, daß es sich im wesentlichen dabei um den Stabilisator und Weichmacher handelt. Bei der Geringfügigkeit der gelösten Stabilisatormenge ist jedoch trotz langdauernder Zufuhr des Plasts kaum anzunehmen, daß es zu toxischen Erscheinungen kommen wird.

Die Prüfung im Tierversuch erfolgte an Kaninchen. Es wurden zwei Serien angesetzt. Einmal wurde der Plast in zwei zeitlich getrennten Etappen in die Muskulatur der Oberschenkel implantiert, das andere Mal wurden die Tiere 16 Monate lang dreimal wöchentlich mit in Öl. ped. tauri suspendiertem pulverisiertem Plast gefüttert.

Die Versuchsserie umfaßte jeweils vier Tiere für ein Präparat, von denen je zwei gefüttert und zwei implantiert wurden. Die Implantation erfolgte in Mengen von je 5,0 g in Pulverform in die Muskulatur der Oberschenkel.

Tabelle 2 zeigt wieviel g/kg Körpergewicht jedes Tier erhalten hat.

Die Pulverform wurde deshalb gewählt, weil angenommen wird, daß dadurch eine größtmögliche Resorptionsoberfläche erfolgen kann.

¹⁾ Die Bestimmung führte Herr Dr. Hermann durch, wofür ich ihm an dieser Stelle danke.

Tabelle 2. Implantierte Plastmengen im Tierversuch

Durchschnittsgewicht bei Implantat [g]	Implantierte Menge je kg Körpergewicht [g]
1123	5,3 SPVC Stab. PP
1710	5,33 SPVC Stab. PP
1310	7,43 SPVC Stab. PP
1610	Polv. Past. 80/20 AH
1430	5,45 SPVC Stab. PP
1185	Polv. Past. 80/20 AH
	7,37 SPVC Stab. GZS
	5,45 SPVC Stab. GZS

Der Plast wurde völlig reisslos getragen. Die Tiere entwickelten sich im Vergleich zu Versuchstieren normal. Die Gewichtskurve zeigte eine konstant ansteigende Linie. Die Ernährung erfolgte wie bei anderen Tieren mit gemischter Kost, der Jahreszeit entsprechend. Irgendwelche Vergiftungserscheinungen konnten nicht festgestellt werden. Bei der Sektion konnte der Plast im Gewebe nicht mehr nachgewiesen werden. Es ist wahrscheinlich zu völliger Resorption gekommen, zumal auch keine vermehrten Bindegewebsbildungen an den Implantationsstellen festgestellt werden konnten.

Die Sektion zeigte mikroskopisch an sämtlichen Organen keinen krankhaften Befund. Entsprechend der Erfahrung, daß eine Bleispeicherung im Organismus in der Hauptsache im Skelettsystem und von den inneren Organen am meisten im Kleinhirn erfolgt, haben wir versucht, das Blei im Knochen (Wirbelkörper) und Gehirn nachzuweisen. Das Zinn, für das eine Organverleibung mit Sicherheit noch nicht festgestellt worden ist, versuchten wir in der Leber, der Niere, dem Gehirn und im Knochen nachzuweisen.^{*)}

Tabelle 3 und 4 gibt eine Übersicht über die gefundenen Werte. Obwohl sie sehr niedrig liegen, dürfte doch der Beweis erbracht sein, daß eine Resorption des Stabilisators aus dem Plast erfolgen kann.

Tabelle 3. Bleinachweis bei implantierten Tieren

im Knochen	[%] im Gehirn	Insges. versch. Menge
0	3,11	10,0
0	0	10,0
0	15,5 (?)	10,0
0	2,34	10,0

Tabelle 4. Zinnachweis bei implantierten Tieren

[mg/Mot.]				
Knochen	Gehirn	Leber	Niere	Insges. versch. Menge
0,0263	0,0047	0,0125	—	10,0
0,045	0	0,0011	—	10,0

Wir haben außerdem versucht, im Serum der Tiere Blei bzw. Zinn nachzuweisen. Die hier gefundenen Werte liegen weit unter der für den Menschen angegebenen toxischen Konzentration (0,04 mg%). Um eine Bleiintoxikation nachzuweisen, wurden außerdem Blutbilder angefertigt, die keine Abweichung von der Norm zeigten, insbesondere konnte keine basophile Tüpfelung nachgewiesen werden. Eine Porphyrinurie konnte ebenfalls durch entsprechende Untersuchungen ausgeschlossen werden. Die Tiere wurden mit pulverisiertem, in Öl. pod. tauri suspendiertem Plast gefüttert. Zunächst wurde eine 5%ige,

Tabelle 5

Durchschnittsgewicht [g]	Verfütterte Menge je kg Körpergewicht
3100	24,85 SPVC Stab. PP
3100	26,43 SPVC Stab. PP
3000	64,75 SPVC Stab. PP Polv. Past. 80/20 AH
3100	64,31 SPVC Stab. PP Polv. Past. 80/20 AH
3100	64,31 SPVC Stab. GZS
3100	64,31 SPVC Stab. GZS

^{*)} Die Blei- und Zinnbestimmungen erfolgten kolorimetrisch. Die Untersuchungen wurden durch Herrn Dr. Hermann, Frau Brauer und Fräulein Meißner durchgeführt.

später eine 10%ige Suspension verwendet. Die letztere wurde mit Duodenalsonde verabreicht. Die Versuchsbedingungen entsprachen denen der implantierten Tiere. Tabelle 5 zeigt die verfütterte Menge je kg Körpergewicht.

Auch hier konnten keinerlei Intoxikationserscheinungen nachgewiesen werden. Die Tiere entwickelten sich völlig normal, die Gewichtskurve stieg kontinuierlich an.

Die Trächtigkeit der Tiere wird nicht beeinträchtigt. Das Tier Nr. 3 war von Anfang an schwächer entwickelt und erreichte nie das Gewicht der anderen Tiere. Nach 14 Monaten Versuchsdauer begann es an Gewicht abzunehmen, fraß schlecht und ging schließlich nach 15½ Monaten ein. Die Sektion zeigte außer starkem Fettgewebeschwund nichts Auffälliges an den inneren Organen.

Tabelle 6 und 7 zeigt die in den entsprechenden Organen nachgewiesenen Blei- bzw. Zinnmengen. Während bei den implantierten Tieren im Knochen kein Blei nachweisbar war, sind jetzt doch kleine Bleimengen vorhanden. Lediglich beim Tier Nr. 3, das während der Versuche zugrunde gegangen ist, liegen die Werte etwas höher. Da das Tier mit den gleichen Mengen gefüttert wurde, wie die anderen, in seinem Körpergewicht aber

Tabelle 6. Bleinachweis bei gefütterten Tieren

[%/Mot.]		
Knochen	Gehirn	Insges. versch. Menge
5,34	4,44	134,5
0,5	1,3	134,5
16,8	6,09	134,5
4,0	3,1	134,5

Tabelle 7. Zinnachweis bei gefütterten Tieren

[mg/Mot.]				
Knochen	Gehirn	Leber	Niere	Insges. versch. Menge
0,0275	0,008	0,012	0,0076	134,5
0,0175	0,0175	0,01	0,004	134,5

durchschnittlich 2 bis 3 Pf. niedriger lag, muß man annehmen, daß dadurch eine höhere Konzentration im Körper erfolgt ist. Sein Tod kann aber nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Versuch gebracht werden, da Bleiintoxikationserscheinungen nicht festgestellt werden konnten. Auch bei den gefütterten Tieren erfolgten Blutuntersuchungen auf basophile Tüpfelung und Prüfung des Serum-Blei- bzw. Zinnspiegels. Letzterer lag bei allen Tieren weit unter der angegebenen toxischen Konzentration. Die Blutbilder waren o. B., eine Porphyrinurie ließ sich nicht nachweisen. Die verabreichten Plastmengen variierten etwas (Tabelle 2 bis 5).

