

Die gebruik van parallelplaatreologie vir die bepaling van die intrinsieke viskositeit van poli-etileentereftalaat

O.C. Vorster

Departement Polimeertegnologie, Tshwane Universiteit van Tegnologie, Privaat sak X680, Pretoria, 0001

UITTREKSEL

Die bepaling van die intrinsieke viskositeit van poli-etileentereftalaat word bemoeilik deur die feit dat daar tans slegs twee metodes in gebruik is. In die eerste metode word die bepaling deur middel van oplossingsviskosimetrie gedoen, maar die toksisiteit van die oplosmiddel, asook die tydperk wat dit neem om die bepaling te doen, is 'n probleem. Die tweede metode word beperk deur die kompleksiteit en beskikbaarheid van die apparatuur in Suid-Afrika. In hierdie studie word 'n alternatiewe metode, gebaseer op parallelplaatreologie, voorgestel wat albei hierdie probleme oorkom en die resultate sodoende verkry, word vergelyk met dié wat met bestaande metodes verkry is.

ABSTRACT

The use of parallel plate rheology to determine the intrinsic viscosity of polyethylene terephthalate

Determining the intrinsic viscosity of polyethylene terephthalate is complicated by the fact that there are only two methods available at present. The first method is based on solution viscosity. The toxicity of the solvent, as well as the time it takes to carry out an analysis, results in this method not being very practical for everyday use. The second method is limited in its application due to the complexity and availability of the equipment in South Africa. In the present study an alternative method, based on parallel plate rheology, is presented. This method overcomes the problems mentioned and results obtained with it are compared with results obtained with the methods in use at present.

INLEIDING

Sedert die begin van die laaste dekade van die twintigste eeu het die gebruik van parallelplaatreologie as 'n kwaliteitbepalingsmetode, asook 'n metode vir die bepaling van parameters vir die ontwerp van ekstrusieskroewe, in Suid-Afrika geweldig toegeneem. In 1995 was daar slegs een parallelplaatreometer in gebruik in die RSA terwyl daar tans daaglik meer as 30 van hierdie reometers in die Suid-Afrikaanse plastiekbedryf in gebruik is. Hiervan word slegs vier by tersiêre opleidings- of navorsingsinstansies gebruik.

Die hoofmetode vir die bepaling van molekulêre massa/vloeiverhoudings was tot nou toe nog steeds die smeltvloeidekseerder. Hierdie apparaat het egter die inherente probleem dat dit slegs resultate by spesifieke skuiftempo's bepaal. Hierdie skuiftempo's word beheer deur die plaas van sekere massas op die plunjer. Daar is dus geen verband tussen die skuifwaardes wat deur hierdie apparaat gemeet word en dié wat in die praktyk in 'n ekstrusieapparaat gevind word nie. In laasgenoemde verander die skuiftempo's namate die polimeer langs die kroef af tot by die matrys beweeg.

Die gebruik van parallelplaatreometers oorkom hierdie probleem deurdat verskillende skuiftempo's by verskillende temperature aangewend kan word om sodoende die toestande in die ekstrusieloop te dupliseer. Hierdie resultate kan dan ook suksesvol in die optimisering van kroefontwerp gebruik word. Poli-etileentereftalaat (PET) het ontluik as een van die belangrikste polimere in die verpakkingsbedryf. Dit word veral gebruik in die vervaardiging van inspuit/blaasgevormde bottels vir vloeistowwe. In Suid-Afrika alleen, word daar jaarliks meer as R750 000 000 se materiaal in eindprodukte, soos bottels, verwerk.

Tradisioneel word die molekulêre massa van poli-etileentereftalaat indirek bepaal deur gebruik te maak van die intrinsieke viskositeit (IV). Laasgenoemde is 'n waarde wat deur middel van die oplossingsviskositeit aan die molekulêre massa gekoppel is. Dit gee egter geen aanduiding van die molekulêre massaverspreiding

of die moontlike skeefheid van hierdie verspreiding nie.

