

# RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN MAKROMOLEKULARER STOFFE. II.\*

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN VON PVC-PASTEN. I. EINFLUSS EINIGER  
TECHNOLOGISCHER FAKTOREN AUF DIE KONSISTENZ VON PVC-PASTEN\*\*

Von

Z. CSÜRÖS, M. GROSZMANN, I. GÉCZY und K. JUHÁSZ

Institut für organisch-chemischer Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 20. April 1957)

## Einleitung

Wenige Kunststoffe können so vielseitig verarbeitet werden wie das PVC und die daraus angefertigten Pasten. Dennoch sind die Literaturangaben ihrer Technologie — namentlich der Pasten — nur mangelhaft.

Dieser Umstand veranlaßte uns, die rheologischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie die bisher unbekanntenen und kaum geprüften Parameter der Technologie der PVC-Pasten zu untersuchen.

PVC-Pasten werden seit 15—20 Jahren fabrikmäßig hergestellt [1]. Sie enthalten zwei Hauptkomponenten: PVC und Weichmacher. Man unterscheidet drei Herstellungsverfahren:

- a) einfache Dispergierung im Weichmacher;
- b) Dispergierung in einem Gemisch von Weichmacher und Lösungsmittel;
- c) Emulgierung.

In unseren Untersuchungen beschränkten wir uns auf Dispersionen in Weichmachern, als einfachste Systeme der PVC-Pasten, da zu erwarten war, daß die Gesetzmäßigkeiten an diesen Systemen am leichtesten festgesellt werden können.

Der Verwendung entsprechend werden Pasten verschiedener Viskosität hergestellt. Sie sind, von ihrer Zusammensetzung abhängig, dünnflüssig bis salbenartig.

Die Temperatur der Paste darf im Laufe der Herstellung 30° C nicht übersteigen, da höhere Temperaturen irreversible Veränderungen ihrer Konsistenz — Verdickung — zur Folge haben.

Die PVC-Pasten gehen während der Aufarbeitung unter der Einwirkung der Temperatur und der einzelnen Manipulationen in eine homogene Lösung über. Ihre Teilchen lösen sich im Weichmacher. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die homogene Lösung — im Gegensatz zu der anfänglich heterogenen Dispersion — elastisch. Ihre Weichheit und Elastizität hängt hauptsächlich von der Menge und Qualität der angewandten Weichmacher ab.

\* Rheologische Untersuchungen makromolekularer Stoffe I.: Periodica Polytechnica (Ch.) 1, 105 (1957)

\*\* Siehe M. GROSZMANN: Kandidat-Arbeit, Budapest 1956.

## Eigenschaftsbestimmende Faktoren der PVC-Pasten

Das PVC-Pulver und der Weichmacher werden bei der Anfertigung der Paste mechanisch vermengt und es entsteht ein grob disperses System. Die Oberfläche der PVC-Teilchen quillt unter Aufnahme einer bestimmten, von der Temperatur abhängigen Menge des Weichmachers.

Bei Erhöhung der Temperatur dringen die Moleküle des Weichmachers infolge der stärkeren Wärmebewegung in die PVC-Teilchen ein, wodurch die Quellung weiterschreitet und schließlich eine vollkommene Lösung erfolgt.

Der Verlauf der Quellung hängt mehr oder weniger von der Intensität der Vermischung der Komponenten, vom Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe und von der Zeitspanne zwischen den einzelnen Arbeitsphasen ab.

Die chemischen Eigenschaften, insbesondere die funktionellen Gruppen des Weichmachers spielen eine entscheidende Rolle bei der Quellung [2]. Bedingung ihrer Wirksamkeit ist ihr Lösungsvermögen, d. h. die Fähigkeit, die Makromoleküle zu solvatisieren, was im Falle des PVC nur dann möglich ist, wenn die Weichmacher polare Gruppen besitzen.

Bei der Auswahl der Weichmacher für bestimmte Verwendungszwecke müssen oft Kompromisse gemacht werden. Die wesentlichste Funktion des Weichmachers ist die Einstellung der Viskosität der Paste.

Die Änderung der Viskosität der PVC-Pasten kann mittels rheologischer Untersuchungen leicht verfolgt werden. Mit deren Hilfe können die Wirkungen einzelner Faktoren auf die Änderung der Viskosität sowie die optimalen Parameter einiger technologischer Prozesse bestimmt werden.

