

F. Würstlin

Zur elektrischen Leitfähigkeit weichgemachter Polyvinylchlorid- Massen

ISBN 978-3-662-27940-3

ISBN 978-3-662-29448-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-29448-2

Zur elektrischen Leitfähigkeit weichgemachter Polyvinylchlorid-Massen.

Von F. Würstlin, Ludwigshafen/Rh.

23. Mitteilung aus der Kunststoffrohstoff-Abt. der I.G.-Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rh.

Die Leitfähigkeit weichgemachter Polyvinylchloridmassen wird hauptsächlich auf Grenzflächenpotentiale zwischen Polyvinylchlorid und Weichmacher zurückgeführt. Der spez. Widerstand des reinen Weichmachers hat für den spez. Widerstand der damit hergestellten Weichmasse praktisch keine Bedeutung. Lediglich die weichmachende Wirkung des Weichmachers ist von Wichtigkeit, da die „Weichheit“ der Masse die Beweglichkeit der Ionen bedingt.

1. Die Anwendung von Polymerisaten in der Elektrotechnik.

In der Elektrotechnik haben im Laufe der letzten Jahre eine Reihe von Kunststoffen auf Polymerisationsgrundlage weite Verwendungsmöglichkeit gefunden. Z. T. sind es Stoffe, die als Folge ihres unpolaren Aufbaues außerordentlich günstige dielektrische Eigenschaften aufweisen und damit für das Gebiet der Hochfrequenztechnik in Frage kommen. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf die umfangreiche Literatur über Polystyrol (*Trolitul*), Polyisobutylene (*Oppanol*) usw.^{1) 2) 3) 4)}. Weiterhin kennt man aber auch

¹⁾ Horn, H.: Herstellung und Anwendung des elektrischen Isolierstoffes Styroflex. *Kunststoffe* 30, 53/57, 1940.

²⁾ Müller, E.: Die dielektrischen Eigenschaften von Isolierstoffen für Hochfrequenzleitungen im Bereich von 1 bis 60 MHz. *ETZ* 60, 778, 1939.

³⁾ Lindner, L.: Neuzeitliche Kondensatoren der Nachrichtentechnik und ihre Entwicklung. *ETZ* 61, 945/948, 1940.

⁴⁾ Keutner, E.: Konzentrische Hochfrequenz-Energiekabel. *ETZ* 61, 841/844, 1940.

Kunststoffe, die infolge ihres polaren Baues Verlustfaktoren von $\geq 0,01$ besitzen, die somit in der Hochfrequenztechnik nicht angewendet werden. Es bleibt in diesem Fall jedoch noch ein weites Anwendungsgebiet, nämlich das der Niederfrequenztechnik. Ein Vertreter dieser Stoffgruppe ist z. B. Polyvinylchlorid, das hauptsächlich in der Kabelindustrie angewendet wird⁵⁾ ⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾. Das Polyvinylchlorid hat den Vorteil, das es den Verarbeitungs- sowie Anwendungsbedingungen weitgehend durch Zumischung von Weichmacher angepaßt werden kann, was wiederum von Einfluß ist auf die elektrischen Werte. Die z. T. unbekanntenen Zusammenhänge zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Mischungszusammensetzung des Systems Polyvinylchlorid-Weichmacher sollen im folgenden erörtert werden.

2. Ionenleitfähigkeit bei organischen Stoffen.

Erfahrungsgemäß ist bei organischen Substanzen Ionenleitfähigkeit zu erwarten. Dies trifft auch bei weichgemachten Polyvinylchloridmassen zu, wie sich schon aus der Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes derartiger Massen entnehmen läßt. Man könnte erwarten, daß die Leitfähigkeit der zusammengesetzten Massen sich auch daditiv aus der Leitfähigkeit des Polyvinylchlorids sowie aus der Leitfähigkeit des Weichmachers zusammensetzt und einer einfachen Mischungsregel folgt. Die Nachprüfung zeigt jedoch, daß der spez. Widerstand in Abhängigkeit von der Konzentration in einer vollständigen Konzentrationsreihe von 100% Polyvinylchlorid bis zu 0% Polyvinylchlorid bzw. 0% Weichmacher bis zu 100% Weichmacher keiner einfachen Mischungsregel folgt (s. Bild 1). Die Kurve deutet vielmehr darauf, daß bei dem System Polyvinylchlorid Weichmacher eine über die der einzelnen Komponenten hinausgehende zusätzliche Leitfähigkeit auftritt.