IV-waardes word bepaal deur van oplossingsmetodes in 'n Ubbelohde kapillêre viskosimeter gebruik te maak. Die metode is langdradig en baie moeilik om uit te voer. Die oplosmiddels is giftig en gevaarlik om te gebruik en het tot gevolg dat daar gedurig na alternatiewe metodes vir die bepaling van hierdie waardes gesoek word. Een so 'n metode is die IV-bepaling deur kapillêre ekstrusie. Hierdie metode is direk aangepas vir PET en maak gebruik van spesiaal ontwerpte toerusting met toegewyde programmatuur. In Suid-Afrika is daar tans slegs twee van hierdie apparate in gebruik.

Hierdie studie is daarop gerig om aan die polimeertegnoloog 'n maklik bruikbare en toeganklike metode te verskaf om die reologiese en ook die IV-waardes van PET te bepaal. Terselfdertyd kan direk vanuit dieselfde bepaling ook die molekulêre massaverspreiding, en skeefheid (indien enige), van die polimeer bepaal word.

TEORIE

Bepaling van die intrinsieke viskositeit vanuit die smeltviskositeit

Die bepaling van intrinsieke viskositeit vanuit smeltviskositeit is gebaseer op die verband tussen massagemiddelde molekulêre massa en die intrinsieke viskositeit (η_{IV}):

$$[\eta_{IV}] = K_1 M_w^b \quad (1)$$

asook die verband tussen massagemiddelde molekulêre massa en nulskuifviskositeit (η_0):

$$\eta_0 = K_2 M_w^a \quad (2)$$

waar K_1 en K_2 temperatuurafhanklike konstantes en a en b eksponente is. Die direkte verband tussen IV en nulskuifviskositeit volg dan uit vergelykings (1) en (2):

$$[\eta_{IV}] = \frac{K_1}{K_2^{a/b}} \eta_0^{a/b} \tag{3}$$

Die akkuraatheid van omsetting hang nou saam met die betroubaarheid van die konstantes en eksponente. Die waardes van K_1 en b verskil nie veel nie, soos gerapporteer in verskeie literatuurbronne. 'n Voorbeeld hiervan word gevind in die geval van orto-dichloorbenseen:

K_1 Pa/g.mol	b	Literatuurverwysing
$6,31 \times 10^{-4}$	0,658	[1]
$4,68 \times 10^{-4}$	0,68	[2]

Ongelukkig is die variasies meer prominent in die geval van vergelyking (2) soos hieronder gesien kan word:

K_2 Pa/g.mol	a	Literatuurverwysing
$1,49 \times 10^{-15}$	3,50	[1]
$1,54 \times 10^{-17}$	4,23	[2]

Daar moet op gelet word dat die waarde van K_2 temperatuurafhanklik is. Hierdie temperatuurafhanklikheid kan deur Arrhenius se wet beskryf word, alhoewel die parameters van die Arrhenius-vergelyking verskillend is van dié wat waargeneem word in die geval van nulskuifviskositeit. Die verband tussen temperatuur en nulskuifviskositeit kan soos volg weergegee word:

$$\eta_0 = T_0 \exp \left[-\alpha (T - T_0) \right] \tag{4}$$

Waar T_0 die temperatuur is waarby η_0 gemeet is.

Berkowitz [1] stel die volgende alternatief vir vergelyking (4) voor:

$$\eta_0 = 1,55428 \cdot 10^4 \left[\exp \left(-11,9755 + \frac{6802,1}{T} \right) \right] [\eta_{IV}]^{5,145} \tag{5}$$

Hierdie vergelyking word voorgestel vir gebruik in die praktyk, behalwe vir die temperatuurafhanklike term wat 'n baie klein invloed op die finale intrinsieke viskositeitswaarde uitoefen. Evaluasie van eksperimentele data het aangedui dat die berekende intrinsieke viskositeit wat met behulp van nulskuifviskositeitswaardes verkry is, met 'n faktor 1,33 laer is as waardes wat deur oplossingsviskositeit verkry is. Hierdie diskrepansie kan toegeskryf word aan foutiewe waardes vir K_2 en a , soos gerapporteer in bostaande literatuur. Molekulêre massaver spreiding, soos bereken vanuit stoor- en verliesmoduluskrommes, toon dat die waardes van $K_2 = 1,5 \times 10^{-14}$, en $a = 3,58$ moet wees.

