

# STEUERUNG DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON PLASTISOLEN DURCH DEN WASSERGEHALT

L. Tanzil, B. Hochstein, N. Willenbacher

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Bereich Angewandte Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), e-mail: [bernhard.hochstein@mvm.uni-karlsruhe.de](mailto:bernhard.hochstein@mvm.uni-karlsruhe.de)

## Zusammenfassung

PVC-Plastisole werden verbreitet als Steinschlag- und Korrosionsschutz eingesetzt und müssen für die Verarbeitung bestimmte Fließeigenschaften aufweisen. Der Einfluss des Wassergehaltes auf die Viskosität und die Fließgrenze solcher Plastisole wurde an Hand von vereinfachten Modell-Formulierungen mit unterschiedlichen PVC-Partikeln untersucht. Geringste Wassergaben (0,5 – 1%) führten zu einer Erhöhung der Viskosität um den Faktor 10 und einer Erhöhung der Fließgrenze um den Faktor 100 und mehr. Dies zeigt einerseits wie sorgfältig bei der Herstellung dieser Plastisole und der Konditionierung der jeweiligen Einsatzstoffe gearbeitet werden muss, andererseits ergibt sich damit aber auch die einfache Möglichkeit über die Zugabe geringer Wassermengen die rheologischen Eigenschaften von Plastisolen in einem weiten Bereich gezielt einstellen zu können. Veränderungen der Partikelgrößenverteilung unter dem Einfluss der Wasserzugabe können als Ursache für drastische Änderung der rheologischen Eigenschaften ausgeschlossen werden. Vermutlich sind Kapillarkräfte, die durch Anlagerung des Wassers an den Kontaktstellen zwischen den Partikeln hervorgerufen werden, für das beschriebene Phänomen verantwortlich.

## 1 Einleitung

Suspensionen, deren disperse Phase vorwiegend aus PVC-Partikeln besteht und deren kontinuierliche Phase eine organische, hydrophobe Flüssigkeit ist werden in der Industrie unter dem Begriff „Plastisole“ eingesetzt. Als preisgünstiger Füllstoff wird oft zusätzlich Kreide eingesetzt. Die rheologischen Eigenschaften dieser Suspensionen in einem vorgegebenem, engen Bereich eingestellt werden. Problematisch dabei ist die starke Schwankung der rheologischen Eigenschaften zwischen – scheinbar identischen – Chargen. Dieses Phänomen und dessen Ursache sind bisher nicht geklärt.

In der Literatur [1] finden sich verschiedene Erklärungsansätze (Mechanismen) für das rheologische Verhalten allgemein, sowie eine in der Regel beobachtete „Reifung“, d.h. die Änderung der Viskosität und der Fließgrenze über einen Zeitraum von einigen Tagen. Als Mechanismen wer-

den Quellung der PVC-Partikel, Auflösen der Partikel, Agglomeration und Desagglomeration diskutiert. Vereinzelt wird die Feuchte als nicht auszuschließender Parameter angeführt [2]. Gleiche Mechanismen werden als Ursache für z.T. gegensätzliches rheologisches Verhalten angeführt. Wegen der Komplexität industrieller Plastisol-Rezepturen ist eine allgemeingültige Aussage bisher nicht möglich. Es findet sich jedoch nur eine Arbeit die den Einfluss der (Luft-) Feuchte am Tag der Herstellung des Plastisols erfasst und mit dem Fließverhalten korreliert [3]. An einer praxisnahen, jedoch vereinfachten Rezeptur wurde der Einfluss des Wassergehaltes auf die Viskosität und die Fließgrenze untersucht und mit der Partikelgrößenverteilung und der Agglomeratstruktur der Inhaltsstoffe verglichen.