Die Untersuchungen zeigen, daß es beim PVC mit Blei- bzw. Zinn-Stabilisator wahrscheinlich zu einer Resorption des Stabilisators kommt. Die zugeführten Mengen, insbesondere die verfütterten Mengen, sind sehr hoch. Umgerechnet auf den Menschen würde dies heißen, daß, um etwa gleiche Speichermengen zu erzielen, eine Menge von durchschnittlich 2500 g innerhalb etwa eines Jahres vom Körper aufgenommen werden muß. Es ist kaum anzunehmen, daß bei Verwendung der üblichen aus PVC hergestellten Artikel für den menschlichen Gebrauch eine Resorption stattfinden kann, die unseren Versuchen annähernd gleicht.

Literatur

- [1] Bender, E. W., Gewerkschaftskranken. Verlag Urban u. Schwarzenberg 1954.
- [2] Heinen, R., Krankheiten in der Medizin. Verlag J. B. Barth, Leipzig 1955.
- [3] Koss, A., Berufskrankheiten. VEB Verlag Technik, Berlin 1955.
- [4] Meier, Polyvinylchlorid und Polyvinylchlorid. Referat auf der gemeinsamen Tagung der Mediziner und Chemiker in Erfurt am 16. und 17. Januar 1955.
- [5] Oetel, H., Gesundheitsgefährdungen durch Arbeitstoffe. Z. Moderne Unfallheilkunde 1954.
- [6] Oetel, H., Gesundheitsgefährdungen durch Kunststoff? Archiv v. exper. Path. u. Pharmac. 1955, 1, 77.
- [7] Stener, R. u. Duf, Untersuchungen über die Toxizität der Alkylbleistoffe. Arch. J. Pharmac. 1955, 14, 16.
- [8] Wilson, R. H., u. Cornish, W. E., Industrial Medicine and Surgery 22 (1954) 478.

PHOTOCOPY REQUEST

TO: Library 701-3
Library 773-1
Library 740-5

NAME A J Hanna

BLDG/ROOM 701-127

DATE 3/12/74

PLEASE INDICATE ACTION DESIRED IF ARTICLE IS IN AN UNBOUND ISSUE:

 Send issue on loan X Send to copy center

Magazine/book Kunststoffe

Vol. and No. 56 Date Pub. 1966

Page No. 86-91 Author Vymazal-Stepes

Title ?

If photocopy requested is not attached, see other side of this form for report.

RECEIVED

MAR 19 1974

R. N. WHEELER JR.

UCC
348654

Auch die dritte Möglichkeit, Verfärbungen zu verhindern, wurde kurz untersucht. Dabei zeigte sich, daß ein Versiegeln des Belages mit Acrylnitril-PVC-Mischungen, PVA-Dispersionen, Polyvinylfluorid oder Polypropylen durchaus möglich ist. Die Resultate sind unterschiedlich.

Mit Acrylnitril-PVC-Blend läßt sich das Verfahren fast vollständig verhindern, doch ist dies mit erheblich höheren Herstellungskosten verbunden.

Vollständigkeitshalber soll noch erwähnt werden, daß auch Versuche mit PVC-Sorten verschiedener Herkunft durchge-

führt wurden. Es zeigten sich nur geringfügige Unterschiede, die vermutlich auf die Verwendung verschiedenartiger Polymerisationshilfsmittel bei der PVC-Herstellung zurückzuführen sind.

Für wertvolle Anregungen möchte ich Herrn Dr. Franzen von der Deutschen Advance Produktion, sowie Herrn Direktor Kehr von der Firma Dubletta und Herrn Ehrensdorf von der Firma Rhein-Chemie für die Unterstützung durch Material danken. (1336)

Zum Studium des thermischen Abbaus von PVC und Vinylchlorid-Copolymeren

Von Dipl.-Ing. Z. Vymazal*, Dipl.-Ing. B. Doležel** und Dr. Dipl.-Ing. J. Štěpek*, Prag

Bei der Untersuchung des thermischen Abbaus von PVC in der Apparatur nach ASTM 739-49 T traten Schwierigkeiten auf, die im Auftrag der ISO zum Entwurf einer neuen Apparatur führten. Eine solche neu entwickelte Apparatur wird beschrieben und ihre Leistungsfähigkeit diskutiert. Weiterhin wird eine Apparatur zur Bestimmung und Auswertung der Farbänderung beim Abbau von PVC beschrieben, deren Entwicklung ebenfalls auf eine ISO-Empfehlung zurückgeht.

Für den thermischen Abbau von Polyvinylchlorid ist das Abspalten von Chlorwasserstoff und die Farbänderung des vom Abbau betroffenen Polymerisats charakteristisch. Der Großteil der für die Messung der thermischen Stabilität von PVC benutzten Methoden beruht daher auf der Erfassung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs oder auf der Bestimmung der Farbänderung.

Die zur ersten Gruppe zählenden Methoden beruhen

- a) auf der Bestimmung der Zeit, nach der die Abspaltung des Chlorwasserstoffs aus dem auf eine bestimmte Temperatur erwärmten Polymerisat eintritt. Hierzu gehören z.B. die Methode der Siemens-Schuckert-Werke, wonach das Auftreten freier Chlorwasserstoffs durch AgNO_3 -Lösung angezeigt wird, oder die Methode nach der ISO-Empfehlung, wonach der abgespaltene Chlorwasserstoff mit Hilfe von Kongorotpapier nachgewiesen wird;
- b) auf der Bestimmung der Menge des vom Polymerisat abgespaltenen Chlorwasserstoffs, das während einer bestimmten Zeit auf eine festgelegte Temperatur erwärmt wurde. Diese Methode ist z.B. in ASTM 739-49 T festgelegt. 10 g PVC-Pulver werden in einem Erlenmeyer-Kolben während 30 min in einem Strom von vorgeheiztem Stickstoff auf 180 °C erwärmt. Der abgespaltene, vom Trägergasstrom mitgerissene Chlorwasserstoff wird in destilliertem Wasser absorbiert und mit AgNO_3 -Lösung titriert. Im Prinzip wird diese Methode auch beim Studium der Kinetik des thermischen Abbaus von PVC herangezogen.

Die zur zweiten Gruppe zählenden Methoden beruhen

- a) auf der Feststellung der Zeit, in der eine auf eine bestimmte Temperatur erwärmte Probe den gewünschten Farbton erreicht, wie z.B. die Methode der Ferro Chemical Co. oder ein ISO-Antrag;
- b) auf der Bestimmung des Verlaufs der Farbänderung in Abhängigkeit von der Erwärmungsdauer.