Die intrinsieke viskositeit/nulskuifviskositeitsverband kan nou bereken word deur hierdie waardes te gebruik:

$$[\eta_{IV}] = \left[\frac{.209}{\exp (11.9755 - 9802 / T)^{0.194}} \right] \eta_0^{0.194} \tag{6}$$

In tabel 1 word die IV-waardes soos deur vergelykings (5) en (6) bereken, weergegee:

EKSPERIMENTELE WERK

Toerusting

Twee parallelplaatreometers is in die ondersoek gebruik. Die een was 'n spanningsbeheerde en die ander 'n vervormingsbeheerde reometer. Albei is deur die firma Rheometrics verskaf as modelle SR500 en SR5 respektiewelik.

Vir die verwerking van die data is 'n Rheometrics Orchestrator 6.4.1 programmatuurpakket gebruik. Wegdoenbare aluminiummeetkoppe met 'n deursnee van 25mm is in die ondersoek gebruik en gedurende die ondersoek is die monsters deur 'n vloeï van gedroogde stikstofgas teen 'n tempo van 50ml.min⁻¹ omhul.

Die instrumentele parameters was soos volg:

- 25mm parallelplate
- 1mm gaping tussen plate
- 1% vervorming
- metings is gedoen by 285°C

'n Ewigtoestand-stapsgewyse spanningsanalitiese metode is gebruik. Die ewigtoestand is na ongeveer 100 sekondes vir elke spanningstap bereik.

Monsterhantering en droging

PET is 'n hoogs higroskopiese polimeer en daarom moet dit met groot sorg gedroog en hanteer word alvorens enige reologiese metings gedoen kan word. Die teenwoordigheid van selfs baie klein hoeveelhede water kan lei tot ontbinding van die PET tydens die metings wat by hoë temperature gedoen word. Dit kan dan op sy beurt tot foutiewe reologiese data lei.

Twee drogingsmetodes is gebruik:

- In die eerste metode is die monsters in 'n kommersiële dessikantdroër gedroog, soos gebruik in die plastiekbedryf vir die droging van PET in die vervaardiging van PET-

TABEL 1 Intrinsieke viskositeit soos deur vergelykings (1) en (2) bereken

Nulskuifviskositeit (Pa.s)	IV (vergelyking 5)	IV (vergelyking 6)
100	0,39	0,49
200	0,45	0,56
300	0,48	0,61
400	0,51	0,65
500	0,53	0,67
600	0,55	0,70
700	0,57	0,72
800	0,59	0,74
900	0,60	0,76
1000	0,61	0,77

