

ONTWIKKELING LAGE DICHTHEID, FTALAAT-VRIJE COATING OP BASIS VAN ACRYLAAT BINDERS

Glen Meir¹

¹Master in de industriële wetenschappen: chemie,
Faculteit industriële wetenschappen, Campus Groep T, Leuven
Vesaliusstraat 13, 3000 Leuven, Belgium

Promotor: Stijn De Jonge
Technologiecluster Materialentechnologie
Faculteit industriële wetenschappen, Campus Groep T, Leuven
Vesaliusstraat 13, 3000 Leuven, Belgium
Stijn.DeJonge@kuleuven.be

Copromotor: Kristof Colladet
Kane Ace™ High Performance Polymers, Kaneka Belgium NV, Nijverheidsstraat 16, 2260 Oevel, België

ABSTRACT

Een underbody coating is essentieel aan de wagen om de carrosserie te beschermen tegen steenslag. Momenteel wordt voornamelijk een PVC-plastisol coating ingezet om deze functie te vervullen. Deze paper richt zich op het onderzoek naar een milieuvriendelijker alternatief voor deze PVC-plastisolen. Dit wordt gevonden in een verschuimd acrylaat plastisol in combinatie met een bio-weekmaker. Er wordt onderzocht welke blaasmiddelen in aanmerking komen om acrylplastisolen te verschuimen en welke weekmaker in staat is om het controversiële diisononylftalaat (DINP) (ftalaat) te vervangen. In de eerste stap werd een potentieel blaasmiddel geselecteerd dat vervolgens geoptimaliseerd werd in functie van het plastisol. Nadien werden alternatieven getest om DINP te kunnen vervangen. Het ontwikkeld plastisol is op basis van Kane Ace™ UC521 met een bio-weekmaker in combinatie van een op OBSH-gebaseerd blaasmiddel.

Trefwoorden: Underbody coating, plastisol, lage dichtheid, bio weekmaker, acrylaat, blaasmiddel

1 INLEIDING

1.1 Probleembeschrijving

Voor underbody coatings bij auto's worden voornamelijk PVC gebaseerde plastisol gebruikt. Het voordeel is dat ze goedkoop zijn, maar een belangrijk nadeel is dat bij verbranding schadelijke stoffen als chloorgas gevormd worden. Dit is nadelig bij de recyclage van wagens. Het PVC in het plastisol kan vervangen worden door een thermoplast die geen schadelijke stoffen vormt bij verbranding. Acrylaten zijn geschikt om deze functie te vervullen. Kaneka produceert PMMA-gebaseerde thermoplasten, specifiek ontworpen voor underbody coating waarvan Kane Ace™ UC521 er een is.

Acrylplastisol worden voornamelijk geproduceerd met di-isononylfataat (DINP) als weekmaker. DINP is een ftalaatgebaseerde weekmaker waar voor- en tegenstanders van zijn. Er dient een vervanger voor DINP gezocht te worden die niet schadelijk is voor mens of dier.

Bijkomend hebben acrylplastisol het voordeel dat deze goed verschuimd kunnen worden. Deze eigenschap draagt bij aan gewichtsverlaging én trillingsdemping in de wagen.

Dit onderzoek richt zich op het formuleren en optimaliseren van een geschikt, verschuimd plastisol dat voor underbody coating gebruikt kan worden. De totale hoeveelheid underbody coating in een wagen is 5 tot 15 kg. Indien een expansie ratio van 50 % kan bekomen worden betekent dit een gewichtsbesparing van 1,7 tot 5 kg per wagen.

1.2 Underbody coating

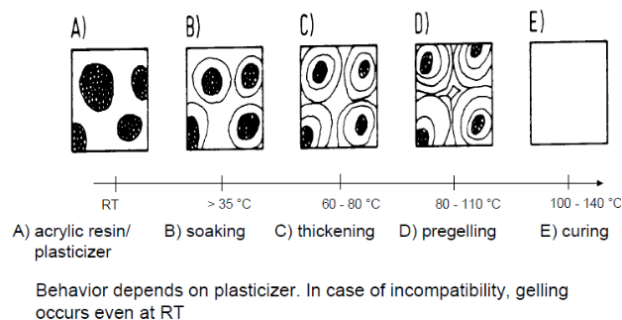
De onderkant van auto's en dan voornamelijk de delen in de wielkappen zijn onderhevig aan steenslag. Deze onderdelen kunnen beschermd worden door een underbody coating (verder afgekort als UBC). Deze coating heeft geen specifieke voorwaarden qua kleur, textuur, glans..., maar de hechting op het metaal en bescherming van het onderliggende metaal tegen corrosie zijn wel belangrijke parameters.

De belangrijkste materialen voor deze applicaties zijn polyurethanen en PVC-plastisol. PVC-plastisol (alsook acrylaatplastisol) worden aangebracht met behulp van een spuitpistool en uitgehard door ze geruime tijd in een oven te plaatsen, hierdoor zwelt het PVC op en vormt zich een homogene film zoals te zien in Figuur 1. Hierop is te zien dat het polymeer de weekmaker bij hogere temperatuur zal opnemen (geleren) en uiteindelijk vanaf 100 °C volledig zal uitharden. De filmdikte bedraagt ongeveer 600 µm.

Het Italiaanse bedrijf PPG heeft een vibratiedempende en massabesparende underbody coating op basis van PVC en microsferen ontwikkeld. Microsferen zijn holle bolletjes die d.m.v. warmte uitzetten, die in verdere proeven van deze paper ook gebruikt zijn. Er werd vastgesteld dat er een zekere geluidsisolatie is en deze bij hogere tonen (20 kHz) meer absorbeert dan bij lage tonen (100 Hz). De akoestische isolatie kan aangewend worden om het geluid van het rijden of invallende steentjes te dempen. Qua hoeveelheid is met deze manier maar de helft nodig dan normaal voor de coating van een auto. [1]

Om de steenslagbestendigheid van een coating te testen wordt een bepaalde dikte aangebracht op een metalen plaat en deze wordt voor een zekere tijd blootgesteld aan steenslag. Na een zekere tijd wordt de schade bekeken en wordt de weerstand tegen steenslag uitgedrukt in kilogram materiaal nodig om 1mm coating weg te nemen. [2]

Gelling process



Figuur 1 Uitharden van een plastisol. De zwarte deeltjes stelt het polymeer voor.

1.3 Plastisol

Een plastisol bestaat uit colloïdaal gedispergeerde thermoplast in een vloeibare weekmaker met enkele additieven zoals vulmiddelen en thixotrope middelen. [3]

1.3.1 Bestanddelen

Een plastisol formulatie wordt weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 Een voorbeeld acrylplastisol formulatie.

Grondstof	Product	Functie	Hoeveelheid (g)
Kane Ace UC521	Acrylhars	Polymeer-binder	100
DINP	Ftalaat	Weekmaker	100
White spirit Type 3	Verdunnings-middel	Verdunner	16,6
Polyurethaan met geblokte isocyaan	Geblokte Isocyaan	Adhesie-promotor	25
Polyamine hardener	Harder voor isocyaan	Hardener	1,6
Neergeslagen CaCO ₃	Neergeslagen CaCO ₃	Vulmiddel	56,9
Vermalen CaCO ₃	Vermalen CaCO ₃	Vulmiddel	56,9
Gefumede silica	SiO ₂	Reologisch hulpmiddel	1,8

Een plastisol bestaat uit vele bestanddelen zoals in Tabel 1 weergegeven. De belangrijkste zijn hieronder kort weergegeven.

Thermoplasten

Als binder wordt een thermoplast gebruikt. Dit kan PVC of acrylaat zijn dat via emulsiopolymerisatie geproduceerd wordt. De primaire polymeren zijn zeer kleine deeltjes van 0,1 tot 2 µm die kunnen samenklitten tot clusters van 30-50 µm. [5] De belangrijkste parameters zijn de molecuulmassa, deeltjesgrootte en vorm. [6]

Weekmaker

Weekmakers verlagen de glastemperatuur van polymeren en maken ze daardoor flexibeler en minder viskeus. De verklaring ligt in het feit dat een weekmaker werkt als een intern smeermiddel in het polymeer. [5]

De werking van een weekmaker is te verklaren door 3 aspecten. Als eerste kruipt de weekmaker als het ware tussen de polymeren en zorgt voor een verminderde interactie tussen de polymeerketens, waardoor de glastemperatuur daalt. In een gesmolten polymeer is met een weekmaker gelatie mogelijk. Deze gel wordt gevormd door polymeer dat opgezwollen is met weekmaker en laat meer beweging toe in polymeren. Vrij volume is een derde parameter die weekmakers beïnvloeden in het polymeer. Weekmakers vergroten de vrije ruimte waardoor de polymeren meer bewegingsvrijheid krijgen. [7]

De meest gebruikte weekmakers voor PVC in underbody coating toepassingen zijn ftalaatesters. Fosfaatesters kunnen ook gebruikt worden om het geheel brandwerend te maken. [8]

Blaasmiddelen

Blaasmiddelen kunnen vast, vloeibaar of gasvormig zijn. Wanneer warmte wordt toegevoegd zal het blaasmiddel ontbinden en gas produceren. Meestal wordt tussen 0,1 m/m% en 15 m/m% toegevoegd.

Er kan zowel een open als gesloten celstructuur ontstaan. De gesloten structuur wordt meestal verkozen omdat deze de druk aanhoudt gedurende de expansie. Beide structuren dienen voor verschillende toepassingen. De open types worden gebruikt voor het opzuigen van vloeistof door capillaire werking en de gesloten types voor geluids- en warmte-isolatie. De cellen hebben een grootte van 50 µm tot 100 µm, maar dit kan sterk variëren en is afhankelijk van het polymeer en eindgebruik.

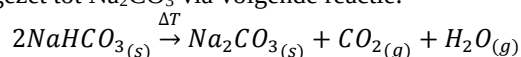
Blaasmiddelen dienen aan enkele voorwaarden te voldoen. Ze dienen lang houdbaar te zijn, op een gecontroleerde manier te ontbinden, niet of weinig schadelijk te zijn en de stabiliteit van het polymeer niet beïnvloeden. Het dient ook cellen met een uniforme grootte te produceren en het gas mag ook niet uit de polymeermatrix diffunderen omdat deze anders inzakt.

Er bestaan 2 categorieën van blaasmiddelen, de fysische en de chemische. De fysische blaasmiddelen zijn gassen zoals CO₂ en N₂ die ingeblazen worden ofwel vloeistoffen zoals heptaan die verdampen bij het verwerken. De chemische blaasmiddelen zijn stoffen als NaHCO₃ en azodicarbonamides die decomposeren tot gassen bij het uitharden van het plastisol. Hierbij is het belangrijk dat de decompositietemperatuur ongeveer gelijk is aan de temperatuur waarbij het plastisol uithardt. Het rendement (gasopbrengst) en de deeltjesgrootte (beïnvloedt de celgrootte) zijn twee volgende belangrijke parameters. Er zijn twee categorieën in de chemische blaasmiddelen; de exotherme en de endotherme. De exotherme blaasmiddelen produceren warmte bij het ontbinden en hieronder valt 4,4'-Oxybis (benzeensulfonylhydrazide) (verder afgekort tot OBSH) en azodicarbonamide. De endotherme blaasmiddelen zullen warmte opnemen gedurende het ontbinden, o.a. NaHCO₃ behoort tot deze

groep. In de volgende experimenten worden enkel chemische blaasmiddelen gebruikt die in volgende paragrafen beschreven worden. [7], [9]

Uitzetbare microdeeltjes zijn een eerste categorie. Dit zijn als het ware holle bolletjes gevuld met gas die uitzetten bij hoge temperatuur. Dit zijn een soort van fysische blaasmiddelen omdat het product geen gassen afgeeft bij expansie. In volgende experimenten worden droge ongeëxpandeerde producten gebruikt. [10]

Azodicarbonamides zijn een tweede categorie. Dit zijn chemische blaasmiddelen die bij hoge temperatuur ontbinden. Azodicarbonamides zetten bij hoge temperatuur om tot N₂, CO, CO₂ en NH₃. De reactie gebeurt in meerdere stappen en meerdere tussenproducten worden hierbij gevormd. [11]. Een gelijkaardig blaasmiddel is OBSH. Deze stof ontbindt op hoge temperatuur (~150 °C) en produceert hierbij H₂O en N₂. [12] De reactieschema's van de ontbinding van azodicarbonamides en OBSH zijn in bijlage weergegeven. Het laatste type blaasmiddel dat gebruikt wordt, is NaHCO₃. Vanaf een temperatuur van 100 °C begint NaHCO₃ CO₂ af te geven. [13] Bij 200 °C is alle NaHCO₃ omgezet tot Na₂CO₃ via volgende reactie:



Bij al deze types van blaasmiddelen komt er uiteraard een gas vrij, dit kan H₂O, CO₂, N₂, NH₃, CO of een ander gas zijn, maar om een effect te hebben dient het plastisol viskeus genoeg te zijn om dit gas bij te houden.

Vulmiddelen

Vulmiddelen worden toegevoegd om de kosten van het materiaal te drukken, dit is voornamelijk CaCO₃ dat al dan niet behandeld is met diverse technieken. [14]

Adhesie promotor

Plastisolen hebben een zekere chemische binding nodig om aan het oppervlak te hechten. Deze hechting gebeurt met behulp van aromatische polyisocyanaten die mee in het plastisol worden gedispergeerd. Deze 'adhesion promotors' zoals ze ook worden genoemd, zullen reageren met de polaire groepen op het metaaloppervlak waaraan het moet hechten om een goede binding te bekomen. [15], [16]

Andere

Er kunnen nog stoffen worden toegevoegd om de viscositeit te verhogen of te verlagen, reologische eigenschappen te wijzigen of om het mixen te verbeteren. [17], [18]

1.3.2 Toepassingen

Plastisolen kunnen voor allerlei doeleinden gebruikt worden. Reeds vermeld kan het gebruikt worden voor underbody coating van auto's, maar in de automobielsector heeft het nog andere functies. Het kan eveneens als 'body sealer' gebruikt worden ter preventie van roest en water insijpeling en als geluidsisolerende coating om resonantie te onderdrukken.