## 2 Modellrezepturen und Komponenten

### 2.1 Modellrezepturen

Die wesentlichen Bestandteile einiger industriell eingesetzter Plastisole sind Diisononylphthalat (DINP) als Matrixfluid, PVC-Partikel, Kreide und Calciumoxid (CaO) als Trockenmittel. Aus diesen Komponenten wurden sechs Modell-Plastisole hergestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten orientierte sich dabei an industriellen Rezepturen, der Gesamtfeststoffgehalt beträgt jeweils ca. 44 vol.%. Bei den Mischungen M1, M2 und M3 wurde die CaO-Konzentration variiert, die Mischung dreier PVC-Typen ist typisch für industriell eingesetzte Plastisole. Die Mischungen M4, M5 und M6 enthalten, bei gleichem CaO-Gehalt, jeweils nur einen PVC-Typ.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Modell-Plastisole

Komponente	M1 [w%]	M2 [w%]	M3 [w%]	M4 [w%]	M5 [w%]	M6 [w%]
DINP	41,9	41,4	39,8	41,4	41,4	41,4
Kreide (Socal)	24,7	24,4	23,5	24,4	24,4	24,4
PVC 1 (Lacovyl)	8,7	8,6	8,2	33	0	0
PVC 2 (Micronyl)	5,0	4,9	4,7	0	33	0
PVC 3 (Vinnolit)	19,8	19,6	18,8	0	0	33
CaO	0	1,2	5,0	1,2	1,2	1,2

Den Modell-Plastisolen aus Tabelle 1 wurde jeweils 0, 0,1, 0,3 und 0,5% Wasser zugesetzt und die Suspensionen hinsichtlich Viskosität und Fließgrenze charakterisiert. Beim Plastisol M6 wurde der Wassergehalt bis 10% variiert.

## 2.2 Komponenten

### 2.2.1 Matrixfluid

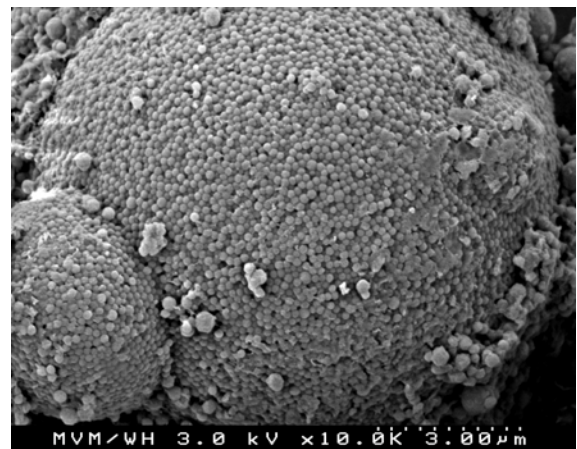
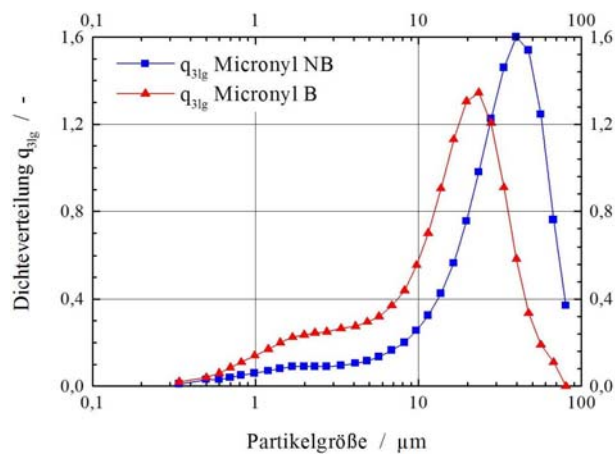
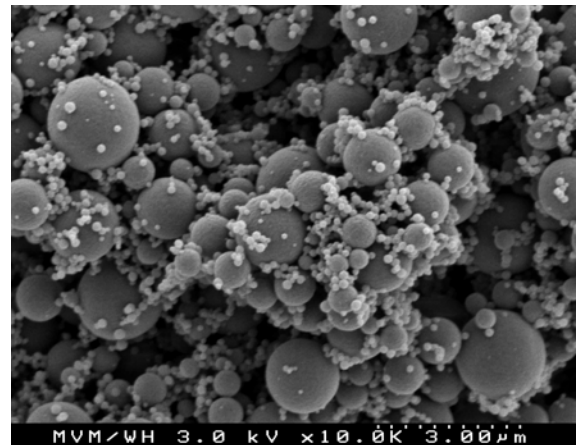
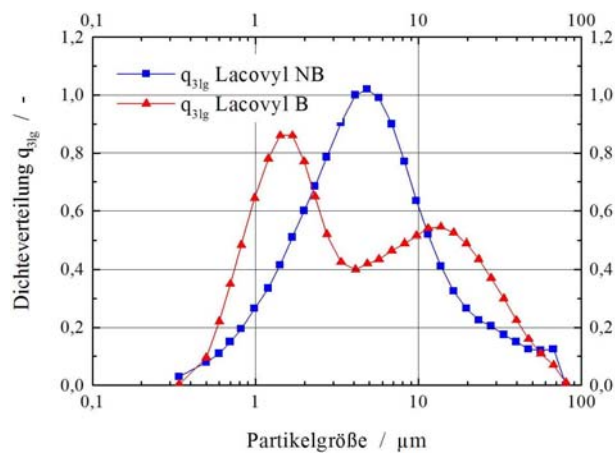
Diisonylphtalat (DINP), das Matrixfluid, ist eine wasserunlösliche, farblose Flüssigkeit.

