

Benchmark für Weichmacher

Phthalatfreie Additive für Weich-PVC auf dem Prüfstand

Die Eigenschaften von Polyvinylchlorid werden für viele Anwendungen mithilfe von Weichmachern eingestellt. Dabei können phthalatfreie Universalweichmacher in vielen technischen Bereichen mit herkömmlichen phthalathaltigen Versionen mithalten. Der Beitrag zeigt dies anhand einer vergleichenden Studie.

Weichmacher modifizieren Härte und Sprödigkeit von Polyvinylchlorid (PVC). Damit lassen sich die mechanischen Eigenschaften von Weich-PVC-Formulierungen einstellen. Außerdem haben sie großen Einfluss auf die Lebensdauer der Werkstoffe. Niedermolekulare Phthalat-Weichmacher machen PVC in der Regel weicher, gelieren besser und werden leichter absorbiert. Sie sind jedoch auch flüchtiger, was hinsichtlich ihrer Beständigkeit, Sicherheit und Nachhaltigkeit bedenklich ist. Hochmolekulare, phthalatfreie Weichmacher sind hingegen weniger flüchtig, neigen damit weniger zur Migration und sind langlebiger. Allerdings sind sie nicht so weich und gelieren langsamer. Mit diesen Charakteristiken musste man für Weich-PVC-Formulierungen bisher stets Kompromisse eingehen. Der vorliegende Beitrag vergleicht Verhalten und Eigenschaften herkömmlicher Weichmacher mit phthalatfreien Alternativen unter Prüfbedingungen.

Geprüft wurden die folgenden drei phthalatfreien Weichmacher:

- PETV (Pentaerythritoltetralveriat) von der Perstorp Holding AB, Malmö/Schweden, vermarktet als Pevalen,
- DINCH (1,2-Cyclohexandicarbonsäure-diisononylester) von der BASF SE, Ludwigshafen, vermarktet als Hexamoll,
- DOTP (Diocetylterephthalat) (DOTP ist ein Terephthalat, das von einigen als Nicht-Phthalat angesehen wird, weil angenommen wird, die Sicherheitsbedenken beziehen sich nur auf Iso- und Orthophthalate).

Anhand einer Plastisol-Anfangsrezeptur (**Tabelle 1**) wurden sechs Kriterien geprüft, die für Verarbeitung und Anwendung »

Weich-PVC kommt in vielen Sport- und Freizeitgeräten zum Einsatz. Die dafür verwendeten Weichmacher sollten jedoch fest in die Polymermatrix eingebunden sein und nicht migrieren

(© 123RF.com/nazdravie)



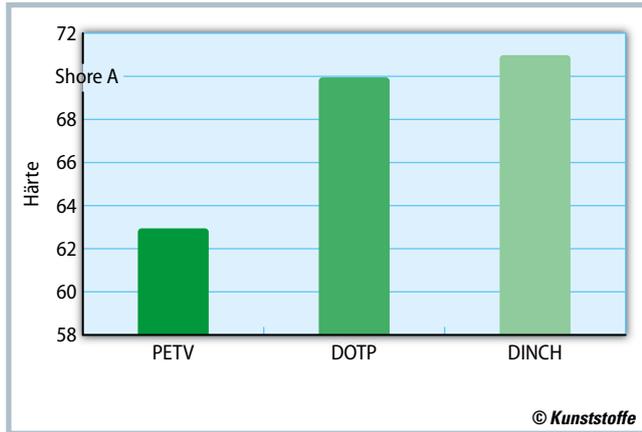


Bild 1. Der Vergleich der Shore-A-Härten zeigt, dass PETV im Vergleich zu den anderen Testkandidaten am effizientesten wirkt (Quelle: Perstorp)

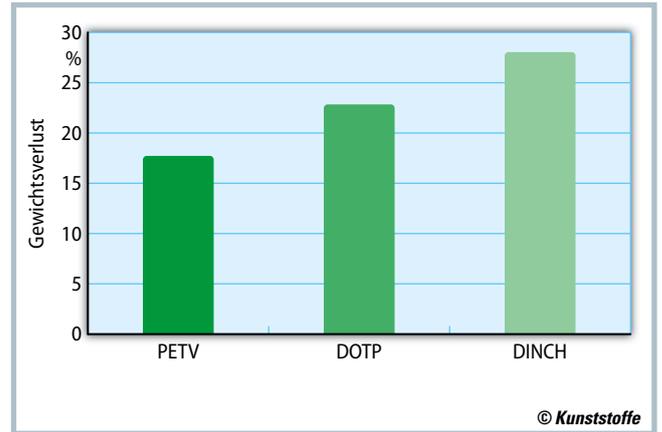


Bild 2. Flüchtigkeit der Weichmacher. Da die Additive die Eigenschaften von PVC maßgeblich beeinflussen, sollten sie auch während der gesamten Lebensdauer des Materials in konstanter Menge erhalten bleiben (Quelle: Perstorp)

des PVC-Plastisols relevant sind. Alle Mischungen bestanden jeweils aus 100 phr PVC und 50 phr Weichmacher. Die folgenden Prüfergebnisse stellen die technischen Eigenschaften der drei phthalatfreien Universalweichmacher dar.