Ook in andere sectoren heeft het zijn nut. Het kan gebruikt worden als inkt voor het printen van T-shirts, voor het aanbrengen van 'dip coatings' voor elektrisch en medisch materiaal en zelfs als vloerbekleding ("vinyl") of behangpapier kan het dienst doen. [4]

1.4 Overzicht van alternatieven voor acrylplastisol

Zoals reeds eerder beschreven zijn er enkele alternatieven voor het gebruik van acrylplastisol als underbody coating. PVC-plastisol zijn de coatings die het dichtst aanleunen bij acrylaatcoatings. Ze bestaan uit ongeveer dezelfde componenten, maar gebruiken PVC als binder. Typische eigenschappen zijn een veel lagere viscositeit dan acrylpolymeren en zijn om deze reden ook beter aan te brengen. Nadelig aan PVC-plastisol is zoals eerder beschreven het feit dat er Cl-groepen aanwezig zijn, die bemoeilijken de recycleerbaarheid. Chloor wordt gevormd bij de verbranding van deze plastisol. [19]

Polyurethanen kunnen ook gebruikt worden voor underbody coating. Het bestaat uit 2 componenten; een poly-isocyaanate en een binder die hydroxylgroepen bevat. Deze componenten worden pas bij het aanbrengen bij elkaar gevoegd om vroegtijdige uitharding te vermijden. Het aanbrengen gebeurt met een twee-componenten spuitpistool. Het gevormde product bestaat uit een gecrosslinked netwerk en is veel flexibeler dan PVC-plastisol. Met dit product kan met een kleinere dikte eenzelfde weerstand tegen steenslag bekomen worden i.v.m. PVC-plastisol. Dit voordeel wordt te niet gedaan door een hogere prijs en de schadelijkheid voor het milieu. [2]

Een alternatief voor coatings is gebruik maken van een plastic cover die geïntegreerd wordt in het chassis. Dit dient dan op maat gemaakt te worden wat de kosten omhoog drijft. De cover bestaat uit één stuk en kan mogelijk beter bestand zijn tegen impact, maar de prijs heeft ervoor gezorgd dat deze techniek niet veel gebruikt wordt. [19]

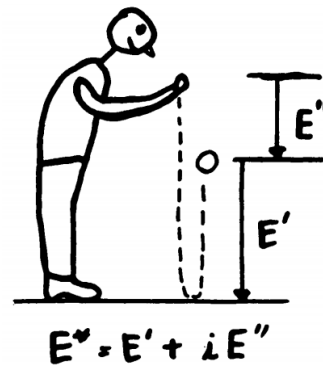
1.5 Polymeren voor geluids- en vibratiedemping

1.5.1 Dempingsprincipes

Om de demping te verklaren dient allereerst de complexe modulus toegelicht te worden. Deze wordt beschreven als volgt:

$$E^* = E' + iE''$$

Hierin is E^* de complexe modulus, E' de storage-modulus en E'' de loss modulus. Hierbij is E' een maat voor de energie die opgeslagen en weer afgegeven kan worden. De E'' is een maat voor de energie die verloren gaat (bijvoorbeeld als warmte). Figuur 2 toont dit aan. Een visco-elastische bal wordt van een bepaalde hoogte losgelaten en deze komt terug tot een zekere hoogte die evenredig is met de storage modulus. Het hoogteverschil tussen de begin- en eindhoogte is evenredig met de loss modulus.

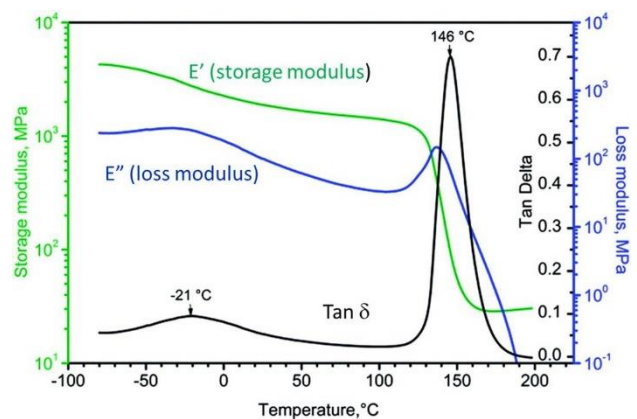


Figuur 2 complexe modulus, overgenomen uit [20]

Om de demping in een materiaal te verhogen dient de verhouding E'' t.o.v. E' groter te worden, ook wel de $\tan \delta$ genoemd.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

De $\tan \delta$ is het grootst bij polymeren net na de glastemperatuur zoals op Figuur 3 te zien is.

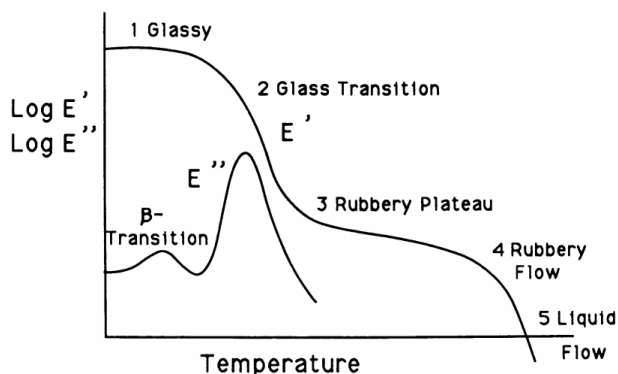


Figuur 3 E' , E'' en $\tan \delta$ bekomen door meting met behulp van DMTA-meting. De glastemperatuur ligt op 130°C bij dit polymeer. [21]

De mate van demping wordt bepaald met behulp van een DMTA (dynamic mechanical thermal analysis). Hierbij wordt, in functie van de temperatuur, een kracht op het monster uitgeoefend en bepaald in hoeverre het monster mee beweegt. De fase tussen de aangelegde kracht en verplaatsing is de hoek δ uit de $\tan \delta$.

1.5.2 Demping bij polymeren

Polymeren kunnen op bepaalde manieren worden aangepast zodat de $\tan \delta$ -piek tussen de juiste temperaturen valt. Allereerst bepaalt het gebruikte polymeer de ligging van de piek en de piekhoogte. Dit is te wijten aan de regio waar het visco-elastisch gedrag plaatsvindt, te zien op Figuur 4.



Figuur 4 Dampingsgebied bij polymeren. [20]

Zoals te zien is, is de loss modulus het grootste bij de glastransitie. Ervoor is de stijfheid van het materiaal te groot en bij een hogere temperatuur is het materiaal te vloeibaar voor deze toepassing.

De ligging van de piek kan in bepaalde mate nog worden verschoven hetzij naar een lagere temperatuur door toevoeging van meer weekmaker, hetzij naar een hogere temperatuur door toevoeging van meer vulmiddel.

De dampingspiek kan eveneens verbreed worden door menging van 2 polymeren met een verschillende glastemperatuur. Goed mengbare polymeren geven een brede piek en slecht mengbare polymeren zorgen ervoor dat de individuele pieken nog te zien zijn, maar lichtjes naar elkaar toe verschoven zijn.

2 MATERIALEN EN METHODE

2.1 Materialen

Hieronder wordt een kort overzicht gegeven van de gebruikte materialen.

2.1.1 Thermoplasten

Er werden een aantal polymeren gebruikt als binder in de plastisol. Twee typen werden hiervoor gebruikt; de op PVC-gebaseerde thermoplasten en de acrylaat thermoplasten.

UC521 is een op PMMA gebaseerde acrylaat thermoplast. PSH-10 en PCH-843 zijn op PVC-gebaseerde thermoplasten. PCH-843 is een copolymeer met vinylacetaat.

2.1.2 Weekmaker

Er zijn veel weekmakers beschikbaar die gebruikt kunnen worden. In alle geteste formulaties werd DINP (Diisononylftalaat) gebruikt. Dit is een mengsel van isomeren van isononyl-esters van ftaalzuur en de huidige standaard in UBC. In een latere fase worden meerdere weekmakers getest.

2.1.3 Vulmiddelen

CaCO_3 wordt gebruikt als vulmiddel, het wordt verwerkt tot een pasta met een 3-roll-mill opdat de deeltjesgrootte beperkt is (enkele micrometer). Er wordt neergeslagen CaCO_3 en vermalen CaCO_3 gebruikt in deze pasta met DINP als solvent, de verhoudingen zijn respectievelijk 350/350/300.

2.1.4 Adhesie promotor

De gebruikte adhesiepromotor bestaat uit twee delen. Het eerste deel is een geblokt isocyanaat en het tweede is een amine hardener om de uitharding te starten. Dit zorgt voor de crosslinking.

2.1.5 Blaasmiddelen

In totaal zijn 19 blaasmiddelen getest. Er zijn 4 types blaasmiddelen: microsferen, azodicarbonamides, OBSH en NaHCO_3 .

Er waren in totaal 5 types microspheres, 7 types azodicarbonamides, 4 types OBSH en 3 types NaHCO_3 voorradig. Er zal met nummers gewerkt worden om de verschillende blaasmiddelen aan te duiden.

2.1.6 Reologie modifiers

Om de viscositeit te verhogen, te verlagen of de eigenschappen te wijzigen, wordt white spirit type 3 en gefumede silica (thixotroop middel) toegevoegd.

2.2 Methoden

2.2.1 Aanmaak plastisol

Formulatie plastisol

Weekmaker, vulpasta en white spirit type 3 werden afgewogen in een blik. Het polymeer werd al roerend toegevoegd. Het mengsel werd vervolgens geroerd voor 3 minuten op 3000 tpm. De ontbrekende ingrediënten werden nadien toegevoegd en er werd nogmaals gedurende 2 minuten geroerd op 3000 tpm. Hierbij moet opgelet worden dat het mengsel niet warmer wordt dan 35°C anders is koeling noodzakelijk. Het mengsel werd nadien ontlucht onder vacuüm gedurende 10 minuten op 300 tpm.

Coaten van de film

Vervolgens werd een film van 2 mm gecoat op een met teflonspray ingesmeerde plaat. Het geheel werd gebakken bij 150°C voor 20 minuten.

De film werd vervolgens 24 uur in een geacclimatiseerde kamer gelegd om daarna op maat te worden gesneden en de dikte ervan te bepalen met de schroefmaat. De dikte werd over 16 punten gemeten om vervolgens het gemiddelde te bepalen.

2.2.2 Visuele testen

Oppervlaktestructuur

Nadat de film uitgehard is, werd de textuur beoordeeld. Deze kan ruw, glad of licht ruw zijn. Deze aanduiding is indicatief, maar belangrijk voor de hechting van de lak die nadien nog aangebracht wordt op het uiteindelijke product. Een glad oppervlak zonder oneffenheden is het meest gewenst.

Plasticizer migratie

Wanneer het plastisol is uitgehard, kan het gebeuren dat de plasticizer uit de film migreert. Wanneer hierop nog een coating wordt aangebracht zal dit de hechting sterk beïnvloeden en er mogelijk voor zorgen dat de coating loskomt. Migratie zal ervoor zorgen dat de plastisol formulatie niet bruikbaar is.

2.2.3 Fysische testen

Expansie ratio

Om de effectiviteit van het blaasmiddel te testen, werd de expansie ratio bepaald. Dit is de extra dikte van een plastisol te wijten aan het blaasmiddel. Dit werd gemeten door de dikte te vergelijken met een referentie (zonder blaasmiddel).

Viscositeit

Maximaal een dag nadat het plastisol (dispersie) gemaakt is, dient de viscositeit gemeten te worden. Dit gebeurt door een weinig plastisol aan te brengen op een rheometerplaat. Er wordt gebruik gemaakt van een plaat-plaat geometrie van 20 mm diameter die op een afstand van 500 μm van elkaar wordt ingesteld. Beide platen worden op een temperatuur van 25,0 °C gehouden en de afschuifsnelheid wordt verhoogd van 0 s^{-1} tot 25 s^{-1} en opnieuw naar 0 s^{-1} . De viscositeit bij een afschuifsnelheid van 20,5 s^{-1} en 2,05 s^{-1} worden genoteerd. Deze zijn indicatief voor het aanbrengen van het plastisol via het opspuiten (20,5 s^{-1}) en nadat het aangebracht is, zal blijven hangen (2,05 s^{-1}). De Brookfield viscositeit wordt meer gebruikt in de industrie en wordt gemeten bij 20 tpm met behulp van spindel 4 (standaard spindel). De viscositeit wordt genoteerd bij constante waarde.

Treksterkte

De film wordt versneden nadat deze 24 uur in een geacclimatiseerde kamer gelegen heeft tot een halter van 4 mm diameter in het midden. De dikte van de halter werd gemeten en ingevoerd in het programma. Het monster werd ingeklemd en uitgetrokken tot breuk. Er werd getrokken met een snelheid van 200 mm/min en dit werd 5 keer herhaald. De meting verloopt volgens ISO 527-3. Voor deze meting werd een trekbank van Zwick gebruikt.

Dynamische mechanische thermische analyse (DMTA)

De film die minstens 24 uur in een geacclimatiseerde kamer gelegen heeft, werd ingeklemd in het DMTA toestel en werd na afkoelen tot -40 °C vastgeschroefd. Hierna wordt verder gekoeld tot -60 °C en geleidelijk opgewarmd tot 130 °C met een snelheid van 3 °C/min. In dit temperatuurtraject wordt de modulus en de loss modulus bepaald om nadien de $\tan \delta$ te berekenen. Hiervoor werd een trilling op het monster gezet van 1 Hz en werd de uitwijking t.o.v. de kracht gemeten.

‘Brass-nuts Test’

De ‘brass-nuts test’ is ontworpen om de ‘chipping resistance’ (weerstand tegen inslag van deeltjes) te bestuderen. Voor deze test wordt het te testen product aangebracht op een metalen plaat die vooraf gecoat werd met een zogenaamde ‘e-coat’ (coating die aangebracht wordt op het chassis van de auto als primer). De plaat wordt vervolgens onder een hoek van 60° gezet onder een buis van 2 meter hoog. Bovenaan wordt telkens 3 kg ‘gestandaardiseerde’ bouten ingegoten. Dit wordt herhaald tot de metalen plaat onder de coating zichtbaar wordt. Het resultaat van deze test geeft het aantal kilogram bouten per millimeter coating die nodig zijn om de coating te beschadigen.