⁵⁾ Dörfel, E.: Anwendung von Neustoffen in der Starkstromkabeltechnik. Elektrizitätswirtschaft **39**, 161/164, 1940.

⁶⁾ Kotischke, P.: Das Werkstoffsparen auf dem Gebiete der Fernmeldetechnik bei der Deutschen Reichspost. ETZ **61**, 1099/1103, 1940.

⁷⁾ Blatz, H.: Reichsbahnversuche mit kunststoffisolierten Kabeln und Leitungen. Elektrische Bahnen **15**, 168, 1939.

⁸⁾ Berger, H.: Neuere Erfahrungen mit kunststoffisolierten bzw. -ummantelten Leitungen und Kabeln. ETZ **61**, 97, 1940.

Eine genaue Untersuchung einer Leitfähigkeitsänderung als Folge einer Konzentrationsänderung des Systems Polyvinylchlorid/Weichmacher erfordert eine Mitberücksichtigung der Viskosität, die ja bei einer Ionenleitfähigkeit einen proportionalen Zusammenhang mit dem spez. Widerstand zeigt. Der Viskositätsanstieg mit der Polyvinylchlorid-Konzentration ist sehr stark, da es sich um hoch-

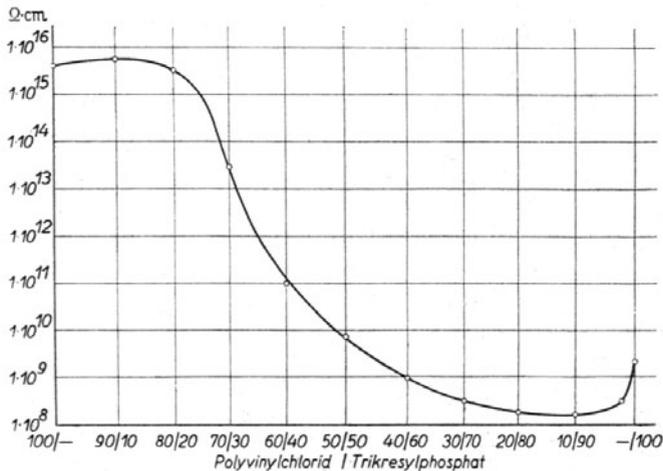


Bild 1. Spez. Widerstand weichgemachter Polyvinylchloridmassen in Abhängigkeit von der Konzentration.
(Gemessen bei 20° C.)

molekulare Lösungen handelt. Der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen sich gleichzeitige Untersuchungen über die Viskosität und spez. Widerstand durchführen lassen, d. h. in dem die Massen noch flüssig sind, ist somit im Vergleich zur gesamten Konzentrationsreihe sehr schmal, nämlich von 0% Polyvinylchlorid bis etwa 3% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Masse) Polyvinylchlorid. In Bild 2 sind 3 derartige Massen enthalten, die als 1-, 2- und 3%ige Lösungen von Polyvinylchlorid in dem Weichmacher bei rund 160° hergestellt sind. Weiterhin ist noch der ebenfalls bei 160° vorbehandelte reine Weichmacher in die Abbildung aufgenommen. Die Untersuchung dieser Massen erstreckt sich auf Bestimmung der Viskosität und des spez. Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen.

In Bild 2 ist die Viskosität gegen den spez. Widerstand aufgezeichnet. Der Parameter ist die Konzentration der Massen. Die Temperaturabhängigkeit sowohl der Viskosität als auch des spez. Widerstandes zeigt sich bei jeder Masse in dem angenähert geradlinigen Verlauf. Die Neigung dieser Geraden deutet auf Ionenleitfähigkeit hin mit angenäherter Proportionalität von Viskosität und spez.