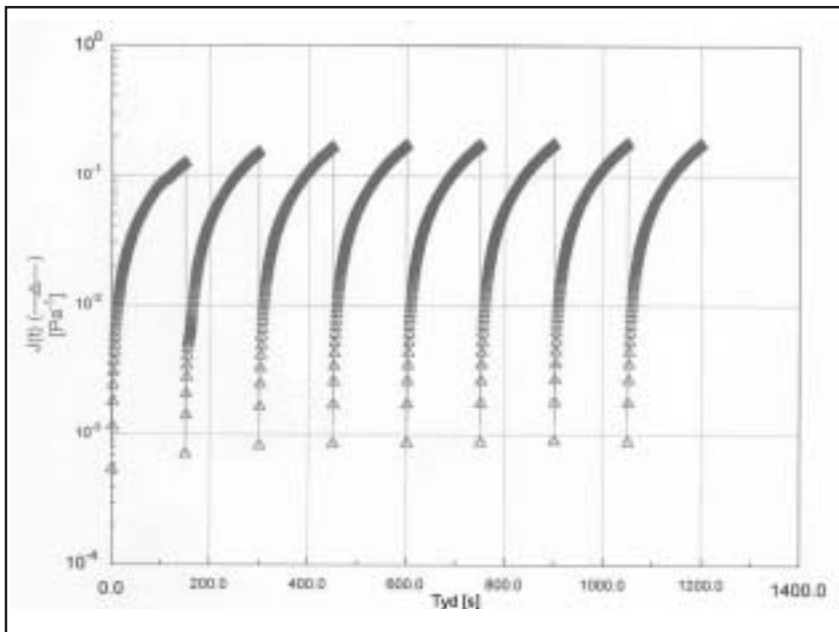
voorvorms vir die gekarboneerde koeldrankbedryf. Daar is gevind dat hierdie droër die materiaal binne drie uur tot 'n voginhoud van minder as 0,005% (m/m) by 190°C kan droog.

- Die tweede metode is gebruik aangesien nie alle laboratoriums toegang tot 'n desikantdroër het nie. Hierdie metode het daaruit bestaan dat die materiaal vir drie uur in 'n vakuuomond by 190°C gedroog is. Met hierdie metode kon die materiaal ook binne drie uur tot 'n voginhoud van minder as 0,005% (m/m) gedroog word.

Na droging is 'n voldoende hoeveelheid materiaal na die voorafverhitte meetkoppe van die reometer (285±0,2°C) verplaas. Die opening tussen die meetkoppe is op 1mm ingestel en alle oortollige materiaal van die meetkoppe verwyder terwyl die metings direk hierna begin is, om seker te maak dat hidrolise deur atmosferiese vog tot 'n minimum beperk word. Gedroogde stikstofgas is gedurende die totale tydsduur van die metings oor die monsters gespoel om seker te maak dat geen vog by die PET uitkom nie. Die metings is ook vinnig genoeg gedoen om te voorkom dat enige ontbinding van die monsters plaasvind. Kyk Figuur 1 vir 'n voorbeeld van so 'n reogram.

Dataversameling en hantering

Die versameling van data, hantering en analise is met behulp van Rheometrics Orchestrator 6.5.5 programmatuur gedoen. Multisonevloetermanalise is gebruik. 'n Voorbeeld van resultate wat deur so 'n analise verkry is, word in Tabel 2 gegee.



Figuur 1: Ewigtoestand-stapsgewyse spanningsanalise

TABEL 2 Multisonevloetermanalise soos verkry deur parallelplaatreometrie

Sone	Spanning	Viskositeit Pa.S
1	49.998	938.78
2	69.997	920.58
3	89.997	885.43
4	110.000	873.21
5	129.900	851.52
6	149.890	841.07
7	169.890	832.78
8	189.890	817.21

Minstens vier spanningstappe is aangewend en sorg is gedra dat tydens elk van die stappe 'n ewewigstoestandgebied bereik is. Die viskositeit van die smeltsel is dan vanuit hierdie ewewigstoestandgebiede bereken as die verhouding tussen die spanning en die vervormingstempo.

Hierdie viskositeitswaardes is dan voorgestel as 'n funksie van die spannings en die nulskuifviskositeit is deur middel van ekstrapolasie bepaal. In alle geval is baie goeie reguitlynpassings verkry.

Invloed van aanvanklike spanning op die nulskuifviskositeit

Gedurende die ewewigstoestandstap-spanningsreologiese analise van 'n polimeer, word 'n konstante spanning vir 'n voorafbepaalde periode op die polimeer aangewend. Na afloop van hierdie periode word die spanning weggeneem en die prosedure by verskillende spanningsvlakke herhaal. Die aanvanklike aangewende spanning beïnvloed latere metings en dit is daarom noodsaaklik dat die optimale aanvanklike spanning bepaal word.