In der Studie soll untersucht werden, in welchem Maße sich die Eigenschaften der PVC-Pasten beim Vermischen des PVC-Pulvers und des Weichmachers auf Wirkung der Rührintensität, der Dauer des Rührens und des stundenlangen Stehens nach dem Verrühren ändern.

### Beschreibung der Versuche

Wir verwendeten zu den Versuchen einen HÖPPLERSchen Rheoviskosimeter [3].

*Beschreibung des Mischapparates.* In der fabrikmäßigen Praxis vermischt man das PVC-Pulver mit dem Weichmacher in einem mit »Z«-förmigen Rührer versehenen WERNER—PFLEIDERER-Mischapparat. Wir konstruierten daher einen, diesem Typ entsprechenden, geschlossenen Mischapparat von 500 ml Rauminhalt mit 30 Umdrehungen pro Minute. Durch Anwendung verschiedener Motoren konnten wir die Umdrehungszahl ändern.

*Beschreibung der Untersuchungsmethode.* Zur Darstellung der Eigenschaften der Pasten und der Veränderungen, die auf Einwirkung bestimmter Fak-

toren auftreten, nahmen wir Konsistenz- oder sog. Fließkurven auf, da diese die Beobachtungen am besten wiedergeben, mit der Modifizierung, daß wir entsprechend der Konstruktion des Versuchsapparates nicht die Fließgeschwindigkeit, sondern die infolge äußerer Belastung auftretende Eindrucks geschwindigkeit maßen und in Kurven darstellten.

Da die Pasten komplizierte Kolloidsysteme sind, führt die bei einer einzigen Belastung gemessene Eindrucks geschwindigkeit zu keinem befriedigenden Ergebnis. Um einen Einblick in die Fließ eigenschaften der Pasten zu erhalten, war die Bestimmung der vollständigen ( $D - \tau$ ) Fließkurven nötig. Die zu verschiedenen Belastungen gehörigen Punkte der Fließkurven bestimmten wir nach PHILIPPOFF [4] aus den entsprechenden Eindrucks geschwindigkeiten. Obwohl die rheologische Untersuchung der Pasten kompliziert ist und ein weites Konsistenzintervall umfaßt, sind die Messungen doch gut reproduzierbar. Wir änderten die angewandte Schubspannung zwischen 10—300 g/cm<sup>2</sup>. Die zugehörigen Schubgeschwindigkeiten bzw. Eindrucks geschwindigkeiten änderten sich zwischen 0,1—5 cm/sec. Zu den einzelnen Fließkurven wurden je 6 Punkte aufgenommen und die Messungen von der Seite der kleinsten Schubspannungen an durchgeführt.

*Das Mengenverhältnis des PVC zum Weichmacher.* Dieses Verhältnis kann in verschiedener Weise ausgedrückt werden: in Molkonzentration [5,6], in Volumkonzentration [7] und in Gewichtsprozenten. Die Industrie gibt dieses Verhältnis in Gewichtsprozenten an. Obwohl einige Eigenschaften des Systems in Molprozenten besser ausgedrückt werden könnten, stellten auch wir die Zusammensetzung der Pasten in den in der Industrie gebräuchlichen Gewichtsprozenten dar, so daß unsere Meßergebnisse ohne Umrechnung in der Produktionspraxis unmittelbar angewandt werden können. Unser Ziel war lediglich die rheologische Untersuchung der Eigenschaften von Pasten industrieller Zusammensetzung; mit dem Studium des Wirkungsmechanismus der Weichmacher befassen wir uns in dieser Arbeit nicht.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zeigen in Gewichtsprozenten ausgedrückt dieselben Gesetzmäßigkeiten wie in Molprozenten.

*Charakterisierung der verwendeten Substanzen.* Die zu den Untersuchungen verwendeten PVC-Sorten zeigen die in Tab. 1 angegebenen charakteristischen Werte.

Die Verteilung der Teilchengröße der PVC-Pulver ist in Abb. 1 dargestellt.