Beim Studium der Kinetik des thermischen Abbaus von PVC und von Vinylchlorid-Copolymerisaten in der Apparatur nach ASTM 739-49 T traten verschiedene Schwierigkeiten auf, die zum Entwurf einer neuen Apparatur führten, die zunächst beschrieben werden soll. Gleichzeitig beschäftigten wir uns gemäß einer ISO-Empfehlung mit einer Apparatur zur Bestimmung der Farbänderung beim Abbau von PVC.

Apparatur zum Verfolgen der Kinetik des thermischen Abbaus von PVC und von Vinylchlorid-Copolymerisaten

Zu den gravierenden Mängeln der ASTM-Apparatur gehören erhebliche Schwierigkeiten beim Gewinnen des abgebauten Polymerisats, das als Versuchsmaterial insbesondere für das Messen der Farbänderungen dient. Beim Benutzen der ASTM-Apparatur kommt es insbesondere nach einer längeren Abbauphase zum Sintern der Polymerisate, so daß sie aus dem Abbaukolben nicht mehr entnommen werden können. Auch ist die Notwendigkeit bekannt, nach dem Abbau adsorbierten Chlorwasserstoff aus dem abgebauten Polymerisat auszuwaschen. Die Menge des adsorbierten HCl ist verschieden und weiter von der Zeit, noch von der Versuchs-Temperatur abhängig; sie kann in gewissem Maße auch durch die Einwaage-Menge beeinflusst werden.

Bei der Konstruktion der neuen Apparatur zum Verfolgen des thermischen Abbaus wurden folgende Forderungen in Betracht gezogen:

1. Verringern der zum Versuch notwendigen Polymerisat-Einwaage;
2. Erleichtern des Entnehmens der Proben aus dem Abbaukolben und eine Möglichkeit zu ihrer Verwendung für weitere Messungen;
3. Gewährleisten der Übereinstimmung von Gasstromtemperatur und Badtemperatur;
4. Erübrigen des Auswaschens von am abgebauten Polymerisat adsorbiertem Chlorwasserstoff;
5. Sicherstellen der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Ehe wir an den Entwurf für diese Apparatur herangingen, haben wir die Einflüsse der Einwaage-Menge und der Größe des Abbaukolbens auf die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs untersucht. Für das Meßverfahren haben wir PVC (ICI-G) benutzt, dessen Soda-Gehalt zuvor ausgewaschen wurde. Die Versuche wurden mit Einwaagen von 0,5 bis 10 g in Kolben mit 50, 100 und 300 ml Inhalt durchgeführt. Die Polymerisat-Einwaage wurde in den Abbaukolben gegeben und im Strom von Glühlampenstickstoff bei $170 \pm 1^\circ\text{C}$ aufgeheizt. Die Geschwindigkeit des Gasstromes betrug 200 ml/min. Der abgespaltene Chlorwasserstoff wurde in destilliertem Wasser in zwei miteinander verbundenen Absorptionskolben absorbiert. Nach Beendigung des Versuchs wurde das abgebaute Polymerisat mit destilliertem Wasser bis zur negativen

* Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 6, Technická 5, ČSSR.

** Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 6, U měřanského pivovaru 7, ČSSR.

*) Z. Vymazal, B. Doležel u. J. Štěpek: Vortrag auf der Konferenz über die chemische Umwandlung der Polymeren, Smolnice, 1962.

Einwaage (g)
0,5
1
5
10
100
0,5
1
5
10
100
0,5
1
5
10
100

Tafel 1.

1 - Ver

Abb. 1.

Tafel 2

000
248655

Temperatur °C	Abbau-Dauer															
	60 min				90 min				120 min				150 min			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
0,5	2,02	0,08	2,10	0,87	3,46	0,12	3,58	1,17	4,52	0,30	4,82	1,99	5,79	0,58	6,37	2,17
1	—	—	—	—	3,92	0,17	4,09	1,16	5,97	0,63	6,60	1,98	8,69	2,29	11,98	2,48
2	12,08	0,81	12,90	0,89	11,58	0,90	12,48	1,18	11,75	11,40	29,15	2,91	18,60	17,20	35,80	2,47
3	6,80	11,20	21,00	0,87	32,75	2,35	35,10	1,15	39,10	10,50	49,60	2,93	32,00	28,20	60,20	2,48
100	6,45	2,01	8,46	0,87	11,17	2,81	13,98	1,18	16,22	2,98	19,20	1,97	18,34	5,91	24,25	2,56
Abbau-Apparatur Inhalt 100 ml																
0,5	2,12	0,01	2,16	0,89	3,10	0,12	3,22	1,15	3,92	0,93	4,85	2,00	5,94	0,92	6,86	2,46
1	2,58	0,61	3,22	0,87	3,95	0,90	4,85	1,11	5,26	0,14	5,70	2,97	8,90	3,22	12,12	2,50
2	9,58	3,08	12,66	0,87	18,80	2,40	21,20	1,16	26,76	2,19	29,18	2,90	33,20	2,69	35,80	2,53
3	15,20	7,60	20,80	0,86	—	—	—	—	17,30	0,90	48,20	1,99	—	—	—	—
100	6,62	1,62	8,25	0,85	12,73	1,53	14,26	1,47	18,28	1,42	19,70	2,92	21,12	3,91	21,96	2,48
Abbau-Apparatur Inhalt 50 ml																
0,5	1,52	0,27	2,09	0,86	1,64	1,92	3,56	1,47	2,58	1,15	4,73	1,95	4,93	1,08	6,01	2,48
1	2,16	1,91	4,27	0,88	3,64	1,40	7,04	1,15	8,69	1,96	9,75	2,91	—	—	—	—
2	11,50	1,52	13,62	0,89	19,35	1,10	20,75	1,45	22,58	6,90	28,38	1,97	22,50	14,20	36,70	2,53
3	15,05	8,50	21,55	0,88	26,30	8,80	35,10	1,45	36,10	11,40	47,50	1,96	56,15	5,15	61,30	2,53

* — titriert mit 0,1 n AgNO₃

Tafel 1. Einfluß der Größe des Abbaukolbens und der Einwaage auf die Menge des im N₂-Stickstoffstrom bei 170 °C von PVC abgespaltenen HCl für die Abbau-Apparatur von 300 ml Inhalt

A = Verbrauch in ml 0,02 n AgNO₃ zur Titration von HCl im Adsorptionskolben; B = Verbrauch in ml 0,02 n AgNO₃ zur Titration von HCl im Polymerisat; C = Gesamtverbrauch in ml 0,02 n AgNO₃; D = Gesamtmenge HCl in Mol/g · 10⁴

