

## Messung des Geliergrades bei der PVC-Rohrextrusion

Joel Fumire, Solvin Research & Technology, Brüssel (B)

Der Geliergrad von PVC-U (Polyvinylchlorid weichmacherfrei) ist eine Verarbeitungskenngröße für Rohrhersteller. Verändert sich die Rohrrezeptur, d.h. variiert die Art und Menge der Additive, verändert sich auch der Geliergrad. Dieser wiederum ist ein wichtiger Parameter zum einen für die Rohrextrusion, zum anderen für die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Rohres.

### Einleitung

Zur Bestimmung des Geliergrades wurden bereits verschiedene Prüfmethode entwickelt [1], [2], [3], aber keine von ihnen gelangte zu großer Bedeutung, mit Ausnahme des Methylchloridtests, der aber keine differenzierte Antworten gibt außer der Bewertung „gut“ oder „schlecht“.

Die Notwendigkeit eines genauen und verlässlichen Tests ist in der PVC-Industrie seit Jahren unbestritten. Deshalb hat sich eine Arbeitsgruppe innerhalb von ISO (International Organization for Standardization) damit befasst, eine Methode zu erarbeiten. Das Ergebnis des Vergleichs verschiedener Methoden ist die Normung der Differential Scanning Calorimetry DSC (Differential-Kalorimetrie) als Messmethode für den Geliergrad (ISO/TC138/SC5/WG2).

Das DSC-Spektrum weist deutliche Differenzierungen der kalorimetrischen Kurven auf, die auf Art und Menge der Additive in der Formulierung von PVC-U und deren Einfluss auf die Kristallisation zurückgeführt wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, einige Standardadditive in Rohrrezepturen mittels DSC zu überprüfen.

### DSC-Messmethodik

Folgende Randbedingungen wurden für die DSC-Messungen benutzt:

Messgerät: DSC TA 2920 von TA Instruments,

Betriebsweise: Proben von 15 bis 20 mg in einem Al-Tiegel mit Deckel, Aufheizrate 20 K/min, Inertgasstrom 25 ml/min (hochreines Ar), Messbereich zwischen 50 und 220°C.

Die DSC-Kurven werden wie folgt interpretiert (Bild 1):

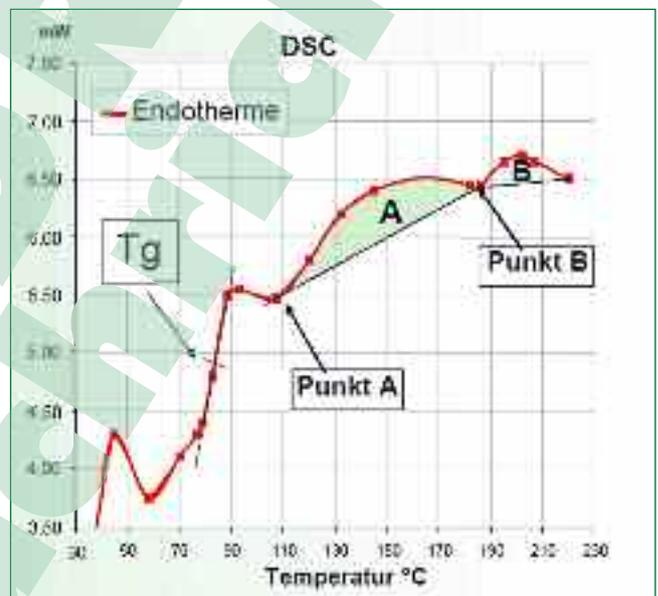


Bild 1: Schematische DSC-Kurve: Die Endothermie zeigt die verbrauchte Wärmeleistung beim Aufheizen der Probe

Rezeptur Nummer	1	2	3	4	5	6	7
PVC (K-Wert 66)	100	100	100	100	100	100	100
Pb-Stabilisator	2,4						
Ca-Zn-Stabilisator		2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	
Sn-Stabilisator (flüssig)							0,8
Gleitmittel (intern)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Gleitmittel (extern)	0,3	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6
Kreide (gemahlen)	3	3	3	3	15	30	3
Acrylmodifier		4					
Pigment (weiß)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Pigment (schwarz)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Geliergrad (%)	64	58	60	54	63	70	51

Tab. 1: Verwendete Rezepturen (Angaben in Gewichtsteilen) und Geliergrad für die Versuchsserie bei 170°C Walzentemperatur

Man betrachtet die Bereiche der Endotherme (Schmelzwärmekurve) zwischen dem Ende des Glasübergangsbereiches (Punkt A oberhalb von etwa 100°C, T<sub>g</sub> ist die Glasübergangstemperatur) und kurz vor der thermischen Zersetzung (unterhalb von etwa 220°C). Die Endotherme weist bei der Verarbeitungstemperatur (Punkt B) einen Knick auf. Durch Geraden werden die Kurvenpunkte A, B und Zersetzungstemperatur verbunden (Bild 1) und schließen so die Flächen A und B ein. Diese Flächen werden bestimmt (Integration der Schmelzwärmekurve). Der Geliertgrad in Prozent berechnet sich zu  $G (\%) = 100 \cdot A / (A + B)$ .

