

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNG VON POLYVINYLCHLORID-MISCHUNGEN

Von

I. MONDVAI, L. HALÁSZ und I. MOLNÁR

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 2. Januar 1970)

Vorgelegt von Prof. GY. HARDY

Die Gültigkeit der allgemeinen Viskositätsgleichung für Polyvinylchlorid-Mischungen wurde bisher nicht untersucht; in solchen Fällen wurde in der Regel das Potenzgesetz als rheologische Zustandsgleichung angewendet [1, 2, 3]. Da im Fließtemperaturintervall des Polyvinylchlorids auch die thermische Zersetzung beginnt, kann beim Fließen eine Verminderung des Molekulargewichts eintreten. Diese Zersetzung kann besonders bei Mischungen aus Hart-PVC den Fließmechanismus verändern und Abweichungen von der allgemeinen Viskositätsgleichung verursachen.

Wir untersuchten PVC-Mischungen eigener Zusammenstellung sowie Industrieprodukte; auch einige Literaturdaten wurden verarbeitet.

Material und Methoden

Die charakteristischen Daten der verwendeten PVC-Mischungen sind in Tabelle 1 angeführt. Die für die Vinylchlorid-Polymere und -Kopolymere aus den Literaturdaten [4] berechneten Kennwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Diese letzteren wurden mit einem Kapillarviskosimeter bestimmt.

Die eigenen Untersuchungen wurden mit dem Höpplerschen Konsistometer und einem Extruder durchgeführt. Die Anwendung des Höpplerschen Konsistometers und die Auswertungsmethode der Versuchsergebnisse wurden in der vorangehenden Arbeit [5] bereits beschrieben. Die extrusimetrischen Untersuchungen wurden mit dem in Mitteilung [6] beschriebenen Extruder durchgeführt. Zu den Messungen wurden ein Spaltwerkzeug von der dort angegebenen Größe und ein Rohrwerkzeug verwendet.

Der Teil mit dem größten Widerstand des Rohrwerkzeuges ist die Gleitzone, ein regelmäßiger Kreisring mit den Abmessungen:

Außenradius (R_1): 6,0 mm,

Innenradius (R_2): 5,0 mm,

Gleitlänge (L): 34 mm.

Tabelle 1
Charakteristische Daten der angewendeten PVC-Mischungen

Name	Dichte bei 20 °C. g/ml	Temperatur, °C	Maximale Viskosität, Poise	Bemerkungen (bzw. Zusammensetzung)
PVC-1	1,26	150	$1,08 \cdot 10^9$	32% Weichmacher, 1,2% Pb-Stabilisator und 0,75% org. Sn-Stabilisator
		155	$7,19 \cdot 10^8$	
		160	$3,16 \cdot 10^8$	
PVC-2	1,28	150	$8,83 \cdot 10^8$	29% Weichmacher, 0,75% org. Sn-Stabilisator
		155	$6,34 \cdot 10^8$	
PVC-3	1,38	170	$8,50 \cdot 10^{10}$	Rohr-Grundrezeptur mit 1,4% Füllstoff und 2,3% Pb-Stabilisator
		175	$4,02 \cdot 10^{10}$	
		180	$1,50 \cdot 10^{10}$	
		185	$5,40 \cdot 10^9$	
		190	$3,25 \cdot 10^9$	
		195	$1,56 \cdot 10^9$	
PVC-4	1,38	170	$4,02 \cdot 10^{10}$	Rohr-Grundrezeptur mit 0,3% Füllstoff, 2,4% org. Sn-Stabilisator, und 1,8% Gleitmittel
		175	$3,00 \cdot 10^{10}$	
		180	$1,78 \cdot 10^{10}$	
		185	$4,51 \cdot 10^9$	
		190	$9,20 \cdot 10^8$	
PVC-5	1,27	170	$4,72 \cdot 10^4$	K-4, weiches Granulat, Produkt des BVK (Borsod Chemiekombinat)
		163	$5,20 \cdot 10^5$	
PVC-6	1,35	163	$5,20 \cdot 10^5$	KF-7, weiches Granulat, Produkt des Hungária Műanyagfeldolgozó V. (H. Betrieb für Kunststoffverarb.)
PVC-7	1,25	150	$4,86 \cdot 10^6$	Vestolit SBT 70—002, weiches Granulat
PVC-8	1,38	170	$6,20 \cdot 10^7$	Hartes Granulat, Produkt des BVK (Borsod Chemiekombinat)
PVC-9	1,38	155	$8,10 \cdot 10^7$	Hartes Agglomerat, Produkt des BVK (Borsod Chemiekombinat)