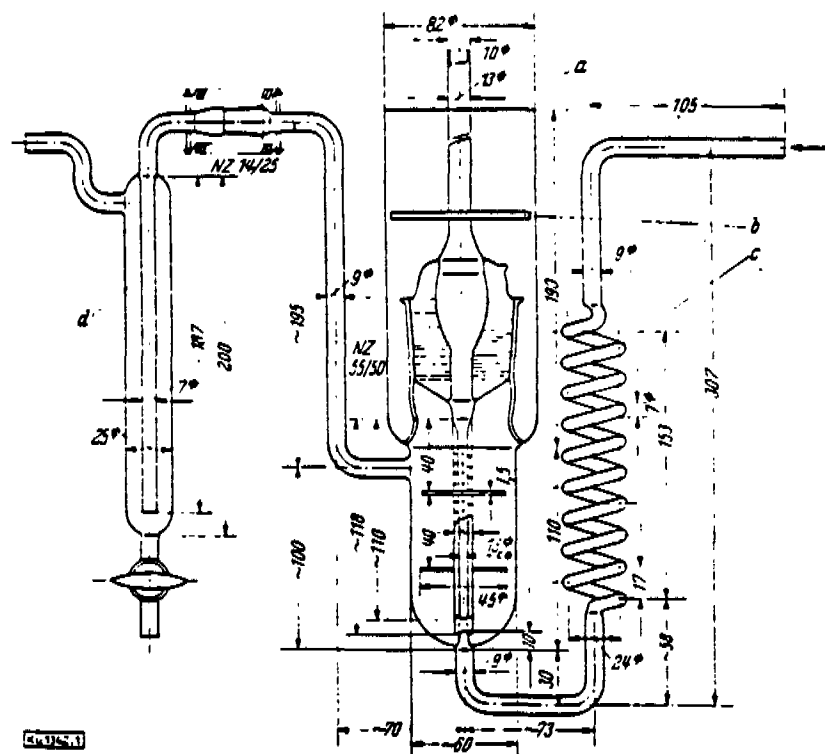


Abb. 1. Apparat zum Verfolgen des thermischen Abbaus von PVC und Vinylchlorid-Copolymerisaten
a herausnehmbares Mittelrohr, b Isolationschicht, c Spiralkolben, d Adsorptionskolben

Strömungs- geschwindigkeit (ml/min)	Emulsions-PVC Mol HCl/g · 10 ⁴	Suspensions- PVC Mol HCl/g · 10 ⁴
110	28,27	8,80
130	28,27	8,80
170	28,40	—
210	28,71	8,80
275	28,60	8,76
330	28,37	8,76

Tafel 2. Einfluß der Geschwindigkeit des N₂-Stroms auf die Menge des von PVC abgespaltenen HCl bei 170 °C und 60 min Abbauzeit

Reaktion auf Cl⁻ ausgewaschen. Der Verbrauch an AgNO₃ aus den einzelnen Titrationen wurde zusammen- gerechnet und aus dem Ergebnis die Menge des abgespaltenen Chlorwasser- stoffs in Mol/g des Polymerisats er- rechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tafel 1 verzeichnet.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Ge- samtmenge des abgespaltenen Chlor- wasserstoffs weder von der Größe der Einwaage, noch von der Größe des Abbaukolbens abhängt.

Weiterhin haben wir den Einfluß der Geschwindigkeit des Stickstoff- stromes auf den Verlauf der Chlor- wasserstoff-Abspaltung verfolgt. Für diese Messungen wurde PVC tschechi- scher Produktion und das englische Polymerisat Corwic[®] benutzt, nach- dem das Emulsionspolymerisat von Soda befreit worden war.

Die in Tafel 2 verzeichneten Er- gebnisse zeigen, daß innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches des Stick- stoff-Stroms von 110 bis 330 ml/min die Menge des abgespaltenen Chlor- wasserstoffs konstant ist.

Beschreibung der Apparatur

Die Glas-Apparatur nach Abb. 1 besteht aus drei Teilen, nämlich dem Abbaukolben mit einem Rauminhalt

von rd. 300 ml, einem mit zwei Böden (Scheiben) für das Auflegen der Proben versehenen herausnehmbaren Mittelrohr und dem Adsorptionskolben. Ein vor dem Abbaukolben angeordnetes Spiralkolben dient zum Aufheizen des Gasstromes auf die ge- wünschte Temperatur. Das Gas tritt von unten in den Abbau- kolben ein. Das Zuführungsrohr ist so eingerichtet, daß es mit seiner Mündung dem Mittelrohr angepaßt ist. Von diesem strömt es durch Austrittslöcher, die eine gute Zirkulation ge- währleisten, in den Abbaukolben. Die Abbauprodukte werden mit destilliertem Wasser in die Adsorptionskolben weiterbe- fördert. Die ganze Apparatur ist mit Schliffverbindungen ver-

sehen, so daß der Chlorwasserstoff mit keinem anderen Stoff als Glas in Berührung kommt.

Die Abbauparatur taucht in ein Silikonbad, das teils durch eine darunter befindliche Heizplatte, teils durch im Mantel des Heizbades angebrachte Heizspiralen geheizt wird. Die Heizquellen sind über ein Relais geschaltet, und die Badtemperatur wird mit Hilfe eines Kontaktthermometers aufrechterhalten. Das Bad wird mittels eines elektrischen Rührwerkes ständig durchgemischt. Die Bad- und Apparaturtemperatur kann an drei Thermometern kontrolliert werden, von denen eines im Mittelrohr und die anderen im Bad angebracht sind. Die gemessenen Temperaturen können registriert werden.

Um die Farbänderungen des abgebauten Polymerisats feststellen zu können, haben wir das Pulverpolymerisat in Tablettenform gepreßt. Die abgewogenen Tabletten werden (je weils 4 Stück) auf zwei Platin- oder Glasunterlagen der Mittelrohrboden gegeben. Die Einwaage bewegt sich je nach Polymerisatart zwischen rd. 1,4 und 1,6 g. Die Tablettenvorbereitung ist im zweiten Teil dieses Berichtes beschrieben. Als Gasstrom kann Luft, Sauerstoff, Stickstoff usw. dienen; seine Durchflußgeschwindigkeit wird durch ein kapilläres Durchflußmeßgerät gemessen. Man kann mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 100 bis 400 ml/min. arbeiten, wobei zur vollkommenen Absorption von Chlorwasserstoff drei Absorptionskolben mit 40 ml kaltem destilliertem Wasser genügen. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Apparatur vor dem Beschicken vollkommen trocken ist. Eine Gesamtansicht zeigt Abb. 2.

Funktionskontrolle der Apparatur

Die Temperaturen wurden mit einem Thermoelement an mehreren Stellen der Apparatur gemessen, nämlich an der Stelle des Gaseintritts, auf den Boden, oberhalb des oberen Bodens und beim Gasaustrittsrohr. Die Temperaturdifferenzen zwischen den einzelnen Meßstellen betrugen maximal 0,2 °C. Es hat sich gezeigt, daß zum Einhalten der gewünschten Temperatur intensives Rühren des Heizmediums sowie Isolieren des Mittelrohrs notwendig sind. Auch das Heizbad mit der eingestellten Apparatur wird isolierend abgedeckt. Abb. 3.