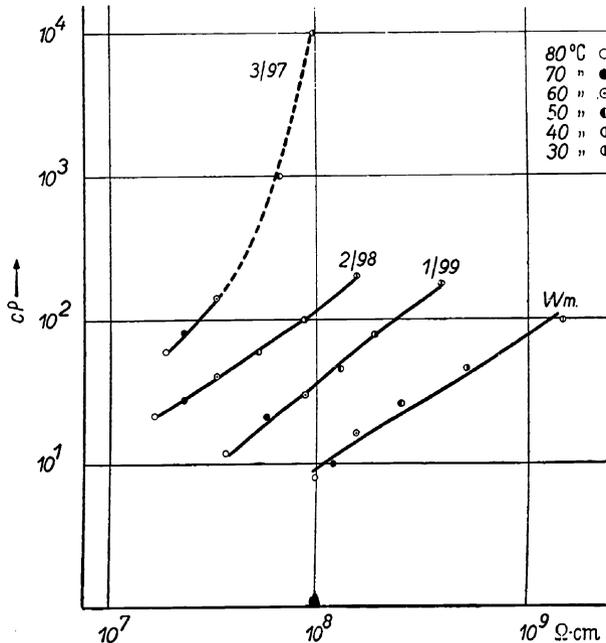


Bild 2. Viskosität (in cP) und spez. Widerstand dreier Massen aus Polyvinylchlorid/Trikresylphosphat und des Weichmachers Trikresylphosphat bei verschiedenen Temperaturen.

Widerstand. Die Verschiebung der Geraden nach links mit wachsender Polyvinylchlorid-Konzentration bedeutet eine Zunahme der Leitfähigkeit auch bei Bezug auf Massen gleicher Viskosität. Der bei der Masse 3/97 bei niederen Temperaturen abweichende Verlauf ist z. T. meßtechnisch bedingt: die Masse zeigt unter diesen Bedingungen abnormales Fließverhalten (Thixotropie).

3. Leitfähigkeit durch Grenzflächenpotentiale.

Es liegt nun nahe, die in Bild 1 und 2 bestätigte zusätzliche Leitfähigkeit in Zusammenhang zu bringen mit

der hochmolekularen Lösung des Polyvinylchlorids im Weichmacher. Läßt man eine Gleichspannung längere Zeit auf eine solche Lösung einwirken, so zeigt sich bald zwischen den Elektroden eine mehr oder weniger scharfe Trennlinie zwischen klarer Flüssigkeit — dem Weichmacher — und der sich allmählich konzentrierenden Lösung von Polyvinylchlorid. Die Trennlinie verschiebt sich mit der Dauer der Spannungseinwirkung immer mehr, bis schließlich auf der einen Elektrode — im allgemeinen Anode — ein festhaftender dicker Überzug von gequollenem Polyvinylchlorid sitzt. Der ganze Vorgang ist mit einer Widerstandserhöhung verbunden. Er ist die Erklärung für die zusätzliche Leitfähigkeit durch Grenzflächenpotentiale zwischen hochmolekularer Substanz und dem Lösungsmittel.

Diese Erklärung der Leitfähigkeit hochmolekularer Lösungen ist nicht allein auf das System Polyvinylchlorid/Weichmacher zu beschränken, sondern dürfte vielmehr bei kolloidalen Lösungen allgemein zutreffen. Daran wird auch eine bei beiden Komponenten vorhandene geringe Eigenleitfähigkeit nichts ändern. Verwendet man z. B. ein gut gereinigtes Benzol mit einem spez. Widerstand von etwa 10^{13} bis 10^{14} Ohm · cm und löst darin ein ebenfalls bestgereinigtes Polystyrol, so erhält man trotz Ansteigen der Viskosität um 1 bis 2 Größenordnungen verringerte spez. Widerstände. Die somit auch hier vorhandenen Grenzflächenpotentiale erlauben so durch längere Einwirkung einer Gleichspannung eine Abscheidung des hochmolekularen Stoffes. Von dieser Eigenschaft hochmolekularer Lösungen wird praktisch Gebrauch gemacht bei einem amerikanischen Verfahren zur Herstellung von dünnen isolierenden Überzügen⁹⁾. Weiterhin dürfte diese Eigenschaft auch eine Erklärungsmöglichkeit bieten für elektrische Vorgänge in hochmolekularen Stoffen mit einem gewissen Gehalt an Niedermolekularen¹⁰⁾.