Zur Anfertigung der Pasten wurden Phtalsäureester als Weichmacher verwendet. Ihre Konstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

**Tabelle 1**  
Chemische und physikalische Daten der verwendeten PVC-Pulver

Charakteristische Daten	PVC-Sorte			
	F	P	K	G
% Chloridion	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
% Asche	1,14	1,12	1,40	1,53
% bei 105° flüchtiger Stoffe	0,398	0,344	0,432	0,419
Wärmestabili- tät nach MEIXNER	36	40	44	47
% Acetonextrakt	23,2	30,8	21,5	22,6
% Metanolextrakt	2,5	1,65	2,2	2,5
Alkaligehalt % NaOH	0,66	0,54	0,55	0,85
pH des wässrigen Auszuges	7,5	7,2	7,2	7,4
Litergewicht g/l	1510	1560	1540	1550
Zersetzungs- temperatur in °C	178	187	177	180
Viskosität einer 1%-igen cyclo- hexanolischen Lösung	4,8587	5,1471	5,3207	5,4795
Das daraus berech- nete Molekular- gewicht	71.000	78.000	80.000	83.000
Der »K«-Wert nach FIKENTSCHER	61	69	71	74

F, P, K und G sind die einzelnen PVC-Sorten

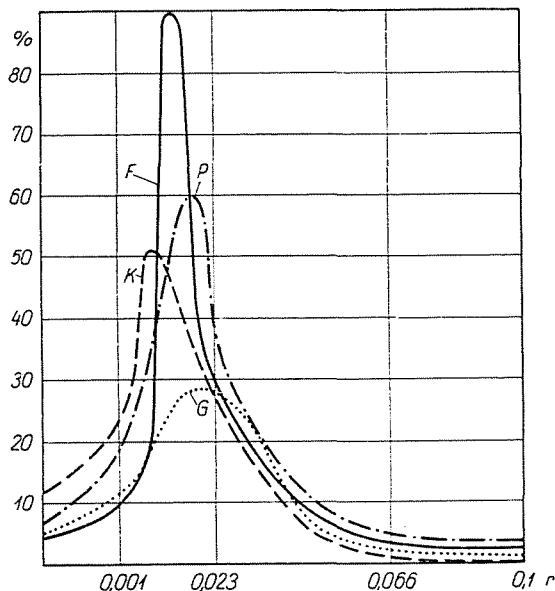


Abb. 1. Verteilung des Dispersitätsgrades der PVC-Pulver  
 $r$  = Teilchendurchmesser in mm.

Tabelle 2

Physikalische Konstanten der bei den Untersuchungen verwendeten Weichmacher

Konstanten	Dimethyl- phtalat	Diäthyl- phtalat	Dibutyl- phtalat	Diamyl- phtalat	Dioctyl- phtalat
Dichte bei 20° C	1,197	1,099	1,032	1,020	0,982
Siedepunkt °C	163 (20 mm)	217	131 (1 mm)	342	338
Entflammungs- punkt °C	139	186	190	174	203
Brechungsindex $n_D^{20}$	1,5241	1,5086	1,4972	1,4628	1,4513
Viskosität cp	15,6	12,8	20,4	29,2	40,0

### Prüfungsergebnisse

#### 1. Rheologisches Verhalten der PVC-Pasten

Wir bestimmten die Fließkurven von PVC-Pasten verschiedener Zusammensetzung. Aus den Fließkurven ist ersichtlich, daß die Fließeigenschaften der PVC-Pasten von denen der NEWTONSchen Flüssigkeiten abweichen: die

Fließgeschwindigkeit ist der angewandten Schubspannung nicht proportional obwohl die Spannung eine stetige Deformation zu Folge hat.

Die Viskosität der Pasten ändert sich mit der Schubspannung. Nach REINER [8] wird für die Viskosität solcher Systeme der Begriff »Quasiviskosität« oder »Nicht-Newtonsche« Flüssigkeit gebraucht. Die Auswertung der Fließkurven quasiviskoser Systeme sowie der PVC-Pasten ist infolge der veränder-

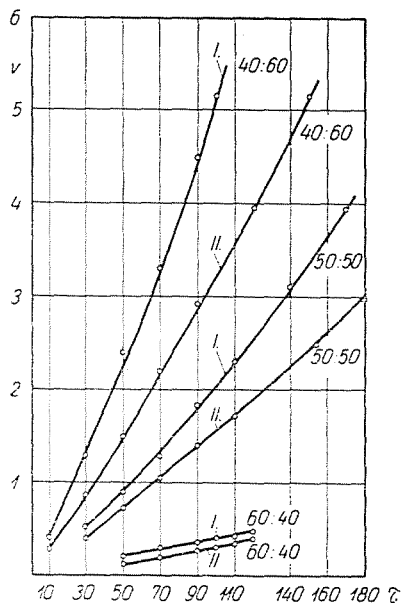


Abb. 2. Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die Fließkurven verschiedenartig zusammengesetzter Pasten ( $v$  = Eindrucksgeschwindigkeit in mm/sec,  $\tau$  = Schubspannung in g/cm<sup>2</sup>  
I = langsamere Röhren. II = schnellere Röhren