Weiter wurde festgestellt, daß die zum Auflegen der Proben auf die Böden notwendige Zeitdauer 10 s nicht überschreiten sollte. Nach einer längeren Zeit ist der Temperaturabfall im Mittelrohr ziemlich bedeutend, und das wiederholte Anheizen auf die Abbautemperatur würde längere Zeit in Anspruch

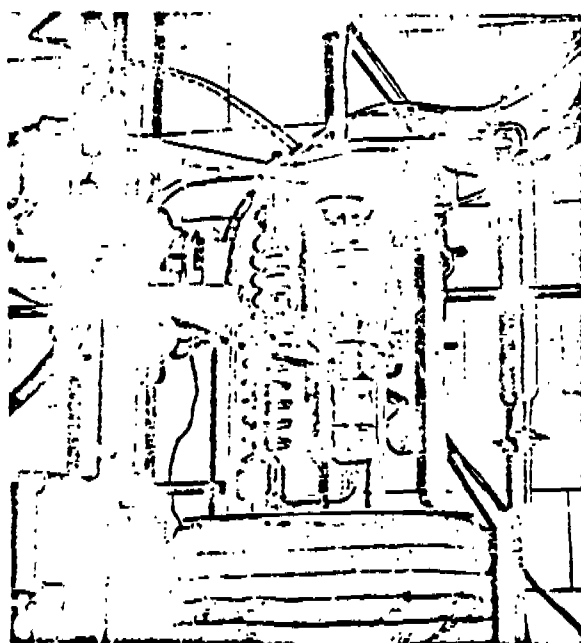


Abb. 2. Gesamtansicht der Apparatur

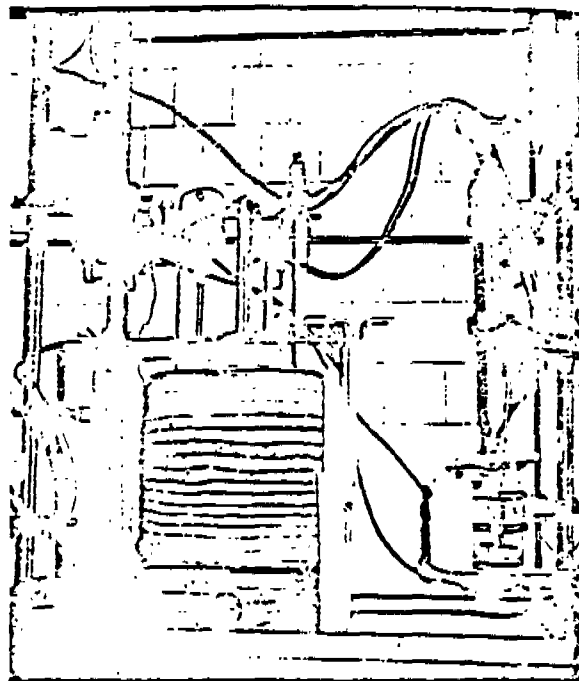


Abb. 3. Gesamtansicht der Versuchsanordnung

nehmen. Die Dauer von 10 s für das Einbringen der Proben hatte bei einer Versuchstemperatur von 180 °C einen Temperaturabfall von rd. 5 °C zur Folge, dessen Angleichen auf die ursprüngliche Temperatur 8 min in Anspruch nahm.

Wenn wir eine Serie von Messungen mit verschiedener Abbauzeit durchführen oder verschiedene Proben und PVC-Mischungen nach derselben Abbauzeit vergleichen, wird erkenntlich, daß der Temperaturabfall im ersten Zeitraum auf den Charakter der kinetischen Kurven bzw. auf die zu vergleichenden Endwerte des abgespaltenen Chlorwasserstoffs keinen Einfluß hat. Es ist nicht zu empfehlen, die Tablettenzahl herabzusetzen, weil — insbesondere bei niedrigeren Abbautemperaturen — die Menge des abgespaltenen HCl ohnehin gering ist, so daß seine Messung zu ungenau würde.

Die Temperatur ist während des gesamten Versuchsverlaufs mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C über ein Kontaktthermometer gesichert, das mit dem Heizkörper im Mantel des Heizbades über ein Relais zusammengeschaltet ist. Der Heizbad-Mantel besitzt nur geringe Leistungsaufnahme; das Kontaktthermometer ist nahe an den Badwänden angebracht. Abb. 4 zeigt den Arbeitszyklus der Apparatur mit den Temperaturschwankungen während eines 60 min dauernden Versuches bei einer Abbautemperatur von 180 °C. Sie zeigt, daß die Apparatur für Serienmessungen geeignet ist. Die Zeit zwischen den einzelnen Versuchen übersteigt nicht 50 min.

Die Absorption des abgespaltenen Chlorwasserstoffs im destillierten Wasser wurde in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases verfolgt. Bei Durchflüssen bis 200 ml/min genügt ein Absorptionskolben. Der zweite angeschlossene Kolben dient zur Sicherung; in ihm wurde kein HCl festgestellt. Bei Durchflüssen von 200 bis 1000 ml/min genügen zwei Absorptionskolben; dabei empfiehlt es sich, das Einleitungsrohr der Absorptionskolben mit einer nicht allzu feinen Fritte zu versehen. Für höhere Durchflüsse genügen zwei Absorptionskolben mit Fritte im Einleitungsrohr und ein dritter Kolben ohne Fritte. Vergleicht man verschiedene Stoffe, die die HCl-Abspaltungsgeschwindigkeit beeinflussen, dann muß die Strömungsgeschwindigkeit der Trägergase gleich gehalten werden.

Um die Menge des in den Polymerisat-Tabletten adsorbierten Chlorwasserstoffs festzustellen können, haben wir diese während verschiedener Dauer (bis zu 7 Tage) mit kaltem und

Abb.

a. Bei
b. Bei
c. Bei
d. Bei
e. Bei
f. Bei
g. Bei
h. Bei
i. Bei
j. Bei
k. Bei
l. Bei
m. Bei
n. Bei
o. Bei
p. Bei
q. Bei
r. Bei
s. Bei
t. Bei
u. Bei
v. Bei
w. Bei
x. Bei
y. Bei
z. Bei

war
Eis
kalt
stel
Lar
digi
I
m v
me
me
vor
Ver

Taf

Ab
I
ser
per
per
we
sch
tel
die
Zu
m
sa

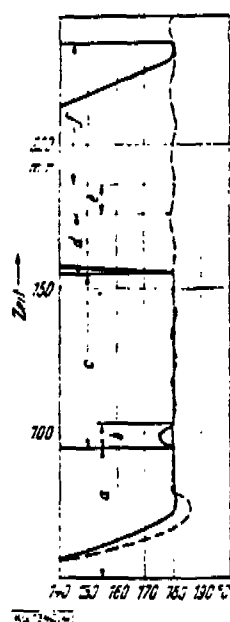


Abb. 4. Graphische Darstellung des Arbeitszyklus in der Apparatur bei einer Temperatur von 150 °C

a Bereich der Heizung des Bades und der Apparatur, b Temperaturanhebung zum Einbringen der Proben auf die Böden, c Bereich des eigentlichen Versuchs, d der zum Kühlen der Apparatur und zum Abführen des abgespaltenen HCl aus der Apparatur notwendige Bereich, e die zur Handhabung des Absorptionsskellens und der Probe notwendige Zeit, f die zum Verschieben und zum Aufladen der Apparatur auf die Versuchstemperatur notwendige Zeit, wobei — den Verlauf der Temperatur im Bad und — den Verlauf der Temperatur in der Apparatur wiedergeben

warmem Wasser ausgewaschen. Das Ergebnis war negativ. Ebenso brachten Versuche mit 0,1 n NaOH, wobei die Proben kalt ausgewaschen wurden, negative Ergebnisse. Diese Feststellung wird weder durch die Temperatur, noch durch die Länge der Versuchszeit, noch durch die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms beeinflusst.