Zur Extrusion von PVC-5 und -6 wurden eine Schnecke und ein Werkzeug mit von den früheren abweichenden Größen verwendet. Die Kennwerte der Schnecke waren die folgenden:

Schneckendurchmesser: 3,0 cm,

Verhältnis L/D : 15,

Schneckengeschwindigkeit: 50—150 Umdrehungen/Min. (stufenlos regelbar),

Steigungswinkel: 20,1°,

Kompressionsverhältnis: 1,25.

Die wichtigeren Daten des Werkzeugs waren:

Breite (w): 6,6 mm,

Gleitlänge (L): 6,4 mm,

Höhe (h): 0,19—2,4 mm (regelbar).

Aus den mit dem Spaltwerkzeug erhaltenen Versuchsergebnissen wurden die Fließkurven nach der in Mitteilung [6] beschriebenen Methode berechnet. Zur Berechnung der Schergeschwindigkeit und Schubspannung für das Rohrwerkzeug wurden die von RJABININ und LUKATSCH [7] angegebenen Zusam-

Tabelle 2

Charakteristische Daten einiger Vinylchlorid-Polymere und -Kopolymere großtechnischer Fertigung

Name	Dichte bei 23 °C, g/ml	Temp., °C	Fließindex,* g/10 Min.	Maximale Viskosität, Poise	Bemerkung
Geon 8700 A		163		$2,30 \cdot 10^5$	Hartes Granulat, Produkt von Goodrich Chem. Co.
		177		$1,38 \cdot 10^5$	
		191		$5,10 \cdot 10^4$	
Opalon 1028	1,37	149	4,59	$1,20 \cdot 10^7$	Hartes Granulat,
		177		$4,26 \cdot 10^5$	
Opalon 1706	1,34	163	0,07	$5,00 \cdot 10^8$	weiches Granulat,
		177		$2,02 \cdot 10^7$	
Opalon 71329	1,37	149	8,05	$1,43 \cdot 10^7$	weiches Granulat, Produkt von Monsanto Chem. Corp.
		177		$4,80 \cdot 10^5$	
VYNW-30	1,37	160		$3,01 \cdot 10^7$	Kopolymer mit 3% Vinylazetat; ent- hält 30% Weich- macher
		170		$1,87 \cdot 10^7$	
		180		$4,02 \cdot 10^6$	
		190		$9,33 \cdot 10^5$	
VYNW-35	1,24	160		$7,10 \cdot 10^6$	35% Weichmacher
		170		$5,00 \cdot 10^6$	
		180		$9,68 \cdot 10^5$	
VYNW-40	1,23	160		$3,20 \cdot 10^6$	40% Weichmacher
		166		$1,53 \cdot 10^6$	
		180		$4,76 \cdot 10^5$	
VYNW-45	1,21	160		$1,72 \cdot 10^6$	Enthält 45% Weichmacher; Produkt der Union Carbide Company
		170		$5,23 \cdot 10^5$	
		180		$1,12 \cdot 10^5$	

* Gemessen nach der Normvorschrift ASTM D-1238-52 T, bei 230 °C, unter Belastung von 3800 p.

menhänge eingesetzt:

$$\dot{\gamma}_f = \frac{5,58 Q}{\pi(R_1 + R_2)(R_1 - R_2)^2} \quad (1)$$

$$\tau_f = \frac{\Delta P(R_1 - R_2)}{2,15 L} \quad (2)$$

Die maximale Viskosität wurde, wie auch schon früher, durch Extrapolation der $\log 1/\eta - \tau$ Geraden bestimmt.

Versuchsergebnisse und ihre Auswertung

Die Abbildungen 1, 2, 3 und 4 zeigen die mit dem Höpplerschen Konsistometer erhaltenen Fließkurven; die aus den extrusimetrischen Messungen konstruierten Fließkurven sind in Abb. 5 veranschaulicht.

