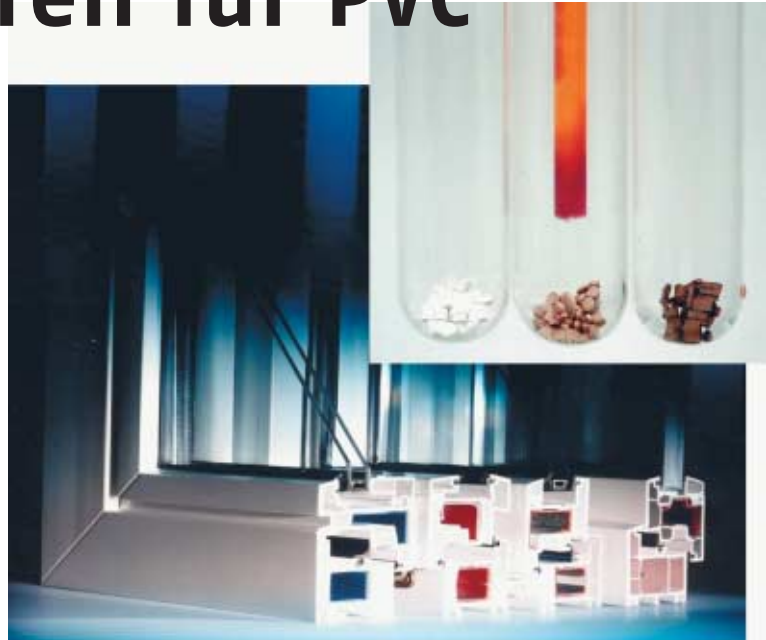


# Vergleich von Thermostabilitäts- Messverfahren für PVC

Beim Reagenzglas-Test wird die Zeit bis zur Verfärbung eines Indikatorpapiers gemessen, das in einem Reagenzglas über der Probe angebracht ist



**Qualitätssicherung.** Die thermische Stabilität ist eines der wichtigsten Kriterien bei der Verarbeitung und Anwendung von PVC. Zu ihrer Messung dienen vier unterschiedliche Verfahren. Ein Rundversuch vergleicht unterschiedliche Messapparaturen und ihre Präzision aufgrund systematisch ermittelter Daten.

Für die Bestimmung der thermischen Stabilität von Polyvinylchlorid (PVC) hat sich die Messung der beim Zersetzen abgespaltenen Chlorwasserstoffmenge als eine einfache Methode erwiesen. Entsprechende Prüfmethode waren bereits in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1, 2, 3], deren Ergebnisse heute Grundlage der in ISO 182/Teil 1-4 [4] beschriebenen Verfahren sind. Es kommen vier unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, die sich vor allem in der Indikation der Chlorwasserstoffmenge unterscheiden:

- Beim Kongorot-Test nach ISO 182-1 wird die Zeit bis zur Verfärbung eines Indikatorpapiers gemessen, das in einem Reagenzglas über der zu prüfenden Probe angebracht ist, während in den drei weiteren, in ISO 182/Teil 2-4 beschriebenen Verfahren Stickstoff als Trägermedium dient. Bei diesen drei Verfahren wird die abgespaltene Chlor-

wasserstoffmenge in eine flüssigkeitsgefüllte Messzelle geleitet, welche die Konzentration der abgespaltenen HCl-Moleküle misst.

- Bei der pH-Wertmethode (ISO 182-2) wird das Gasgemisch in eine auf pH 6,0 eingestellte NaCl-Lösung (0,1 mol/l) geleitet und dann die Zeit bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 3,8 gemessen.
  - Die Prüfung nach dem Leitfähigkeitsverfahren (ISO 182-3) verwendet als Prüf-flüssigkeit entmineralisiertes Wasser, dessen Leitwert permanent gemessen wird. Bei einer Leitwertänderung um 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ist die Chlorwasserstoffkonzentration erreicht, bei welcher die Probe als thermisch verbraucht angesehen wird.
  - Beim potentiometrischen Verfahren (Teil 4 der ISO 182) wird in einer wässrigen Elektrolytlösung die Cl<sup>-</sup>-Konzentration potentiometrisch bestimmt.
- Alle Verfahren definieren die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten HCl-Kon-

zentration als Stabilitätszeit, während die Induktionszeit den Messwert bestimmt, bei dem die HCl-Abspaltung beginnt. Dieser Messwert kann als Tangentschnittpunkt bzw. alternativ als Maximum der Zweiten Ableitung aus der Leitfähigkeitskurve ermittelt werden.