Bei weiteren Versuchen (vgl. Tafel 3) wurden die Tabletten in verschiedenen Mengen abwechselnd auf den einen oder den anderen Boden oder gleichzeitig auf beide aufgelegt. Die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs in Mol/g Polymerisat bleibt bei allen Versuchen dieselbe. Es darf daher vorausgesetzt werden, daß auch die Reproduzierbarkeit der Versuche günstig sein wird.

Zahl der Tabletten	Einlegen der Tabletten in den	Mol HCl g · 10 ³
2	oberen Boden	6,25
2	unteren Boden	6,31
4	oberen Boden	6,27
4	unteren Boden	6,30
2	oberen Boden	6,28
2	unteren Boden	6,28
4	oberen Boden	6,27
4	unteren Boden	6,27

Tafel 3. Einfluß des Einlegens der Proben auf die einzelnen Böden auf die Menge des abgespaltenen HCl bei 170 °C und 60 min Abbaupzeit

Arbeitsverfahren

Die Apparatur ist während der Heizdauer in das Bad eingesenkt. Der Gasstrom wird erst in der Schlussphase der Aufheizperiode zugeführt. Nach Erreichen der vorgeschriebenen Temperatur — die am besten am Temperaturschreiber festgestellt wird — nimmt man das Mittelrohr heraus und gibt möglichst schnell die Proben auf die Böden; anschließend wird das Mittelrohr wieder in den Abhaukolben hineingeschoben. Von diesem Augenblick an wird die Abbaupzeit gemessen. Der Zufluß des Gasstromes wird während des Einlegens der Proben nicht eingestellt. Nach Ablauf der Versuchszeit wird die gesamte Apparatur aus dem Bad genommen und teils an der

Luft, teils durch den fortgesetzten Gasstrom abgekühlt, wozu 20 bis 30 min erforderlich sind. Diese Zeit muß auch deshalb eingehalten werden, damit vor dem Öffnen der Apparatur die Abtragung sämtlichen abgespaltenen HCl sichergestellt ist.

Vorteile der neuen Apparatur

1. Die Polymerisat-Einwaage ist erheblich kleiner als bei der Apparatur gemäß ASTM oder ČSN Standard.
2. Die Tabletten des abgebauten Polymerisats brauchen nicht ausgewaschen zu werden, da kein abgespaltenes HCl auf der Oberfläche adsorbiert bleibt. Es ist aber unbedingt erforderlich, das Polymerisat vorher von Stoffen, die Chlorwasserstoff in Form von Salzen binden könnten, zu befreien.
3. Das vorausgehende Aufheizen des Gasstromes sichert die beim Eintritt in die Apparatur nötige Temperatur.
4. Die Verwendung von 8 Tabletten für ein- und denselben Versuch liefert ausreichende Mengen von abgebautem Material für weitere Untersuchungen, wie die Bestimmung der Farbänderung, des Vernetzungsgrades, unlöslicher Anteile, der Grenzviskosität usw.
5. Die Reproduzierbarkeit des Versuches ist sehr gut.

Die geschilderte Apparatur kann auch zum Untersuchen von Vinylchlorid-Copolymerisaten dienen. Mit ihrer Hilfe kann die Wirkung von Stabilisatoren oder der Abbau von PVC-Mischungen verfolgt werden.

Apparatur zum Bestimmen des thermischen Abbaus von PVC gemäß ISO-Empfehlung (Farbänderungsmethode)

Diese Methode ist grundsätzlich für das Verfolgen von Änderungen an thermisch abgebautem PVC und an Vinylchlorid-Copolymerisaten geeignet. Einrichtung und Bedienung sind sehr einfach. Deshalb werden nur einige Verbesserungen der für diese Messungen bestehenden Anlage vorgeschlagen.

Aufbau der Apparatur

Die Apparatur nach Abb. 5 besteht aus einem beheizten, thermostatisierten Silikonbad²⁾, Abb. 6, und einem speziellen Reagenzglashalter, Abb. 7. Das Bad wird in der ersten Phase durch einen darunter angeordneten Vorwärmer und die Mantelheizung erwärmt. Nach dem Anheizen auf etwa 100 °C kann der Vorwärmer abgeschaltet werden. Die dann allein in Tätigkeit befindliche Mantel-Heizung ist über ein Relais mit einem auf die gewünschte Temperatur eingestellten Kontaktthermometer verbunden. Diese Anordnung in Verbindung mit einem elektrischen Rührwerk und einem Kontrollthermometer sichert die Einhaltung der gewünschten Temperatur des Bades auf eine Genauigkeit von ± 1 °C. Der Reagenzglashalter erlaubt ein gleichzeitiges Arbeiten mit 12 Proben, die nach und nach dem Bad entnommen werden. In der Mitte des Halters ist ein Drehgewicht angeordnet, das durch geeignetes Einstellen jeweils ein Reagenzglas freigibt, das dann dem Halter und dem Bad entnommen wird. Im Reagenzglas von 175 mm Höhe und von 17 mm Dmr. befindet sich eine Aluminiumhalbkugel von 14 mm Dmr., auf deren Fläche die Probe aufgelegt wird.

Probenzubereitung aus Pulver

Die mit einem Meßglas abgemessene Menge Pulverpolymerisat wird in eine Form nach Abb. 8 gegeben, in der durch Kaltpressen unter einem Druck von 60 bis 80 kp/cm² in einigen Sekunden gleichförmige Tabletten von 12 mm Dmr., einer Höhe von 1,5 mm und einem Gewicht von rd. 0,2 g hergestellt werden. Diese Größe der Tabletten wurde gewählt, um sie auch zur photometrischen Auswertung verwenden zu können.

Probenzubereitung aus weichgestellten Mischungen

In eine Reilschale wird zunächst der Weichmacher abgemessen, dann die gewünschte Menge Stabilisator zugegeben

²⁾ An Stelle von Silikonöl kann als Heizungsmedium auch ein Salzbad nachstehender Zusammensetzung verwendet werden: 40% Natriumnitrat, 7% Natriumsulfat, 53% Kaliumnitrat — Schmelzpunkt 142 °C, maximale Anwendungstemperatur 520 °C.

