

A Rheological Study of Poly(Vinyl chloride) Plastisols: Investigating the Gel Structure at Room Temperature

Behrooz Eftekhari, Malihe Pishvaei *

Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 25-11-2023

Accepted: 29-01-2024

Available online: 11-03-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.2.4

Keywords:

Polyvinyl chloride plastisol

Gelation

Rheology

Yield stress

Thixotropy

ABSTRACT

The study of the rheology of polyvinyl chloride plastisol is important because, at first, it is in a paste state and is usually applied by spraying. Moreover, controlling the gel and melting processes is possible by using rheology. This research investigated the rheological behavior of plastisols, including shear thinning behavior, thixotropy and gelation behavior. Also, long-term ageing was studied and it was found that plastisols turn into gel at a constant temperature for a long time period according to the concept of time-temperature superposition. Finally, the relationship between the samples' thixotropy and yield stress was evaluated to study the physical gel structure. The results confirm that thixotropy and yield stress in PVC plastisols are the same due to the fundamental physics and this is related to the strength of the microstructure.



مطالعه رئولوژیکی پلاستی سول پلی وینیل کلراید: بررسی ساختار ژل در دمای اتاق

بهروز افتخاری^۱، ملیحه پیشوایی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۲- دانشیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

چکیده

مطالعه رئولوژی پلاستی سول پلی وینیل کلراید حائز اهمیت است، زیرا در ابتدا حالت خمیری دارد و معمولاً به روش افشاندن اعمال می‌شود. همچنین کنترل فرایندهای ژل و ذوب نیز با استفاده از رئولوژی امکان پذیر می‌شود. در این پژوهش رفتار رئولوژیکی پلاستی سول‌ها شامل رفتار دقیق شوندگی با سرعت برش، تیکسوتروپی و رفتار ژل بررسی گردید. همچنین پیرشدگی‌های طولانی مدت مطالعه شد و مشخص گردید پلاستی سول‌ها در دمای ثابت در مدت زمان طولانی مطابق با مفهوم برهم نهی دما-زمان به ژل تبدیل می‌شوند. در نهایت ارتباط تیکسوتروپی و تنش تسلیم نمونه‌ها برای مطالعه ساختار ژل فیزیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تایید می‌کند که تیکسوتروپی و تنش تسلیم در پلاستی سول‌های پلی وینیل کلراید ناشی از فیزیک بنیادی یکسان این عوامل است و این مربوط به استحکام ریزساختار می‌شود.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۹/۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۲/۱۲/۲۱

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1402.18.1.2.4

واژه‌های کلیدی:

پلاستی سول پلی وینیل کلراید

ژل

رئولوژی

تنش تسلیم

تیکسوتروپی

۱- مقدمه

پلاستی سول ها^۱ پراکنه های^۲ مایع نسبتاً پایدار از ذرات ریز بسیار درون فاز پیوسته مایع نرم کننده اند^۳ که حاوی مقدار کمی حلال هستند. افزودنی های پلاستی سول شامل پایدارکننده ها، عامل پف دهنده^۴، افزودنی های واکنش پذیر^۵، پرکننده های معدنی و رنگدانه ها می باشند (۱). پلاستی سول های پلی وینیل کلراید که به عنوان کفپوش ساختمان، عایق زیربندنه خودرو و دیگر مصارف مشابه استفاده می شوند، خواص مکانیکی، مقاومت خوردگی و خواص عایق گرمایی بسیار خوبی دارند.

سازوکار تشکیل فیلم پلاستی سول های پلی وینیل کلراید متفاوت است به این ترتیب که پس از اعمال، با گرمادهی ریز ساختارها تغییر کرده و سامانه به حالت ژل فیزیکی می رسد این مرحله به عنوان فرایند ژل شدن پلاستی سول شناخته می شود. زمانی که پلاستی سول تا دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای^۶ رزین گرم می شود، رزین توسط نفوذ نرم کننده حل می شود و ذرات رزین به یک فاز پیوسته پلاستیک با حالت لاستیکی^۷ تبدیل می شوند؛ به این فرآیند «پخت»^۸ پلاستی سول می گویند. علاوه بر این گرمادهی بالاتر از دمای ذوب رزین، یک مذاب همگن ایجاد می کند که با سرد شدن آن به خواص مکانیکی نهایی می رسیم. پوشش جامد به دست آمده معمولاً سخت و کشسان^۹ است مخصوصاً زمانی که کاربرد پوشش زیر بدنه خودرو^{۱۰} مدنظر باشد (۲).

پلاستی سول که به عنوان پوشش استفاده می شود ابتدا با روش های مختلفی روی سطوح اعمال می شود (بسته به کاربرد) سپس با گرمادهی در مدت زمان و دماهای مختلف پخت می شود. خواص جریانی پلاستی سول ها در دمای اتاق باعث می شود آن ها به روش های مختلفی مانند غوطه وری^{۱۱}، قالب گیری ریخته گری^{۱۲}، قالب چرخشی، روزن رانی^{۱۳}، افشاندن^{۱۴}، پخش شدن^{۱۵} و چاپ اسکرین^{۱۶} اعمال شوند. روش افشاندن یا پاشش متداول ترین روش اعمال پلاستی سول است مخصوصاً برای عایق زیر بدنه خودرو که توسط دستگاه های خودکار انجام می شود (۳، ۲).

شناخته شده ترین پلاستی سول، پلاستی سول یا خمیر^{۱۷} پلی وینیل کلراید است. پلی وینیل کلراید یک بسیار وینیلی است که از روش های مختلف بسپارش می شود. این بسیار اغلب به دو روش سنتز می شود یا بسپارش امولسیون که ذرات ریزتر می دهد (مناسب برای پلاستی سول) و یا بسپارش سوسپانسیونی که ذرات درشت تر می دهد (مناسب برای گونه های^{۱۸} ترکیبات خشک پلی وینیل کلراید) (۲).

علاوه بر پودر پلی وینیل کلراید اصلی، پودر پلی وینیل کلراید منبسط^{۱۹} نیز در فرمول بندی خمیر استفاده می شود. پلی وینیل کلراید منبسط نوعی پلی وینیل کلراید است که به دلیل ذرات درشت تر و خواص ذرات فقط می تواند مقدار محدودی نرم کننده جذب کند که آن را برای کاهش گرانیوی به فرمول بندی اضافه می کنند (۴، ۵). رزین های مورد استفاده در پلاستی سول پلی وینیل کلراید می توانند هموپلیمر^{۲۰} وینیل کلراید یا کوپلیمر^{۲۱} آن با رزین های دیگر همچون وینیل استات، وینیلیدین کلراید و وینیل پروپیونات باشند.

نرم کننده های پلاستی سول پلی وینیل کلراید می توانند موارد زیر یا مخلوطی از آن ها باشند:

آدیپات ها، سباسات ها، بنزوات ها، فسفات ها، فتالات ها، ایزوفتالات ها، ترفتالات ها و پلی استر (۲). هنگامی که پلاستی سول تا دمای ۲۰۰-۱۸۰ درجه سانتی گراد گرمادهی می شود دو فرآیند را تجربه می کند، که به عنوان فرآیند ژل و ذوب^{۲۲} پلاستی سول شناخته می شود. در مرحله اول رزین در فاز پیوسته نرم کننده حل می شود و ژل حاصل می شود جایی که برخی محققان به وجود میکرو بلورهای رزین اشاره کرده اند که ساختار شبکه ای را تشکیل می دهند. در مرحله دوم ساختار شبکه توسط ذوب میکرو بلورها از بین می رود و پلاستی سول به حالت همگن می رسد و پس از سرد شدن منجر به ایجاد یک محصول جامد با خواص نهایی می شود (۶، ۷).