## Untersuchte Proben

Auf der Basis von Solvin Polymeren wurden mit Additiven, wie sie für die Verarbeitung von PVC-U zu Rohren üblich sind, Mischungen in einem Kleinmischer hergestellt (Tabellen 1 und 2). Diese Mischungen wurden auf einem Mischwalzwerk (Laborwalzwerk mit zwei Walzen) geliert. Die Walztemperatur betrug 170 bzw. 180°C.

Die Parameter in der Untersuchung von Rohrrezepturen sind:

- ▶ Art des Stabilisators (Pb, Ca-Zn, Sn),
- ▶ Menge und Korngröße des Füllstoffs Kreide,
- ▶ Modifier,
- ▶ Menge an Gleitmittel.

Rezeptur Nummer	3	5	6	7	8
PVC (K-Wert 66)	100	100	100	100	100
Sn-Stabilisator (fest)				2	2
Ca-Zn-Stabilisator	2,8	2,8	2,8		
Gleitmittel (intern)	0,3	0,3	0,3		
Gleitmittel (extern)	0,3	0,3	0,3		
Kreide (gemahlen)	6			6	
Kreide (gemahlen, gröber)		6			6
gefälltes Calciumcarbonat			6		
Pigment (weiß)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Pigment (schwarz)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Geliertgrad (%)	74	69	89	58	68

Tab. 2: Verwendete Rezepturen (Angaben in Gewichtsteilen) und Geliertgrad für die Versuchsserie bei 180°C Walztemperatur

## Ergebnisse der DSC-Messungen

Generell wurde festgestellt, dass die DSC-Methode Endothermen ergibt, deren Verlauf – im Rahmen der üblichen Additivierung von PVC-Rezepturen – ähnlich ist. Selbst bei hohen Füllstoffgehalten bleibt der für PVC typische Kurvenverlauf erhalten. Erst bei für Rohrrezepturen unüblich hohen Gehalten von mehr als 30 Gewichtsteilen/100 PVC wird der Kurvenverlauf „verschmiert“ und die exakte Auswertung ist dann kaum mehr möglich.

Folgende Einflüsse der Additive lassen sich erkennen:

Versuchsserie bei 170°C Walztemperatur (Tabelle 1):

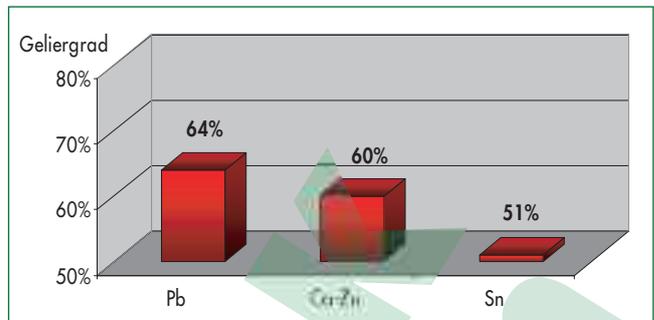


Bild 2: Einfluss der Stabilisierungsart auf den Geliertgrad

- ▶ Vergleich der Stabilisierungsart (Proben 1, 3 und 7): Der Geliertgrad von Pb beträgt 64 %, während er bei Ca-Zn nur bei 60 % liegt, bei Flüssig-Sn sogar nur bei 51 % (Bild 2).
- ▶ Vergleich ohne und mit Modifier (Proben 3 und 2): Der Modifierzusatz lässt den Geliertgrad nur geringfügig absinken (von 60 auf 58 %).
- ▶ Vergleich wenig und mehr Gleitmittel (Proben 3 und 4): die Verdoppelung des äußeren Gleitmittels ergibt ein Absinken des Geliertgrades von 60 auf 54 %.