Da bisher keinerlei Publikationen bezüglich der Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messapparaturen aufgrund systematisch ermittelter Daten vorliegen, wurde in Anlehnung an die ISO 5725-2 [5] der in diesem Beitrag beschriebene Rundversuch durchgeführt und ausgewertet.

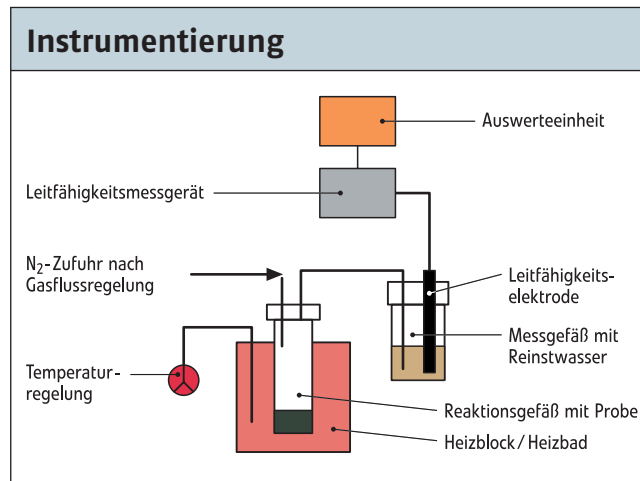
## Präparation der Proben und Instrumentierung der Versuche

Um beim Rundversuch eine Staffelung der Induktions- und Stabilitätszeiten zu erreichen, wurden im Heiz-/Kühlmischer eine Standard-Fenstercompound-Rezeptur sowie CaZn- bzw. Pb-stabilisierte Mischun-

gen mit unterschiedlich hohen Stabilisator-Anteilen hergestellt (Tabelle 1). Diese Mischungen wurden im Laborextruder plastifiziert und zu Granulaten mit einem Durchmesser von zirka zwei Millimetern und zwei Millimetern Länge verarbeitet (Temperaturen der Heizzonen im Laborextruder: 160°C, 165°C, 175°C und 180°C Kopftemperatur). Die Proben zeigten in Vorversuchen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und hatten den Vorteil, dass auf eine aufwändige Probenpräparation durch Zerkleinern, Sieben etc. verzichtet werden konnte.

Das PC-gesteuerte Messgerät PVC-Thermomat 763 (Hersteller: Metrohm), mit dem die Messungen in den Labors 01-03 durchgeführt wurden, besteht aus zwei individuell beheizbaren Aluminium-Heizblöcken mit je vier Messpositionen (Bild 1). Die Reaktionsgefäße aus Klarglas werden direkt in den Aluminium-Heizblock eingesetzt. Die Ermittlung der Stabilitäts- und Induktionszeit erfolgt automatisch über die Auswertesoftware, wobei die Induktionszeit über das Maximum in der Zweiten Ableitung der Messkurve ermittelt wird. Der vorgegebene Gasfluss wird automatisch über eine interne Regelung eingestellt. Der ins Reaktionsgefäß eingeleitete Stickstoff wird dabei nicht vorgewärmt. Die Temperatur der beiden Heizblöcke wird mit Hilfe eines kalibrierten, externen Temperatursensors so korrigiert, dass im Reaktionsgefäß die gewünschte Zieltemperatur erreicht wird. Die Zellkonstanten der Leitfähigkeitsmesszellen werden automatisch über einen Leitfähigkeitsstandard bestimmt und in der Software hinterlegt.

Die Messungen des Labors 04 wurden mit einer Messapparatur nach DIN 53381 Teil 1, Verfahren B [6] durchgeführt, wie sie auch in der ISO 182-3 [4] beschrieben ist.