گرانروی پلاستی سول پلی وینیل کلراید تازه تهیه شده، با گذشت زمان طی انبارداری افزایش می یابد به این پدیده پیرشدگی^{۲۳} پلاستی سول می گویند (۸). این افزایش گرانروی در ابتدا سریع است تا به یک مقدار برسد و پس از آن افزایش گرانروی وجود دارد ولی سرعت آن کم است (۹). سازوکارهایی که باعث ایجاد پیر شدگی در پلاستی سول می شوند عبارت هستند از: شکسته شدن ذرات کلوخه^{۲۴}، تورم ذرات، انحلال ذرات و توسعه ساختار پلاستی سول (۱۰). سرعت و اندازه پیرشدگی به این بستگی دارد که پلاستی سول چگونه ساخته شده است. همچنین پیرشدگی به دو عامل قدرت

- 17- Paste
- 18- Grade
- 19- Extender
- 20- Homopolymer
- 21- Copolymer
- 22- Gelation and fusion
- 23- Aging or ageing
- 24- Particle deagglomeration

- 1- Plastisol
- 2- Dispersion
- 3- Plasticizer
- 4- Blowing agent
- 5- Reactive
- 6- T_g
- 7- Rubbery
- 8- Baking
- 9- Elastic
- 10- Automotive underbody coating
- 11- Dipping
- 12- Cast molding
- 13- Extrusion
- 14- Spraying
- 15- Spreading
- 16- Screen printing

تیکسوتروپی با تنش تسلیم مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

مواد مصرفی در این پژوهش شامل دو گروه مواد هستند. ۱: نمونه‌های پلاستی سول صنعتی عایق و زیر بدنه خودرو. ۲: نمونه‌های ساخته شده از مواد اولیه. طبق جدول ۱، نمونه‌های پلاستی سول تجاری مختلفی مورد بررسی قرار گرفتند: نمونه‌های ۵، ۶ و ۷ به ترتیب همان نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ هستند که به مدت ۱۵ ماه انبارداری شده‌اند و نمونه‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ به ترتیب همان نمونه‌های ۸، ۹ و ۱۰ هستند که به مدت ۲۰ ماه انبارداری شده‌اند. مواد اولیه مصرفی برای ساخت نمونه‌های پلاستی سول مطابق با جدول ۲ است.

شش نمونه پلاستی سول طبق جدول ۳ با مقدار رزین و پرکننده (کلسیم کربنات) ثابت و نرم‌کننده‌های دی اکتیل فتالات (DOP)، دی ایزو نوئیل فتالات (DINP) و دی بوتیل فتالات (DBP) هر کدام با مقادیر $\text{phr}=65, 80$ ساخته شد. نمونه‌ها برای هواگیری به مدت ۱ ساعت در آون خلاء در فشار ۲۰ کیلو پاسکال قرار داده شدند.

جدول ۱: نمونه‌های پلاستی سول تجاری مورد آزمون.

Table 1: Commercial plastisol samples.

Sample	Application	Company
1	Underbody coating	Henkel
2	Underbody coating	Daghigh shimi
3	Sealer	Henkel
4	Sealer	Daghigh shimi
5	Underbody coating (sample 1 aged)	Henkel
6	Underbody coating (sample 2 aged)	Daghigh shimi
7	Sealer (sample 3 aged)	Henkel
8	Underbody coating	Daghigh shimi
9	Underbody coating	Gama thinner
10	Sealer	Gama thinner
11	Underbody coating (sample 8 aged)	Daghigh shimi
12	Underbody coating (sample 9 aged)	Gama thinner
13	Sealer (sample 10 aged)	Gama thinner

حلالیت نرم‌کننده و دما بستگی دارد. با افزایش قدرت حلالیت نرم‌کننده سرعت پیرشدگی بیشتر می‌شود. افزایش دما نیز سرعت پیرشدگی را افزایش می‌دهد، به طور مثال پیرشدگی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از پیرشدگی در دمای محیط است (۱۱).

برای جلوگیری از پیرشدگی، پلاستی سول‌ها باید در شرایط مناسب نگهداری شوند. دمای انبارداری باید پایین تر از ۳۰-۲۷ درجه سانتی‌گراد باشد. اگر دما به محدوده ۴۵-۶۰ درجه سانتی‌گراد برسد ژل شدن شروع می‌شود و محصول غیر قابل استفاده می‌گردد. همچنین مواد نباید با هوای محیط تماس داشته باشند، جذب رطوبت هوا می‌تواند گرانیوی پلاستی سول را بی‌ثبات کند و ثبات گرمایی محصول نهایی را از طریق هیدرولیز کاهش دهد (۱۲).

فرآیند پلاستی سول وابسته به رئولوژی و به دنبال آن عوامل مؤثر بر رئولوژی است (۱۳). از دیدگاه رئولوژی پلاستی سول در ابتدا یک سامانه سوسپانسیون است و پس از فرآیند ژل و ذوب به یک سامانه‌ی مذاب پلیمری تبدیل می‌شود (۱۴، ۴). در مورد رئولوژی سوسپانسیون اگر فاز مایع رفتار نیوتونی داشته باشد در غلظت‌های کم از ذرات جامد، رفتار نیوتونی و در غلظت‌های زیاد آن، رفتار سوسپانسیون، غیرنیوتونی است. اگر فاز مایع رفتار غیرنیوتونی داشته باشد رئولوژی سوسپانسیون پیچیده می‌شود (۱۵). علاوه بر دما و سرعت برشی، رئولوژی سوسپانسیون به کسر حجمی ذرات، اندازه و توزیع اندازه‌ی ذرات، نیروهای بین ذرات و شکل و انعطاف پذیری ذرات وابسته است (۱۶، ۱۷). اما رئولوژی یک سامانه مذاب پلیمری به نوع و مقدار افزودنی‌ها، جرم مولکولی و توزیع آن و دمای انتقال شیشه‌ای بستگی دارد (۱۸). در مرحله اول یعنی درحالت سوسپانسیون، چون خمیر معمولاً روی یک سطح افشاند می‌شود رئولوژی (در دمای اتاق) بیشتر از حالت مذاب حائز اهمیت است (۱۹). فعل و انفعالات بین اجزای پلاستی سول شبکه‌ای تشکیل می‌دهد که گرانیوی ماده را در سرعت‌های برشی کم، بالا می‌برد. هنگامی که ماده تحت برش قرار می‌گیرد شبکه می‌شکند و گرانیوی به مقدار تثبیت شده پایین‌تری باز می‌گردد که در این حالت ماده رفتار رقیق شونده با برش^۱ و رقیق شونده با زمان^۲ دارد و این رفتار مطلوب است زیرا اجازه می‌دهد پوشش بدون چکه کردن و شره اعمال شود (۲۰).