Die im vorigen besprochene Leitfähigkeit durch Grenzflächenpotentiale zwischen hochmolekularer Substanz und

⁹⁾ Gemant, A.: Electrodeposition of synthetic resins. Ind. Eng. Chem. 31, 1233/1236, 1939.

¹⁰⁾ Beispiel: Vieweg, R. und H. Klingelhöffer: Sichtbare Gleichstromvorgänge bei Kunstharzen. Kunststoffe 31 49/51, 1941.

Lösungsmittel ist nun nicht nur — wie nachgewiesen — bei geringer, sondern auch bei höherer Polyvinylchloridkonzentration vorhanden. Zwar ist der eindeutige Beweis unter Beachtung der Viskosität wie in Bild 2 nicht möglich, da diese Massen hoher Polyvinylchlorid-Konzentration schon fest sind. Es läßt sich jedoch zeigen, daß der Widerstand

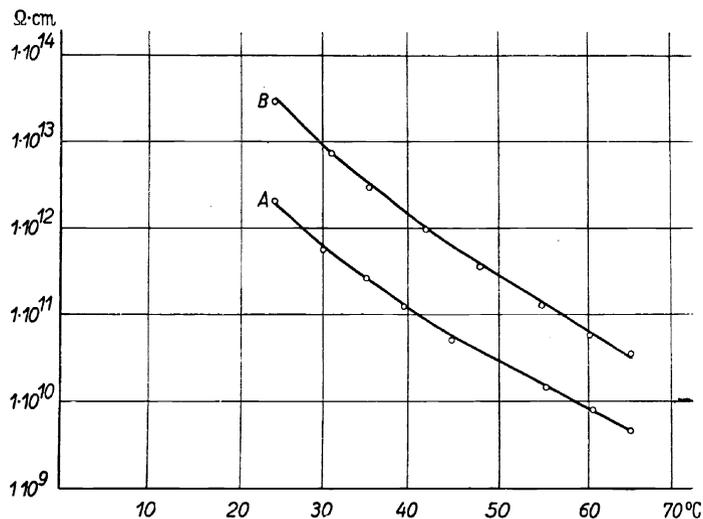


Bild 3. Widerstandsveränderung einer weichgemachten Polyvinylchloridmasse durch eine Entladung mit etwa 9 Ampèrsekunden.

A vor der Entladung, B nach der Entladung einer Probe von 100 cm^2 Querschnitt und $0,5 \text{ mm}$ Dicke.

dieser Massen bei längerer Einwirkung ansteigt, was mit einer Konzentrationserhöhung des Weichmachers an der Kathode verbunden ist. Eine solche „elektrische Vergütung“ zeigt Bild 3. Die dazu verwendete weichgemachte Masse war der Einwirkung des elektrischen Feldes bei erhöhter Temperatur ausgesetzt, um so höhere Beweglichkeit und schnellere Konzentrationsänderung zu bewirken.

4. Einfluß des Weichmachers auf die Leitfähigkeit.

Die in Bild 1 gezeigte Abhängigkeit des spez. Widerstandes von der Konzentration ist im charakteristischen Verlauf unabhängig vom verwendeten Weichmacher. Bei allen Weichmachern ist ein Abfall des spez. Widerstandes beim Übergang vom reinen Weichmacher zu weichge-

machten Polyvinylchlorid-Massen festzustellen, wie aus Tafel 1 zu entnehmen ist. Die Leitfähigkeitszunahme auf Grund von Grenzflächenpotentialen ist also bei jedem Weichmacher zu erwarten, was von Wichtigkeit ist für Folgerungen, die sich aus dieser Tatsache ergeben.