Tabelle 2: Dichte und Viskosität des DINP (Matrixfluid)

Molekülformel	$C_{26}H_{42}O_4$
Dichte bei 20 °C	0,98 g/cm <sup>3</sup>
Viskosität bei 20 °C	68 mPas

### 2.2.2 PVC-Partikel

Als disperse Phase wurden drei verschiedene PVC-Partikel Sorten (Lacovyl, Micronyl und Vin-nolit) sowie eine Kreide eingesetzt. Abbildung 1 zeigt die Partikelgrößenverteilungen (PGV) sowie die REM-Aufnahmen der PVCs.



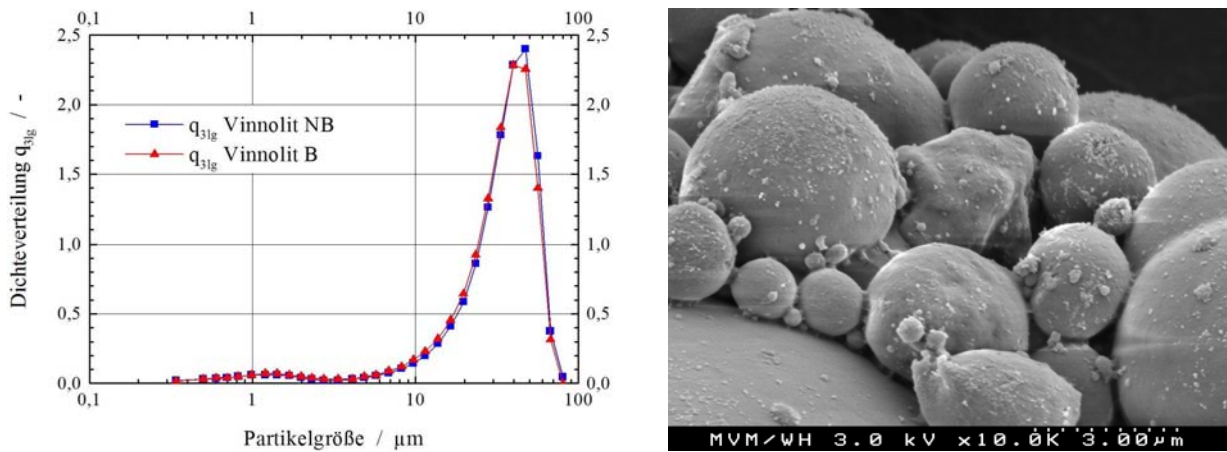


Abb. 1: Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen der eingesetzten PVC-Füllstoffe

Die mit „NB“ (nicht behandelt) bezeichneten Kurven geben die Verteilungen im Anlieferzustand wieder, die mit „B“ (behandelt) gekennzeichneten stellen die Verteilungen nach der Dispergierung in DINP dar. Beim Vinnolit zeigt sich dabei kein Einfluss, die PGV des Micronyl verschiebt sich in Richtung kleinerer Partikel (Desagglomeration), während die PGV des Lacovyl bimodal wird, wobei auch größere Partikel entstehen (Quellung).