**Bild 1. Schematische Anordnung der Prüfapparatur**

### Die Durchführung der einzelnen Versuche

- Bei der Messung im PVC-Thermomat 763 wurden jeweils Proben von  $0,5 \pm 0,025$  g in die kalten Reaktionsgefäße eingewogen. Außerdem wurden zur Absorption der Salzsäure jeweils 60 ml destilliertes Wasser in die Messgefäße eingefüllt. Sobald das Gerät die Messtemperatur von 200°C erreichte, wurden die Reaktionsgefäße ins Gerät eingebracht, die Schlauchverbindungen hergestellt und die Messung gestartet. Als Trägergas diente N<sub>2</sub>. Den eingestellten Gasstrom von sieben Litern pro Stunde regelte das Gerät ebenso automatisch wie es die Stabilitätszeit (Leitfähigkeitsänderung um 50 µS/cm) und die Induktionszeit ermittelte. Pro Probe wurde eine Achtfachbestimmung durchgeführt.
- Bei der Bestimmung in der Messapparatur nach DIN 53381-1 wurden  $0,5 \pm 0,025$  g der zerkleinerten Probe (Kantlänge zirka zwei Millimeter) in das kalte Reagenzglas eingefüllt und das Reagenzglas durch einen Gummistopfen mit Gasein- und Gasausleitungs-

rohr verschlossen. Danach wurden 60 ml entionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von mehr als 5 µS/cm in die Leitfähigkeitsmesszelle eingefüllt, die Schlauchverbindungen hergestellt und der Stickstoffstrom auf  $7,0 \pm 0,5$  l/h eingestellt. Das Reagenzglas wurde in den auf 200°C ± 0,1°C temperierten Badthermostaten eingetaucht und der Schreiber gestartet. Der Versuch ermittelte die Stabilitätszeit (Änderung der Leitfähigkeit um 50 µS/cm) und die Induktionszeit. Die Auswertung der Induktionszeit ergab sich graphisch aus den Tangentenschnittpunkten beider Äste der aufgezeichneten Leitfähigkeitskurve.

### Ergebnisse und deren Auswertung nach ISO 5725-2

Wie aus den angegebenen Formulierungen zu erwarten ist, ergaben sich bei 200°C ausgehend von der Standardrezeptur zu Mischung A, B und C abnehmende Thermostabilitäten. Die Leitfähigkeits-Zeitkurven (Bild 2) waren typisch für CaZn- bzw. Pb-stabilisierte Mischungen und gut auswertbar. Da die manuelle Tangentemethode und die automatische Auswertung über die Zweite Ableitung zur Ermittlung der Induktionszeit praktisch identische Werte lieferten, wurden die automatisch ermittelten Induktionszeiten angeben.

Tabelle 2 zeigt die Messwerte der einzelnen Labors als Induktionszeit (IZ) und Stabilitätszeit (SZ) in Minuten. Mittelwerte und Standardabweichung sind für das jeweilige Labor ohne Ausreißerprüfung angegeben. Die Zeiten aus Tabelle 2 wurden nach ISO 5725-2 [5] ausgewertet, wozu stark abweichende Einzelwerte eines Laboratoriums durch den Grubbs-Test eliminiert wurden. Induktionszeit- und Stabilitätszeit-Messwerte bei der Standardre-

Rezepturen			
Mischung	A	B	C
Acrylmodifiziertes S-PVC	100	100	100
Pb-Phosphit Stabilisator	3	/	/
Calciumstearat	0,2	/	/
Gleitmittel (Pb-Stearat)	0,5	/	/
Gleitmittel (Dicarbonsäureester)	0,5	0,5	0,5
Gleitmittel (Wachs)	0,1	0,1	0,1
Füllstoff	5	5	5
Titandioxid	3	3	3
Ca/Zn Stabilisator	/	3	1
Stab.- Anteil	100%	100%	33%

**Tabelle 1. Zusammensetzung der geprüften Mischungen**

## Messwerte der einzelnen Labors

		Probe							
		Standardrezeptur		Mischung A		Mischung B		Mischung C	
		IZ [Min]	SZ [Min]	IZ [Min]	SZ [Min]	IZ [Min]	SZ [Min]	IZ [Min]	SZ [Min]
Labor 01 n=8	Mittelwert:	71,63	73,43	52,95	56,10	34,05	37,58	14,70	18,60
	Abs. STW:	1,34	1,32	0,77	0,72	0,53	0,55	0,45	0,64
Labor 02 n=8	Mittelwert:	71,03	73,58	55,65	59,10	36,00	40,35	16,43	20,33
	Abs. STW:	1,06	1,06	0,89	1,06	0,32	0,28	0,31	0,38
Labor 03 n=8	Mittelwert:	71,40	73,65	53,85	57,90	36,08	40,13	16,20	20,25
	Abs. STW:	2,38	2,26	1,15	1,06	1,13	1,45	0,79	0,77
Labor 04 n=8	Mittelwert:	71,21	74,85	53,46	57,71	34,61	39,51	14,10	18,21
	Abs. STW:	2,11	1,63	1,52	1,49	0,36	0,49	0,45	0,37