Lap shear test

Deze test is ontworpen om de adhesiesterkte van het uitgeharde plastisol op de ondergrond te bepalen. 2 plaatjes gecoat in e-coat worden aan elkaar geplakt met plastisol met een ‘voeg’ van 2mm. De plaatjes worden uitgehard via de normale procedure (20 min bij 150°C in een oven). Nadien worden de plaatjes van elkaar getrokken en de spanning (in N/mm²) berekend die daarvoor nodig was.

Hardheidsmeting

De hardheid van het uitgehard plastisol wordt gemeten met behulp van een durometer die uitgerust is met een shore a-schaal.

Wateropname

Een uitgehard plastisol wordt gedurende een specifieke tijd in het water gelegd, nadien afgedept en gewogen. De extra massa water wordt berekend en relatief t.o.v. de beginmassa uitgerekend.

Gelatietemperatuur

De temperatuur waarbij het plastisol begint te geleren wordt met behulp van een rheometer bepaald. Het gebruikte materiaal is gelijk als bij de viscositeitsmeting, maar de instellingen zijn lichtjes verschillend. De plaat wordt verwarmd tot 50 °C en vervolgens tot 200 °C met een snelheid van 10 °C/min. De spindel draait daarbij met een hoeksnelheid van 6,23 rad/s en de aangebrachte spanning bedraagt 6 %.

VOC en FOG

De VOC (volatile organic compounds, vluchtige en semi-vluchtige componenten tot n-C20) en FOG (vluchtige en semivluchtige componenten tot n-C32) worden gemeten door het monster te verwarmen gedurende een bepaalde tijd. Voor VOC is dit 30 minuten bij 90 °C en voor FOG wordt dit gevolgd door 60 minuten bij 120 °C. Het massaverlies voor en na het opwarmen zijn de organische componenten die verdampt zijn. Deze methode is volgens de norm VDA 278.

Een alternatieve methode is door het monster 1 uur te verwarmen bij 110°C. Deze wordt vermeld als KB-VOC (interne test bij Kaneka).

3 RESULTATEN & DISCUSSIE

3.1 Selectie van een geschikt blaasmiddel en optimaliseren van de expansie ratio

3.1.1 Screening blaasmiddelen

In een eerste reeks experimenten wordt een screening uitgevoerd om alle 19 voorradige blaasmiddelen te testen. Hiervoor werd 1,0 m/m % blaasmiddel toegevoegd aan een vereenvoudigde formulatie (Testformulatie 1 (uit bijlage 1)).

Uit de resultaten van deze reeks experimenten, die te vinden zijn in bijlage 2.1 blijkt dat er een grote variatie bestaat tussen de verschillende blaasmiddelen. Op basis van het expansie ratio werden per type 2 tot 3 blaasmiddelen geselecteerd welke in de volgende test gebruikt werden.

Tabel 2 Geselecteerde blaasmiddelen

MS type	AZO type	OBSH type	NaHCO ₃ type
1, 3	4, 6, 7	1, 3	1, 2

3.1.2 Screening thermoplasten

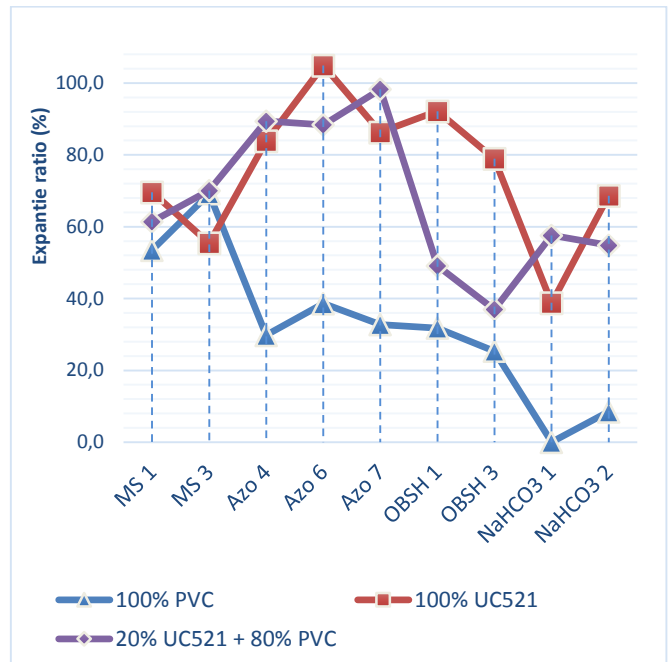
Omdat het gebruikte thermoplast ook een zekere invloed kan hebben op de eigenschappen, worden 3 thermoplasten (en mengsels) getest en met mekaar vergeleken. Hiervan is de samenstelling in Tabel 3 weergegeven (en eveneens te vinden in bijlage 1 (formulatie 1 tot 3 met variatie van blaasmiddel)).

Tabel 3 Samenstelling thermoplasten

Samenstelling (m/m %)	1	2	3
UC521	100		20
PSH-10		50	40
PCH-843		50	40

Mengsel 2, dat 100% PVC bevat, dient hier als referentie aangezien dit het meest gebruikt wordt voor deze toepassing.

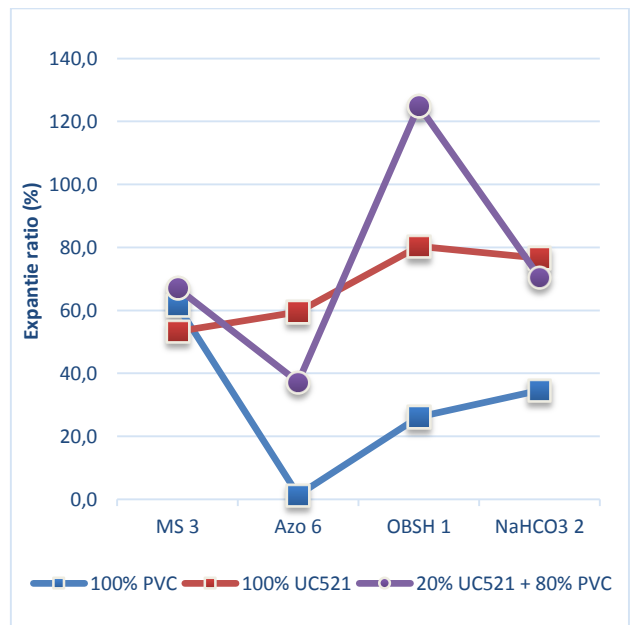
De resultaten van dit onderzoek zijn te vinden in bijlage 2.2 alsook op Figuur 5. Het mengsel van PVC met UC521 expandeert meer dan PVC en overtroeft de expansie van UC521 bij sommige blaasmiddelen. De blaasmiddelen op basis van azodicarbonamide en die op basis van OBSH vertonen de grootste expansie.



Figuur 5 Expansie van PVC, UC521 en mengsel van beide in combinatie van 9 geselecteerde blaasmiddelen.

Uit deze resultaten worden de volgende blaasmiddelen gekozen: MS 3, Azo 6, OBSH 1 en NaHCO₃ 2 (het beste blaasmiddel per categorie).

De vier geselecteerde blaasmiddelen worden getest in de volledige standaardformulatie, inclusief adhesie promotor. De gebruikte formulaties zijn te vinden in bijlage 1 (formulatie 4-6 met variatie van blaasmiddel).



Figuur 6 Vergelijking van de verschillende blaasmiddelen en thermoplasten na toevoeging van adhesie promotor.

De toevoeging van de adhesie promotor had een effect op de expansie ratio, maar er blijft een duidelijke trend

aanwezig tussen de plastisol en met verschillend polymeer zoals in Figuur 6 te zien is (resultaten in bijlage 2.3). Voor plastisol in combinatie met microsferen is er weinig verschil tussen de verschillende polymeren. De andere typen blaasmiddelen lijken beter te werken voor plastisol op basis van UC521 en/of een mengsel van UC521 en PVC. Van deze blaasmiddelen blijkt OBSH de betere te zijn gevolgd door NaHCO_3 .

De lagere expansie bij PVC-plastisol is te verklaren aangezien PVC een hogere gelatietemperatuur heeft. Terwijl een acrylaatplastisol al een film heeft gevormd vóór het blaasmiddel decomponeert, zal voor PVC al een gedeelte van het blaasmiddel zijn gedecomponeerd vóór er zich een film heeft gevormd. Dit probleem stelt zich niet bij het gebruiken van microsferen hetgeen ook uit de resultaten blijkt.

UC521 blijkt in de meeste gevallen beter te werken dan PVC/UC521, behalve voor de OBSH.

3.1.3 Effect van de viscositeit

Parameters

Er werden voorbereidende experimenten uitgevoerd om de te wijzigen parameters te evalueren. Er werd bepaald dat 3 parameters gewijzigd konden worden. Deze zijn: de hoeveelheid weekmaker, het vulmiddel en het verdunningsmiddel.

Hieruit bleek dat voor de plastisol op basis van UC521 best de hoeveelheid weekmaker en vulmiddel gewijzigd kan worden om de viscositeit te beïnvloeden. De hoeveelheid verdunningsmiddel blijft ongewijzigd om geen mixproblemen te veroorzaken.

Bij de plastisol op basis van PVC en UC521 worden dezelfde parameters gewijzigd en wordt de hoeveelheid verdunningsmiddel weggelaten.

Door deze wijzigingen wordt een viscositeit bekomen die bij 2,05 shear snelheid rond de 10-50 Pa.s zal zijn. Niet te viskeus om te verwerken en viskeus genoeg zodat de gevormde gasbellen in de film blijven. Maar bij hoge shear rate ($20,5 \text{ s}^{-1}$) dient de viscositeit nog steeds tussen de 1 en 10 Pa.s te liggen.

Design of experiments

Bij beide plastisol (op basis van UC521 en een mengsel van UC521 en PVC) wordt de hoeveelheid weekmaker en vulmiddel gewijzigd en de invloed ervan op de viscositeit bepaald. Verwacht wordt dat de viscositeit stijgt bij hogere vulmiddel-ratio's en bij lagere weekmaker-ratio's.

De effecten van het design worden gemeten door middel van viscositeitsmetingen (op 2 shear rates) en de expansie ratio.

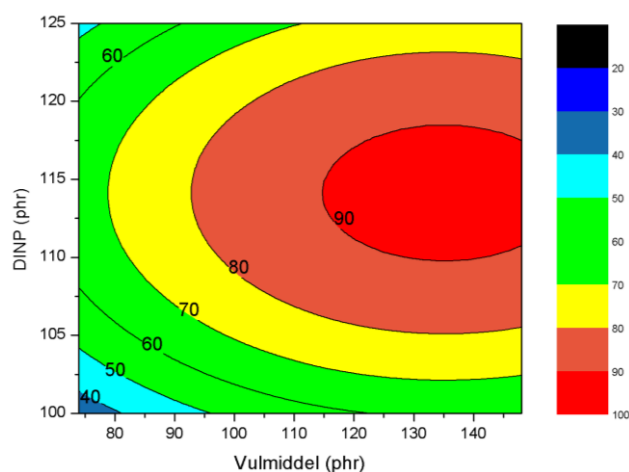
Er wordt gewerkt met een full factorial design, wat inhoudt dat er 11 metingen gebeuren (4 hoekpunten, 4 axiale punten en 3 maal het middelpunt). De gebruikte software is van het bedrijf genaamd Umetrics, het programma heet 'MODDE - Design of Experiments'.

Er wordt verwacht dat bij een viscositeit bij lage shear ($2,05 \text{ s}^{-1}$) van 10 tot 50 Pa.s een optimum te vinden is in mate van expansie.

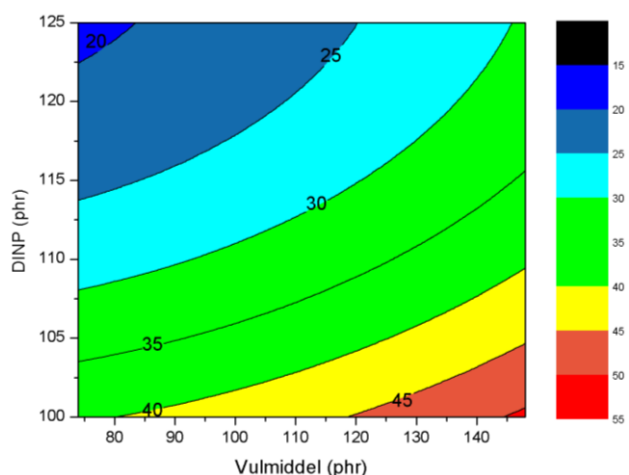
In volgende grafieken en berekeningen wordt phr als eenheid gebruikt, dit staat voor delen per 100 delen binder (parts per hundred resin).

UC521

Plastisol op basis van UC521 zijn tamelijk viskeus en kunnen in viscositeit verlaagd worden om de vorming van gasbellen door het blaasmiddel beter te capteren (althans in theorie). Het vulmiddel en de hoeveelheid weekmaker (DINP) worden gevarieerd, respectievelijk tussen volgende grenzen 74 – 148 phr (vulmiddel) en 100 – 125 phr (weekmaker). Normale waarden zijn 114 phr vulmiddel en 100 phr weekmaker. Hiervan wordt vervolgens een model opgesteld waarvan hieronder de resultaten zijn weergegeven.



Figuur 7 Variatie van vulstof en weekmaker met behulp van design of experiments bij UC521 als binder. Hierbij zijn de getalwaarden de expansie ratio's van de respectievelijke samenstelling.



Figuur 8 Variatie van vulstof en weekmaker met behulp van design of experiments (viscositeit bij $2,05 \text{ s}^{-1}$ shear) bij UC521 als binder. Hierbij zijn de getalwaarden de viscositeit (bij een shear van $2,05 \text{ s}^{-1}$) van de respectievelijke samenstelling.

