

Die gebruik van 'n reologiese tegniek in die bepaling van die verhardingsreaksiekinetika van 'n reaktiewe poliësterpoeierdeklaag

O.C. Vorster* en L. Halasz

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

E-pos: vorsteroc@tut.ac.za

UITTREKSEL

Die studie van die verhardingsreaksiekinetika van deklae word bemoelik deur die aanwesigheid van vlugtige stowwe, pigmente en bypigmente. In hierdie studie word die verhardingsreaksiekinetika van 'n karboksielgetermineerde poliëstertriglisiediel-isosianuraat deur middel van parallelplaatspanningsreometrie bepaal. Jeltye is verkry en skalerings eksponente bepaal. 'n Nuwe metode vir die voorspelling van die verloop van die reaksie word voorgestel en vergelyk met resultate verkry deur middel van differensiële skanderingskalorimetrie.

ABSTRACT

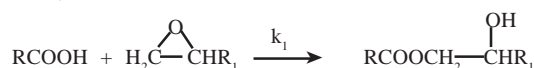
The use of a rheological technique in the determination of the curing kinetics of a reactive polyester powder coating

In this article a study of the curing process of carboxyl terminated polyester-triglycidyl isocyanurate systems is reported. A comparison is made between the generally used Differential Scanning Calorimetric methods and rheokinetic methods, using a parallel plate oscillating stress rheometer. Gel times were determined and scaling exponents calculated. A new method for the estimation of the extent of reaction is presented and compared with results obtained by means of differential scanning calorimetry

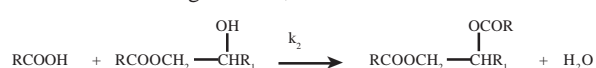
INLEIDING

Termoverhardende harse beskik oor baie uitstaande kenmerke soos byvoorbeeld hoë treksterkte- en moduluswaardes, uitstekende chemiese en weerbestandheid, asook dimensionele en termiese stabiliteit. Hulle vertoon ook goeie kruip- en uitstekende vermoeidheidsweerstand. Hierdie eienskappe maak van hulle uitstekende kandidaat as harsmatrikse vir oppervlakdeklae. Poeierdeklae wat op poliësterharse gebaseer is, het wêreldwyd die grootste deel van hierdie mark oorgeneem. Vir buitegebruik moet hulle weerstand kan bied teen ultravioletbestraling, teen water in die vorm van reën, sneeu en ryp, asook teen 'n veeltal ander aggressiewe media soos industriële besoedelingstowwe. Die vereistes wat dus aan hierdie deklae gestel word, is dat daar besondere aandag geskenk word aan die keuse van 'n korrekte kruisbindmiddel om optimale lewensduur te verseker. Vir buitegebruik het die kombinasie van karboksielgetermineerde poliëster en triglisiedielisocyanuraat (TGIC) oor meer as twintig jaar onder verskeie blootstellingskondisies uitstekend gevaar. Tans word hierdie kombinasie nog steeds die meeste gebruik ten spyte van die inherente toksisiteit van TGIC. Hierdie reaksiesisteme is wyd ondersoek en gerapporteer.¹⁻⁹ Schechter et al.⁷⁻⁹ voorsien vier moontlike reaksies tydens die verharding van epoksieharse met polibasiese sure:

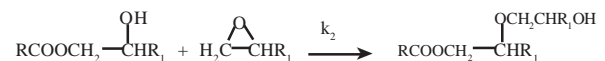
- Ringopeningsaddisie van die suurgroep aan die epoksiegroep, wat lei tot die vorming van die ooreenstemmende hidroksiester,



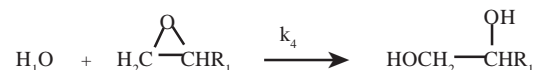
- esterifikasie tussen die suur en die hidroksielgroep wat in bostaande reaksie gevorm is,



- ringopeningsaddisie van die hidroksielgroep wat in die eerste reaksie aan die epoksiegroep gevorm is, wat op sy beurt lei tot die ooreenstemmende eteralkohol (poliëterifikasie),



- hidrolise van die epoksiegroep deur water.



Die mate waartoe bostaande reaksies plaasvind, hang af van die verhardingsmiddels wat gebruik word, die molêre verhouding van die komponente en die temperatuur. Vir verharding deur basisse is gevind dat addisie-esterifikasie die eerste en vinnigste reaksie is wat plaasvind. Dit word gevolg deur 'n stadiger poliëterifikasie reaksie (in die geval waar die epoksiegroep in oormaat voorkom) of deur kondensasie-esterifikasie, indien die karboksielgroep in oormaat teenwoordig is.

Sekere outeurs^{4,5,6} rapporteer 'n transesterifikasie reaksie deur disproporsionering van die ester gevorm in die eerste reaksie. Hierdie disproporsionering vind plaas selfs in 'n stoïometriese sisteem nadat al die epoksie- en karboksielgroepe gereageer het. Die transesterifikasie lei tot kruisbinding, asook kettingsplyting.