در کارهای پیشین تاثیر اجزای فرمول بندی بر رفتار رئولوژیکی پلاستی سول مطالعه شده است (۲۵-۲۱)، در کار حاضر برای اولین بار علاوه بر پیرشدگی طولانی مدت، ساختار ژل فیزیکی و ارتباط

1- Shear thinning

2- Thixotropy

مایع نرم کننده داخل ظرف ریخته شد سپس همراه با هم زدن توسط همزن با دور کم، به تدریج پودر رزین و پودر پرکننده اضافه شد. پس از اضافه شدن پودرها، ظرف نمونه داخل حمام آب و یخ قرار گرفت و در دو مرحله با دور ۲۵۰۰ rpm به مدت ۱۵۰ ثانیه اختلاط یافت. در مرحله اول دمای مخلوط در ابتدا و انتهای اختلاط اندازه گیری شد، در مرحله دوم نیز دمای مخلوط در ابتدا و انتهای اندازه گیری شد. به علت استفاده از حمام یخ دماهای اندازه گیری شده در تمامی مراحل از ۳۵ درجه سانتی گراد تجاوز نکرد که این مطابق با مندرجات در استاندارد بود (حداکثر ۳۵ درجه سانتی گراد مجاز است). نمونه ها پس از اختلاط در آون خلاء با فشار ۲۰ کیلو پاسکال به مدت ۱ ساعت هواگیری شدند.

۳-۲- تجهیزات

۳-۲-۱- رنومتر

برای اندازه گیری خواص رئولوژیکی از رنومتر Anton-Paar MCR 300 با هندسه مخروط و صفحه با مقدار فاصله ۱ میلی متر استفاده شد.

۳-۲-۲- آون خلاء

در این پژوهش از آون خلاء مدل Wisemen wov-30 با محدوده فشار ۱۰ الی ۷۵۰ میلی متر جیوه و بیشینه دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد با دقت ۰,۵ درجه سانتی گراد استفاده شد.

۳-۲-۴- آزمون های رئولوژی RMS

بررسی خواص رئولوژیکی پلاستی سول ها تحت آزمون های برشی حالت پایا توسط رنومتر انجام شد. گرانیوی نمونه ها از سرعت های برشی (1/s) ۰,۰۰۱ تا ۱۰۰۰ با زمان استراحت (s) ۳۰۰ در (1/s) ۱۰۰۰ و سرعت برگشت در همان محدوده در ۲۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد.

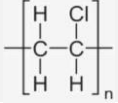
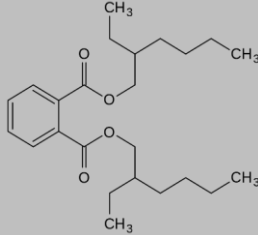
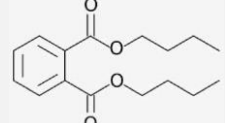
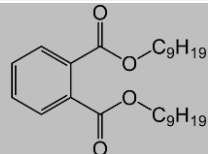
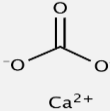
۳- نتایج و بحث

۳-۱- فرمول بندی پلاستی سول

فرمول بندی پلاستی سول ها با توجه به مراجع به گونه ای انتخاب شد که نمونه ها با یکدیگر تفاوت گرانیوی آشکاری داشته باشند تا بهتر بتوان تیکستروپی، تنش تسلیم و مدول های نمونه ها را بررسی نمود. با توجه به اینکه در مقالات مقدار نرم کننده بیشترین تاثیر در گرانیوی پلاستی سول در تمام سرعت های برشی را داشته است بنابراین فرمول بندی با مقدار رزین و پرکننده یکسان اما با مقادیر مختلف نرم کننده طراحی شد. فرمول بندی با توجه به ۱۰۰ قسمت وزنی رزین طراحی می شود. مقدار پرکننده هم با توجه به محدوده مقادیر استفاده شده در مقالات و سعی و خطا انتخاب شد (40 phr) تا پلاستی سول

جدول ۲: مشخصات مواد اولیه.

Table 2: Materials properties.

Number	Material	Molecular Structure	Physical State
1	PVC		Powder
2	DOP		Liquid
3	DBP		Liquid
4	DINP		Liquid
5	CaCO ₃		Powder

جدول ۳: فرمول بندی نمونه های پلاستی سول ساخته شده.

Table 3: Plastisol samples formulation.

Sample	DINP	DBP	DOP	CaCO ₃	PVC
14	-	-	80 phr	40 phr	100 phr*
15	-	-	65 phr	40 phr	100 phr
16	-	80 phr	-	40 phr	100 phr
17	-	65 phr	-	40 phr	100 phr
18	80 phr	-	-	40 phr	100 phr
19	65 phr	-	-	40 phr	100 phr

Additionally, all six samples aged for one week and new samples were obtained

* Parts by weight per hundred of resin

فرمول بندی پلاستی سول براساس ۱۰۰ واحد وزنی از رزین آن تنظیم می شود. به طور مثال نمونه ۱۴ از جدول ۳ را می توان با ۱۰۰ گرم رزین، ۴۰ گرم پرکننده و ۸۰ گرم نرم کننده ساخت.

۳-۲- آماده سازی پلاستی سول

آماده سازی طبق استاندارد ISO 11468-1997 انجام شد (۲۶). ابتدا

جدول ۴: مشخصات نمونه‌های پلاستی سول تجاری مورد آزمون (۲۷).

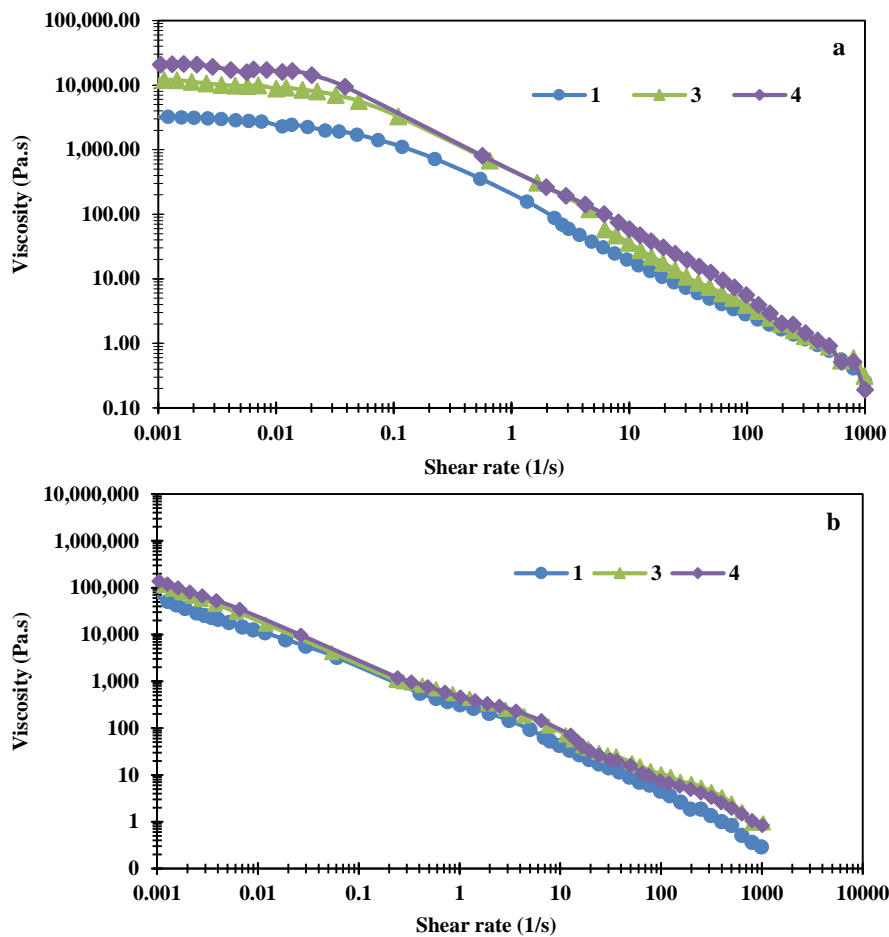
Table 4: Commercial plastisol samples properties (27).