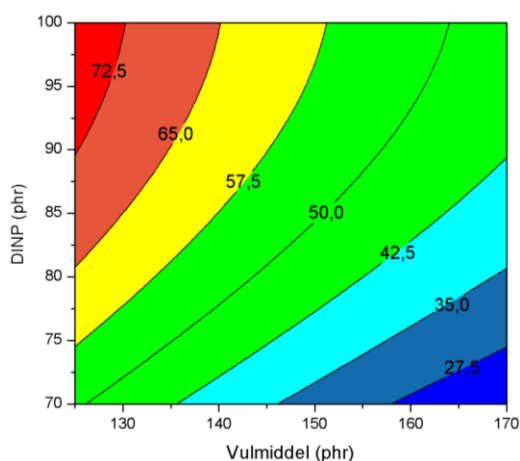
Zoals op Figuur 7 en Figuur 8 te zien is, is er geen verband tussen de viscositeit en de expansie ratio bij gebruik van OBSH als blaasmiddel. Hoewel er geen verband is, is de data nog steeds bruikbaar. Er werd hier gezocht naar het

optimum, de samenstelling met de hoogste expansie ratio, en die is gevonden. Op Figuur 7 is te zien dat het optimum te vinden is bij 137 phr vulmiddel en 113 phr DINP. Deze resultaten werden met de software berekend door middel van een parabolische benadering.

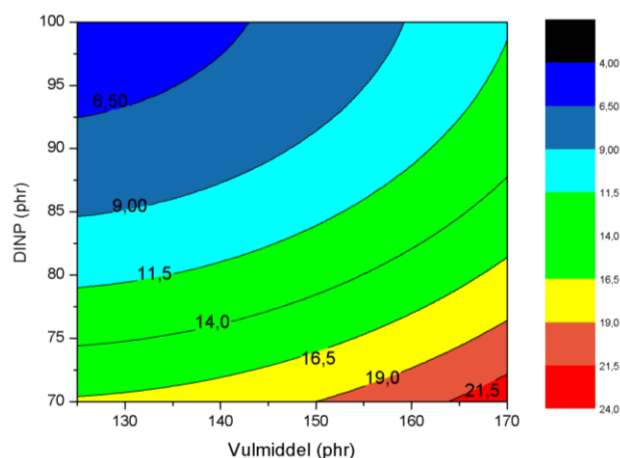
Een plastisol met deze specificaties werd gemaakt om dit te verifiëren. Dit gaf een expansie ratio van 85%.

UC521-PVC

Plastisolen op basis van UC521 met PVC hebben een heel lage viscositeit die ervoor kan zorgen dat de gevormde gasbellen van het blaasmiddel niet gevangen blijven in het plastisol. Dit kan bijgestuurd worden door de viscositeit te verhogen. Dit gebeurde concreet door net als bij UC521 de hoeveelheid weekmaker en vulmiddel te variëren, maar in dit geval in die mate dat de viscositeit verhoogde. De hoeveelheid vulmiddel werd gevarieerd tussen 125 en 175 phr en de hoeveelheid weekmaker tussen 70 en 100 phr. Normale waarden zijn 114 phr vulmiddel en 100 phr weekmaker.



Figuur 9 Variatie van vulstof en weekmaker met behulp van design of experiments bij UC521/PVC als binder. Hierbij zijn de getalwaarden de expansie ratio's van de respectievelijke samenstelling.



Figuur 10 Variatie van vulstof en weekmaker met behulp van design of experiments (viscositeit bij $2,05 \text{ s}^{-1}$ shear) bij UC521/PVC als binder. Hierbij zijn de getalwaarden de viscositeit (bij een shear snelheid van $2,05 \text{ s}^{-1}$) van de respectievelijke samenstelling.

Figuur 9 en Figuur 10 tonen een heel ander beeld bij acrylaat/PVC-plastisolen. De spreiding in expansie ratio is veel groter dan bij acrylaatplastisolen en belangrijker: het verwachte effect werd niet bereikt. Er blijkt dat bij een verhoogde viscositeit bij lage shear snelheid ($2,05 \text{ s}^{-1}$) de expansie ratio verlaagt i.p.v. verhoogt. Een optimum bepalen uit Figuur 9 is niet mogelijk aangezien dit buiten het model ligt. De oorspronkelijke formulatie met 114 phr vulmiddel en 100 phr weekmaker blijkt volgens Figuur 9 een hogere expansie te bezitten dan de geteste stalen. Daarom werd geen 2^{de} design opgesteld en werd de oorspronkelijke formulatie aangehouden.

Er werd een ander fenomeen vastgesteld. De plastisolen met een hogere viscositeit hadden tamelijk grote luchtbellen tussen de plaat en de film. Een mogelijke verklaring is dat het gevormde gas niet kon uitzetten in het plastisol en een weg met minder weerstand vond tussen het plastisol en de plaat. Het plastisol wordt viskeuzer naarmate de temperatuur stijgt, mogelijk is het hierbij te viskeus geworden om nog verdere expansie (in de film) van toe te laten.

3.2 Selectie van een ftalaat-vrije weekmaker

Na een geschikt blaasmiddel gevonden te hebben, werd vervolgens de weekmaker bestudeerd. Het doel hierbij is om een weekmaker te vinden die een plastisol met dezelfde ofwel betere eigenschappen oplevert t.o.v. het DINP-gebaseerd plastisol.

Er werd reeds vastgesteld binnen Kaneka dat plastisolen op basis van UC521 en DINP goede dempingeigenschappen bezitten. Bij de selectie van de weekmaker moest rekening gehouden te worden dat deze eigenschappen niet verloren gaan of dat deze door middel van lichte wijzigingen in de formulatie opnieuw verkregen kunnen worden.

3.2.1 Selectie weekmaker

Tabel 4 toont de geselecteerde weekmakers. Er werd gekozen voor 2 biogebaseerde weekmakers, een adipaat en een fosfaatgebaseerde weekmaker.

Tabel 4 Selectie van weekmakers

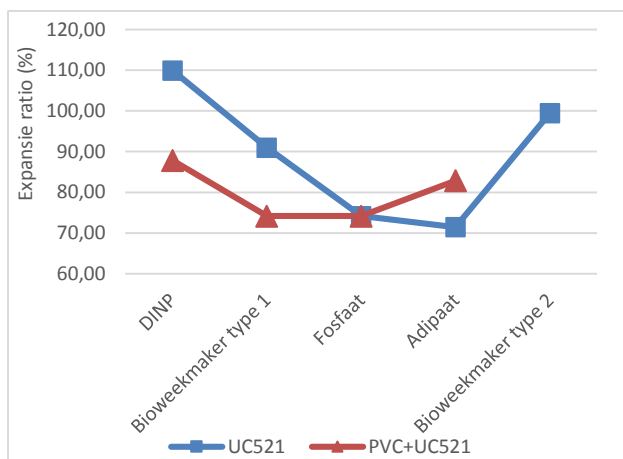
Weekmaker	Type
DINP (referentie)	ftalaat
Bio-weekmaker type 1	isosorbide diësters (biogebaseerd)
Bio-weekmaker type 2	Isosorbide diësters (biogebaseerd)
Adipaat weekmaker	adipaat
Fosfaat weekmaker	fosfaatester

Bij de selectie werd gekeken dat er een zekere variatie in zat en dat ze in combinatie met acrylaatplastisolen gebruikt kunnen worden, wat niet altijd het geval is. DINP (ftalaat) werd als referentie genomen en de verschillende weekmakers werden hiermee vergeleken.

De bio-weekmakers zijn gebaseerd op isosorbide diësters en werden uit natuurlijke grondstoffen verkregen. De adipaat gebaseerde weekmaker heeft als functionele groep een alkylketen met 2 eindstandige zuurgroepen, die al dan niet veresterd is. De fosfaat gebaseerde weekmaker bevat

een fosfaatester dat brandvertragende eigenschappen bezit.

Vertrekkende van de geoptimaliseerde formulatie 7 (bijlage 1) voor UC521 en de originele formulatie (formulatie 8) voor UC521/PVC werd hierin enkel de weekmaker gewijzigd door de weekmakers in Tabel 4. Na bereiding van de plastisol wordt behalve de expansie ratio ook de sterkte en de mate van demping van het uitgehard plastisol gemeten evenals de viscositeit van het nog vloeibare plastisol.



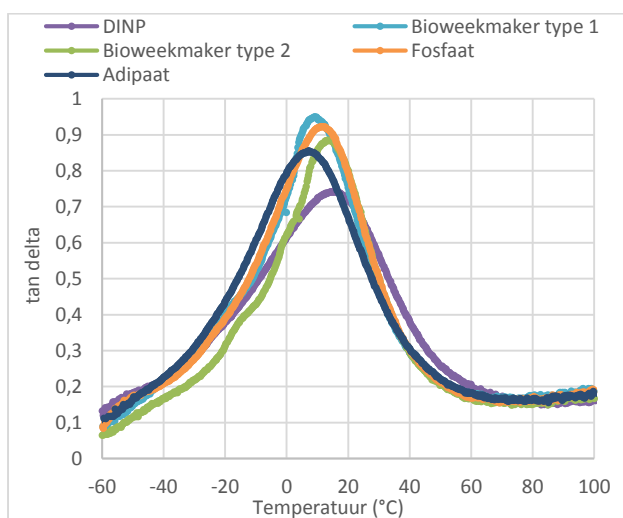
Figuur 11 Expansie ratio bij verschillende weekmakers.

Uit Figuur 11 blijkt dat voor UC521-plastisol, de bioweekmaker type 2 het beste alternatief is voor DINP, het biedt de hoogste expansie t.o.v. de andere alternatieven op dit vlak.

Voor UC521/PVC is de keuze minder significant. De variatie tussen de verschillende alternatieven is veel kleiner t.o.v. UC521-plastisol.

UC521

In de volgende stap werd met behulp van een DMTA-analyse de $\tan \delta$ bepaald, in Figuur 12 worden de resultaten weergegeven.



Figuur 12 DMTA meting bij verschillende weekmakers met UC521 als binder.

Zoals te zien is op Figuur 12 blijkt de weekmaker een zeer grote invloed te hebben op de dempingseigenschappen van het plastisol. Hieruit blijkt dat de referentie (DINP) de laagste demping bezit over het gehele temperatuur traject. De andere weekmakers bieden een hogere demping, maar er kan vastgesteld worden dat de maximale demping nog niet op de correcte temperatuur ligt. De piek van de $\tan \delta$ -curve dient om en bij de 20°C te liggen, omdat deze de gemiddelde gebruikstemperatuur van de auto is.

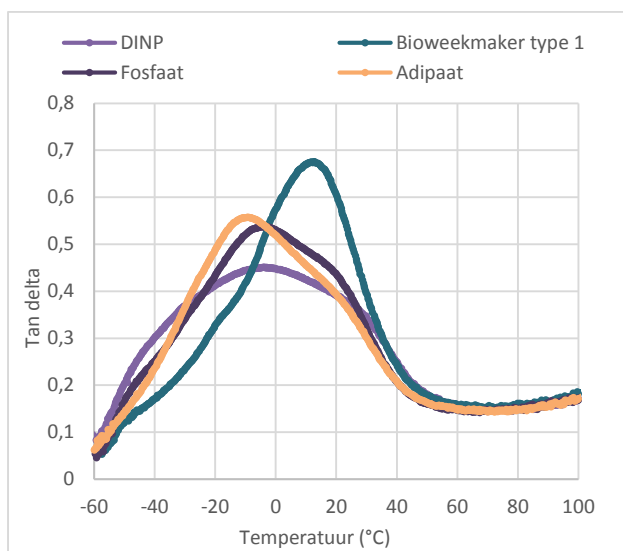
Verder werd de treksterkte van het uitgeharde plastisol en viscositeit van het nog vloeibare plastisol (voor uitharding) gemeten. Hiervan zijn de resultaten weergegeven in bijlage 2.5.1. Deze waarden tonen aan dat het plastisol quasi dezelfde mechanische eigenschappen bezit als de referentie. Er zijn geen grote verschillen zichtbaar tussen de verschillende weekmakers op vlak van sterkte. Een gemiddelde treksterkte van ongeveer 0,6 MPa en een voldoende elongatie (ongeveer 350 %) werd verkregen.

Uit de vier geteste weekmakers werd één geselecteerd. Hiervoor waren demping en expansie ratio de belangrijkste criteria (omdat de andere mechanische eigenschappen quasi vergelijkbaar waren). De criteria zijn hierboven reeds beschreven. Uit de curven blijken 2 weekmakers de voorkeur te genieten, deze zijn de 2 bioweekmakers. Bioweekmaker type 1 heeft een hoge expansie ratio en een hoge $\tan \delta$ -waarde. Bioweekmaker type 2 heeft een expansie ratio dat hoger ligt, maar een $\tan \delta$ -waarde die lager is. De piek op de $\tan \delta$ -curve ligt bij bioweekmaker type 2 in een beter temperatuur gebied dan dat van bioweekmaker type 1. De mate van demping voor de fosfaatweekmaker is goed, maar de expansie is veel lager t.o.v. bio-weekmakers. Mogelijk kan deze nog dalen bij verder optimaliseren.

In volgende experimenten werd gekozen voor bioweekmaker type 2 omwille van bovenstaande argumenten.

UC521/PVC

De DMTA-analyse van UC521/PVC in combinatie met verschillende weekmakers is weergegeven in Figuur 13.



Figuur 13 DMTA meting bij verschillende weekmakers met UC521/PVC als binder.

Er is een duidelijk verschil zichtbaar in demping tussen plastisol op basis van UC521 en UC521/PVC. Het PVC in het plastisol maakt de piek breder, behalve in combinatie met bioweekmaker type 1. Ook blijkt de piekhoogte onvoldoende te zijn t.o.v. UC521-plastisol. De $\tan \delta$ -piek van UC521-plastisol is gemiddeld 50 % hoger dan deze van UC521/PVC-plastisol. De reden hiervan is te vinden in het feit dat de dempingspiek zich over een breder temperatuur traject uitstrekt. (gemiddeld 57 °C voor PVC/UC521 t.o.v. 43 °C voor UC521).

De reden voor deze bredere piek is te wijten aan het mengsel van UC521 met PVC. Een mengsel van PVC met DINP heeft een lagere glastemperatuur (~ -20 °C) dan UC521 met DINP (~ 20 °C) en wanneer beide gecombineerd worden zullen beide pieken niet zichtbaar blijven, maar één veel bredere piek overblijven. De piekhoogte zal hierdoor veel lager liggen.