### 2.2.3 Kreide (Socal)

Zusätzlich zu den PVC-Füllstoffen wurde Kreide (Socal) zugesetzt. Diese besitzt eine Primärpartikelgröße von 0,08  $\mu m$ . Als mittlere Partikelgröße wurde sowohl für den Anlieferzustand als auch für die in DINP dispergierte Kreide ein Wert von 1,8  $\mu m$  ermittelt.

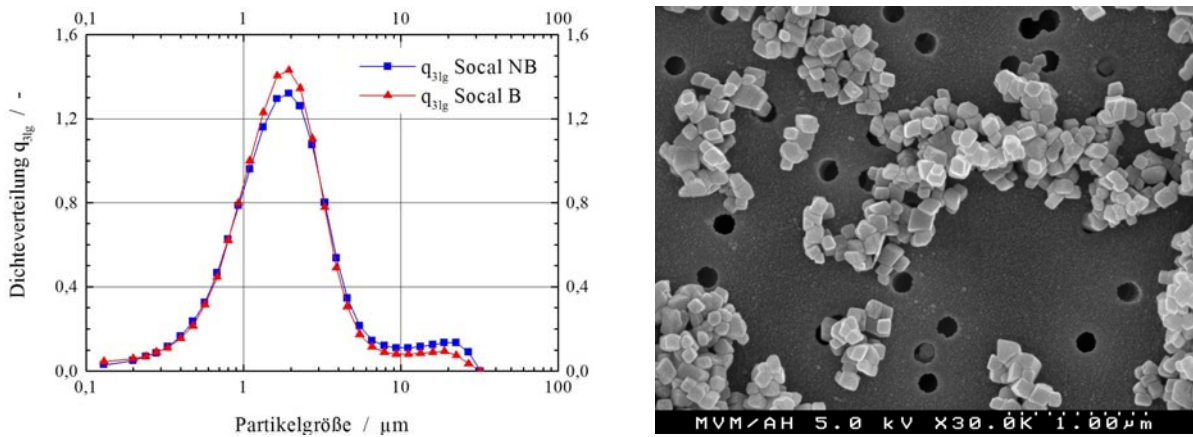


Abb. 2: Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen der Kreide (Socal)

## 3 Rheologische Charakterisierung

Die in Tabelle 1 aufgelisteten Modell-Plastisole wurden mittels Viskosität und Fließgrenze charakterisiert. Der in der Literatur diskutierte Effekt der „Reifung“ konnte bei den Modell-Plastisolen durch Proben-Präparation (Konditionierung der Einsatzstoffe im Vakuumtrockenschrank) und Wahl des Messzeitpunktes unterdrückt werden.

Die Fließgrenze wurde durch Vorgabe einer mit der Zeit ansteigenden Schubspannung (Schubspannungsrampe) bestimmt. Dabei wurde zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit die Steigung der Schubspannungsrampe auf einheitlich 1 Pa/s festgelegt. Die Viskosität wurde durch Vorgabe einer konstanten Schergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma} = 1/s$ ) ermittelt.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C mit einem Kegel-Platte-System (35 mm Durchmesser, 4 Grad) an einem „Mars“ der Fa. Thermo Scientific durchgeführt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Bei allen Modell-Plastisolen wurde ein deutlicher Einfluss des Wassergehaltes auf die Fließgrenze und die Viskosität festgestellt. Ohne Ausnahme nimmt sowohl die Viskosität als auch die Fließgrenze mit steigendem Wassergehalt zu. Abbildung 3 zeigt exemplarisch (Plastisol M1) die Änderungen der Fließfunktion mit dem Wassergehalt.