lichen Viskosität schwierig [9]. Das  $\eta^*$  der solche Systeme beschreibenden Gleichungen ist scharf von dem  $\eta$  zu unterscheiden, das die Viskosität ausdrückt.  $\eta^*$  bedeutet in quasiviskosen Systemen keine stoffeigene Konstante und besitzt einen konventionellen Wert, dessen Dimension von demjenigen des  $\eta$  abweicht.

Die Abweichung der PVC-Pasten von den NEWTONSchen Systemen ist mit der unter Schubspannung erfolgender Deformation der solvatisierten Teilchen und mit ihrer Orientierung in der Fließrichtung zu erklären. Das verursacht die Anomalie des Fließens: das Quasifließen.

## 2. Einfluß der Rührgeschwindigkeit

Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Viskosität der PVC-Pasten von der Rührgeschwindigkeit in hohem Maße abhängig ist.

Die mit Pasten verschiedener Zusammensetzung (40 : 60, 50 : 50, 60 : 40) bei Zimmertemperatur (20°C) ausgeführten Versuche erwiesen, daß bei intensiverem Rühren (höhere Umdrehungszahl) die Viskosität (Quasiviskosität) größer ist als bei Pasten, die langsamer gerührt, aber sonst unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Mit steigendem PVC-Gehalt der Pasten werden die Differenzen der Viskosität größer. Die Wirkung der Änderung der Rührgeschwindigkeit auf den Verlauf der Fließkurven ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Diese Erscheinung ist durch das Zusammenwirken verschiedener Faktoren zu erklären. Durch intensiveres Rühren entsteht eine gleichmäßige Dispersion rascher; die spontan nur langsam eintretende Benetzung der PVC-Teilchen wird durch das Rühren um so stärker gefördert, je intensiver es ist. Da die Benetzung eine Grundbedingung der Oberflächenquellung ist, bewirkt die früher eintretende Quellung ein rascheres Ansteigen der Viskosität.

Der zweite Faktor ist die stärkere Wärmeentwicklung bei schnellerem Rühren, das die Temperatur der Paste steigert. Die höhere Temperatur wiederum begünstigt die Quellung.

Den dritten Faktor bildet nach unserer Meinung der Umstand, daß die größere Schubspannung, die infolge des rascheren Rührens auftritt, in erhöhter Anzahl PVC-Makromoleküle oder lose haftende PVC-Teilchen von der solvatisierten Oberfläche der gequollenen PVC-Körnchen abspaltet. Diese abgespaltenen Teilchen erhöhen einerseits die Viskosität des Dispersionsmittels und bedeuten andererseits zusätzliche Oberflächen, zu deren Quellung »freier« Weichmacher verbraucht wird, wodurch die Viskosität der Dispersion ansteigt.

Der zuletzt erwähnte Umstand gibt auch die Erklärung für die größeren Viskositätsdifferenzen der Pasten mit höherem PVC-Gehalt.

### 3. Einfluß der Rührdauer

Beim einfachen Vermischen des PVC-Pulvers mit dem Weichmacher ohne mechanisches Rühren benetzt der Weichmacher alle Teilchen, mit denen er in Berührung kommt. Im PVC-Pulver sind jedoch die Teilchen teils zu größeren Klumpen verballt und die spontane Benetzung, die in einem viskosem Medium nur sehr langsam fortschreitet, muß durch mechanisches Rühren gefördert werden. Nur so kann die Umhüllung aller PVC-Teilchen durch den Weichmacher gesichert werden, was die Grundbedingung einer späteren raschen und gleichmäßigen Gelatinierung ist. Die Intensität der mechanischen Rührarbeit kann mittels Intensität und Rührdauer variiert werden.

Die Umdrehungszahl der in der Industrie zur Herstellung von PVC-Pasten verwendeter »Z«-förmiger Rührapparate ist meistens konstant, und die gewünschte Wirkung kann durch Veränderung der Rührdauer erreicht werden.

Die Betriebsvorschriften bezüglich der Rührdauer sind recht verschieden.