Op vlak van sterkte blijkt er weinig verschil tussen de verschillende weekmakers te zitten. De gemiddelde sterkte is 0,71 Mpa. Dit is hoger dan de UC521-plastisol. Deze waarden zijn in bijlage 2.5.2 te vinden.

Omwille van de lagere demping werden verdere metingen en optimalisaties enkel op de UC521-plastisol uitgevoerd.

3.2.2 Invloed van diverse parameters op de ligging van de dempings-piek bij UC521 met bioweekmaker type 2

Zoals uit Figuur 12 blijkt, ligt de dempingspiek nog niet bij de correcte temperatuur van 20°C. Uit de theorie (1.5.2) blijkt dat de piek kan verschoven worden door de hoeveelheid weekmaker of de hoeveelheid vulmiddel te wijzigen.

De invloed van diverse parameters die deel uit maken van het plastisol zullen worden gevarieerd om na te gaan welke factor invloed heeft op de $\tan \delta$ -piek en in hoeverre deze invloed merkbaar is.

Tabel 5 toont welke parameters worden gewijzigd en hoe drastisch deze wijziging is.

Tabel 5 Gewijzigde parameters bij de optimalisatie van de $\tan \delta$ -piek.

Nummer	Gewijzigde parameter	Wijziging (%)
1	Vulmiddel	+20
2	Weekmaker	-20
3	White spirit type 3	-50
4	Blaasmiddel	-50
5	Weekmaker, vulmiddel	-20,+20

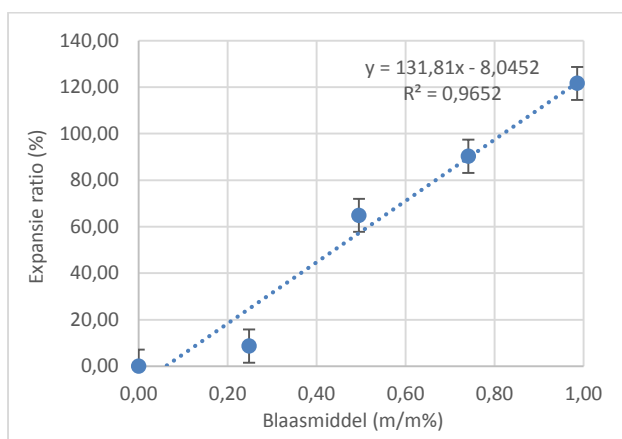
Tabel 6 toont de invloed van 4 parameters (én een combinatie) op de ligging en hoogte van de $\tan \delta$ -piek. Er blijkt dat de hoogte niet zozeer gewijzigd kan worden door deze parameters indien men de meetfout in acht neemt. De ligging van de dempingspiek kan sterk gewijzigd worden door minder weekmaker toe te voegen. En indien men 2 parameters wijzigt, de hoeveelheid weekmaker en vulmiddel, komt men bij een piektemperatuur van om en bij de 20°C terecht. Dit laatste monster wordt gebruikt in volgende experimenten.

Tabel 6 Invloed van weekmaker, vulmiddel, white spirit type 3 en blaasmiddel op de ligging van de $\tan \delta$ -piek. De standaardformulatie bevat 137 phr vulmiddel, 113 phr weekmaker en 16,6 phr white spirit type 3.

Parameters	Standaard	+20% vulmiddel	-20% weekmaker	-50% white spirit	-50% blaasmiddel	+20% vulmiddel, -20% weekmaker	Foutenmarge
Tan delta							
piek hoogte	0,91	0,93	0,95	0,94	0,88	0,91	0,03
piek ligging (°C)	13,1	12,2	17,1	11,0	10,5	21,0	2,6
piek breedte (@halve hoogte) (°C)	34,3	35,1	36,1	34,5	37,7	38,2	1,4

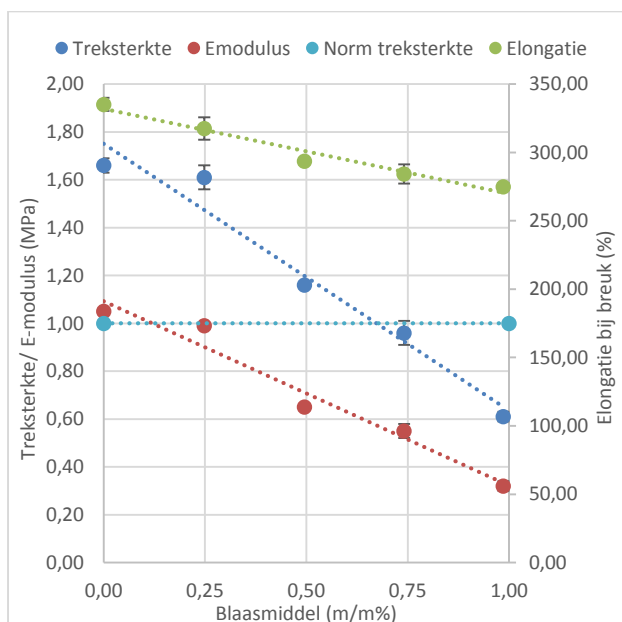
3.2.3 Optimalisatie van de expansie ratio

In voorgaande experimenten werd telkens gewerkt met 1,00 m/m% blaasmiddel en met behulp van OBSH type 1 werd hiermee een expansie bekomen van 80-100%. Het objectief was maar 50%. In volgende experimenten wordt de hoeveelheid blaasmiddel gradueel verlaagd. Hiervoor wordt formulatie 9 uit bijlage 1 gebruikt waarbij de hoeveelheid blaasmiddel verlaagd wordt. In Figuur 14 is het verband weergegeven tussen de expansie ratio en de hoeveelheid blaasmiddel.



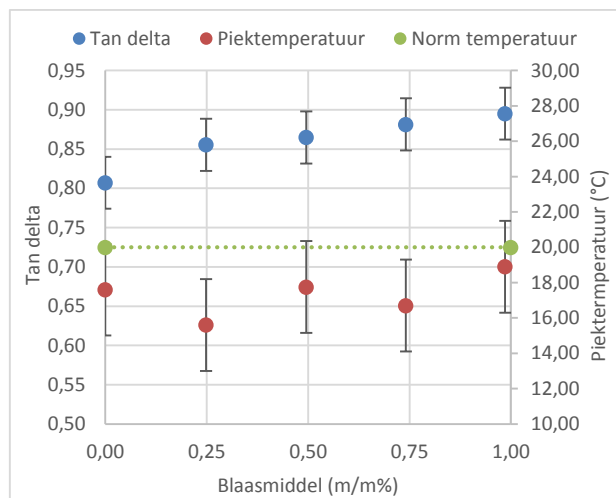
Figuur 14 Expansie ratio van UC521-plastisol waarbij de hoeveelheid blaasmiddel werd gevarieerd.

Op het eerste zicht lijkt 0,5 % blaasmiddel reeds voldoende om minstens 50 % expansie te bekomen met een kleine marge. Vervolgens werd van elk monster de sterkte bepaald. Het doel is om een treksterkte van 1 MPa en een elongatie van ten minste 100 % te bekomen. Het verlagen van de hoeveelheid blaasmiddel heeft als gevolg dat het plastisol sterker wordt. Dit is in Figuur 15 weergegeven.



Figuur 15 Treksterkte, E-modulus en elongatie bij breuk in functie van de hoeveelheid toegevoegd blaasmiddel. De norm voor de treksterkte van 1 Mpa is aangegeven. Deze van elongatie (100 %) is niet aangegeven.

Figuur 15 toont dat de sterkte en E-modulus lineair afnemen bij toenemende hoeveelheid blaasmiddel. De norm van minstens 1,0 Mpa sterkte wordt gehaald tussen 0,0 en 0,5% blaasmiddel. De tweede norm, minstens 100% elongatie bij breuk, wordt in elke configuratie gehaald.



Figuur 16 Dempingskarakteristieken van UC521-plastisol bij variatie van de hoeveelheid blaasmiddel. Van de tan-delta curve is de hoogte van de top en de positie van de top weergegeven met de respectievelijke fout hierop.

Figuur 16 toont dat de dempingseigenschappen weinig afhankelijk zijn van de hoeveelheid blaasmiddel, behalve bij 0 % blaasmiddel. Er is te zien dat zonder blaasmiddel de piekhoogte én dus ook de mate van demping daalt. Vanaf 0,25 % tot 1,0 % blaasmiddel stijgt de tan δ -waarde nog lichtjes. De plastisol dempen quasi bij de correcte temperatuur van 20 °C (20 °C zit bij 3 monsters binnen de foutenmarge).

Het geoptimaliseerde plastisol zal 0,50 % blaasmiddel bevatten, hiermee wordt een expansie van om en bij de 50 % bekomen en is de sterkte van het geproduceerde plastisol meer dan 1 MPa.

3.3 Karakterisatie van het geoptimaliseerde plastisol en vergelijking met standaardformulaties

In de laatste stap wordt het ontwikkeld plastisol vergeleken met 2 standaarden: het standaard PVC-plastisol zoals momenteel gebruikt wordt en het mengsel UC521-DINP waarvan gestart werd. In totaal worden 5 mengsels aangemaakt welke in bijlage 1 (tabel 2) te vinden zijn. In Tabel 7 is een kort overzicht gegeven van de grote verschillen tussen de 5 mengsels.

Tabel 7 Kort overzicht van de belangrijkste verschillen in de 5 mengsels (x=aanwezig). Formulatie 1 is de standaard PVC-formulatie. Formulatie 2 en 3 zijn de UC521-DINP formulaties met en zonder blaasmiddel. Formulatie 4 en 5 zijn de geoptimaliseerde formulaties met en zonder blaasmiddel.

Ingrediënten	1	2	3	4	5
PVC	x				
UC521		x	x	x	x
DINP	x	x	x		
Bio-weekmaker type 2				x	x
Blaasmiddel			x		x

Er worden allerlei testen op het vloeibare en reeds uitgeharde plastisol uitgevoerd, maar enkel de meest relevante worden in volgende paragrafen besproken. De overige resultaten zijn in bijlage 2.6 te vinden.

3.3.1 Metingen op het nog niet uitgeharde plastisol

Viscositeit

Het plastisol dient een lage viscositeit te bezitten bij hoge shear rate (aanbrengen met spuitpistool) en een hoge viscositeit bij lage shear rate (opdat het plastisol niet afdruipt). Tabel 8 toont de viscositeit gemeten op de dag van aanmaak van het plastisol en 7 dagen nadien (stockage bij 23 °C, 50 % relatieve vochtigheid).

Tabel 8 Viscositeit van het plastisol na 0 en 7 dagen. De nummers refereren naar deze in Tabel 7

Formulatie	1	2	3	4	5
Viscositeit @2,05 shear rate, initieel (Pa.s)	4,02	45,40	42,31	39,17	43,25
Viscositeit @20,5 shear rate, initieel (Pa.s)	2,44	7,98	7,98	10,75	10,74
Viscositeit @2,05 shear rate, 7d (Pa.s)	3,39	35,08	27,27	25,83	41,19
Viscositeit @20,5 shear rate, 7d (Pa.s)	2,21	7,23	6,16	9,98	12,95

Het PVC-plastisol (1) is het minst viskeuze en kan het makkelijkste gespoten worden, maar heeft eveneens het probleem dat het mogelijk kan afdruipt van het chassis nadat het gespoten is. Acrylplastisolen met DINP en bio-weekmaker hebben een vergelijkbare viscositeit. Die van mengsel 4 en 5 is bij hoge shear iets hoger. De viscositeit van mengsel 2-5 is hoog genoeg opdat het aan het chassis zal blijven hechten nadat het aangebracht is.

Er werd eveneens met behulp van een Brookfield rheometer viscositeitsmetingen uitgevoerd, dit leverde vergelijkbare resultaten op die in bijlage 2.6 te vinden zijn.

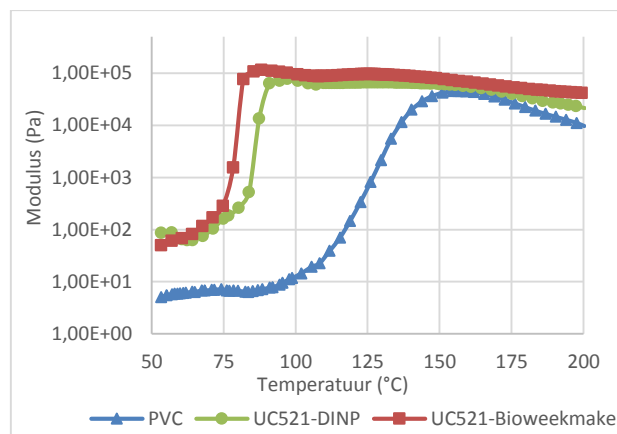
Gelatietemperatuur

De temperatuur waarbij het plastisol geleert, m.a.w. een vaste film vormt, is een belangrijke parameter om de ovens en andere apparatuur af te stellen zodat sommige delen niet te warm worden en voortijdig uitharden. In Tabel 9 wordt

de gelatietemperatuur weergegeven van de verschillende mengsels.

Tabel 9 Gelatietemperatuur (temperatuur waarbij het plastisol begint uit te harden en de uitharding voltooid is) van de plastisolen.

Formulatie	1	2	3	4	5
Start gelatie (°C)	105	85	83	82	78
Eind gelatie (°C)	150	95	93	90	90



Figuur 17 Storage modulus (G') in functie van de temperatuur van de verschillende plastisolen.

Er is een groot verschil tussen PVC- en acrylplastisolen en zeer beperkt tussen de 2 acrylplastisolen onderling. Bij PVC is een hogere temperatuur nodig voor de uitharding te starten en verloopt de uitharding ook over een breder temperatuursgebied zoals te zien is op Figuur 17. Voor acryl is een lagere temperatuur nodig om de uitharding te starten en is het plastisol ook in een korter temperatuurtraject uitgehard.