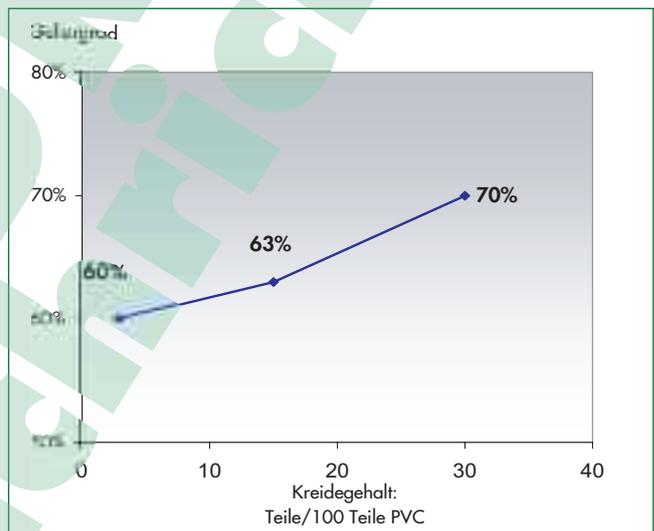


Bild 3: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf den Geliertgrad

- ▶ Vergleich von höheren Füllstoffanteilen (Proben 3, 5 und 6): das Anheben des Füllstoffgehaltes von 3 über 15 auf 30 Gewichtsteilen/100 PVC führt zu einem Anstieg des Geliertgrades von 60 über 63 auf 70 % (Bild 3).

Versuchsserie bei 180°C Walztemperatur (Tabelle 2):

- ▶ Vergleich von feinerer und gröberer Kreide in Ca-Zn (Proben 3, 5 und 6): Der Geliertgrad fällt von 89 % für die feinste Kreide (gefälltes Calciumcarbonat) über 74 % auf 69 % für die gröbste Kreide (gemahlen) (Bild 4).
- ▶ Vergleich von feinerer und gröberer Kreide in Sn (Proben 7 und 8): Der Geliertgrad steigt von 58 auf 68 % beim Einsatz von gröberer Kreide (gemahlen).

## Vergleichende Messungen

### Rheometer

Um zu beurteilen, wie die Gelierung während der Verarbeitungsdauer zunimmt, wurden für einige der Mischungen Rheometerkurven wie standardmäßig üblich aufgenommen. Bild 5 zeigt die Ergebnisse.

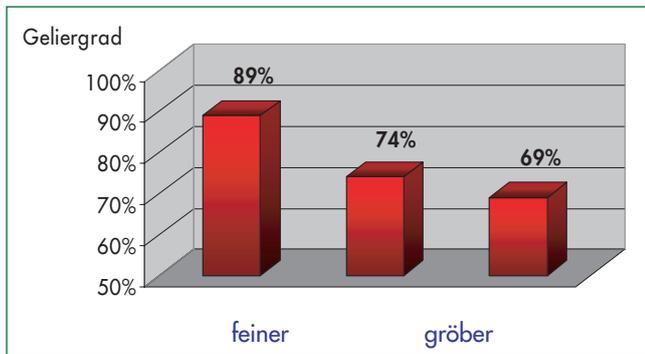


Bild 4: Einfluss der Korngröße des Füllstoffs auf den Geliergrad

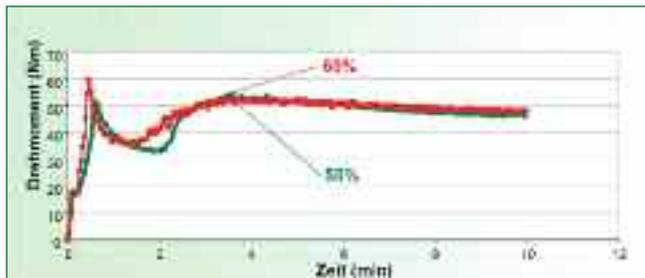


Bild 5: Rheometerkurve: Drehmoment in Abhängigkeit von der Verweilzeit; an drei Stellen der Kurve wurden Proben für DSC-Geliergradmessungen entnommen: Diese Ergebnisse sind dort angegeben

Entnimmt man dem Rheometer Proben noch vor 3 min Verweildauer, dann sind diese Proben noch sehr heterogen und fast pulverförmig. Die zum Vergleich aufgenommene DSC-Endotherme weist keine deutliche Verarbeitungstemperatur (Punkt B) auf, d.h. die Kurvenzüge A und B (Bild 1) können nicht klar voneinander getrennt werden.

Die Rheometerkurve weist in Abhängigkeit von der Verweildauer nach Durchlaufen eines Minimums ein Maximum auf, welches üblicherweise als „Gelierpunkt“ bezeichnet wird. Zum Vergleich wurde der Geliergrad mit DSC bestimmt: Hier zeigt sich, dass die Proben noch keineswegs genügend Gelierung aufweisen.