Die aanvanklike metings is by 'n spanning van tussen 25 en 35 Pa gedoen, maar by nadere ondersoek is gevind dat by 'n laer spanning van 5 Pa beter resultate verkry word. Dit is omdat die materiaal uit sy visko-elastiese gebied beweeg en sodoende verkeerde resultate verkry word. Verder is daar gevind dat daar eintlik geen verskil in resultate verkry word deur die getal stappe na meer as vier uit te brei nie. Intendeel, die verlenging van die

toetsperiode het gelei tot ontbinding van die materiaal met gepaardgaande verkeerde nulskuifviskositeitsmetings.

'n Ondersoek is ook ingestel na die aanwending van verskeie wiskundige modelle vir die ekstrapolasie van die nulskuifviskositeit (Cross^[3], Bartenev^[4], Vinogradov^[5]) en die algemene viskositeitsvergeljking, maar eenvoudige lineêre ekstrapolasie het die mees reproduceerbare resultate gelewer. Die fout wat met nulskuifviskositeitswaardes verkry is, was in die orde van ±2,5%. Dit is meer as aanvaarbaar as dit vergelyk word met waardes wat deur middel van kapillêre metodes verkry is.

HERHAALBAARHEID VAN RESULTATE

Vir hierdie analise is twee monsters kommersiële, ongebruikte PET (soos deur SANS verskaf) gebruik. Droging was soos voorheen beskryf en metings is in drievoud deur middel van stapsgewyse spanningsanalise gedoen. Die resultate word in Tabel 3 weergegee.

Soos uit Tabel 3 gesien kan word, is die resultate soos bepaal deur parallelplaatreologie herhaalbaar en die herhaalbaarheid vergelyk goed met dié verkry deur kapillêre reologie (die waardes vir kapillêre reologie is soos bepaal deur die vervaardiger van PET). Die voginhoud van al die monsters was in die 0,002-0,005% - gebied met monster 2b as die laagste (0,002%).

DIE BEPALING VAN DIE IV VAN HERWINDE PET-MONSTERS

'n Studie is op 21 monsters herwinde PET gedoen. Hierdie materiale is uit gebruikte koeldrankbottels herwin en is na 'n deeglike wasproses deur 'n ekstrudeerder gestuur vir homogenisasie en verkorreling. Alle monsters is in 'n

dessikantoond tot 'n voginhoud van minder as 0,005% (m/m) gedroog en deur middel van stapsgewyse spanningsreologie met 'n aanvanklike spanning van 5% ondersoek. Die resultate word in Tabel 4 weergegee.

OPMERKINGS

Die IV soos bepaal deur parallelplaatreometrie is oor die algemeen effens laer as die waardes verkry deur kapillêre reologie. Dit kan toegeskryf word aan die baie hoë spanning waaraan die polimeer tydens die kapillêre ekstrusie onderwerp word met gepaardgaande baie hoë spanningsdissipasie.

Tydens die ondersoek is daar ook gevind dat as hoë spannings gebruik word, die visko-elastiese gebied van die polimeer oorskry word en dat hoër nulskuifviskositetswaardes met gepaardgaande hoë IV-waardes verkry word. Daar is gevind dat hierdie waardes nie korrek is nie en daarom is (soos hierbo vermeld) 'n laer spanningsgebied gebruik. Weens die omslagtigheid verbonde aan die oplossingsviskometrie metode, is nie al die monsters se IV deur hierdie metode bepaal nie.