Tafel 1.
Spezifischer Widerstand von Weichmacher
und Polyvinylchlorid/Weichmacher 2/98.

Weichmacher	Spez. Widerstand in Ohm · cm	
	Weichmacher	weichgemachtes Polyvinylchlorid 2/98
A	$1,4 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^8$
B	$7,1 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$
C	$1,7 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^8$
D	$1,2 \cdot 10^{10}$	$5,4 \cdot 10^8$
E	$5,1 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^8$
F	$6,0 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^7$
G	$3,4 \cdot 10^{10}$	$3,2 \cdot 10^9$
H	$1,2 \cdot 10^{11}$	$2,9 \cdot 10^{10}$
I	$1,1 \cdot 10^8$	$4,4 \cdot 10^7$
K	$2,1 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^8$
L	$1,4 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$

Die in einer weichgemachten Masse vorhandene Leitfähigkeit ist somit zum größten Teil auf die durch Grenzflächenpotentiale hervorgerufene Leitfähigkeit zurückzuführen; die zweifellos auch noch vorhandene Leitfähigkeit des reinen Weichmachers spielt dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Es hat deswegen auch keinen Sinn, die für weichgemachte Massen zu verwendenden Weichmacher auf Grund der Widerstandswerte der reinen Weichmacher auszuwählen, um damit Massen mit hohen Isolationswerten zu erhalten. Die häufig gebrauchte Faustregel: „Gute Isolationsmassen nur mit Weichmachern hohen Widerstandes“ stimmt nicht, wie Bild 4 zeigt, in dem drei Weichmacher derselben Konstitution, aber verschiedenen Reinheitsgrades in weichgemachten Massen derselben Konzentration praktisch übereinstimmende Werte ergeben. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen läßt sich wohl sagen, daß „elektrisch hervorragende Weichmacher“ sich nicht auf Grund der Widerstandswerte der reinen Weichmacher bestimmen lassen.

Bei einem Vergleich weichgemachter Polyvinylchlorid-

massen in bezug auf ihre Isolationswerte ist auch der Einfluß der Viskosität auf den Widerstand zu berücksichtigen, wenn auch die Viskosität mangels Meßmethoden nicht direkt nachzuprüfen ist. Es ist z. B. nicht angängig, aus den Widerstandswerten von mit verschiedenen Weichmachern hergestellten Massen derselben Konzentration eine Wertstufung für die Weichmacher abzuleiten mit der

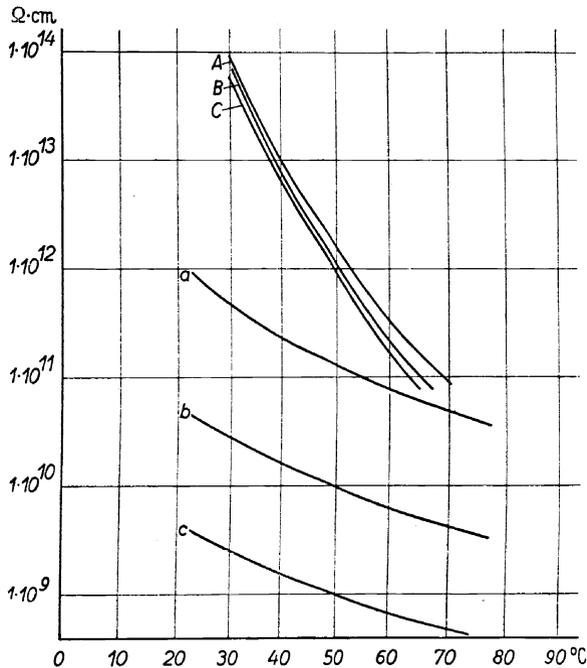


Bild 4. Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstandes eines Weichmachers in drei verschiedenen Reinheitsgraden a, b, c und der entsprechenden weichgemachten Polyvinylchloridmassen 70/30 (A, B, C).