Es schien daher angebracht, den Einfluß der Rührdauer auf die rheologischen Eigenschaften verschieden zusammengesetzter PVC-Pasten zu untersuchen.

Bei den Versuchen wurde die Viskosität der Pasten sofort nach Abstellen des Rührens gemessen, wobei bei den einzelnen Versuchen die Rührdauer variiert wurde.

Tabelle 3

Quasiviskositätswerte einer PVC-Paste von der Zusammensetzung 50 : 50 PVC „F“ : DBF als Funktion der Rührdauer

$\tau$ Rührdauer	10'	20'	30'	40'	50'	60'	90'	120'	180'	240'
10	786	824	872	936	1054	1432	—	1856	2352	2628
30	756	778	824	898	992	1348	—	1674	2142	2487
50	728	756	788	864	931	1267	1430	1563	1943	2363
70	712	734	768	837	896	1178	—	1484	1861	2280
90	702	726	754	812	872	1134	—	1409	1762	2140
110	690	720	747	801	854	1116	—	1370	1650	1980
130	—	—	740	794	844	1102	—	1344	1586	1893
150	—	—	—	788	839	1088	—	1 18	1528	1820
170	—	—	—	—	—	1076	—	1 00	1488	1768

Aus Tab. 3 sind die zu verschiedenen Schubspannungen und Rührdauern gehörigen Quasiviskositäten Werte einer aus 50 Gewichtsprozent PVC »F« und 50 Gewichtsprozent Dibutylphtalat angefertigten Paste zu ersehen.

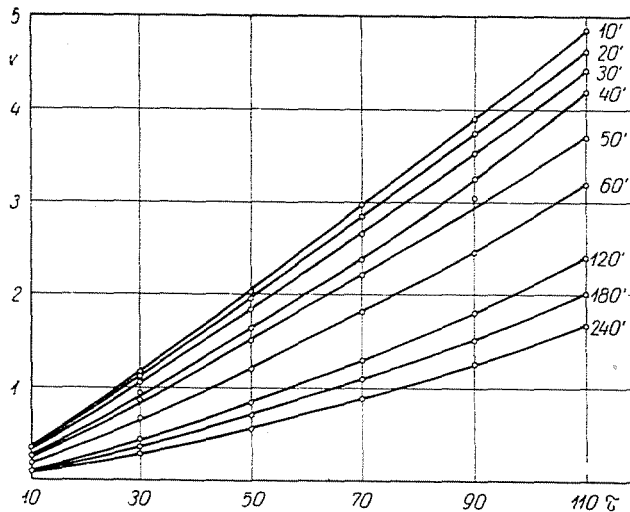


Abb. 3



Auf Abb. 3 sind die zu den verschiedenen Rührzeiten gehörigen Fließkurven sichtbar.

Die Fließkurven zeigen, daß die Eindrucks geschwindigkeit durch Verlängerung der Rührzeit bei gleichbleibender Schubspannung abnimmt. Diese Abnahme ist jedoch nicht gleichmäßig: in den ersten 30 Minuten ist sie gering, dann wird sie beschleunigt und erreicht zwischen 50—60 Minuten ein Maximum, wonach sie wieder schwächer wird. Die Fliekkurven zeigen eine sprunghafte Änderung nach 50—60 Minuten dauerndem Rühren.

Dies sprunghafte Zunahme der Viskosität zeigt sich auch bei Pasten, die dieselben Komponenten in anderem Mengenverhältnis enthalten, und zwar im Rührintervall zwischen 50—75 Minuten. Das Ansteigen der Viskosität hängt vom PVC-Gehalt der Paste ab. Es ist um so größer, je mehr PVC die Paste enthält.

Um entscheiden zu können, ob diese Erscheinung bei Pasten mit anderen Weichmachern ebenfalls zu beobachten ist, wurden Versuche mit sämtlichen, in unseren Untersuchungen Vorkommenden Weichmachern ausgeführt. Dabei untersuchten wir Pasten mit verschiedenen Mengenverhältnissen der Komponenten.

Die Versuchsergebnisse stimmten mit denen überein, die wir bei Dibutylphthalat enthaltenden Pasten erhielten. Wir sehen daher von ihrer eingehenden Beschreibung ab. Zusammenfassend sei nur erwähnt, daß der Anstieg der Viskosität als Funktion der Rührzeit bei den Diäthylphthalat-Pasten am geringsten, bei den Dioctylphthalat-Pasten am größten war.