3.3.2 Metingen op het uitgehard plastisol

Filmoppervlak, migratie, expansie, dichtheid en hardheid

De uitgeharde film mag niet te ruw zijn en de weekmaker mag niet uit het plastisol migreren. Indien dit toch gebeurt, zal de toplaag slecht of zelfs niet hechten.

Tabel 10 Oppervlak, migratie van de weekmaker, expansie, dichtheid en hardheid van het uitgehard plastisol. Migratie is op een schaal van 1-3 met 1 = geen migratie & 3 = weekmaker duidelijk zichtbaar. De expansie ratio is bepaald op basis van het niet gefoamd plastisol.

Formulatie	1	2	3	4	5
Film oppervlak	glad	licht ruw	licht ruw	licht ruw	licht ruw
Migratie (initeel/7d)	1/1	1/2	1/2	1/1	1/1
Expantie ratio (%)			39,4		50,3
Dichtheid (g/cm³)	1,309	1,164	0,822	1,292	0,883
Hardheid (Shore A)	63	55	35	58	45

Het PVC-plastisol voldoet aan de vereisten zoals te zien in Tabel 10. Het is glad en de weekmaker migreert niet uit het plastisol. De acrylplastisolen zijn allen licht ruw en de plastisolen op basis van DINP vertonen migratie van het DINP en voelen ‘vettig’ aan na 7 dagen bij kamertemperatuur. Hierdoor zullen deze minder geschikt zijn. Het verbeterde plastisol (4 en 5) vertoont geen migratie en het oppervlak is licht ruw. Het evenaart het PVC plastisol op dit vlak.

Het plastisol met de bio-weekmaker expandeert meer met dezelfde hoeveelheid blaasmiddel dan het plastisol op basis van DINP. De grens van 50 % expansie wordt net gehaald door het UC521-plastisol met de bioweekmaker. In het andere geval (met DINP) dient iets meer blaasmiddel te worden toegevoegd om 50 % te bekomen. De dichtheden van de plastisolen zijn gelijkaardig, de gefoamde plastisolen hebben een lagere dichtheid door de luchtballen die erin aanwezig zijn, wat ook het doel is van dit onderzoek.

Op vlak van hardheid is PVC-plastisol het hardst. De niet gefoamde acrylplastisolen hebben eenzelfde hardheid. Bij de gefoamde is de biogebaseerde film iets harder dan de DINP-versie, maar zachter dan de niet gefoamde acrylplastisolen.

Vluchtige stoffen en wateropname

Tabel 11 Vluchtige organische componenten en wateropname van het plastisol

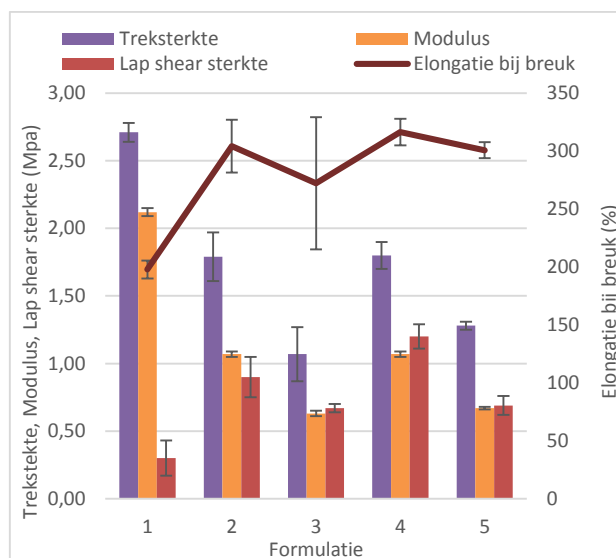
	1	2	3	4	5
VOC(%)	0,91	1,03	1,49	1,10	1,03
FOG (%)	1,82	2,43	2,95	2,24	1,64
KB VOC (%)	1,61	1,75	2,20	1,63	1,35
Water opname (%)	1,19	0,31	1,38	0,51	2,18

De vluchtige componenten werden op 3 manieren gemeten zoals te zien in Tabel 11. De werkwijze is in de rubriek materialen en methoden uitgelegd. In grote mate is de hoeveelheid vluchtige stoffen voor de 5 plastisolen dezelfde. Formulatie 4 en 5 bevatten minder vluchtige stoffen dan formulatie 2 en 3 wat een verbetering betekent. De hoeveelheid vluchtige stoffen mag niet te hoog zijn opdat deze de structuur van de coating niet aangetast wordt of dat de laklaag wordt aangetast of minder goed gaat hechten die erboven nog wordt aangebracht.

Qua wateropname is er een duidelijk verschil te zien. De gefoamde plastisolen (3 en 5) kunnen duidelijk een hoger percentage aan water opnemen dan de niet-gefoamde plastisol. Het water kan de holten aan het oppervlak van het plastisol opvullen. Het PVC-plastisol neemt ongeveer 3-4 keer meer water op dan acrylplastisolen (niet-gefoamd).

Treksterkte en hechtsterkte

Figuur 18 geeft een overzicht van de sterkte van het plastisol en de sterkte van de hechting op het e-coat staal (staal dat gebruikt wordt als chassis voor auto's).



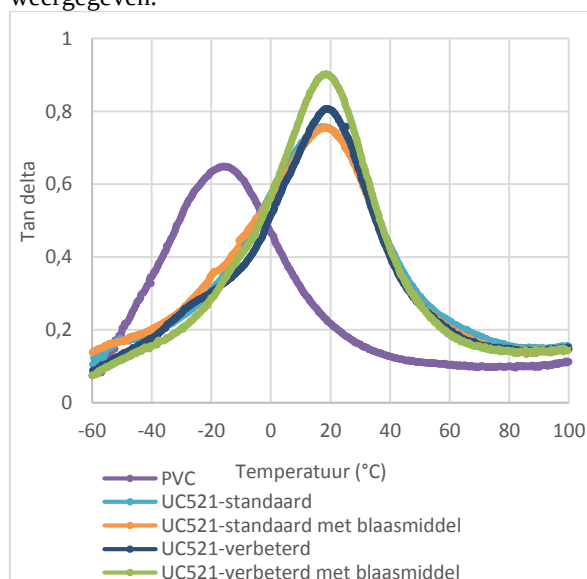
Figuur 18 Sterkte, E-modulus, elongatie bij breuk en hechtsterkte (lap shear) van het plastisol.

Figuur 18 toont duidelijke verschillen in sterkte tussen de plastisolen. Er kan besloten worden dat de PVC-plastisolen in deze formulatie de sterkste is. De gefoamde plastisolen (2 en 4) verliezen een deel van hun sterkte doordat er minder materiaal beschikbaar is om de kracht op te vangen. Ook valt op dat de acrylplastisolen meer kunnen worden uitgerokken alvorens deze breken.

Maar, hoe sterk de PVC-plastisolen ook zijn, ze moeten ook hechten op het materiaal en op de grafiek is te zien dat de hechtsterkte van PVC-plastisolen de wensen overlaat in deze formulatie. Er kon vastgesteld worden dat het PVC-plastisol nauwelijks hechtte aan het metaal. De breuk was te wijten aan adhesie falen. Bij alle acrylplastisolen was dit niet het geval. Daar was de breuk te wijten aan cohesie falen en blijft de hechting met het substraat bestaan.

Tan δ metingen

De trillingsdempende eigenschappen zijn in Figuur 19 weergegeven.



Figuur 19 Tan delta metingen bij 1 Hz mechanische trilling.

Hieruit blijkt dat de dempingspiek voor acrylplastisol op de correcte temperatuur is gelegen (20 °C), maar dat deze van PVC bij een te lage temperatuur (-20 °C) is gelegen. Dit houdt in dat het PVC-plastisol bij 20 °C nauwelijks trillingen van buitenaf dempt. Deze trillingen zijn afkomstig van invallende steentjes of bewegingen in het chassis (miniem) door putten in de weg. De tan delta curve van UC521-standaard en deze met blaasmiddel liggen exact op elkaar en zijn moeilijk van elkaar te onderscheiden, het blaasmiddel heeft in dit geval weinig invloed op de demping.

De acrylplastisol werden speciaal ontwikkeld om te voldoen aan deze specificatie. Het geoptimaliseerde plastisol met blaasmiddel heeft de hoogste dempingspiek bij 20 °C.

Brass nut test

De Brass nut test werd uitgevoerd om de weerstand tegen steenslag te modelleren. De stenen werden vervangen door moeren uit messing en werden vanaf een hoogte van 2 m op de film neergelaten.

Uit Tabel 12 blijkt dat de PVC-films de meeste moeren kunnen weerstaan alvorens te begeven. Dit is te verwachten omdat bij de temperatuur van 150 °C die nodig is om het blaasmiddel voldoende te activeren ook het PVC volledig uithard. Acrylplastisol zijn minder robuust, maar hebben niet het probleem dat na een kleine

beschadiging het gevormde gat groter kan worden door de slechte hechting van PVC aan het metaal.

Er blijkt ook dat de geëxpandeerde plastisol minder bouten kunnen weerstaan dan hun niet-geëxpandeerde versie. Na herrekenen blijkt dat de hoeveelheid materiaal belangrijk is en niet de filmdikte. De hoeveelheid bouten die nodig is om 1 kg film te eroderen is dezelfde met of zonder blaasmiddel. De waarden van formulatie 3 en 5 zonder de luchtballen in rekening te brengen zijn quasi dezelfde als deze van formulatie 2 en 4.

Verder kan nog besloten worden dat de gewijzigde formulatie iets minder scoort op deze test dan de UC521-standaard (2), maar dat de waarden maar licht verschillen. Er is zeker nog ruimte voor verbetering op dit vlak, maar aangezien in de ontwerpfase in functie hiervan geen experimenten zijn gedaan, is dit resultaat te verwachten.

3.3.3 Conclusie

Het geoptimaliseerde plastisol met de biogebaseerde weekmaker heeft gelijkaardige (sommige betere en sommige mindere) specificaties als de standaard (UC521-DINP) met als voornaamste verschil dat het een betere mechanische demping biedt dan de standaard.

Het acrylplastisol haalt op vlak van steenslagbestendigheid lagere waarden dan PVC, maar PVC heeft als groot nadeel dat het niet hecht (in deze formulatie) met het chassis, hierdoor kan een kleine beschadiging van de PVC-film ervoor zorgen dat de gehele film loskomt.

Tabel 12 Brass nut test bij een filmdikte van 1,0 mm. Uit de resultaten werd ook bepaald hoeveel kg bouten nodig zijn om 1 kg coating van 1 mm dikte weg te eroderen.

Plastisol	PVC		UC521-DINP		UC521-DINP met blaasmiddel		UC521-Bioweekmaker		UC521-Bioweekmaker met blaasmiddel	
Experiment	Dikte (mm)	Bouten (kg)	Dikte (mm)	Bouten (kg)	Dikte (mm)	Bouten (kg)	Dikte (mm)	Bouten (kg)	Dikte (mm)	Bouten (kg)
1	0,76	45	0,90	27	1,11	20	0,96	23	1,05	18
2	0,80	42	0,89	19	0,90	19	1,06	24	0,95	15
3	0,80	36	/	/	/	/	/	/	/	/
Aantal kilogram bouten per kilogram coating aangebracht	42,6		22,1		23,6		18,0		18,7	

4 TOEKOMSTIG WERK

Zoals te zien is in Tabel 12 blijkt het ontwikkelde plastisol nog niet helemaal de eigenschappen van het UC521-DINP (standaard) te evenaren. De verklaring hiervoor is te vinden in het feit dat er minder polymeer en meer vulmiddel aanwezig is in het ontwikkelde plastisol. Het vulmiddel is gebonden met het polymeer, maar zal het geheel (indien aangetast) niet intact houden, dit doet het polymeer.

Qua steenslagbestendigheid is er nog een zekere verbetering nodig. Een mogelijkheid is om de hoeveelheid

vulmiddel te verlagen, maar hierdoor rijzen andere problemen (zoals de dempingspiek die verschuift).

Op vlak van migratie (het al dan niet uitlopen van de weekmaker) zijn er betere resultaten bekomen dan de standaard waarmee gestart werd. De weekmaker komt niet aan de oppervlakte, ook niet na een week tot zelfs een maand.

5 BESLUIT

Het doel van dit onderzoek was om een lage dichtheid plastisol te ontwikkelen op basis van acrylaat met een andere weekmaker dan DINP met vergelijkbare of betere

eigenschappen. Na onderzoek is gebleken dat OBSH hiervoor het meest geschikte blaasmiddel is. Het geeft de hoogste expansie t.o.v. andere blaasmiddelen die getest zijn met telkens dezelfde massa blaasmiddel in het plastisol.

Verder werden 4 weekmakers uitgetoetst in combinatie met UC521-plastisol. Hiervan bleek de biogebaseerde betere eigenschappen (op vlak van expansie en demping) te bezitten dan adipaat- of fosfaatgebaseerde weekmakers. Als laatste werd de hoeveelheid blaasmiddel zo gekozen dat het plastisol aan alle eisen voldoet. Deze zijn: een expansie van minimum 50 %, een treksterkte van minstens 1 MPa en een elongatie van minstens 100 %. Er blijkt dat het plastisol met volgende ingrediënten aan deze vereisten voldoet: 100 phr UC521, 90 phr bio-weekmaker, 160 phr vulmiddel en 0,5 m/m% blaasmiddel (met additieven). De volledige formulatie is in bijlage 1 (tabel 2, formulatie 5) terug te vinden.

In vergelijking met het standaard PVC-plastisol en het standaard acrylplastisol (met DINP) zijn de eigenschappen van het ontwikkelde plastisol in de meeste opzichten vergelijkbaar tot beter. Zo zijn de vluchtige organische componenten lager bij het ontwikkelde plastisol alsook de dempingseigenschappen. Hoewel deze positieve resultaten is de mate van steenslagbestendigheid nog verbeterbaar.

6 DANKWOORD

Graag zou ik van deze gelegenheid gebruik willen maken om Stijn De Jonge, de promotor van mijn thesis, te bedanken voor het begeleiden. Voor diezelfde reden wil ik Kristof Colladet bedanken voor zijn professionele hulp. Verder zou ik ook de collega's van het labo van MS willen bedanken voor de hulp bij het onderzoek.