Sample	Plastisol application	Solid Content (%)
1	Underbody coating	90.61
3	Sealer	94.41
4	Sealer	96.20

شکل ۱ منحنی جریان نمونه‌ها را برای دو مرحله زمان پیری نشان می‌دهد. در مرحله اول پیری پس از ۲۰ روز از تولید پلاستی سول، همان‌طور که در شکل ۱ a نشان داده شده است، نمونه‌ها ناحیه نیوتنی را با نرخ برش پایین نشان می‌دهند، به دنبال آن رفتار رقیق شدن با برش، که با رفتار پلاستی سول‌ها مطابقت دارد دیده می‌شود (۲۸).

به دست آمده علاوه بر گرانی‌های مختلف گرانی‌های نزدیک به گرانی‌های پلاستی سول‌های صنعتی داشته باشد. فرمول بندی نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است.

۲-۳- بررسی پیرشدگی پوشش‌های پلاستی سول در بلندمدت پلاستی سول‌های صنعتی معمولاً ۳ ماه تاریخ انقضا دارند، و پیرشدگی آن‌ها معمولاً بیش از این مدت مورد مطالعه قرار نگرفته است. ما در این کار نمونه‌ها را پس از ۱۵ ماه بررسی کرده‌ایم. طبق جدول ۴، سه پلاستی سول تجاری مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه‌های تجاری در ظروف نگهداری خود در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. رئومتر Anton-Paar MCR 300 با هندسه مخروط و صفحه برای اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی استفاده شد. تکرارپذیری منحنی‌ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

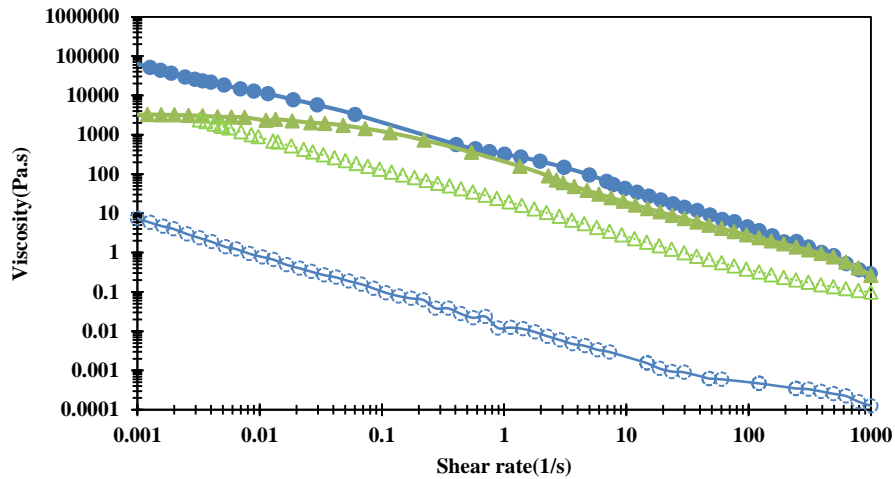


شکل ۱: منحنی جریان نمونه‌های ۱، ۳ و ۴ (a) ۲۰ روز پس از تولید پلاستی سول. (b) ۱۵ ماه پس از تولید.

Figure 1: Viscosity flow curve of sample 1,3 and 4 a) 20 days after plastisol preparation; b) 15 months after plastisol preparation.

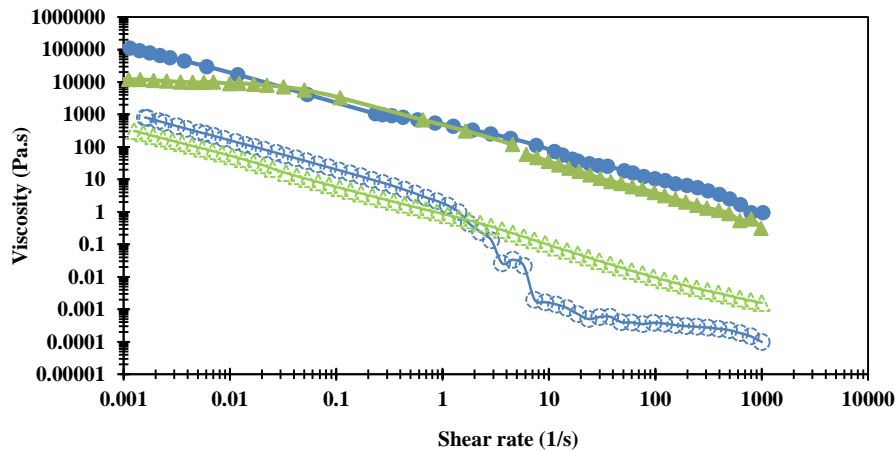
پلاستی‌سول در حالت استراحت شود. این ساختار برای تغییر شکل و جاری شدن نیاز به انرژی اضافی دارد و در نتیجه گرانیروی در سرعت‌های برشی کم افزایش می‌یابد (۱۰). از شکل ۱ مشخص است که افزایش غلظت جامد باعث افزایش گرانیروی پلاستی‌سول‌ها می‌شود. همه نمونه‌ها رفتار تیکسوتروپی را برای محدوده مورد مطالعه نرخ برش از خود نشان دادند (شکل‌های ۲ تا ۴).