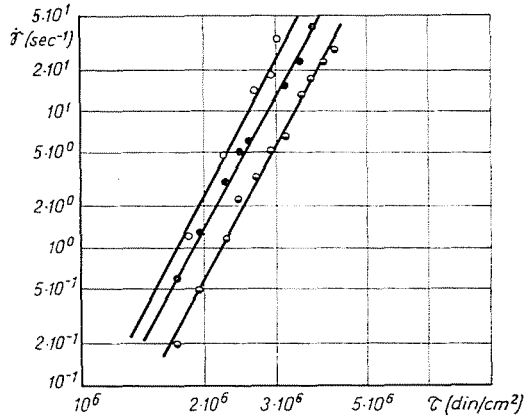


Abb. 1. Fließkurven von PVC-1-Mischung bei verschiedenen Temperaturen. ●: 150 °C; ⊙: 155 °C; ○: 160 °C

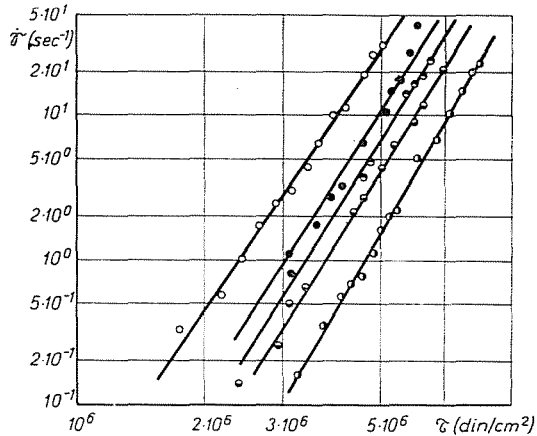


Abb. 2. Fließkurven von PVC-3-Mischung bei verschiedenen Temperaturen. ⊙: 175 °C; ⊖: 180 °C; ⊕: 185 °C; ⊗: 190 °C; ○: 195 °C

Die rheologischen Eigenschaften der Stoffe wurden in einem breiten Schubspannungsintervall zwischen 10^3 und 10^7 dyn cm^{-2} , bei Temperaturen zwischen 150 und 190 °C untersucht. Wie aus den Fließkurven zu ersehen ist, erfolgt in diesem Intervall keine bedeutende thermische Zersetzung. Die mit dem Höpplerschen Konsistometer erhaltenen Werte weisen eine größere Streuung auf als die durch extrusimetrische Messungen erhaltenen, was auf

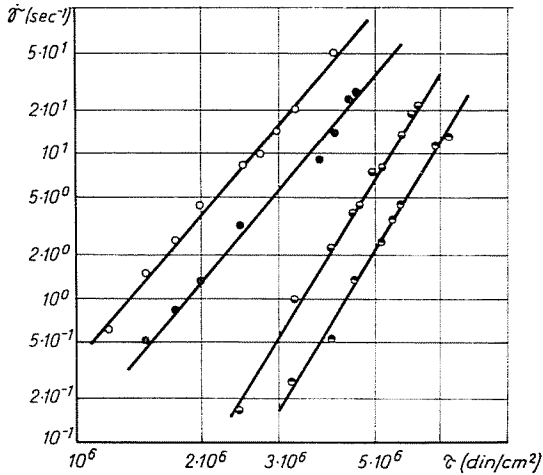


Abb. 3. Fließkurven von PVC-4-Mischung bei verschiedenen Temperaturen. ●: 180 °C; ◐: 185 °C; ●: 190 °C; ○: 195 °C

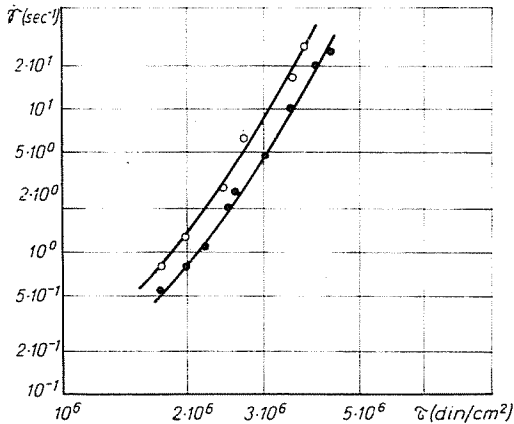


Abb. 4. Fließkurven von PVC-2-Mischung bei verschiedenen Temperaturen. ●: 150 °C; ○: 155 °C

die unterschiedliche Genauigkeit der Meßverfahren zurückgeführt werden kann.