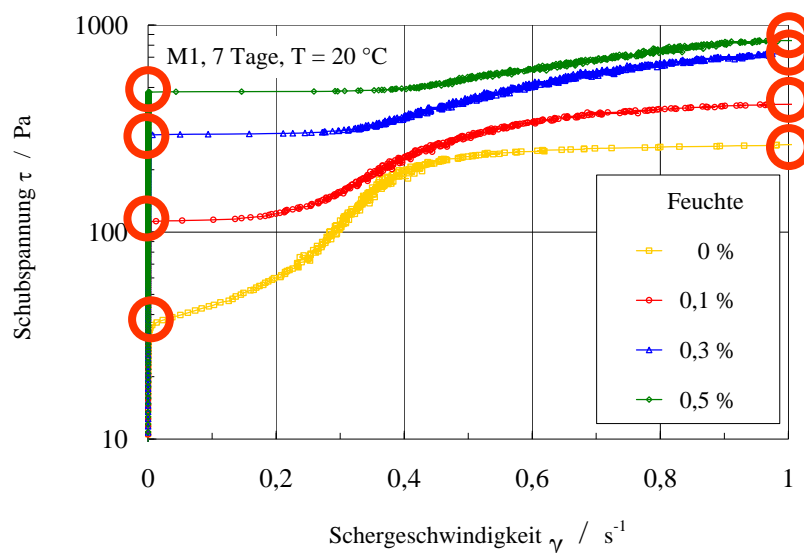


Abb. 3: Fließfunktionen in Abhängigkeit des Wassergehaltes am Beispiel des Plastisols M1

### 4.1 Einfluss des Trockenmittels

Der Einfluss des Trockenmittels wurde an den Plastisolen M1 (0% CaO), M2 (1,2% CaO) und M3 (5,0% CaO) untersucht. Ohne Trockenmittel erhöht sich die Viskosität bei Zugabe von 0,5% Wasser um den Faktor 3, die Fließgrenze sogar um den Faktor 23. Mit steigendem Trockenmittelgehalt reduziert sich die Erhöhung der Viskosität auf den Faktor 2, die der Fließgrenze auf den Faktor 7. Die Fließgrenze wird durch die Wasserzugabe weit stärker erhöht als die Viskosität. Allerdings reduziert die Zugabe von Trockenmittel die Fließgrenze wiederum deutlicher.

Tabelle 3: Einfluss der Wasserzugabe und des Trockenmittels auf die Viskosität und Fließgrenze (Messungen am Tag der Herstellung)

	$\eta(0,5\%)/\eta(0\%)$	$\tau_F(0,5\%)/\tau_F(0\%)$
M1 0,0% CaO	3	23
M2 1,2% CaO	3	10
M3 5,0% CaO	2	7

Die Änderung des rheologischen Verhaltens der Plastisole in Abhängigkeit des Wassergehaltes wurde mit der Partikelgrößenverteilung korreliert. Alle Partikelgrößenverteilungen der Plastisole waren bimodal. Die Lage und Höhe der beiden Peaks zueinander veränderte sich durch die Wasserzugabe. Als Maß für die Veränderung der Verteilung wurde das Verhältnis der Peakhöhen herangezogen (Gl. 1).

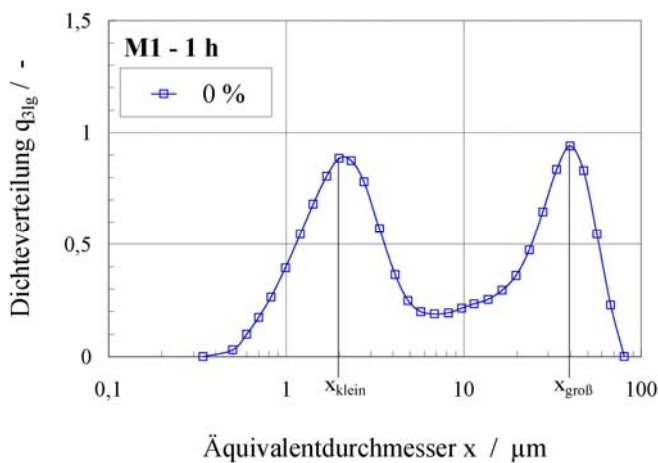


Abb. 4: Partikelgrößenverteilung der Plastisole am Beispiel des Plastisols M1

$$a = \frac{q_{3lg}(x_{gro\beta})}{q_{3lg}(x_{klein})} \quad (1)$$

Mit zunehmendem Trockenmittelgehalt und Wassergehalt verschieben sich die PGV zu kleineren Teilchen („a“ wird kleiner). Allerdings sind die Verschiebungen zu kleinen Teilchen zu gering als dass sie die extremen Änderungen im Fließverhalten erklären könnten.