7 REFERENTIES

- [1] M. Tomalino and G. Bianchini, "Heat-expandable microspheres for car protection production," *Prog. Org. Coat.*, vol. 32, no. 1, pp. 17–24, 1997.
- [2] G. Fettis, *Automotive Paints and Coatings*. John Wiley & Sons, 2008.
- [3] L. L. via R. M. H. S. Out, "Plastisol, what is it?," *ArticlesBase.com*. [Online]. Available: <http://www.articlesbase.com/shopping-articles/plastisol-what-is-it-6807296.html>. [Accessed: 27-Aug-2014].
- [4] Kaneka, "Technical Information Kane Ace™ Acrylic Binders for Plastisol."
- [5] A. Giessmann, *Coating Substrates and Textiles: A Practical Guide to Coating and Laminating Technologies*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] D. Satas and A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook, Second Edition*. CRC Press, 2000.
- [7] J. M. Chalmers and R. J. Meier, *Molecular Characterization and Analysis of Polymers*. Elsevier, 2008.
- [8] "ICSC:NDUT0831 International Chemical Safety Cards (WHO/IPCS/ILO) | CDC/NIOSH," 28-Oct-2011. [Online]. Available: <http://web.archive.org/web/20111028002718/http://www.cdc.gov/niosh/ipcsndut/ndut0831.html>. [Accessed: 21-Aug-2014].
- [9] *Blowing Agents and Foaming Processes*. iSmithers Rapra Publishing, 2004.
- [10] AkzoNobel, "Expancel DU." [Online]. Available: https://www.akzonobel.com/expancel/products/expancel_du/index.aspx.
- [11] "AZO Presentation.pdf."
- [12] "Genitron OB."
- [13] "General Chemistry Online: FAQ: Introduction to inorganic chemistry: What happens when sodium bicarbonate is heated?" [Online]. Available: <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/inorganic/faq/carbonate-decomposition.shtml>. [Accessed: 23-Sep-2014].
- [14] W. V. Titow, *PVC Technology*. Springer Science & Business Media, 1984.
- [15] M. Biron, *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. William Andrew, 2013.
- [16] S. Patrick, *Practical Guide to Polyvinyl Chloride*. iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [17] Evonik, "AEROSIL® fumed silica." [Online]. Available: <https://www.aerosil.com/lpa-productfinder/page/productsbytext/detail.html?pid=1855&lang=en>. [Accessed: 23-Sep-2014].
- [18] Exxonmobil, "Exxsol™ dearomatized hydrocarbon fluids." [Online]. Available: <http://www.exxonmobilchemical.com/Chem-English/brands/hydrocarbon-oxygenated-fluids-products-exxsol.aspx?ln=productservices>. [Accessed: 23-Sep-2014].
- [19] U. Poth, *Automotive Coatings Formulation: Chemistry, Physics und Practices*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008.
- [20] L. H. Sperling, "SOUND AND VIBRATION DAMPING WITH POLYMERS." American Chemical Society, 1990.
- [21] "Thermoset Characterization Part 14: Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)," *Polymer Innovation Blog*. [Online]. Available: <http://polymerinnovationblog.com/thermoset-characterization-part-14-introduction-dynamic-mechanical-analysis-dma/>. [Accessed: 13-May-2015].

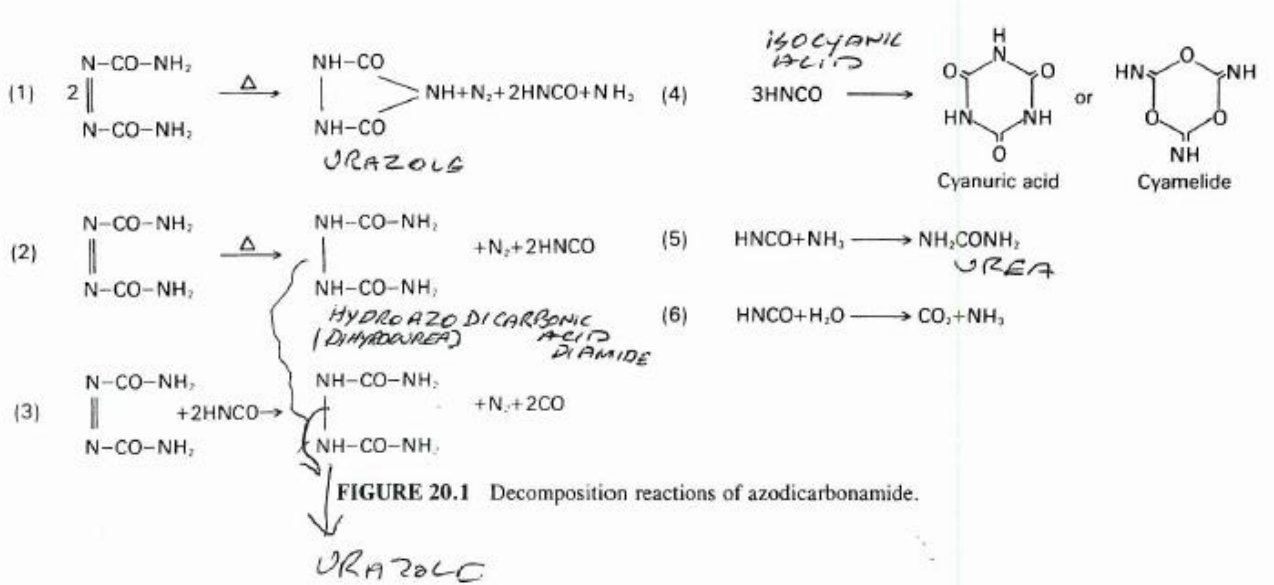
APPENDIX

Inhoud

Theorie.....	2
1 Formulaties	3
2 Resultaten	4
2.1 Screening blaasmiddelen	4
2.2 Screening thermoplasten	4
2.3 Invloed adhesie promotor	5
2.4 Invloed viscositeit	6
2.4.1 Screening parameters	6
2.4.2 Design of experiment	7
2.5 Selectie van een ftalaat-vrij weekmaker	7
2.5.1 Plastisol op basis van UC521	7
2.5.2 Plastisol op basis van UC521/PVC	7
2.6 Karakterisatie van het geoptimaliseerd plastisol	8
Bron	8

THEORIE

Reactieschema van azodicarbonamides bij thermische degradatie (overgenomen van (David M. Henshaw & Anthony G. Martin, n.d.))



Reactieschema van OBSH bij thermische decompositie (overgenomen van (David M. Henshaw & Anthony G. Martin, n.d.))

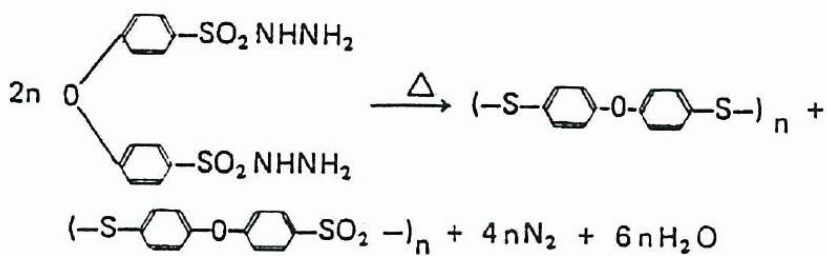


FIGURE 20.3 Assumed decomposition mechanism of OB.

1 FORMULATIES

Alle eenheden staan in phr (gram per 100 g binder (parts per hundred resin))

Tabel 1 Experimentele formulaties

Functie	Ingre- diënten (phr)	Nummer								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Binder	PSH-10		50,0	40,0		50,0	40,0		40,0	
	PCH-843		50,0	40,0		50,0	40,0		40,0	
	UC521	100,0		20,0	100,0		20,0	100,0	20,0	100,0
Vulmiddel	Neergeslagen CaCO ₃	56,9	56,9	56,9	56,9	56,9	56,9	68,5	56,9	80,0
	Vermalen CaCO ₃	56,9	56,9	56,9	56,9	56,9	56,9	68,5	56,9	80,0
Weekmaker	DINP	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	113,0	100,0	
	Bio-weekmaker type 2									90,0
Adhesie promotor	PU met geblokte isocyaan				25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Adhesie hardener	Polyamine				1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Verdikingsmiddel	Gefumede silica	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Verduunningsmiddel	White spirit type 3	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
Blaasmiddel	OBSH 1	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
	som	335,7	335,7	335,7	362,3	362,3	362,3	362,3	362,3	362,3

Tabel 2 Formulaties zoals gebruikt in de controle

Functie	Ingre- diënten (phr)	Nummer				
		1	2	3	4	5
Binder	PSH-10	50,0				
	PCH-843	50,0				
	UC521		100,0	100,0	100,0	100,0
Vulmiddel	Neergeslagen CaCO ₃	56,9	56,9	56,9	80,0	80,0
	Vermalen CaCO ₃	56,9	56,9	56,9	80,0	80,0
Weekmaker	DINP	100,0	100,0	100,0		
	Bio-weekmaker type 2				90,0	90,0
Adhesie promotor	PU met geblokte isocyaan	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Adhesie hardener	Polyamine	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Verdikingsmiddel	Gefumede silica	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Verduunningsmiddel	White spirit type 3	16,6	16,6	16,6	16,6	16,6
Blaasmiddel	OBSH 1			3,6		3,6
	som	362,3	362,3	362,3	362,3	362,3

2 RESULTATEN

In volgende tabellen zijn volgende afkortingen gebruikt:

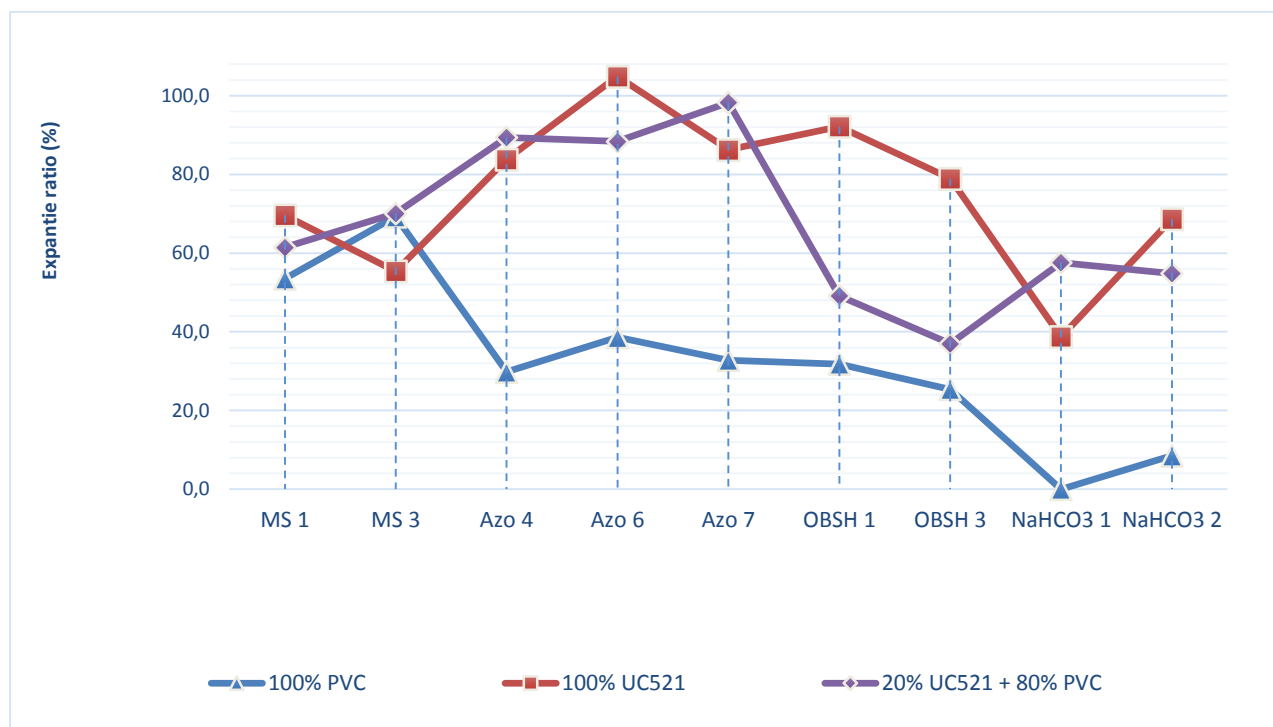
MS, AZO, OBSH, NaHCO₃. Deze staan respectievelijk voor ‘microspheres’, ‘azodicarbonamide’, ‘4,4’-oxydibenzene-sulfonyl Hydrazide (OBSH) en natriumbicarbonaat en zijn allemaal blaasmiddelen.