Abb. 6 zeigt die Zusammenhänge zwischen reduzierter Viskosität und reduzierter Schergeschwindigkeit für die PVC-Mischungen 1, 2 und 4, Abb. 7 die für die PVC-Mischungen 3, 5, 6, 7, 8 und 9. Aus Literaturdaten berechnete, ähnliche Zusammenhänge sind in Abb. 8 und 9 veranschaulicht. Mit ausgezogener Linie sind die aus der WINOGRADOW—MALKINSchen Gleichung berechneten Werte dargestellt:

$$\eta_0/\eta = 1 + 6,12 \cdot 10^{-3} \dot{\gamma}_R^{0,355} + 2,33 \cdot 10^{-4} \dot{\gamma}_R^{0,71} . \quad (3)$$

In Abb. 10 ist die reduzierte Viskosität einiger von uns untersuchter PVC-Mischungen sowie der Polymere Geon 8700 A und Opalon 1028 als Funktion der Schubspannung dargestellt. Mit ausgezogener Linie sind die aus der

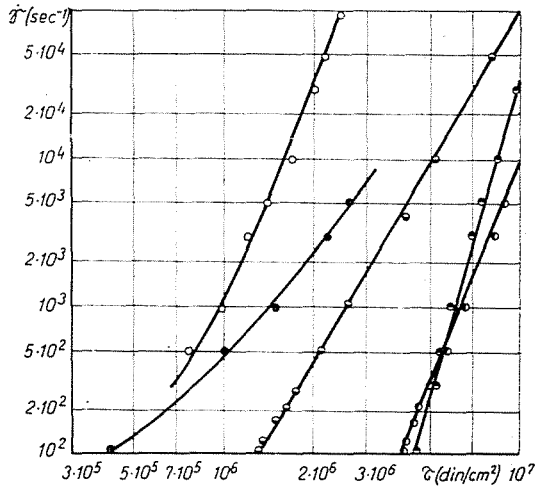


Abb. 5. Fließkurven von PVC-Mischungen. PVC-5 bei 170 °C: O; PVC-6 bei 160 °C: \$\ominus\$; PVC-7 bei 150 °C: \$\odot\$; PVC-8 bei 180 °C: \$\ominus\$; PVC-9 bei 160 °C: \$\bullet\$

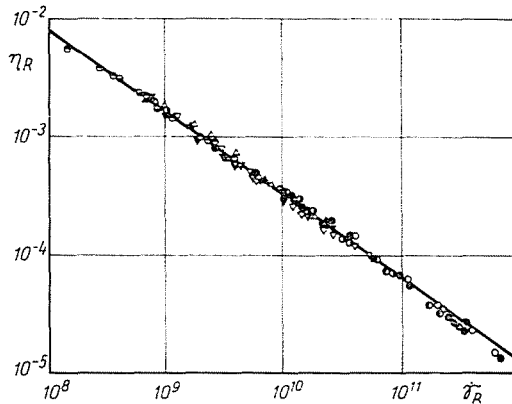


Abb. 6. Zusammenhänge zwischen reduzierter Viskosität und reduzierter Schergeschwindigkeit. PVC-4 bei 170 °C: O; bei 175 °C: \$\bullet\$; bei 180 °C: \$\bullet\$; bei 185 °C: \$\bullet\$; bei 190 °C: \$\ominus\$; bei 195 °C: \$\ominus\$; PVC-1 bei 150 °C: \$\nabla\$; bei 155 °C: \$\nabla\$; bei 160 °C: \$\nabla\$; PVC-2 bei 150 °C: \$\Delta\$; bei 155 °C: \$\blacktriangle\$

für die Schubspannung ausgedrückten Form der Gleichung (3) berechneten Werte, mit gestrichelter Linie die aus Gleichung (4) in der vorangehenden Mitteilung [6] berechneten Werte dargestellt.

$$\eta_0/\eta = 1 + 1,72 \cdot 10^{-4} \tau^{0,71} + 1,9 \cdot 10^{-7} \tau^{1,42} + 8,3 \cdot 10^{-16} \tau^{2,84} \quad (4)$$

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, ist die allgemeine Viskositäts-gleichung auch für Vinylchlorid-Polymere und -Kopolymere anwendbar; ihre Gültigkeit wird von Weichmachern und geringen Füllstoffmengen nicht beein-flußt.