TABEL 3 Herhaalbaarheid van IV-resultate soos verkry deur parallelplaatreometrie

Beskrywing van monster	Nulskuifviskositet Pa.S	IV (parallelplaatreologie)	IV (kapillêre reologie)
1a	1190	0,798	0,82
1b	1240	0,805	
1c	1236	0,804	
2a	1110	0,787	0,82
2b	1158	0,794	
2c	1160	0,794	

TABEL 4 IV van herwinde PET-materiale soos bepaal deur verskillende metodes

Monsternommer	IV (parallelplaat-reologie)	IV (kapillêre reologie)	IV (Oplossings- viskometrie)
1	0,69	0,746	0,67
2	0,67	0,693	0,55
3	0,67	0,717	0,65
4	0,69	0,735	0,7
5	0,68	0,729	0,65
6	0,68	0,717	0,65
7	0,68	0,728	0,65
8	0,70	0,757	0,69
9	0,68	0,725	0,63
10	0,61	0,652	-
11	0,64	0,660	-
12	0,62	0,649	-
13	0,63	0,664	-
14	0,65	0,663	-
15	0,66	0,638	-
16	0,63	0,645	-
17	0,65	0,650	-
18	0,63	0,651	-
19	0,64	0,665	-
20	0,67	0,653	-
21	0,64	0,647	-

GEVOLGTREKKINGS

'n Metode vir die bepaling van die intrinsieke viskositeit van poli-etileentereftalaat deur middel van parallelplaatreologie is ontwikkel. Hierdie metode behoort wye toepassing in die vinnig groeiende vloeistofhouervervaardigingsbedryf te vind. Die metode is vinnig, veilig, akkuraat en lewer herhaalbare resultate. Alhoewel die toerusting wat daarvoor benodig word redelik duur is, is daar in Suid-Afrika alreeds oorgenoeg van hierdie aparate in gebruik om dit prakties en die moeite werd te maak. Alhoewel tans nie nodig vir die plastiekvervaardigingsbedryf nie, kan die metode baie maklik uitgebrei word om in die geval van herwinde poli-etileentereftalaat, die molekulêremassaverspreiding en skeefheid te bepaal. Dit sal van groot nut vir veral die kunsveselbedryf wees.

ERKENNING

Erkenning word gegee aan Innovasiefondsprojeknommer 32101, "Plastic waste utilisation in SA", waaronder hierdie ondersoek uitgevoer is.



OLOF VORSTER

Olof Vorster het aan die Technikon Pretoria gestudeer en was die eerste persoon om 'n D.Tech. (Chemie) te verwerf met 'n verhandeling oor die verhardingsreaksiekinetika van 'n reaktiewe poliësterpoeierdeklaag. Hy het sy loopbaan begin in die verfafdeling van die SA Buro vir Standaarde, daarna het hy as diamantprospekteerder in Botswana gewerk en by die destydse Nasional Bounavorsingsinstituut se organiese materiale-afdeling voordat hy in 1980 by die Technikon Pretoria as lektor in die Departement Chemie aangesluit het. Tans is hy professor en hoof van die Departement Polimeertegnologie. Hy was 'n ywerige kanovaarder en het die pretoriase Kanokklub sowel as die Noord-Transvaalse Kano-unie gestig. Hy was dan vir 'n tyd lank Vice-President van die SA Kanofederasie en nasionale keurder. Op kulturele gebied het hy aan die Pretoriase Bachkoor behoort waar hy dan ook twee jaar as voorsitter opgetree het.

VERWYSINGS

1. Berkowitz, S. (1984). Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS, *J. Applied Polymer Sci.*, 29, 4353-4361.
2. Tate, S., Narusawa, H. (1996). Thermal degradation and melt viscosity of ultra-high-molecular-weight polyethylene terephthalate, *Polymer*, 37, 1583 – 1587.
3. Cross, M.M. (1960). Polymer systems. Deformation and flow, Maxmillan, London.
4. Bartnew, G.M. Sanditov, D.S. (1975). Viscosity of Silicate glasses Nauka i Tekhnika Minsk.
5. Vinogradov, G.V., Malkin, Ya. (1980). Rheology of polymers, Springer, Berlin. Hierdie boek bevat en verduidelik al die wiskundige modelle wat hier gebruik is.