Tabelle 4: Änderung der PGV in Abhängigkeit des Wassergehaltes und des Trockenmittels (Messungen am Tag der Herstellung)

Wassergehalt	0 %	0,5 %
	a [-]	a [-]
M1 0,0 % CaO	1,06	0,95
M2 1,2 % CaO	0,98	0,86
M3 5,0 % CaO	0,94	0,81



## 4.2 Einfluss des PVC-Füllstoffes

Der Einfluss des PVC-Füllstoffes wurde an den Plastisolen M4, M5 und M6 untersucht. Diese Formulierungen besaßen jeweils einen PVC-Füllstoff und einheitlich 1,2% CaO und entsprachen somit im Trockenmittelgehalt dem Plastisol M2 (vgl. Tabelle 1).

Sowohl die Viskosität als auch die Fließgrenze steigen mit der Wasserzugabe. Dabei sind signifikante Unterschiede zwischen den PVC-Füllstoffen festzustellen. Das reine Lacovyl führt zu Erhöhungen die vergleichbar denen sind die auch die PVC-Mischungen hervorrufen. Allerdings zeigt das Vinnolit in der Viskosität eine deutliche (Faktor 5 statt 3) und in der Fließgrenze eine extreme (Faktor 83 statt 8) Erhöhung. Ein Vergleich der PGV und der REM-Bilder (Abb. 1) lässt die Vermutung zu, dass mit steigender Partikelgröße und zunehmender Glattheit der Partikeloberfläche die Erhöhung zunimmt. Letztlich ist Ursache und Mechanismus der Viskositäts- und Fließgrenzenerhöhung durch die Anwesenheit des Wassers jedoch noch unklar.

*Tabelle 5: Einfluss des PVC-Füllstoffes und des Wassers auf die Viskosität und Fließgrenze (Messungen am Tag der Herstellung)*

	$\eta(0,5\%)/\eta(0\%)$	$\tau_F(0,5\%)/\tau_F(0\%)$
M4 (Lacovyl)	3	8
M5 (Micronyl)	4	50
M6 (Vinnolit)	5	83
M2	3	10

## 4.3 Einfluss des Wassergehaltes

Am Beispiel der Modell-Formulierung M6, dem Plastisol das die größten Änderungen der Fließeigenschaften zeigte, wurde der Einfluss des Wassergehaltes untersucht. Dabei wurde der Wassergehalt bis auf 10% erhöht.

Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Fließgrenze zu. Ein Wassergehalt von 0,5% führt zu einer ca. 85fachen Erhöhung der Fließgrenze, ein Wassergehalt von 1% zu einer 140fachen. Es genügt bereits eine Wasserzugabe von 1% um die maximale Erhöhung der Fließgrenze zu bewirken, eine weitere Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt keine weitere Erhöhung der Fließgrenze. Allerdings nimmt – bis zu einem Wassergehalt von 10% - die Fließgrenze auch nicht wieder ab.

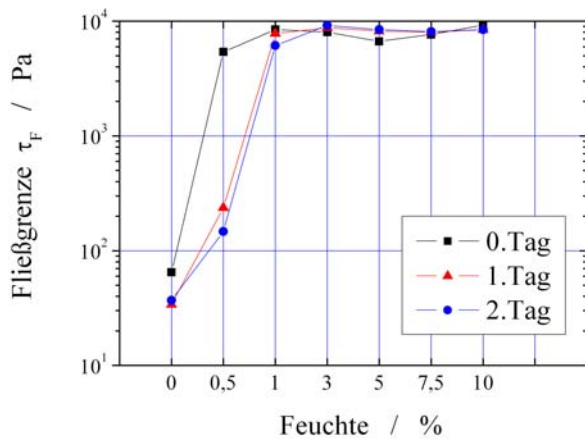


Abb. 5: Einfluss des Wassergehaltes auf die Fließgrenze (Plastisol M6)

Eine Betrachtung der Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Wasserkonzentration zeigt, dass mit steigendem Wassergehalt immer mehr kleine Partikel entstehen. Wahrscheinlich findet eine Desagglomeration statt. Allerdings sind die Verteilungen bis zu einem Gehalt von 1% praktisch identisch, erst bei höheren Wasseranteilen verschieben sich die Verteilungen in Richtung kleiner Partikel. Da die beobachteten rheologischen Effekte bis zu einem Gehalt von 1% aber abgeschlossen sind, kann dies nicht mit den Partikelgrößenverteilungen erklärt werden.