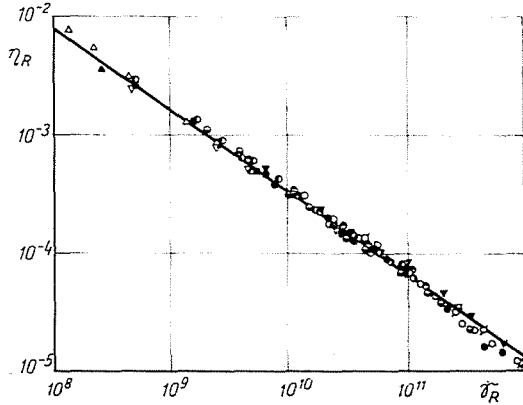


Abb. 7. Zusammenhänge zwischen reduzierter Viskosität und reduzierter Schergeschwindigkeit. PVC-3 bei 170 °C: ○; bei 175 °C: ●; bei 180 °C: ⊙; bei 185 °C: ⊚; bei 190 °C: ⊛; bei 195 °C: ⊜; PVC-8 bei 180 °C: ▼; PVC-9 bei 160 °C: ▲; PVC-7 bei 150 °C: ▽; PVC-5 bei 170 °C: △; PVC-6 bei 160 °C: ⋈

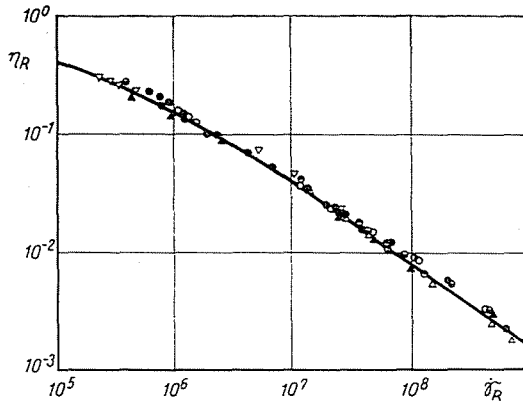


Abb. 8. Zusammenhänge zwischen reduzierter Viskosität und reduzierter Schergeschwindigkeit. Geon 8700 A bei 163 °C: ○; bei 177 °C: ●; bei 191 °C: ⋈; Opalon 1028 bei 149 °C: ▽; bei 177 °C: ▼; Opalon 1706 bei 163 °C: ⊙; bei 177 °C: ⊚; Opalon 71329 bei 149 °C: △; bei 177 °C: ▲

Bei großen Schergeschwindigkeiten (Abb. 6 und 7), wenn der Wert der reduzierten Schergeschwindigkeit 10^{11} – 10^{12} beträgt, kann eine bestimmte Abweichung von der Gleichung (3) beobachtet werden. Dies geht auch aus Abb. 10 hervor, wo die aus der für die Schubspannung ausgedrückten Form der Gleichung (3) berechneten Werte in der Nähe von 10^7 dyn cm⁻² mit den Meßdaten nicht übereinstimmen. In diesem Intervall erhält man unter Anwendung der Gleichung (4) eine bessere Übereinstimmung.

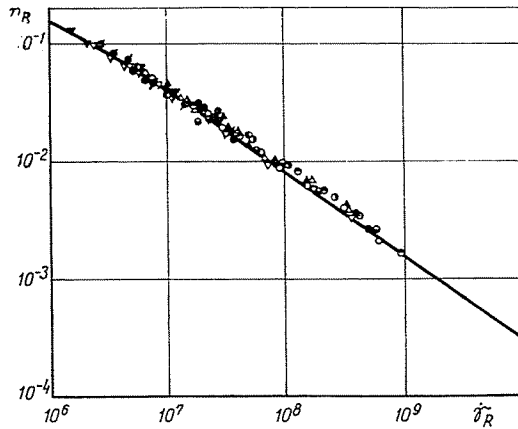


Abb. 9. Zusammenhänge zwischen reduzierter Viskosität und reduzierter Schergeschwindigkeit. VYNW-30 bei 160 °C: ○; bei 170 °C: ⊙; bei 180 °C: ⊕; bei 190 °C: ●; VYNW-35 bei 160 °C: ⊗; bei 170 °C: ⊚; bei 180 °C: ⊛; VYNW-40 bei 160 °C: △; bei 166 °C: ▲; bei 180 °C: Δ; VYNW-45 bei 160 °C: ▽; bei 170 °C: ▼; bei 180 °C: ▾