در مرحله دوم پس از ۱۵ ماه، نتایج نشان داد که گرانیروی در نرخ‌های برش کم افزایش یافته و ناحیه نیوتنی ناپدید می‌شود که می‌تواند به دلیل نفوذ نرم‌کننده به ذرات پلیمر باشد و در نتیجه فاز مایع را کاهش داده و محتوای جامد را افزایش دهد (شکل b ۱). منظور از کاهش فاز مایع تبخیر آن نیست بلکه نفوذ مولکول‌های نرم‌کننده داخل زنجیرهای پلیمر است که در واقع فاز پیوسته مایع از بین می‌رود. همچنین، تورم می‌تواند منجر به ایجاد ساختار در



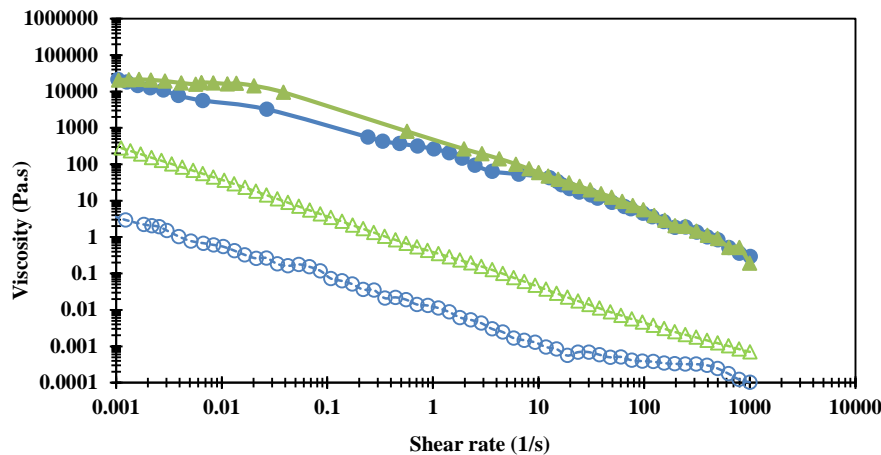
شکل ۲: منحنی جریان نمونه ۱. نماد ▲: ۲۰ روز پس از تولید پلاستی‌سول. نماد ●: ۱۵ ماه پس از تولید پلاستی‌سول. نمادهای تو خالی: منحنی بازگشت منحنی جریان.

Figure 2: Viscosity flow curve of sample 1. ▲ Symbol: 20 days after plastisol production. ● Symbol: 15 months after plastisol production. Open symbols: return curve of flow curve.



شکل ۳: منحنی جریان نمونه ۲. نماد ▲: ۲۰ روز پس از تولید پلاستی‌سول. نماد ●: ۱۵ ماه پس از تولید پلاستی‌سول. نمادهای تو خالی: منحنی بازگشت منحنی جریان.

Figure 3: Viscosity flow curve of sample 2. ▲ Symbol: 20 days after plastisol production. ● Symbol: 15 months after plastisol production. Open symbols: return curve of flow curve.



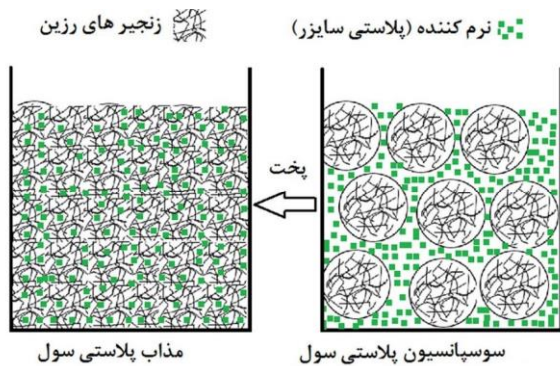
شکل ۴: منحنی جریان نمونه ۳. نماد ▲: ۲۰ روز پس از تولید پلاستی سول. نماد ●: ۱۵ ماه پس از تولید پلاستی سول. نمادهای تو خالی: منحنی بازگشت منحنی جریان.

Figure 4: Viscosity flow curve of sample 3. ▲ Symbol: 20 days after plastisol production. ● Symbol: 15 months after plastisol production. Open symbols: return curve of flow curve.

با بررسی تیکسوتروپی نمونه‌ها از طریق مشاهده ناحیه هیستریز پس از ۱۵ ماه پیری، بدیهی است که هر سه نمونه ناحیه هیستریز بزرگ‌تری را نشان می‌دهند. این تغییر بزرگ در ناحیه هیستریز به دلیل تغییر عمده در ریزساختار پلاستی سول در چنین زمان نگهداری طولانی است. در پیشرفت پیری، رفتار رئولوژیکی و به دنبال آن ساختار ذرات تغییر می‌کند (۸). در طول پیری، اندازه کوچک‌تر ذرات و مساحت سطح بالاتر منجر به افزایش فعل و انفعالات و افزایش گرانیوی شد. اگرچه، پیری در طی ۲۴ تا ۴۸ ساعت اول آشکارتر است، اما تغییرات قابل توجهی نیز در طول مدت نگهداری طولانی مشاهده شد، زیرا پلاستی سول‌ها از اصل برهم نهی زمان - دما (TTS) پیروی می‌کنند. بنابراین، پلاستی سول‌ها در یک دوره زمانی طولانی (مانند افزایش دما) در دمای ثابت به ساختار ژل خود نزدیک می‌شوند.

در طول دوره ذخیره‌سازی طولانی، پس از پیری اولیه، تغییرات عمده‌ای در گرانیوی برشی صفر و ناحیه هیستریز مشاهده شد. نتایج نشان داد که ناحیه نیوتنی اولیه ناپدید شد و ناحیه هیستریز در نمونه‌ها افزایش یافت، که هر دو به دلیل تشکیل ریزساختارهای جدید با نفوذ نرم‌کننده به ذرات پلیمری (تورم) و از بین رفتن کلوخه‌ها بود. پلاستی سول‌ها در یک دوره زمانی طولانی در دمای ثابت به ژل تبدیل می‌شوند که مطابق با مفهوم برهم نهی زمان - دما است.

طرح‌واره ۵ می‌تواند بخوبی رفتار رئولوژیکی سامانه‌های فوق را با کمک تغییر ساختار از سامانه پراکنه‌ای به سامانه همگن که در اثر گذشت زمان و با نفوذ نرم‌کننده درون ذرات رزین ایجاد می‌کند توجیه نماید.



شکل ۵: طرح‌واره تغییرات ساختاری پلاستی سول در اثر دما و یا زمان طبق اصل انطباق زمان - دما در سامانه‌های پلیمری (۲۹).

Figure 5: Schematic of Structural Changes in Plastisol Due to Temperature and/or Time According to the Time-Temperature Superposition Principle in Polymer Systems (29).

۳-۳- مطالعه ساختار ژل در پلاستی سول

پلاستی سول‌های تجاری مختلف مطابق جدول ۱ و پلاستی سول‌های ساخته شده در جدول ۳ مورد بررسی قرار گرفتند.

تیکسوتروپی را می‌توان به عنوان کاهش (بازگشت‌پذیر) گرانیوی سیال در زمانی که به جریان در می‌آید تعریف کرد. تنش تسلیم یک اصطلاح مهم برای توصیف جریان‌پذیری مواد خمیری است. تنش تسلیم استاتیک تنش لازم برای جریان یافتن اولیه ماده می‌باشد (شکل ۶) که بر اساس داده‌های تجربی و با استفاده از رابطه هرشل-بالکلی (رابطه ۱) از نمودار تنش برشی - سرعت برشی توسط نرم‌افزار متلب برای هر نمونه محاسبه شد. با توجه به رفتار رقیق شونده با

شکل ۸ و ۹ تغییرات ناحیه هیستریزس را بر حسب تنش تسلیم استاتیکی به ترتیب برای نمونه‌های صنعتی و نمونه‌های ساخته شده را نشان می‌دهد. نمونه‌هایی با ناحیه هیستریزس بزرگ‌تر تنش تسلیم بیشتری را نشان می‌دهند و بالعکس. نتایج تایید می‌کنند که تنش تسلیم و تیکسوتروپی در پلاستی سول‌های پلی‌وینیل کلراید ناشی از فیزیک بنیادی یکسان است و این ممکن است به استحکام ریزساختار مربوط باشد (۳۰).