Abs. STW: Absolute Standardabweichungen der 8 Wiederholungsmessungen

Tabelle 2. Resultate der am Rundversuch beteiligten Labors; Originalmessdaten finden Sie unter [www.kunststoffe.de/A005](http://www.kunststoffe.de/A005)

zeptur sowie Stabilitätszeit-Werte bei Mischung C wurden bei der Berechnung des Gesamtmittelwertes und deren Streuung daher nicht berücksichtigt. Ausreißer vom Typ 3, die sich durch zu große Standardabweichung in einem nach dem Cochran-Test arbeitenden Labor ergaben, wurden nicht eliminiert, da die Ergebnisse aller Labors innerhalb des praktischen Erfahrungsbereichs von einem bis vier Prozent lagen.

### Diskussion der Ergebnisse

Grundsätzlich lassen die Ergebnisse der Versuche den Schluss zu, dass sich bei der Durchführung der DHC-Messung nach ISO 182-3 in verschiedenen Labors und mit unterschiedlichen Messeinrichtungen übereinstimmende Ergebnisse erreichen

lassen. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist Erfahrung im Umgang mit den Geräten sowie Kenntnis der Einflussgrößen, die zu Abweichungen führen können. Die wichtigste Einflussgröße der Thermostabilitätszeit ist die Messtemperatur [7] selbst: Eine Abweichung von nur einem Grad Celsius verändert sowohl die Stabilitätszeit als auch die Induktionszeit um rund acht Prozent! Daher ist es erforderlich, die Temperatur an den einzelnen Messplätzen zu kalibrieren. Eine weitere wichtige Einflussgröße ist die in den verschiedenen Normen genau vorgeschriebene Probengröße [7, 8].

Die Auswertung der Messdaten und deren Statistik zeigt, dass kürzere Messzeiten die Streuung der Ergebnisse vergrößern (Tabelle 3). Um mit längeren Messzeiten arbeiten zu können, sollten daher Mate-

rialien mit Ergebnissen unter 30 min bei niedrigeren Temperaturen getestet werden. Um andererseits die Messzeiten thermisch stabiler Proben mit Messzeiten über 90 min auf praktikable Größenordnungen zu bringen, sollten diese Tests bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Die Messdaten lassen sich mit Hilfe eines zuvor ermittelten Arrhenius-Faktors auf verschiedene Temperaturen umrechnen.

Bei der beschriebenen Arbeitsweise zeigen die Ergebnisse eine absolute Streuung von zirka einer Minute. Beim Vergleich absoluter Messwerte, die mit unterschiedlichen Apparaturen ermittelt wurden, ist die so genannte "Totzeit" zu berücksichtigen. Dieser Wert lässt sich durch erneute Untersuchung einer bereits thermisch beanspruchten Probe ermitteln: Die dabei erhaltene Thermostabilitätszeit entspricht ▶

## Auswertung

Probe	Parameter	L	N	NAP (%)	$\bar{x}$	SR	VR (%)	SI	VI (%)
Standardrezeptur	Induktionszeit	4	31	3,1 <sup>1)</sup>	71,1	1,43	2,0	1,47	2,1
	Stabilitätszeit	4	31	3,1 <sup>1)</sup>	73,7	1,47	2,0	1,31	1,8
Mischung A	Induktionszeit	4	32	0,0	54,0	1,57	2,9	1,12	2,1
	Stabilitätszeit	4	32	0,0	57,7	1,62	2,8	1,12	1,9
Mischung B	Induktionszeit	4	32	0,0	35,2	1,19	3,4	0,67	1,9
	Stabilitätszeit	4	32	0,0	39,4	1,48	3,8	0,83	2,1
Mischung C	Induktionszeit	4	32	0,0	15,4	1,24	8,2	0,53	3,5
	Stabilitätszeit	4	31	3,1 <sup>1)</sup>	19,4	1,17	6,0	0,55	2,9

L = Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
 N = Anzahl der Analysenergebnisse nach Ausreißereliminierung  
 NAP = Ausreißeranteil in Prozent  
 $\bar{x}$  = Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch

SR = Vergleichsstandardabweichung  
 VR = Vergleichsvariationskoeffizient in %  
 SI = Wiederholstandardabweichung  
 VI = Wiederholvariationskoeffizient in %

<sup>1)</sup> Ausreißer vom Typ 1: stark abweichender Einzelwert eines Labors

Tabelle 3. Auswertung des Rundversuches nach ISO 5725-2

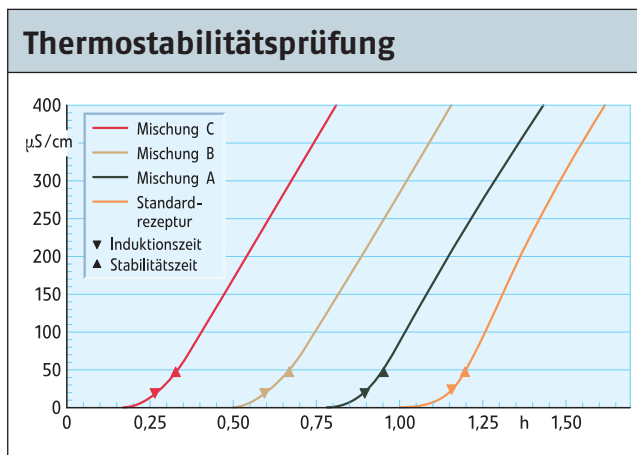
der Zeit, die zum vollständigen Erwärmen der Probe sowie zum Transfer der entstandenen Salzsäure ins Messgefäß erforderlich ist. Beim Kongorot-Test (ISO 182-1) liegt die Totzeit bei etwa einer Minute; beim PVC Thermomat 763 wurde für 200 °C und einen N<sub>2</sub>-Strom von sieben Litern pro Stunde eine Totzeit von zirka acht Minuten gemessen.

Üblicherweise wird die Thermostabilitätszeit einer Probe, also die Zeit bis zum Erreichen eines bestimmten Endpunktes, als Ergebnis angegeben. Im Falle des Leitfähigkeits-Messverfahrens entspricht die Thermostabilitätszeit der Zeit nach der die Leitfähigkeit in der Messzelle um 50 µS/cm angestiegen ist. Die Induktionszeit, also die Zeit bis zum "Abknicken" der Leitwertkurve, wird nicht berücksichtigt. Der Grund dafür ist, dass noch vor wenigen Jahren die Kurven mit Linienschreibern aufgezeichnet wurden und anschließend aufwändig durch mit Lineal und Bleistift angelegte Tangenten ausgewertet werden mussten. Mit computergesteuerten Messgeräten ist es heute allerdings kein Problem mehr, aus einer Messdatenreihe die Zweite Ableitung zu bilden und am Kurvenmaximum die Induktionszeit abzulesen. Wie die Ergebnistabellen zeigen, ist die Präzision beider Ergebnisvarianten praktisch identisch.

Die Betrachtung der Induktionszeit als Maß für die thermische Stabilität einer Probe bringt gegenüber der Stabilitätszeit gewisse Vorteile: Die Abspaltung von HCl-Molekülen beginnt erst, wenn der Stabilisator des Materials verbraucht ist. Während die Zeit zum Abspalten einer bestimmten Menge HCl sowohl von der Masse der Probe als auch vom Volumenstrom des Trägergases abhängt, haben diese Parameter bei der Auswertung der Induktionszeit keinen Einfluss. Auch weitere Faktoren wie Volumen und Temperatur der Absorptionslösung haben nur einen geringen Einfluss auf die Induktionszeit, so dass sich die möglichen Fehlerquellen auf die Messtemperatur begrenzen lassen. Bei der Angabe der Stabilitätszeit müssen alle diese Parameter möglichst exakt eingehalten worden sein, da schon geringfügige Abweichungen die Steilheit des Kurvenverlaufs beeinflussen.

### Schlussfolgerungen

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Bestimmung der Thermostabilitätszeiten nach dem Leitfähigkeits-Messverfahren auch mit unterschiedlichen Messapparaturen vergleichbare Ergebnisse liefert. Voraussetzung hierfür ist nicht die in der ISO



**Bild 2. Typische Leitfähigkeit-Zeit-Kurven bei 200 °C, untersucht mit dem Thermomat 763**

182-3 vorgeschlagene Apparatur, sondern die sachgerechte Durchführung der Messung. In erster Linie ist die genaue Einhaltung der Prüftemperatur an der Probe wichtig. Wichtig ist auch eine definierte Größe der Probekörper und die Einhaltung des Trägergas-Volumenstroms sowie dessen Reinheit. Eine Angabe über alternative Messeinrichtungen wäre in die ISO 182-3 mit aufzunehmen.