Diese Erscheinung kann durch verschiedene Faktoren bewirkt sein: durch die Struktur der PVC-Teilchen, ihr Aggregationsgrad, das Solvatisierungsvermögen des Weichmachers, seine Viskosität, die Form seiner Moleküle usw. Wir wollen nur zwei Faktoren hervorheben, deren Rolle in der Erklärung genannter Erscheinungen nach unserer Auffassung entscheidend ist.

Einer dieser Faktoren ist — worauf wir bereits hingewiesen haben — die Struktur des heterogenen Systems. Es besteht aus PVC-Teilchen, deren Oberfläche auf Einwirkung des Weichmachers gequollen ist. Ein weiterer Teil des Weichmachers umspült die gequollenen PVC-Teilchen wie eine, in orientiertem Zustand befindliche, solvatisierende Hülle. Der Rest des Weichmachers, der »freie« Anteil, fungiert als Dispersionsmittel. Die Viskosität einer PVC-Paste von gegebener Zusammensetzung bestimmt die Menge und die Viskosität des »freien« Weichmachers in verschiedenen Stadien der Herstellung. Diese Menge nimmt in dem Maße ab, in welchem die Quellung der PVC-Teilchen fortschreitet. Letztere erklärt das Steigen der Viskosität bei zunehmender Berührungszeit der PVC-Teilchen und der Weichmacher. Der sprunghafte Anstieg der Viskosität nach 50—75 Minuten langem Rühren kann dadurch jedoch nicht erklärt werden.

Sie wird durch die Annahme verständlich, daß nach etwa 50 Minuten dauerndem Rühren bzw. Quellen die Struktur der Teilchenoberflächen infolge

der Quellung so weit gelockert wird, daß die durch weiteres Rühren verursachte Schubspannung bereits ausreicht, um Molekülassoziationen oder kleine Splitter von der Oberfläche abzuspalten. Diese abgerissenen Teilchen erhöhen die Viskosität des Dispersionsmittels, infolgedessen auch die der Paste.

Diese Erklärung steht mit den experimentell gefundenen Tatsachen im Einklang, wonach erstens der sprunghafte Anstieg der Viskosität nach 50—75 Minuten Rührens bei Pasten mit höherem PVC-Gehalt größer ist (die Viskosität der geringeren Menge des freien Weichmachers steigt verhältnismäßig rascher an) und zweitens, der Anstieg der Viskosität bei Pasten mit Dioctylphtalat am größten, bei solchen mit Diäthylphtalat am geringsten ist. Dioctylphtalat solvatisiert zwar in geringerem Maße als Diäthylphtalat, seine Viskosität ist dagegen größer. Das geringere Solvatisierungsvermögen bedeutet, daß das Dioctylphtalat langsamer bzw. weniger tief in die PVC-Teilchen eindringt. Da aber die Dioctylphtalmoleküle größer sind, besitzen sie dort, wo sie eingedrungen sind, eine erhöht auflockernde Wirkung, da die Makromoleküle der gequollenen Oberfläche weiter voneinander entfernt werden. Entsprechend ist die größere Solvatation durch Diäthylphtalat zu deuten. Außerdem verursacht das viskose Dioctylphtalat beim Rühren eine höhere Schubspannung.

#### 4. Wirkung der Lagerungszeit

Bekanntlich steigt die Viskosität fertiger PVC-Pasten während der Lagerung. Es kommt auch vor, daß Pasten mit hohem PVC-Gehalt sofort nach der Anfertigung bröcklig werden. Nach kürzerer oder längerer Lagerung geht die bröcklige Substanz in einen pulvrig-flüssigen Zustand über. Bei dieser Umwandlung steigt ihre Viskosität.

Zur Feststellung des Anstiegs der Viskosität während der Lagerung wurden Versuche angestellt: die mit 50 g/cm<sup>2</sup> Schubspannung gemessenen Quasiviskositätswerte von PVC»F« Diäthylphtalat-Pasten verschiedener Zusammensetzung sind aus Tab. 4 ersichtlich.

Wenn wir von den nach 30 Minuten langem Rühren gemessenen Viskositätswerten ausgehen, so zeigt die in cp bzw. in Prozenten gemessene Viskositätszunahme der verschieden lang gerührten und gelagerten Pasten verschiedener Zusammensetzung folgendes Bild (Tab. 5).