Härte und Flüchtigkeit

Wie anfangs bereits erwähnt, ist die Einstellung der Härte durch Weichmacher sehr wichtig für Weich-PVC, besonders wenn der Werkstoff in beschichteten Textilien verwendet wird. Je weniger Additiv und je weicher das PVC, desto effizienter die Wirkung des Weichmachers. Ein niedriger Rohstoffeinsatz kann Kosten reduzieren, da das Mischungsverhältnis von Weichmacher zu PVC in manchen Formu-

lierungen 50:50 beträgt. Der geringere Rohstoffverbrauch wirkt sich auch positiv auf das Umweltprofil aus.

Bei der Härteprüfung schnitten alle drei Nicht-Phthalate sehr gut ab und wiesen eine bessere Weichmacherwirkung im Vergleich zu ähnlichen Benchmark-Tests mit Phthalaten auf (**Bild 1**). Allgemein lässt sich sagen, je geringer der Wert, umso wirksamer und weicher ist das PVC-Material. PETV war über 15% weicher als DINCH und über 10% weicher als DOTP. PETV ist in diesem Punkt allen führenden phthalatfreien und phthalathaltigen Weichmachern technisch überlegen.

Die Flüchtigkeit des Weichmachers ist wichtig, da bei geringem Wert sowohl Gewichtsverlust als auch Migration verringert werden. Sie ermöglicht zudem,

Inhaltsstoffe	Phr
PVC K-70	100
Weichmacher	50
Epoxidiertes Sojaöl (ESBO)	2–5
Stabilisator*	2–3,5

*Empfohlene Stabilisatoren: Baerostab 711-1 X RF, Lankrostab LZB 864, Naftosafe P XX 30152 OBS + Naftolube HRP 83683, Reagens CLX 759-9-SF

Tabelle 1. Die Anfangsrezeptur der Plastisole, in denen jeweils die drei Weichmacher getestet wurden (Quelle: Perstorp)

das das PVC-Plastisol über die gesamte Nutzungsdauer seine Stabilität und Form behält. Außerdem sind die Weichmacher maßgeblich für die Eigenschaften des PVCs verantwortlich, sodass sie nicht herausgelöst werden sollten. Je größer die Molekülmasse, umso geringer das Risiko der Migration oder Extraktion durch Materialkontakt oder Lösemittel wie Wasser. Die Molekülmassen der drei Nicht-Phthalate im Test betragen:

- PETV: 472 g/mol,
- DINCH: 425 g/mol,
- DOTP: 391 g/mol.

Die Volatilität bemisst sich aus dem Gewichtsverlust über einen Zeitraum von 7 Tagen bei 100°C. In dieser Prüfung wies PETV mit einem Gewichtsverlust von 17,5% im Vergleich zu DOTP (22,5%) und DINCH (26%) die geringste Volatilität auf (**Bild 2**).

Foggingverhalten und Viskosität

In direkter Beziehung zur Flüchtigkeit steht das Foggingverhalten, das das Aus-

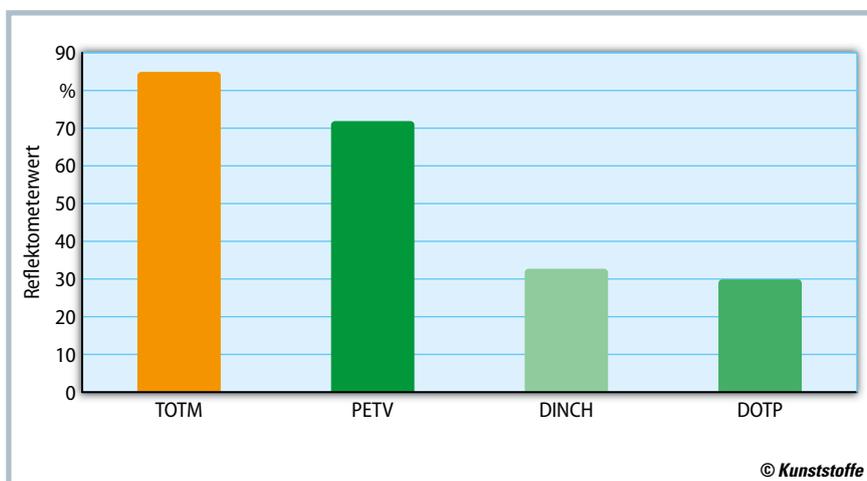


Bild 3. Fogging-Test nach DIN 75201-A an einer Automobilfolie (700 g/m², 75 phr). Der Reflektometerwert wurde auf einer Glasplatte ermittelt. Zusätzlich wurde hierbei auch der phthalatfreie Weichmacher Trioctyltrimellitat (TOTM) getestet (Quelle: Perstorp)