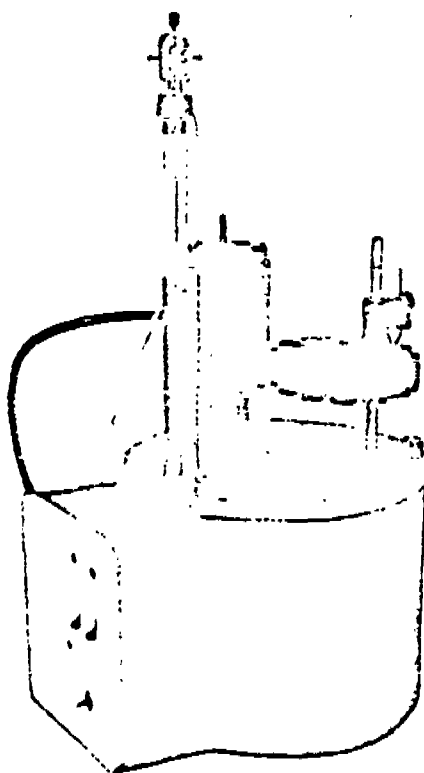


Abb. 5. Gesamtansicht der Apparatur zum Verfolgen der Farbänderungen des Polymerisats während des thermischen Abbaus

und im Weichmacher gründlich verteilt, die das Polymerisat zugesetzt wird. Die erhaltene Paste wird in einer Kristallierschale einen Tag lang aufbewahrt und dann in eine Messingform ausgestrichen und in einem Umluft-Wärmeschrank bei $80 \pm 2^\circ\text{C}$ während 10 min geliert. Aus der erhaltenen etwa 1 mm dicken Folie werden Scheiben von 12 mm Dmr. ausgestanzt.

Probenzubereitung aus Walzfolien

Aus einer 1 mm dicken Folie können Proben von 12 mm Dmr. ausgestanzt werden.

Versuchsdurchführung

Das Silikon- oder Salzbad wird während der Heiz- und Versuchsdauer durch ein Rührwerk intensiv durchgerührt. Die im Halter befestigten Reagenzgläser mit den Proben werden alle zugleich bis zu 80% ihrer Höhe in das Bad eingetaucht. Von der Eintauchdauer rechnen wir eine Minute als die zum Heizen

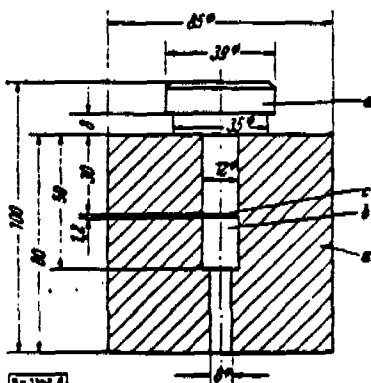


Abb. 6. Form für das Tabletieren der Proben aus Pulver
a Pulverkörper, b Ausmaß-Düse, c Probe, d Tragstempel

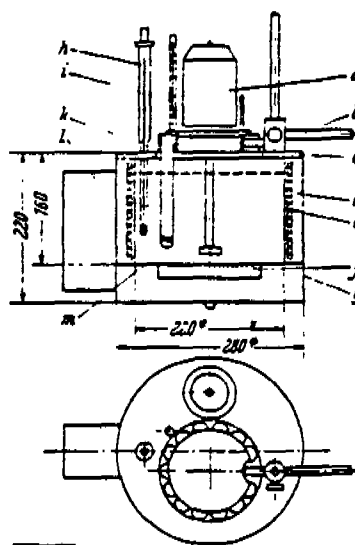


Abb. 6. Das thermostatisierte Bad samt Zubehör
a Elektromotor mit Rührwerk, b Reagenzglashalter, c Baddeckel, d Wärmeisolation, e Heizkörper (Mantel), f Heizkörper (Bad), g Blechabdeckung, h Vertex-Thermometer, i Kontrollthermometer, k Reagenzglas mit der Probe, l Thermostatbad, m Automatische Temperaturregelung

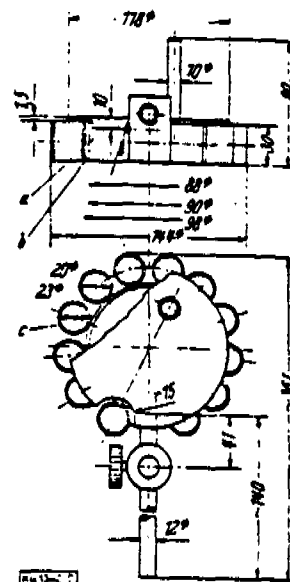


Abb. 7. Reagenzglashalter
a Drehewicht, b Tragrahmen, c Reagenzglashalter

der Reagenzglaswände und der Aluminiumhalbkugel nötige Zeit ab. In den gewünschten Zeitintervallen wird durch einfaches Drehen der in der Mitte des Halters befindlichen Belastung je ein Reagenzglas freigegeben, entnommen und die Aluminiumhalbkugel samt der Probe in ein Becherglas mit kaltem destilliertem Wasser gestürzt. Nach Abkühlen wird die Probe der Halbkugel entnommen, getrocknet und z.B. auf einer Karte befestigt, auf der man die sich verfärbenden Proben in Zeitabhängigkeit nebeneinanderreihen kann. Diese Karten dienen dann zur visuellen Beurteilung der Farbänderung des abbaubenden Materials oder zur objektiven photometrischen Auswertung.

Der Vorteil der beschriebenen Anlage beruht auf der Einfachheit ihrer Handhabung; ein Mangel liegt darin, daß eine objektive Methode zum quantitativen Auswerten der Farbänderung bisher nicht ausgearbeitet wurde. Wir haben deshalb eine photometrische Auswertungsmethode entwickelt.

Photometrische Auswertung der Farbänderung

Über die nachstehend beschriebene Methode und ihre praktische Auswertung wurde bereits berichtet³⁾. Sie wird an der Chemisch-technologischen Hochschule in Prag seit einigen Jahren zur Bewertung von Farbänderungen an harten, weichgemachten, stabilisierten und nichtstabilisierten PVC-Mischungen und Vinylchlorid-Copolymerisaten benutzt.

Beschreibung der Apparatur

Das verwendete Photometer ist in Abb. 9 ersichtlich. Die abgebauten Proben legen wir auf eine Zentriervorrichtung. Bei transparenten Folien benutzen wir als Unterlage eine weiße Folie. Die Probe wird von zwei 6-V-Glühlampen so beleuchtet, daß das reflektierte Licht auf ein Photoelement fällt. Die dabei auftretende Spannung wird über ein Spiegelgalvanometer mit einem aperiodischen Widerstand von 1800 Ohm, einem Innenwiderstand von 990 Ohm, einer Schwingungszeit von 4,5 s und einer Stromkonstante n von $2,1 \times 10^{-9}$ abgelesen.

³⁾ J. Štěpěš, I. Franke u. B. Doležel, *Mod. Plastics* Bd. 40 (Aug. 1962), S. 145.

a Phot

Beur-

Der

Sch

E_0 d

E_{100} d

E_t d

wahr

Als

Schw

wird

spalt

absol

nicht

gen

fur

Mess

erhai

Da

getr.