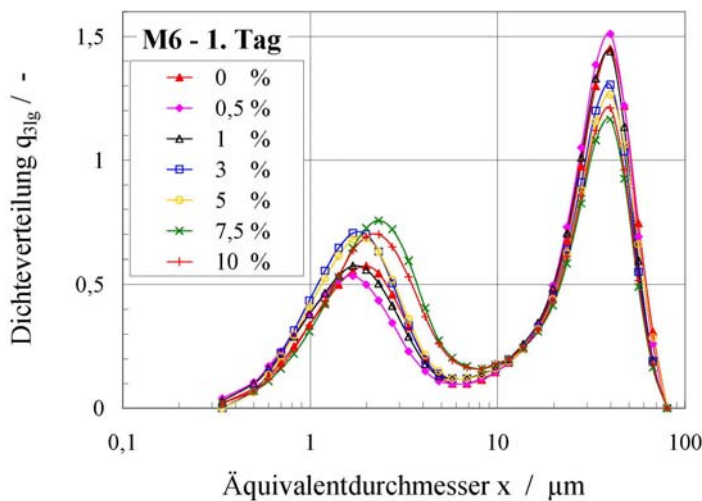


Abb. 6: PGV in Abhängigkeit des Wassergehaltes bei dem Plastisol M6

#### 4.4 Arbeitshypothese

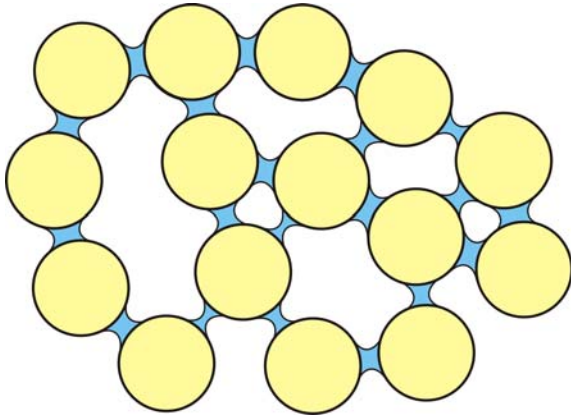
Die teilweise extreme Änderung der Viskosität und vor allem der Fließgrenze bei geringster Wasserzugabe kann nicht mit den Änderungen der Partikelgrößenverteilungen und somit der Agglomeratstruktur erklärt werden.

Erste Messungen an Glaskugel- und Kalkstein-Silikonöl Suspensionen ergaben – bei vergleichbarer Konzentration und Wasserzugabe – ebenfalls Viskositätserhöhungen von einem Faktor 6 und Fließgrenzenerhöhungen um den Faktor 70, beides vergleichbar mit den Werten bei den



Plastisolen. Ein Quellen oder Auflösen der PVC-Partikel im DINP kann somit als Ursache ebenfalls ausgeschlossen werden.

Wasser und das DINP (bzw. Wasser und Silikonöl) sind nicht mischbar. Das zugegebene Wasser kann somit nicht in der Matrix gelöst werden, es bildet „Wasser-Brücken“ zwischen den Partikeln und erhöht somit die Haftkräfte zwischen diesen. Als Folge bildet sich ein Partikelnetzwerk in der Suspension.



*Abb. 7: Partikelnetzwerk durch Wasser-Brücken zwischen den Partikeln*

## 5 Literatur

- [1] Nakajima, N. and Daniels, C.A.; Plastisols of Poly(vinyl Chloride); Particle Size Distribution, Morphology, Rheology and Mechanism of Aging, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25, 2019-2044 (1980).
- [2] Marshall, R.A.; Moisture Adsorption by PVC Plastisol Components, Journal of Vinyl Technology, December 1990, Vol. 12, No. 4.
- [3] Balakirskaya, V.L.; Berezov, L.V.; Kurilovskaya, E.A.; Guzeev, V.V.; Effekt of moisture on some properties of poly(vinyl chloride) plastisols, Plasticheskie Massy (1980), (1), 25-7.