جدول ۶: تنش تسلیم استاتیکی و هیستریزس برای نمونه‌های پلاستی سول ساخته شده و نمونه‌های پیر شده آن‌ها پس از ۷ روز انبارداری.

Table 6: Hysteresis area and static yield stress of prepared samples and 7 days aged of them.

Sample	Hysteresis area (Pa/s)	Static yield stress (Pa)
14	890442	2.19
15	2377079	6.55
16	96486	4.7
17	2478955	5.5
18	132550	2.13
19	1991811	5.9
Aged Sample 15	4347761	18.96
Aged Sample 16	1986296	3.53
Aged Sample 17	2763108	18.29
Aged Sample 18	794042	3.72
Aged Sample 19	2559530	11.31

برش در تمام نمونه‌ها، معادله هرشل-بالکلی بهترین تطابق برای برون‌یابی منحنی‌ها را داشت (شکل ۷).

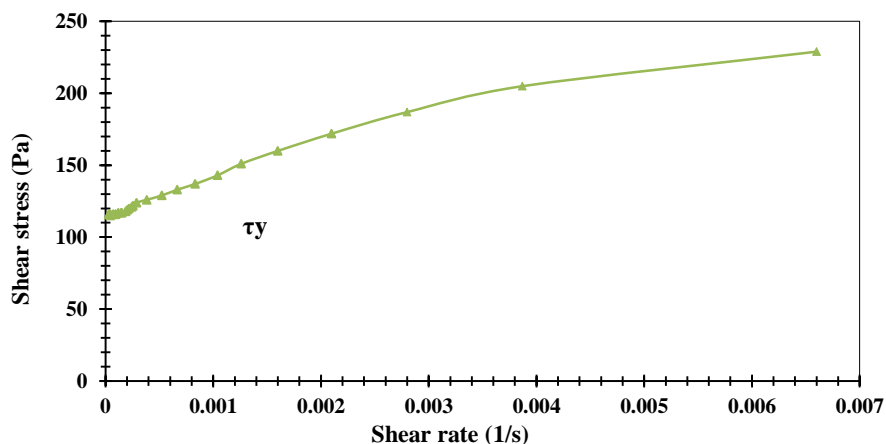
$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

به طور کلی، تنش تسلیم زمانی ظاهر می‌شود که دافعه‌های ذرات به اندازه کافی قوی باشند که ترتیب منظمی از ذرات یا نوعی «بلورشدن درشت» را القا کنند. ناحیه هیستریزس (Pa/s) نیز از نمودار سرعت برشی - تنش برشی به دست آمد (جدول ۵ و ۶).

جدول ۵: هیستریزس و تنش تسلیم استاتیکی برای نمونه‌های پلاستی سول صنعتی.

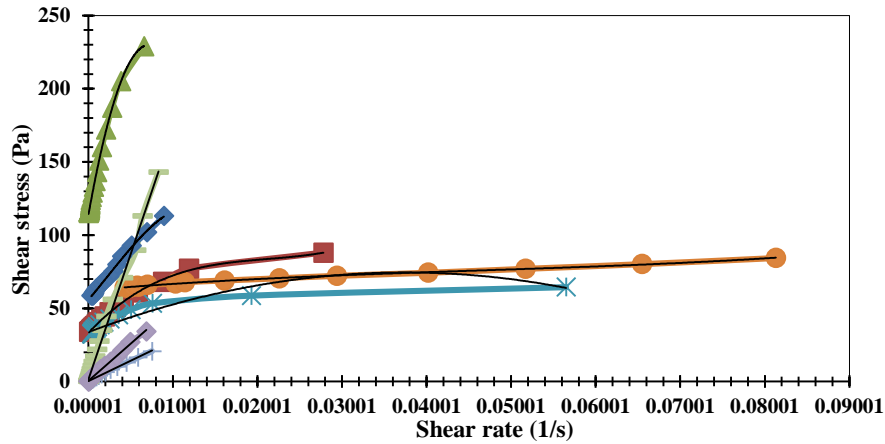
Table 5: Hysteresis area and static yield stress of commercial samples.

Sample	Hysteresis area (Pa/s)	Static yield stress (Pa)
1	261078.66	5.56
2	394416.44	15.15
3	412871.95	12.25
4	265793.56	8.47
5	365536.76	53.02
6	1122321.38	102.6
7	917641.22	96.13
8	272896.63	33.07
9	271169.30	30.79
10	585078.51	65.2
11	615923.69	67.65
12	373158.29	31.39
13	661016.67	84.46



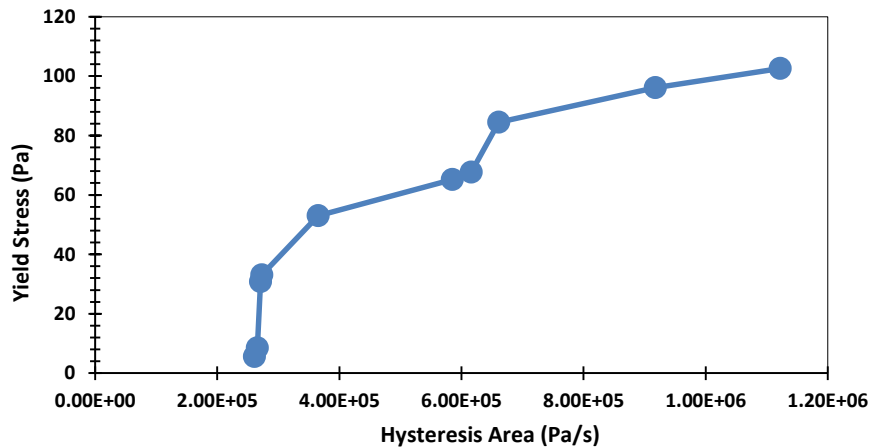
شکل ۶: نمودار تنش برشی بر حسب سرعت برشی.

Figure 6: Shear stress versus shear rate.



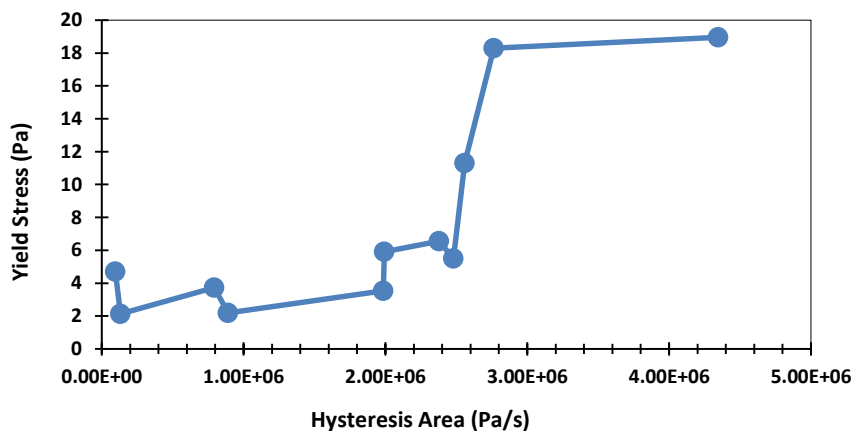
شکل ۷: برون یابی تنش تسلیم استاتیکی در نمودار تنش برشی بر حسب سرعت برشی.