2.1 Screening blaasmiddelen

Blaasmiddel	Expantie ratio (%)
MS 1	69,6
MS 2	-4,9
MS 3	55,4
MS 4	-4,4
MS 5	28,9
AZO 1	32,4
AZO 2	39,7
AZO 3	31,9
AZO 4	83,8
AZO 5	22,1
AZO 6	104,9
AZO 7	86,3
OBSH 1	92,2
OBSH 2	64,7
OBSH 3	78,9
NaHCO ₃ 1	38,7
NaHCO ₃ 2	68,6
NaHCO ₃ 3	-2,5
NaHCO ₃ 4	25,0

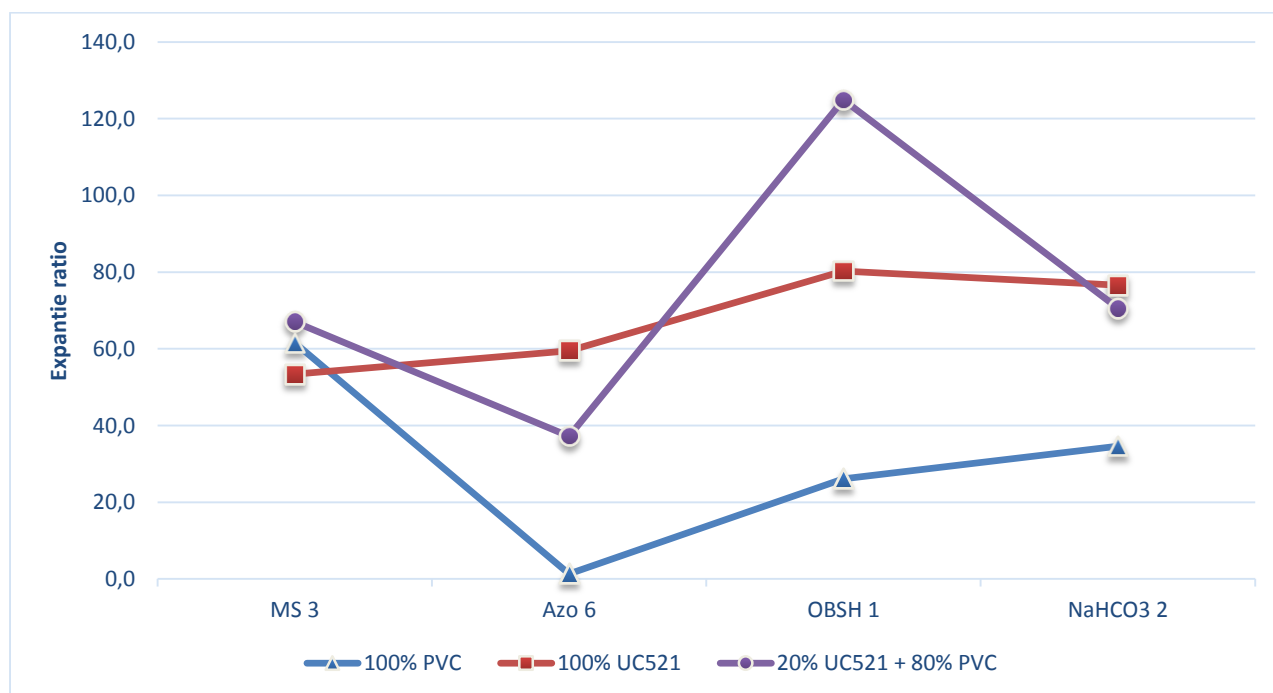
2.2 Screening thermoplasten

	100% PVC	100% UC521	20% UC521 + 80% PVC
MS 1	53,5	69,6	61,4
MS 3	69,2	55,4	70,1
Azo 4	29,8	83,8	89,4
Azo 6	38,6	104,9	88,4
Azo 7	32,8	86,3	98,3
OBSH 1	31,8	92,2	49,1
OBSH 3	25,4	78,9	36,9
NaHCO ₃ 1	0,0	38,7	57,6
NaHCO ₃ 2	8,5	68,6	54,8



2.3 Invloed adhesie promotor

	100% PVC	100% UC521	20% UC521 + 80% PVC
MS 3	61,5	53,4	67,0
Azo 6	1,3	59,5	37,2
OBSH 1	26,1	80,3	124,9
NaHCO ₃ 2	34,6	76,6	70,6

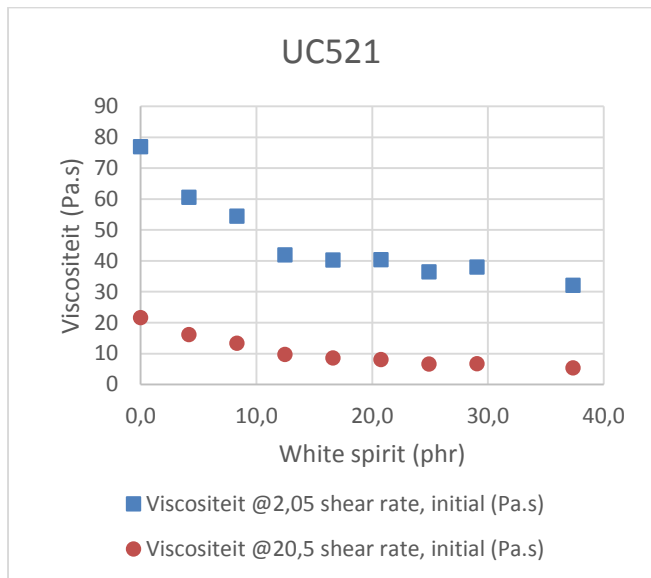


2.4 Invloed viscositeit

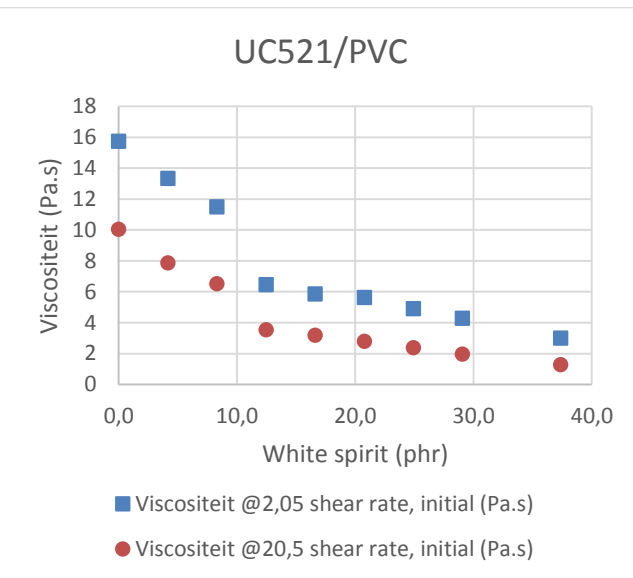
2.4.1 Screening parameters

Op de assen in volgende grafieken staat de gewijzigde parameter op de x-as in phr (delen per honderd delen polymeer) en op de y-as staat de viscositeit weergegeven. Deze resultaten werden gebruikt om de design of experiments op te stellen.

Invloed van de hoeveelheid white spirit type 3 (verdunningsmiddel)

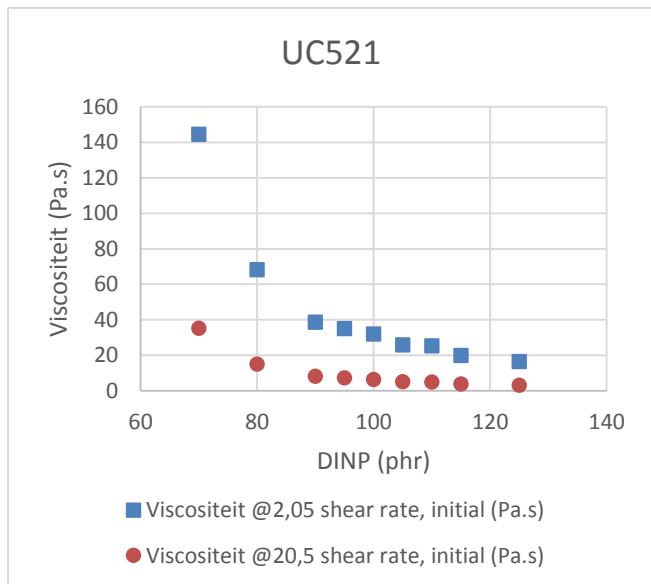


Figuur 1 Invloed van White spirit type 3 op de viscositeit bij UC521

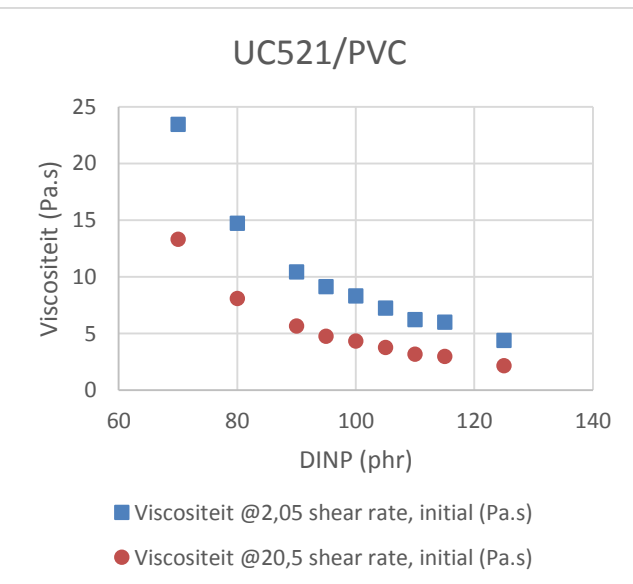


Figuur 2 Invloed van White spirit type 3 op de viscositeit bij UC521/PVC

Invloed van de hoeveelheid DINP (weekmaker)

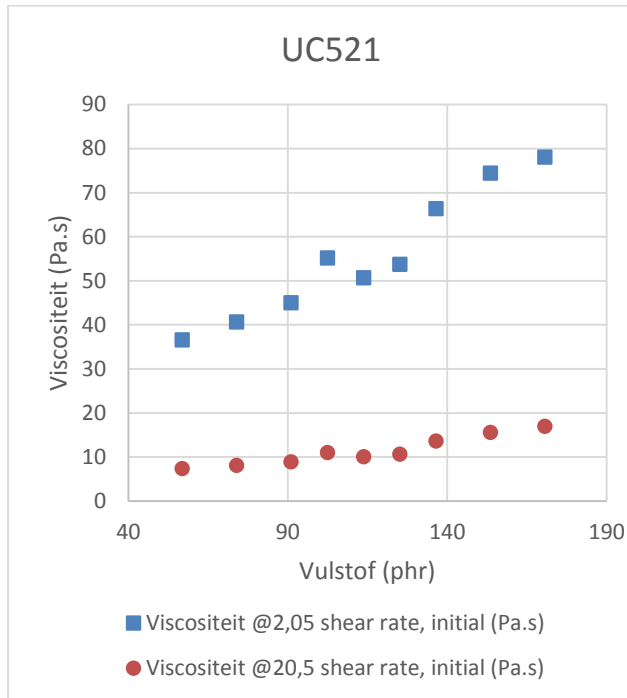


Figuur 3 Invloed van DINP op de viscositeit bij UC521

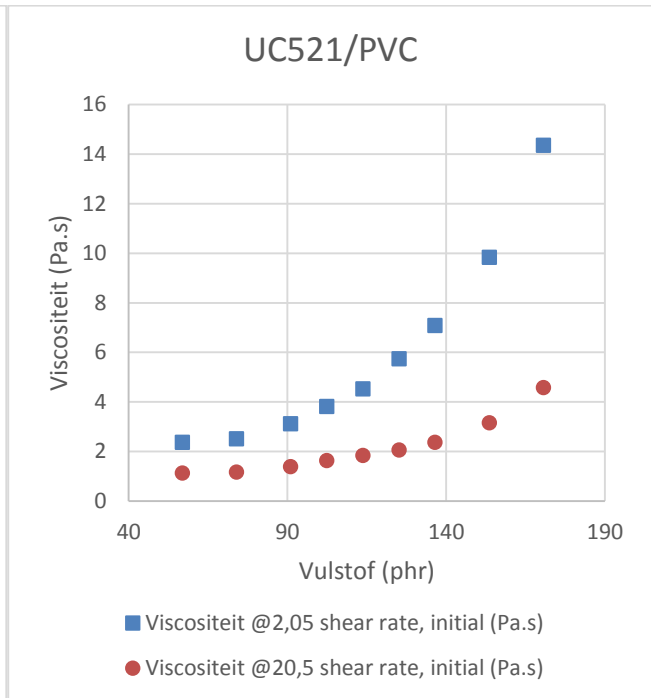


Figuur 4 Invloed van DINP op de viscositeit bij UC521/PVC

Invloed van de hoeveelheid vulstof op de viscositeit



Figuur 5 Invloed van de vulstof op de viscositeit bij UC521



Figuur 6 Invloed van de vulstof op de viscositeit bij UC521/PVC

2.4.2 Design of experiments

De resultaten van deze design of experiments worden in het verslag weergegeven.

2.5 Selectie van een ftalaat-vrij weekmaker

2.5.1 Plastisol op basis van UC521

Tabel 3 geeft de sterkte van het plastisol weer. Tussen de verschillende weekmakers is er weinig verschil qua sterkte. Op vlak van elasticiteit blijkt de referentie het minst elastisch te zijn, de overige weekmakers hebben een vergelijkbare elasticiteit. Op vlak van E-modulus is er weinig verschil.

Tabel 3 Sterkte van UC521-plastisolen met verschillende weekmakers

weekmaker	DINP	Bio-weekmaker type 1	Fosfaat weekmaker	Adipaat weekmaker	Bio-weekmaker type 2
Treksterkte (MPa)	0,54	0,59	0,62	0,59	0,48
Emodulus (MPa)	0,29	0,27	0,23	0,23	0,19
Verlenging bij breuk (%)	292,15	343,42	396,28	372,41	376,91

2.5.2 Plasisol op basis van UC521/PVC

Onderstaande tabel toont dat tussen de verschillende weekmakers in combinatie met UC521/PVC enkele verschillen merkbaar zijn. Zo blijft de sterkte quasi constant, behalve in combinatie met de bioweekmaker. De E-modulus neemt af t.o.v. de referentie, maar de maximale elongatie neemt toe.

Tabel 4 Sterkte van UC521/PVC-plastisolen met verschillende weekmakers

weekmaker	DINP	Bio-weekmaker type 1	Fosfaat weekmaker	Adipaat weekmaker
Treksterkte (MPa)	0,73	0,63	0,76	0,70
Emodulus (MPa)	0,72	0,49	0,47	0,44
Verlenging bij breuk (%)	150,20	182,07	237,82	226,39

2.6 Karakterisatie van het geoptimaliseerd plastisol

Van deze rubriek zijn alle resultaten behalve één, in de tekst weergegeven.

Hieronder zijn de resultaten van de Brookfield rheometer weergegeven. Dit is een techniek die in de industrie gebruikt wordt om ‘snel’ een viscositeit te bepalen. Er werd gebruik gemaakt van spindel 4 (een platte schijf) die met een snelheid van 20 tpm wordt rondgedraaid in het plastisol.

	PVC	UC521-std	UC521-std BA	UC521-verb	UC521-verb BA
Nummer	1	2	3	4	5
Brookfield viscositeit (mPa.s)	4480	21280	22480	32480	28800

De overige resultaten zijn te vinden in de tekst onder paragraaf 3.3 in de tekst.

BRON

David M. Henshaw, & Anthony G. Martin. (n.d.). Azo presentation.