Bezeichnung: „elektrisch gut“ usw.¹¹⁾. Die verschiedenen Ergebnisse sind nicht Ausdruck einer solchen Eignung, sondern lediglich Ausdruck für die weichmachende Wirkung der Weichmacher. In der angeführten amerikanischen Untersuchung ist z. B. unter einer Reihe von Weichmachern einer dadurch ausgezeichnet, daß er bei Massen derselben Konzentration den höchsten Widerstandswert

¹¹⁾ Schoenfeld, Browne and Brous: Recent development of Koroseal. Ind. Eng. Chem. 31, 964/968, 1939.

ergibt. Da diese Masse aber auch im Vergleich zu den andern die höchste Zugfestigkeit, die geringste Dehnung, die höchste Härte usw. besitzt, scheint uns die Folgerung der Verfasser nicht berechtigt, daß sie einen elektrisch hervorragenden Weichmacher gefunden haben.

Dasselbe Problem tritt auch auf bei unpolaren Weichmachern. Diese geben, verglichen mit polaren Weichmachern, in weichgemachten Massen derselben Konzentration die höheren Widerstandswerte. Dies ist wieder keineswegs ein Beweis dafür, daß Weichmacher mit hohem spez. Widerstand auch weichgemachte Massen mit hohem Widerstand ergeben, sondern vielmehr Ausdruck dafür, daß unpolare Weichmacher schlechte Weichmacher sind mit geringer weichmachender Wirkung.

5. Stabilisierung und Leitfähigkeit.

Zu dieser bis jetzt behandelten Leitfähigkeit auf Grund von Grenzflächenpotentialen innerhalb kolloidaler Lösungen kommt u. a. noch eine zweite Leitfähigkeit hinzu, die durch thermische Salzsäureabspaltung des Polyvinylchlorids hervorgerufen wird. Normalerweise ist das Polyvinylchlorid so stabilisiert, daß eine elektrisch sich bemerkbar machende Salzsäureabspaltung bei normaler Verarbeitung und normalem Gebrauch der weichgemachten Polyvinylchloridmassen nicht zu bemerken ist. Dies ist in Bild 5 zu sehen, wo der spez. Widerstand einer mit stabilisiertem Polyvinylchlorid hergestellten weichgemachten Masse in Abhängigkeit von der Walzzeit dargestellt ist, und zwar bei 112° und bei 160° C Walzentemperatur. Die beiden Kurven zeigen praktisch keine Abhängigkeit von der Verarbeitungsdauer. Zum Vergleich ist auch das Verhalten einer mit ungenügend stabilisiertem Polyvinylchlorid hergestellten Masse derselben Zusammensetzung aufgezeichnet. Schon bei der verhältnismäßig niedrigen Verarbeitungstemperatur von 112° erkennt man hier ein leichtes Absinken des spez. Widerstandes, das sich bei der Verarbeitungstemperatur von 160° C erheblich steigert. Eine derartige Masse ist natürlich für viele Zwecke unbrauchbar. Man hat deshalb speziell für das Polyvinylchlorid, das in der Kabelindustrie usw. verwendet wird,

¹²⁾ Berger, H.: Zur Prüftechnik der Igelite. *Kunststoffe* 30, 35/37, 1940.