Figure 7: Extrapolation of static yield stress in diagram of shear stress versus shear rate.



شکل ۸: مقادیر تجربی تنش تسلیم و تیکسوتروپی برای نمونه های پلاستی سول صنعتی.

Figure 8: Experimental values of hysteresis area and static yield stress of commercial samples.

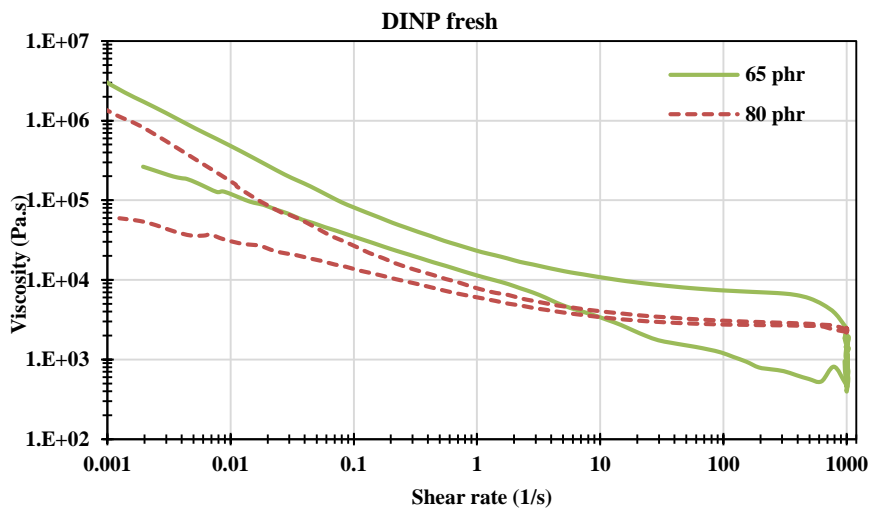


شکل ۹: مقادیر تجربی تنش تسلیم و تیکسوتروپی برای نمونه های پلاستی سول ساخته شده.

Figure 9: Experimental values of hysteresis area and static yield stress of prepared samples.

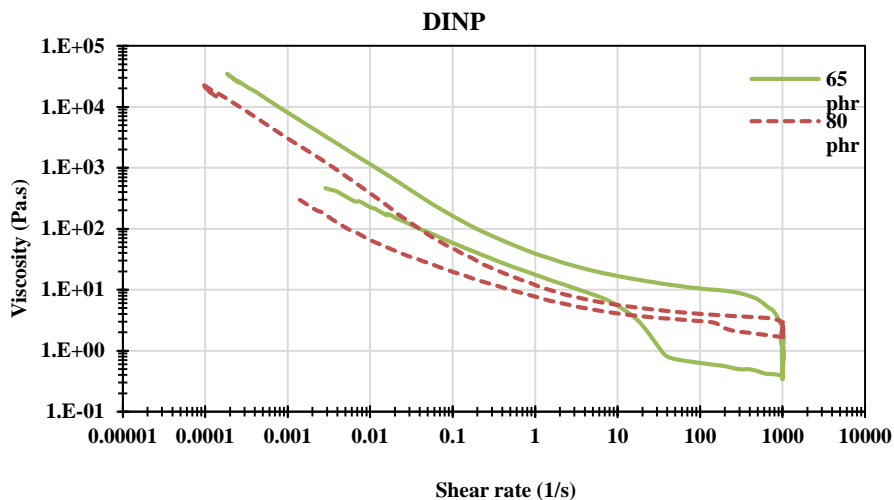
است. همان‌طور که انتظار می‌رفت نمونه‌ها رفتار رقیق شونده با سرعت برشی و تیکسوتروپی نشان دادند. مشاهده می‌شود که نمونه‌ها با مقدار نرم‌کننده کمتر، گرانروی بیشتری در تمام محدوده سرعت برشی داشتند که طبیعتاً نقش نرم‌کننده همین هست. همچنین با مقدار نرم‌کننده کمتر ناحیه هیستریز بزرگ‌تر و تیکسوتروپی بیشتری را نشان می‌دهند (توجه به مقادیر جدول‌های ۵ و ۶).

بررسی رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها با نرم‌کننده‌های دی‌اکتیل‌فتالات، دی‌ایزو‌نونیل‌فتالات و دی‌بوتیل‌فتالات هر کدام با دو مقدار متفاوت نشان داد که گرانروی همه نمونه‌ها با افزایش سرعت برشی کاهش یافته است و منحنی بازگشت گرانروی در تمامی نمونه‌ها در همه محدوده سرعت برشی پایین‌تر از منحنی رفت می‌باشد. برای مثال نمودارهای جریان برشی پایا برای نمونه تازه ساخته شده با نرم‌کننده DINP در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مربوط به پیرشدگی آن پس از ۷ روز



شکل ۱۰: گرانروی بر حسب سرعت برشی نمونه دارای DINP با مقدار ۶۵ و ۸۰، یک روز پس از تهیه پلاستی‌سول.

Figure 10: Viscosity flow curve of samples containing 65 and 80 phr of DINP. 1 day after preparation.



شکل ۱۱: گرانروی بر حسب سرعت برشی نمونه دارای DINP با مقدار ۶۵ و ۸۰، هفت روز پس از تهیه پلاستی‌سول.

Figure 11: Viscosity flow curve of samples containing 65 and 80 phr of DINP. 7 day after preparation.

نرم کننده به ذرات پلیمری (تورم) و از بین رفتن کلوخه‌ها مشاهده شد. بررسی تاثیر مقدار نرم کننده در رفتار رئولوژیکی نشان داد نمونه‌های با مقدار نرم کننده کمتر ناحیه هیستریزس بزرگ‌تر و تیکسوتروپی بیشتری را به دلیل اندرکنش بیشتر بین ذرات پلیمری نشان می‌دهند. نهایتاً، نتایج نشان داد نمونه‌هایی با ناحیه هیستریزس بزرگ‌تر، تنش تسلیم بیشتری دارند و برعکس که تایید می‌کند میزان تیکسوتروپی و تنش تسلیم در پلاستی سول‌های پلی وینیل کلراید هر دو ناشی از استحکام ریزساختار ژل فیزیکی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشگاه رنگ کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

دلیل بزرگ‌تر شدن ناحیه هیستریزس (تیکسوتروپی بیشتر) در نمونه‌ها این است که با کاهش مقدار نرم کننده اندرکنش بین ذرات پلیمری بیشتر شده و ذرات با اتصال قوی‌تری در کنار هم قرار می‌گیرند. لذا بعد از وارد شدن نیروی برشی، تشکیل مجدد شبکه‌های فیزیکی بین زنجیره‌های پلیمری نیاز به انرژی بیشتری دارد و این موجب افزایش تیکسوتروپی یا همان ناحیه هیستریزس می‌شود.