Die Induktionszeit ist im Vergleich zur Stabilitätszeit der robustere Messwert. Die Beschreibung, wie die Induktionszeit bestimmt wird, wäre in der ISO 182-3 daher dringend erforderlich. Ferner sollte die wichtige Temperaturkalibrierung in den Normen eingehend beschrieben werden. Es ist nicht ausschlaggebend, welches DHC-Verfahren verwendet wird, sondern wie es angewendet wird. In der Praxis sprechen allerdings folgende Argumente für die Leitfähigkeitsdetektion mit ihrer direkten Proportionalität zur abgespaltenen HCl:

- Höhere Empfindlichkeit als beim logarithmisch abhängigen pH-Wert.
- Keine Kalibrierung und Wartung der pH-Elektroden erforderlich.
- Wasser als einfaches Absorptionsmittel, keine pH-Einstellung notwendig.
- Einfache, automatische Registrierung und Auswertung der Leitfähigkeits-Zeit-Kurven.

Die Berücksichtigung der neuesten Erkenntnisse und technischen Entwicklungen ist bei der Revision der ISO 182 unbedingt erforderlich. Zudem sollte das in der Norm beschriebene Verfahren über Vergleichsdaten aus Ringversuchen abgesichert werden. Dass dies auf wissenschaftlich fundierter Basis möglich ist, zeigt der in Eigeninitiative durchgeführte Rundversuch. ■

### LITERATUR

1 Michel, A.: PVC Thermal Stability Assessment Using Tests in the Presence of Stabilizers, Journal of Vinyl Technology, June 1985, Vol. 7, No.2

2 Becker, D.; Zibell, W.; Zimmermann, H.: Methodische Untersuchungen zum thermischen Verhalten von stabilisatorhaltigem PVC, Plaste und Kautschuk, 31. Jahrgang, Heft 6, 1984

3 Kamas, F.: Problems of defining the stability of PVC mixtures, International Polymer Science and Technology, Vol. 7 No. 4 1980

4 DIN EN ISO 182, Teil 1-4, Kunststoffe: Bestimmung der Neigung von Formmassen und Erzeugnissen auf der Basis von Vinylchlorid-Homopolymeren und -Copolymeren, bei erhöhten Temperaturen Chlorwasserstoff und andere saure Produkte abzugeben

5 ISO 5725-2, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von festgelegten Messverfahren

6 DIN 53381-1, Prüfung von Kunststoffen: Bestimmung der Thermostabilität von Polyvinylchlorid (PVC); Dehydrochlorierungsverfahren

7 Grazia Martinez, J. A.; Gutierrez Fernandez, F.; Manley, T. R.: The Initial Thermal Stability of Poly(vinyl chloride), British Polymer Journal, Vol. 18, NO. 3 1986

8 Guyot, A.; Bert, M.: Thermal Stability of Poly(vinyl Chloride). VII. Influence of Particle Size, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19 1975

### DIE AUTOREN

KARL-HEINZ HAMSEN, geb. 1954, ist Leiter der Anwendungstechnik für Pasten-PVC bei der Vestolit GmbH & Co. KG, Marl.

RALF JAKSCH, geb. 1961, ist Laborleiter in der Anwendungstechnik der Vestolit.

THOMAS KOLB, geb. 1974, ist Produktspezialist für Ionenchromatographie und Stabilitätsmessungen bei der Deutschen Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt

JOCHEN SCHÄFER, geb. 1957, ist Bereichsleiter Marketing und Vertrieb bei der Deutschen Metrohm.

DIETER MARKS, geb. 1954, ist Leiter des Kunststofftechnikums der Cognis Deutschland GmbH Werk Neynaber Chemie GmbH, Loxstedt.

JENS SITTEL, geb. 1972, ist Laborleiter im Kunststofftechnikum der Cognis Deutschland GmbH Werk Neynaber Chemie GmbH.

DR. ANTON ZAHN, geb. 1953, ist Leiter der Analytik bei der SKZ - TeConA GmbH, Würzburg.