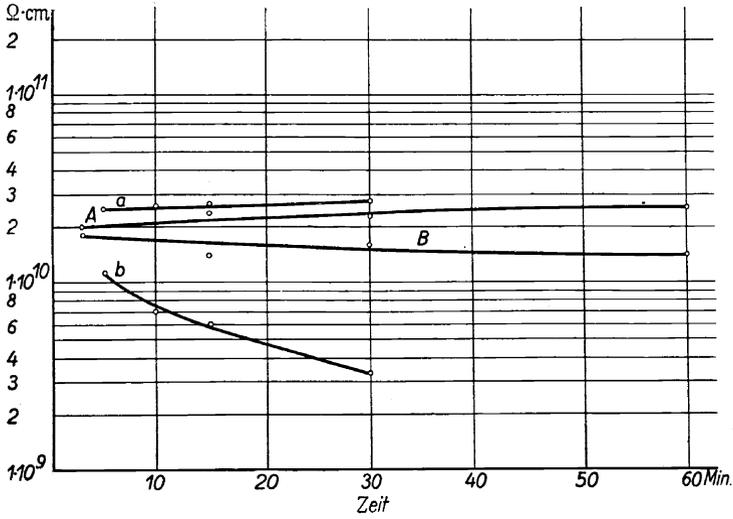


Bild 5. Abhängigkeit des spez. Widerstandes (gemessen bei 20° C) zweier weichgemachter Polyvinylchloridmassen 60/40 von der Walzeit und Walzentemperatur.

- a, b Walzentemperatur 160° C
- A, B Walzentemperatur 112° C
- a, A ausreichend stabiles Polyvinylchlorid
- b, B ungenügend stabiles Polyvinylchlorid

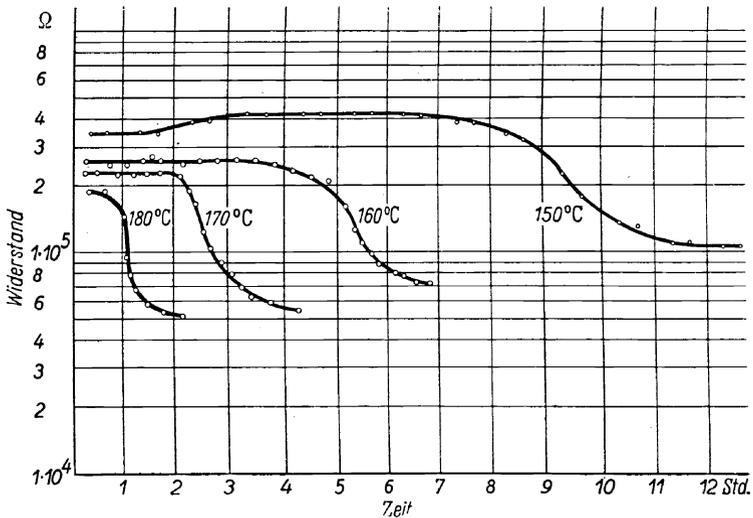


Bild 6. Zeitlicher Widerstandsverlauf einer weichgemachten Polyvinylchloridmasse 10/90 in Abhängigkeit von der konstanten Lagertemperatur (° C).

Mindestwerte für die Stabilität vorgeschrieben¹²⁾, deren Einhaltung die Gewähr dafür bietet, daß bei normaler Verarbeitung und Verwendung noch kein Abfall des spez. Widerstandes auftritt.

Diese zusätzliche Leitfähigkeit spielt also bei stabilisiertem Polyvinylchlorid keine Rolle, sobald die Beanspruchung unter einer gewissen Dauer und Temperatur bleibt. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Dauer der Stabilität, der wichtig ist für alle Fragen der Anwendungstechnik, kann chemisch untersucht werden¹²⁾. Eine gleichlaufende elektrische Untersuchung bietet aber demgegenüber manche Vorteile, die sogar den Ausbau zu einer Betriebskontrollmethode rechtfertigt. Als Beispiel derartiger elektrischer Stabilitätsmessungen sei auf Bild 6 verwiesen, in dem der elektrische Widerstand einer weichgemachten Polyvinylchloridmasse in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur der Beanspruchung aufgetragen ist. Diesem Verfahren der Stabilitätsmessung wird nach höheren Temperaturen zu dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Zeit, die nötig ist, um die Masse auf die gewünschte Temperatur aufzuheizen, schön vergleichbar wird mit der kurzen Zeit, innerhalb der das Polyvinylchlorid noch stabil ist. Nach niederen Temperaturen zu wird das Verfahren dadurch begrenzt, daß der Abfall der Widerstandswerte, wie in Bild 6 zu sehen, immer flacher erfolgt und schließlich unkenntlich wird.