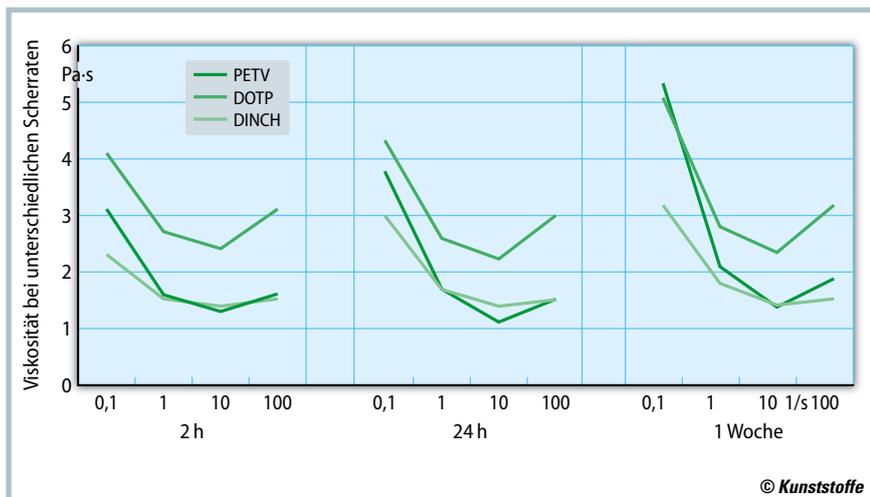


Bild 4. Am Viskositätsvergleich ist zu sehen, dass der Weichmacher DINCH das Plastisol über einen langen Zeitraum konstant hält und damit gut für eine zeitversetzte Verarbeitung geeignet ist (Quelle: Perstorp)

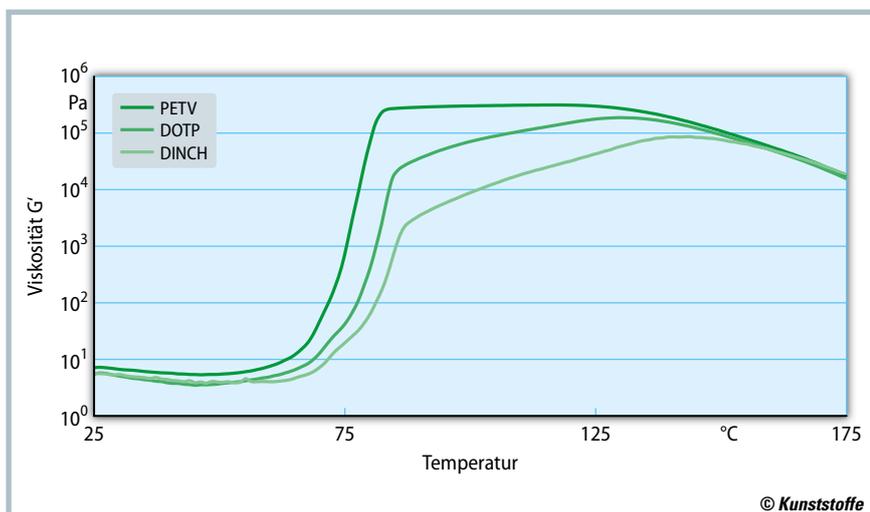


Bild 5. Die Rheologie der drei Testkandidaten zeigt, dass die Plastisol-Fomulierung mit PETV schneller und bei niedrigeren Temperaturen abläuft (Quelle: Perstorp)

gasen flüchtiger Verbindungen auf Glas- und Windschutzscheiben beschreibt. Durch Wärmeeinwirkung oder hohe Innenraumtemperaturen, etwa im Automobil, setzen Materialien und Folien aus PVC häufig flüchtige Substanzen frei. Ge-

ringe Fogging-Werte ermöglichen Autofahrern eine gute Sicht, insbesondere bei tiefstehender Sonne und bei Nacht. Im Foggingtest wird der Reflektometerwert auf einer Glasplatte ermittelt, nachdem eine entsprechende Automobilfolie gro-

ßer Wärme ausgesetzt wurde (Bild 3). Diese Prüfung belegt, dass PETV sowohl deutlich weniger Gewicht verliert, als auch einen höheren Reflektometerwert besitzt.