Aus Tab. 4 und 5 kann folgendes festgestellt werden:

1. Der absolute Wert der Viskositätszunahme durch Rühren ist in cP ausgedrückt um so größer, je mehr PVC die Paste enthält, d. h. um so größer, je viskoser die Paste ursprünglich war.

2. Die in Prozenten ausgedrückte Viskositätszunahme durch Rühren ist dagegen bei den Pasten von der Zusammensetzung 50 : 50 am größten, bei denen von der Zusammensetzung 60 : 40 am kleinsten.

Tabelle 4

Die Änderung der Viskosität von PVC »F«-Diäthylphthalat-Pasten verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Rühr- und der Lagerungsdauer ( $\tau = 50 \text{ g/cm}^2$ )

Rührzeit	30'	40'	50'	60'	75'	90'	120'
Aufbewahrungszeit							
Zusammensetzung der Paste : PVC »F« : DEF = 60 : 40							
0'	5510	5632	5902	6372	6696	6997	6972
60'	5712	5763	6008	6594	6981	7223	7452
Zusammensetzung der Paste : PVC „F“ : DEF = 50 : 50							
0'	845	862	949	1164	1330	14443	1551
60'	912	947	1022	1294	1488	1585	1707
Zusammensetzung der Paste : PVC „F“ : DEF = 40 : 60							
0'	368	382	413	495	492	516	540
30'	421	439	435	—	—	—	—
60'	438	454	463	500	510	549	579
120'	468	496	507	522	549	579	673
180'	504	512	561	597	673	724	760

3. Der absolute Wert des Viskositätszuwachses beim Stehen steigt im Verlaufe der ersten Stunde mit dem PVC-Gehalt der Paste. Bei Pasten von der Zusammensetzung 60 : 40 wird der Viskositätszuwachs beim Verlängern des Rührens zunächst geringer, dann größer. Bei Pasten von der Zusammensetzung 50 : 50 und einer Rührzeit von 50 Minuten ändert sich die Viskosität kaum und ist etwa halb so groß wie bei Rührzeiten von 60 Minuten aufwärts. Bei Pasten von der Zusammensetzung 40 : 60 wird der Zuwachs bis Rührzeiten von 60 Minuten kleiner und steigt dann, bei Rührzeiten von über 75 Minuten stark an.

4. Der in Prozenten ausgedrückte Viskositätszuwachs zeigt nach einer Stunde Stehens geringere, von der Rührzeit abhängige Abweichungen. Die prozentuale Viskositätszunahme bei eine Stunde lang stehengelassenen Pasten ist allgemein um so größer, je länger vorangehend gerührt wurde.

5. Bei Pasten von der Zusammensetzung 40 : 60 ist der prozentuale Viskositätszuwachs in der ersten Stunde nach dem Rühren um so größer, je kürzer gerührt wurde, in der dritten Stunde um so größer, je länger gerührt wurde.

6. Nach Ablauf von 3 Stunden verschwinden im wesentlichen die erwähnten Schwankungen und sowohl die in Prozenten ausgedrückte wie die absolute Viskositätszunahme steigt mit der Rührdauer.

Tabelle 5

Viskositätszunahme von PVC-Pasten infolge des Rührens und der Aufbewahrung

Viskositätszunahme	Rühdauer in Minuten							
	30'	40'	50'	60'	75'	90'	120'	
Zusammensetzung der Paste 60 : 40								
Beim Rühren	{ cp	0	122	392	862	1186	1487	1462
	{ %	0	2,2	7,1	15,6	21,5	27	26,5
Bei einstündiger Aufbewahrung	{ cp	202	131	106	222	295	236	480
	{ %	3,7	2,3	1,8	3,5	4,4	3,4	6,9
Zusammensetzung der Paste 50 : 50								
Beim Rühren	{ cp	0	17	104	319	485	598	706
	{ %	0	2	12,3	37,8	57,4	70,7	83,5
Bei einstündiger Aufbewahrung	{ cp	67	85	73	130	158	142	156
	{ %	8	9,9	7,7	11,2	11,9	9,8	10,1
Zusammensetzung der Paste 40 : 60								
Beim Rühren	{ cp	0	14	45	127	124	148	172
	{ %	0	3,8	12,2	34,5	33,7	40,2	46,7
In der ersten Stunde der Aufbewahrung	{ cp	70	72	50	5	18	33	39
	{ %	19	18,8	12,1	1	3,7	6,1	7,2
In der zweiten Stunde der Aufbewahrung	{ cp	30	42	44	22	39	30	94
	{ %	8,1	11	10,7	4,5	7,9	5,8	17,4
In der dritten Stunde der Aufbewahrung	{ cp	36	16	54	75	124	145	87
	{ %	9,8	3,1	13,2	15,1	25,2	28,1	16,1
Bei dreistündiger Aufbewahrung	{ cp	136	130	148	102	181	208	280
	{ %	26,9	32,9	36	20,6	37,8	40	40,7