Abz

gew

wird

die

fur

ner

achs

ist.

der

Flas

für

Verr

eine

sch

wur

U

asc

ga

die

me

an

000
048659

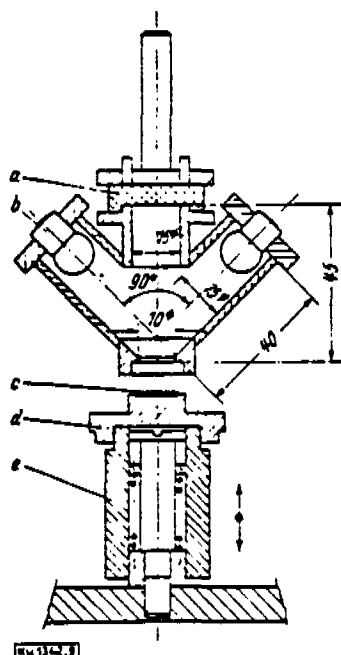


Abb. 9. Photometer

a) Filterelement, b) Beleuchtungslampen, c) Probe, d) austauschbarer Probenhalter, e) Druckentlastungsanlage

Bewertung der Resultate

Der Prozentsatz der Schwärzung wird nach der Formel:

$$\text{Schwärzung (in \%)} = \frac{E_0 - E_t}{E_0 - E_{100}} \times 100 \text{ errechnet, wobei}$$

E_0 den Galvanometeraussschlag für 0% Schwärzung, E_{100} den Galvanometeraussschlag für 100% Schwärzung und E_t den Galvanometeraussschlag für die Schwärzung einer während der Dauer von t min degradierten Probe bedeuten.

Als Standard gilt für 0% Schwärzung eine weiße, für 100% Schwärzung eine schwarze Kunststoff-Lackfolie. Die Messung wird als relative Methode, d.h. durch Vergleich des Lichtspaltenaussschlages auf der Skala durchgeführt, wobei die absoluten Werte der im Photometer entstandenen Spannung nicht berücksichtigt werden. Um die Genauigkeit der Messungen zu sichern, muß bei einer Serie von Proben der Ausschlag für die weiße und schwarze Folie sowohl vor wie nach der Messung festgestellt werden, wobei unbedingt gleiche Werte erhalten werden müssen.

Der Prozentsatz der Schwärzung wird in ein Schaubild eingetragen, wobei in der Koordinate die Schwärzung und in der Abszisse die Beheizungszeit in min aufgetragen wird. Die so gewonnenen Kurven werden planimetrisch ausgewertet. Dabei wird die Fläche oberhalb der Kurve, und zwar in erster Linie die durch die Kurve, die Koordinatenachse und die Abszisse für 100proz. Schwärzung abgegrenzte Fläche gemessen, ferner auch die Fläche, die durch die Kurve, die Koordinatenachse und die Abszisse für 60proz. Schwärzung begrenzt ist. Ein Ausmessen beider Flächen ist zum besseren Erfassen der Wirkung des Stabilisators vorteilhaft. Die Messung der Fläche zur Abszisse für 100proz. Schwärzung gibt an und für sich keine klare Vorstellung über den Verlauf der Kurve. Ferner wird in der Praxis die Schwärzungstiefe nur bis zu einem gewissen Grad zugelassen. Proben mit brauner oder schwarzer Färbung sind für die praktische Auswertung unerwünscht und ungeeignet.

Unter Berücksichtigung dieser Anforderung wurde als praktische obere Schwärzungsgrenze eine Fläche gewählt, die der 60proz. Schwärzung entspricht. Deshalb wurde auch die durch die Abszisse für 60proz. Schwärzung begrenzte Fläche gemessen. Sie gibt die praktische Wirksamkeit des Stabilisators an und trägt dazu bei, den Kurvenverlauf besser zu verstehen.

Die Messung des oberen Teils des Schaubildes (oberhalb der Kurve) wird deshalb durchgeführt, weil die Auswertung in diesem Falle einen kleineren Fehler aufweisen kann als bei der Messung des unteren Teils des Schaubildes. Vorgelierte Proben weisen nämlich im Verhältnis zur weißen Folie (0% Schwärzung) eine gewisse, von der jeweiligen Zusammensetzung abhängige Schwärzung auf, die durchschnittlich rd. 20% beträgt. Die gemessenen Flächen beziehen sich auf die Fläche einer unstabilierten Probe. Man gewinnt so die Verhältnisziffern p_{100} und p_{60} , die durch das Verhältnis

$$p = \frac{\text{Fläche der stabilisierten Probe}}{\text{Fläche der unstabilierten Probe}}$$
 gegeben sind.

Die so erhaltenen Verhältnisziffern p zeigen den Wirkungsgrad des Stabilisators. $p > 1$ bedeutet eine bessere Stabilität, $p < 1$ eine kleinere Stabilität im Verhältnis zur nichtstabilisierten Probe.

Die auf dem Schaubild gemessenen Werte werden auf P_{100} , P_{100} , P_{60} und p_{60} umgerechnet, wobei

P_{100} die in cm^2 angegebene Fläche bedeutet, die durch die Kurve, die Koordinatenachse und die Abszisse für 100% Schwärzung begrenzt ist;

P_{60} die in cm^2 angegebene Fläche bedeutet, die durch die Kurve, die Koordinatenachse und die Abszisse für 60% Schwärzung begrenzt ist;

$$P_{100} = \frac{P_{100} \text{ der stabilisierten Probe}}{P_{100} \text{ der unstabilierten Probe}}$$

$$p_{60} = \frac{P_{60} \text{ der stabilisierten Probe}}{P_{60} \text{ der unstabilierten Probe}}$$

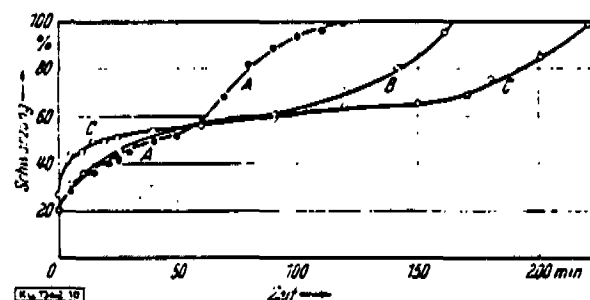


Abb. 10. Verlauf der Schwärzung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bei 170 °C für verschieden vorbereitete PVC-Proben

A PVC ohne Stabilisator, B PVC mit Stabilisator A, C PVC mit Stabilisator B

Bezeichnung der Mischung	Zusammensetzung der Mischung	P_{100}	p_{100}	P_{60}	p_{60}
A	PVC ohne Stabilisator	45,0	1	10,0	1
B	PVC mit Stabilisator A	65,0	1,51	11,5	1,15
C	PVC mit Stabilisator B	80,3	1,87	6,0	0,60

Tafel 4. Die P - und p -Werte bei stabilisiertem und nicht stabilisiertem PVC während des Wärmeabbaus bei 170 °C

Die beschriebene Methode wird zum Auswerten der Farbänderungen von abgebauten PVC sowie bei stabilisierten Proben angewandt. Der Verlauf der Farbänderung im Zusammenhang mit der Versuchsdauer bei einer Temperatur von 170 °C ist aus Abb. 10 ersichtlich. Die Ergebnisse enthält Tafel 4.

Die Verfasser erlauben sich an dieser Stelle, allen Mitarbeitern, Frau Z. Krejčová und den Herren B. Mann und P. Paul für die Hilfe bei der Konstruktion der beschriebenen Apparaturen ihren Dank auszusprechen. Ebenso danken sie Herrn Dr. Z. Dočkal für die Übersetzung in die deutsche Sprache. (1342)