Für die Verarbeitung von PVC ist eine geringe Anfangsviskosität erforderlich, damit es im Herstellungsprozess konstante Fließeigenschaften aufweist. Wenn es zwischen dem Anmischen und der Verarbeitung zu zeitlichen Verzögerungen kommt, muss die Viskosität konstant niedrig bleiben. Dies gilt insbesondere für Plastisole, bei denen zwischen Herstellung und Verarbeitung mehrere Tage liegen können. Nur so sind unnötige Herstellungskosten oder Zeitverzögerungen vermeidbar. DINCH erzielte in dieser Prüfung hervorragende Ergebnisse sowohl bei der Anfangsviskosität als auch über einen längeren Zeitraum hinweg, dicht gefolgt von PETV (Bild 4). Beide Weichmacher sind gut für Plastisole geeignet, die nach ihrer Herstellung erst mehrere Tage später verarbeitet werden. Sie behalten in diesem Zeitraum ihre geringe Viskosität bei.

Suspensionspolymerisation und Verarbeitung

Gelierung und Absorption des Weichmachers in PVC sind für die Suspensionspolymerisation großer Weich-PVC-Mengen (S-PVC) wichtig. Je schneller die eingesetzten flüssigen Stoffe zu einem festen Kunststoff werden, desto kürzer die Verarbeitungszeit. Das wirkt sich positiv auf Produktivität und Menge aus. Der Verarbeitungsgrad wird als Dehnungswert »

Tabelle 2. Verarbeitungstemperatur und Zeit, bei der die weichgemachten PVC jeweils den gewünschten Dehnungsgrad erreichen

(Quelle: Perstorp)

Zeit (min)	Temperatur (°C)	Weichmacher	Dehnung (%)
2	160	PETV DINCH	100 70
5	160	PETV DINCH	300 100
3,5	180	PETV DINCH	415 295
2	200	PETV DINCH	470 280
160	160	PETV DINCH	400 430

Der Autor

Anders Magnusson ist Technical Market Development Manager Plasticizers bei der Perstorp Holding AB, Malmö/Schweden.

Service

Digitalversion

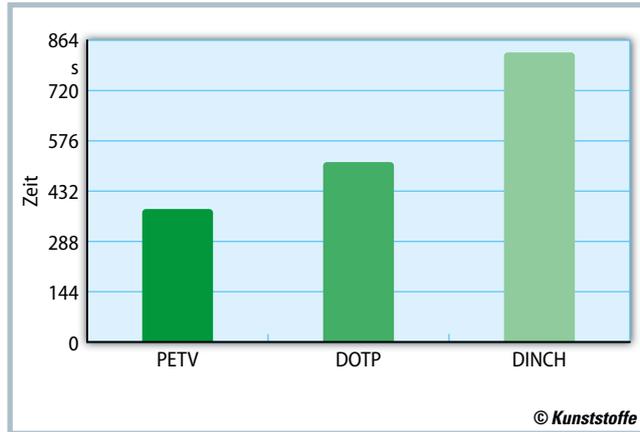
» Ein PDF des Artikels finden Sie unter www.kunststoffe.de/5509770

English Version

» Read the English version of the article in our magazine *Kunststoffe international* or at www.kunststoffe-international.com

Bild 6. Im Absorptionsdiagramm ist dargestellt, in welcher Zeit die phthalatfreien Weichmacher während der Suspensionspolymerisation absorbiert werden

(Quelle: Perstorp)



angegeben und ist eine Funktion aus Zeit und Temperatur. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist für die Formulierung, die Verarbeitungs- und Extrusionseffektivität von S-PVC ebenfalls entscheidend.

Der Verlauf des Speichermoduls über der Temperatur (**Bild 5**) zeigt den Über-

gang vom flüssigen zum zähflüssigen und festen Zustand. Es ist deutlich zu erkennen, dass dieser Vorgang bei PETV schneller und bei niedrigeren Temperaturen abläuft. PETV verbraucht folglich weniger Energie und ist für die Fertigung großer Mengen besser geeignet. Die Er-

gebnisse des Verschmelzungs- oder Gießgrads über die Zeit sind in **Tabelle 2** dargestellt. Je höher der Dehnungswert, umso schneller die Verarbeitung und umso höher die Produktivität. Nach nur 2 Minuten bei 160 °C erreichte PETV 100 % Dehnung. Im Vergleich dazu waren es bei DINCH 70 %.

Das Absorptionsdiagramm zeigt an, in welcher Zeit die phthalatfreien Weichmacher während der Suspensionspolymerisation absorbiert werden (**Bild 6**). Auch hier ist PETV deutlich schneller als die vergleichbaren Weichmacher. Dieses Ergebnis ist für die Verarbeitung und Produktivität ebenfalls von Bedeutung.

Für Anwendungen, die direkt mit Verbrauchern in Kontakt stehen, sind PVC-Materialien mit phthalatenfreien Weichmachern wie im Test vorgestellt gefragt. Dazu zählen unter anderem Bodenbeläge, beschichtete Textilien oder Sportmatten. ■