7. Die Verlängerung des Rührens um eine Stunde erhöht den prozentualen Viskositätszuwachs um das 7—8fache des Zuwachses, der nach einstündigem Stehen der Paste erfolgt. Das um eine Stunde verlängerte Rühren hat bei einer Paste von der Zusammensetzung 40 : 60 dieselbe Wirkung wie ein dreistündiges Stehen.

Auf Grund der Erörterungen der vorangehenden Kapitel ist die Viskositätszunahme durch Lagerung leicht zu erklären.

Die auf Tab. 5 dargestellte Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß die kritische Zertrümmerung der PVC-Teilchen nach kurzem Rühren noch nicht eintritt, da die Quellung noch nicht so weit fortgeschritten ist, um dies zu ermöglichen. Nach 30—40 Minuten Rührens ist demnach die primäre Quellung noch in vollem Gange. Innerhalb 60 Minuten Rührens ist jedoch die Zersplitterung der PVC-Teilchen und damit auch der steile Anstieg der Viskosität beendet. Daher ist der weitere Anstieg zu Beginn der Lagerung geringer als in der darauf folgenden Zeit.

Die Tatsache, daß die Viskosität länger gerührter Pasten beim Lagern stärker zunimmt als die der kürzer gerührten, beweist, daß die gequollenen PVC-Teilchen eine Zersplitterung erleiden.

#### LITERATUR

1. W. D. TODD: S. P. E. Journal, **8**, 103 (1954).
2. A. J. LAWRENCE, F. G. MCINTYRE: Kunststoffe **26**, 126 (1949).
3. F. HÖPPLER: Feingerätetechnik **2**, 548 (1953).
4. W. PILLIPPOFF: Viskosität der Kolloide, Verlag Steinkopff, Dresden — Leipzig 1942.
5. П. ЖУРКОВ: ДАН СССР **47**, 575 (1945).
6. П. ЖУРКОВ, К. ЛЕРМАН: ДАН СССР **47**, 106 (1945).
7. В. А. КАРГИН, Ю. М. МАЛИНСКИЙ: Химия и физхимия высокомолекулярных соединений, 1952. 255—264.
8. М. РЕЙНЕР: Десять лекций по теоретической реологии. Огиз, Москва, 1947.
9. W. SCHEELE, M. ALFEIS, L. LENEYE: Koll. Zeitschrift, **193**, 1 (1943).

#### Zusammenfassung

Wir untersuchten die Einwirkung einiger Faktoren auf das rheologische Verhalten der aus PVC »F«-Pulver und aus zur Dialkylphthalatreihe gehörigen verschiedenen Weichmachern angefertigten Pasten. Wir stellten fest, daß

1. die PVC-Pasten quasiviskose Substanzen sind. Ihre Viskosität hängt von der angewandten Schubspannung ab.
2. Intensiveres Rühren erhöht die Viskosität der Pasten.
3. In gleichem Sinne wirkt die Verlängerung der Rührzeit. Die Zunahme der Viskosität erreicht nach 50—60 Minuten Rührens einen kritischen Wert. Diese Erscheinung erklären wir durch eine Zersplitterung der gequollenen Oberfläche der PVC-Teilchen. Die Zunahme der Viskosität hängt in begrenztem Maße auch vom PVC-Gehalt der Paste und von der Qualität des angewandten Weichmachers ab.
4. Die Viskositätsänderung beim Stehen der Paste ist von der Zusammensetzung der Paste und von der Rührzeit abhängig. Die Rührdauer hat viel größeren Einfluß auf die Viskosität als die Lagerungszeit.
5. Als optimal kann die Rührzeit von 60 Minuten betrachtet werden, da sich die Viskosität so angefertigter Pasten während der Lagerung am wenigsten ändert.

Prof. Z. CSÜRÖS  
M. GROSZMANN  
I. GÉCZY  
K. JUHÁSZ

Budapest XI., Budafoki út 4—6. Ungarn