۴- نتیجه گیری

در پوشش‌های پلاستی سول پلی وینیل کلراید ساز و کار تشکیل فیلم به این ترتیب است که پس از اعمال، با گرمادهی، ریز ساختارها تغییر کرده و سامانه به حالت ژل فیزیکی می‌رسد. همچنین، پلاستی سول‌ها در دمای ثابت در مدت زمان طولانی مطابق با مفهوم برهم نهی دما-زمان به ژل تبدیل می‌شوند. در بررسی حاضر، بعد از نگهداری طولانی مدت، تغییرات عمده‌ای در گرانشی برشی صفر (ناحیه نیوتنی اولیه) و ناحیه هیستریزس به دلیل تشکیل ریزساختارهای جدید با نفوذ

۵- مراجع

1. Abdesselam Y, Agassant JF, Castellani R, Valette R, Demay Y, Gourdin D, et al. Rheology of plastisol formulations for coating applications. *Polymer Engineering & Science*. 2017;57(9):982-8. <https://doi.org/10.1002/pen.24475>.
2. Amos SE, Yalcin B. *Hollow glass microspheres for plastics, elastomers, and adhesives compounds*: Elsevier; 2015.
3. Rybachuk G, Kozlova I, Mozzhukhin V, Guzeev V. PVC plastisols: Preparation, properties, and application. *Polymer Science Series C*. 2007;49(1):6-12. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
4. Boudhani H, Lainé C, Fulchiron R, Bounor-Legaré V, Cassagnau P. Viscoelasticity and mechanical properties of reactive PVC plastisols. *Polymer Engineering & Science*. 2009;49(6):1089-98 <https://doi.org/10.1002/pen.21356>.
5. Laine C, Cassagnau P. Prediction of zero shear viscosity of poly (vinyl chloride) plastisols. *Applied Rheology*. 2006;16(3):136-44. <https://doi.org/10.1515/arh-2006-0009>
6. Garcia J, Marcilla A. Influence of the type of resin in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. *Polymer*. 1998;39(2):431-5. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00297-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00297-8).
7. López J, Balart R, Jiménez A. Influence of crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisols. *Journal of applied polymer science*. 2004;91(1):538-44. <https://doi.org/10.1002/app.13122>.
8. Rasteiro M, Antunes E. Correlating the rheology of PVC-based pastes with particle characteristics. *Particulate science and technology*. 2005;23(4):361-75. <https://doi.org/10.1080/02726350500212970>.
9. Barroso EG, Duarte FM, Couto M, Maia J. A rheological study of the ageing of emulsion and microsuspension-based PVC plastisols. *J Appl Polym Sci*. 2008;109(1):664-73. <https://doi.org/10.1002/app.28173>.
10. Hoffmann D, Garcia L. Rheology of PVC plastisols. II: effect of time and temperature. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1981;20(3):335-48. <https://doi.org/10.1080/00222348108219446>.
11. Nakajima N, Harrell E. Viscosity aging of poly (vinyl chloride) plastisol: The effect of the resin type and plasticizer type. *Journal of applied polymer science*. 2005;95(2):448-64. <https://doi.org/10.1002/app.21297>.
12. Grossman RF. *Handbook of vinyl formulating*: John Wiley & Sons; 2008.
13. Marceneiro S, Hu Q, Dias AM, Lobo I, Dias I, de Pinho E, et al. Effects of two phosphonium-type ionic liquids on the rheological and thermomechanical properties of emulsion poly (vinyl chloride)-based formulations plasticized with DINP and CITROFOL. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(41):16061-71. <https://doi.org/10.1021/ie502382a>.
14. Yu BY, Lee AR, Kwak S-Y. Gelation/fusion behavior of PVC plastisol with a cyclodextrin derivative and an anti-migration plasticizer in flexible PVC. *European polymer journal* 2012. p. 885-95. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.02.008>.
15. Shenoy AV. *Rheology of filled polymer systems*: Springer Science & Business Media; 2013.
16. Pishvaei M, Graillat C, McKenna T, Cassagnau P. Rheological behaviour of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles. *Polymer*. 2005;46(4):1235-44. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.047>.
17. Pishvaei M, Graillat C, McKenna T, Cassagnau P. Experimental investigation and phenomenological modeling of the viscosity-shear rate of bimodal high solid content latex. *Journal of Rheology*. 2007;51(1):51-69. <https://doi.org/10.1122/1.2391069>.
18. Barnes HA. *A handbook of elementary rheology*: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth; 2000.
19. Nakajima N, Harrell E. Rheology of PVC plastisol: particle size distribution and viscoelastic properties. *Journal of colloid and interface science*. 2001;238(1):105-15. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7468>.

20. Skeist I. Handbook of adhesives: Springer Science & Business Media; 2012.
21. Nakajima N, Harrell E. Rheology of poly (vinyl chloride) plastisol for superhigh shear-rate processing. I. Journal of applied polymer science. 2010;115(6):3605-9. <https://doi.org/10.1002/app.31366>.
22. Tomas A, Rasteiro M, Gando-Ferreira L, Figueiredo S. Rheology of poly (vinyl chloride) plastisol: Effect of a particular nonionic cosurfactant. Journal of applied polymer science. 2010;115(1):599-607. <https://doi.org/10.1002/app.30998>.
23. Nakajima N, Kwak SY. Effect of plasticizer type on gelation and fusion of PVC plastisol, dialkyl phthalate series. Journal of Vinyl Technology. 1991;13(4):212-22. <https://doi.org/10.1002/vnl.730130411>.
24. Garcia J, Marcilla A. Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols. Polymer. 1998;39(15):3507-14. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10033-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10033-7).
25. Rasteiro M, Tomas A, Ferreira L, Figueiredo S. PVC paste rheology: study of process dependencies. Journal of applied polymer science. 2009;112(5):2809-21. <https://doi.org/10.1002/app.29931>.
26. Ji Y, Tang A, Yang Z, Luo H, Tan H. Changes in rheological properties of polyvinyl chloride plastisols with storage time. Journal of Applied Polymer Science. 2020;137(37):49105. <https://doi.org/10.1002/app.49105>.
27. Pishvaei M, Akbari S, Jebelli S, Pejman S. The time-dependent rheological properties of PVC Plastisol. The third national conference on the role of rheology in related technologies: Amirkabir University of Technology, Faculty of Polymer and Color Engineering; 2018.
28. Marceneiro S, Alves R, Lobo I, Dias I, de Pinho E, Dias AM, et al. Effects of poly (vinyl chloride) morphological properties on the rheology/aging of plastisols and on the thermal/leaching properties of films formulated using nonconventional plasticizers. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018;57(5):1454-67. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03097>.
29. Eftekhari B., Pishvaei M., A Review on the Poly(Vinyl Chloride) Plastisol Coatings and Its Rheology” Journal of Studies in Color World, 10(3), (2020), 13-28. DOR: 20.1001.1.22517278.1399.10.3.2.7
30. Jarny S, Roussel N, Rodts S, Bertrand F, Le Roy R, Coussot P. Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. Cement and concrete research. 2005; 35(10):1873-81. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.009>.

How to cite this article:

Pishvaei M, Eftekhari B. A Rheological Study of Poly(Vinyl chloride) Plastisols: Investigating the Gel Structure at Room Temperature. J Color Sci Tech. 2024;18(1):11-23. <https://dori.net/dor/20.1001.1.17358779.1402.18.1.2.4>[In Persian]