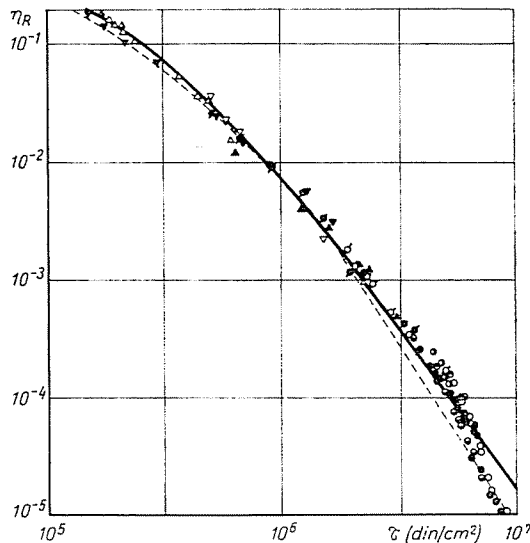


Abb. 10. Zusammenhänge zwischen reduzierter Viskosität und Schubspannung. PVC-3 bei 170 °C: ○; bei 180 °C: ⊙; bei 185 °C: ⊕; bei 190 °C: ●; bei 195 °C: ⊚; bei 170 °C: ⊗; bei 175 °C: ⊛; bei 180 °C: ⊜; bei 185 °C: ⊝; bei 190 °C: ⊞; bei 195 °C: ⊟; bei 170 °C: ⊠; bei 175 °C: ⊡; bei 180 °C: ⊣; bei 185 °C: ⊥; bei 190 °C: ⊦; bei 195 °C: ⊨; PVC-6 160 °C: ▲; Geon 8700 A 163 °C: △; 177 °C: Δ; Opalon 1028 bei 149 °C: ▽; bei 177 °C: ▼; Opalon 1706 bei 163 °C: ▾; bei 177 °C: ▿

Zusammenfassung

Es wurde die Gültigkeit der allgemeinen Viskositätsgleichung für verschiedene Polyvinylchlorid-Mischungen bzw. für einige großtechnische Vinylchlorid-Polymer- und -Kopolymerprodukte untersucht. Die Messungen wurden zwischen Temperaturen von 150 und 190 °C, bei Schergeschwindigkeiten zwischen 10^{-1} und 10^5 sec^{-1} und reduzierten Schergeschwindigkeiten zwischen 10^5 und 10^{12} durchgeführt. Die Versuchsergebnisse stimmen mit den aus der allgemeinen Viskositätsgleichung und besonders mit den aus ihrer von den Verfassern modifizierten Form berechneten Werten gut überein.

Literatur

1. KLAZ, S. I.—GLUCHOW, E. E.: *Plast. Massy* 1962 No. 11. 26.
2. GLUCHOW, E. E.—KLAZ, S. I.: *Plast. Massy* 1960 No. 5. 22.
3. MALYSCHEW, L. N.—BALASCHOW, A. A.: *Plast. Massy* 1968 No. 4. 32.
4. BERNEHARDT, E. C.: *Processing of thermoplastic materials*. Reinhold Publ. Corp., New York, 1960
5. HALÁSZ, L.—MONDVAI, I.: *Műanyag és Gumi* 6, 427 (1969) *Periodica Polytech. CH* 13, 337 (1969)
6. HALÁSZ, L.—MONDVAI, I.: *Műanyag és Gumi* 7, 159 (1970)
7. RJABININ, D. D.—LUKATSCH, J. E.: *Tscherwjatschnye masziny dlja pererabotki plasti-tsheskich mass i resinowych smesei*. Maschinostroenie, Moskau, 1965

Dr. Imre MONDVAI
Dr. László HALÁSZ
Dr. Imre MOLNÁR

} Budapest XI., Műegyetem rkp. 3, Ungarn