Daraus ist zu schließen, dass die Rheometermessung lediglich makroskopische Phänomene verdeutlicht, aber keine kristallinen Übergänge im mikroskopischen Bereich, für deren vollständigen Ablauf mehr Zeit benötigt wird.

### Zugprüfung

Es ist bekannt, dass die Bestimmung der Reißdehnung im Zugversuch oberhalb der Glasübergangstemperatur ebenfalls den Geliergrad bestimmen lässt. Bild 6 zeigt, dass es eine recht gute Korrelation zwischen den beiden Prüfmethoden gibt, obwohl beide Methoden eine hohe Streuung für die Einzelmessung aufweisen. Die Erfahrung im Hause Solvin zeigt, dass die DSC bei hohen Geliergraden (oberhalb von etwa 85 %) nicht mehr besonders gut differenziert. Allerdings benötigt die Messung des Geliergrads über den Zugversuch einen höheren Aufwand: die Zugmaschine muss mit einer Temperierung ausgestattet sein und die Proben brauchen Zeit für die ausreichende Temperierung. Insofern er-

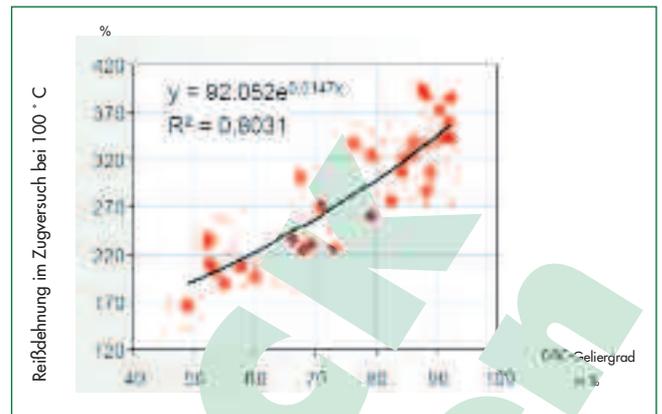


Bild 6: Korrelation zweier Geliergrad-Methoden: Reißdehnung im Zugversuch (bei 100°C) in Abhängigkeit vom DSC-Geliergrad

scheint die DSC besser geeignet als die Zugprüfung für eine Kontrolle des Geliergrades in der Produktion.

### Schlussbemerkungen

Um den Geliergrad von PVC-U zum Beispiel an Rohren zu prüfen, ist die DSC eine geeignete Methode, da sie schneller ist als die Zugprüfung (bei 100°C) und genauer ist als der Rheometertest. Die Interpretation der DSC-Kurven, der sog. Endothermen, sollte immer über die Flächenintegration der Schmelzwärme erfolgen. Von einer Interpretation mittels des schneller abzulesenden Punktes B ist besonders bei Produkten aus kleinen Extrudern abzuraten. Höhere Prozesstemperaturen (Punkt B) korrelieren mit höheren Geliergraden eigentlich nur bei großen Extrudern, wo die Prozesstemperatur durch die Scherung der Schnecken verursacht wird. Bei kleinen Extrudern wird die Prozesstemperatur praktisch unabhängig von der Scherung eingestellt (durch die externe Heizung), wodurch der Punkt B kein Maß mehr ist für den Geliergrad.

Richtig angewendet ist die DSC-Methode eine gut brauchbare und kostengünstige Methode, um den für die PVC-U-Verarbeitung wichtigen Parameter Geliergrad in einem weiten Bereich der praktischen Rezeptierung zu bestimmen bzw. einzustellen. Der Einfluss von Additiven wie Gleitmittel oder Füllstoffe lässt sich klar erkennen, ohne dass die Prüfmethode jeweils neu auf die Rezeptur kalibriert werden muss. Die Geliergradmessung mit DSC ist somit ein wichtiges Handwerkszeug für den Extrusionsbetrieb, um die Rezepturen zu optimieren und um die Fertigungsqualität zu überwachen. ■

### Literatur

- [1] Ermittlung des Geliergrads von Hart- und HI-PVC mittels Extrusionsplastometer, Firmenschrift Solvin Rheinberg SKI-299 (1992)
- [2] Methylchlorid-Test, Beurteilung der Plastifizierung von extrudierten Profilen aus weicherem Polyvinylchlorid (PVC-U), Firmenschrift Solvin Rheinberg SKI-301 (1992)
- [3] Homogenitätstest, Bewertung der Gefügehomoogenität von extrudierten Profilen aus weicherem Polyvinylchlorid (PVC-U), Firmenschrift Solvin Rheinberg SKI-302 (1992)