Die reaksiesisteme wat hier behandel word, kan as 'n jellingsisteme gesien word. Die evolusie van die sisteem tussen die sol- en die jelfase is 'n funksie van die omvang van die reaksie. Die transisie vanaf 'n vloeistof tot die vaste toestand geskied by 'n bepaalde reaksieverloop (die jelpunt) en die materiaal by hierdie punt staan bekend as 'n kritiese jel. 'n Kritiese jel vertoon 'n eenvoudige ontspanningsgedrag:¹⁰⁻¹⁴

$$G(t) = St^{-n} \text{ vir } \lambda_0 < t < \infty \quad [1]$$

waar $G(t)$ die skuifontspanningmodulus, S die jelstiftheid en n die kritiese ontspanningseksponent is, wat 'n waarde tussen 0 en 1 vertoon. λ_0 is die laer oorgangontspanningstyd. Hierdie

ontspanningsgedrag is geldig in die terminale sone vir verlengde tydperodes. As van die jelpunt wegbeweeg word, verloor die sisteem die eenvoud van die kritiese staat. Die belangrikste verskil is die eindige langste ontspanningstyd wat die spektrum afsny. Spesifieke afsny-spektra is deur Adolf en Martin voorgestel.¹² Hulle het 'n ontspanningsmodulusfunksie vir die jelpunt bepaal wat dieselfde vorm aanneem as vergelyking [1], maar in hulle geval is die krageksponent n afhanklik van die fraktale afmetings van die molekulêre tros.

Winter, Izuka en De Rosa¹⁷ het die verhouding tussen die styfheid, S , en die krageksponent, n , bestudeer. Hulle het gevind dat die kritiese jel by lae styfheid sag is met 'n gepaardgaande hoë ontspanningskoëffisiënt. Daarenteen is ook gevind dat die kritiese jel styf is by hoë styfheid met 'n lae ontspanningskoëffisiënt. Die verwantskap tussen styfheid en ontspanningskoëffisiënt word gegee deur

$$S = G_0 \lambda_0^n \quad [2]$$

waar G_0 die platomodulus van ten volle kruisgebinde materiale en λ_0 die langste ontspanningstyd van die voorloper-molekule is. Die nulskuifviskosititeit van die voorloper-molekule is $G_0 \lambda_0$. As gevolg van die kritiese aard van die vloeistof-vastestof-oorgang, vertoon reologiese eienskappe soos die nulskuifviskosititeit, η_0 , en die ewewigsmodule, Ge , 'n skaleringsgedrag in die omgewing van die jelpunt.¹⁴⁻¹⁷

$$\begin{aligned} \eta_0 &\approx |\alpha_g - \alpha|^k \quad \text{as } \alpha \leq \alpha_g \\ Ge &\approx |\alpha - \alpha_g|^\mu \quad \text{as } \alpha \leq \alpha_g \end{aligned} \quad [3]$$

waar λ_g die jelpunt is. Die dinamiese skalering, gebaseer op perkoleringsteorie, gebruik verskillende modelle om die waardes van n , k and μ te bereken.^{18,19} Hierdie modelle gebruik die Rouse-model of elektriese netwerk-analogieë. Die volgende waardes is gerapporteer: $n = 0.66$, $k = 1.35$ en $\mu = 2.7$ (Rouse-model), asook $n = 0.71$, $k = 0.75$ en $\mu = 1.94$ (elektriese netwerk). 'n Eenvoudige verhouding tussen die verskillende jeleksponente word gegee deur

$$n = \frac{\mu}{\mu + k} \quad [4]$$

In 'n vroeëre ondersoek,²⁰ is die kinetika van die reaktiewe poliësterpoeierdeklare deur middel van differensiële skanderingskalorimetrie en reologiese metodes gerapporteer en 'n eenvoudige berekeningsmetode vir die bepaling van reaksietempo voorgestel. In hierdie ondersoek word die jelpunt en die kritiese skaleringskoeffisiënt asook die effek van die verhouding tussen die funksionele groepe bepaal. Hierbenewens word 'n nuwe metode vir die berekening van die omvang van die reaksie, wat op reologiese metodes gebaseer is, gerapporteer.

EKSPERIMENTELE WERK

Materiale wat gebruik is in die ondersoek

Karboksielgetermineerde poliësterhars

Die hars wat gebruik is, was 'n karboksielgetermineerde poliësterhars wat uit etileenglikol, neopentielglikol, trimellitiensuuranhidried en ftaalsuuranhidried vervaardig is. Dit het die volgende eienskappe:

- Suurgetal = 35 mg KOH/ g (bepaal deur titrasie met KOH)
- Getalgemiddelde molêre massa (M_n) = 1135 (bepaal deur osmometrie)
- $T_g \gg 63^\circ\text{C}$

Triglysedielisosianuraat (TGIC)

Dit is 'n kristallyne poliëpoksied en is intensief ondersoek en gerapporteer deur Vargha.^{21,22} Dit vertoon die volgende eienskappe:

- Epoksie-inhoud = 9.3 waardes/kg
- Epoksie-ekwivalente massa = 107 g/ekwivalent
- Molmassa = 297 g/mol
- Smeltpunt = 98°C
- Poeierdigtheid = 0.72 g/ml (DIN 53468)

Monstervoorbereiding

Die individuele materiale is eers fyn gemaal om deur 'n 100-mikronsif te gaan. Daarna is hulle met 'n wysel en stamper in die korrekte mengverhouding vermeng. Die poliëster-tot-TGIC-mengverhoudings was 88:12, 93:7 en 94:6 (massa). Met behulp van desikkators vir monsterhantering is die voginhoud van die materiale tot 'n minimum beperk.

Differensiële skandeerkalorimetrie (DSK)

DSK-analises is uitgevoer deur gebruik te maak van 'n Perkin Elmer DSC-7 wat met 'n mikroverwerker toegerus is. Die instrumentkalibrasie is met behulp van indium gedoen. Analises is in 'n vloeiende stikstofatmosfeer ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) uitgevoer. Monsters is voorberei soos hierbo beskryf en tot die naaste 0.01 mg in aluminiummonsterpanne uitgeweeg en hermeties verseël voor die begin van analise.

Isotermiese-DSK-analise

Om te verseker dat die harsmatriks ten volle verhard word by die isotermiese skanderingstemperatuur, is die volgende metode gebruik:

Die monsters is in die DSK-meetsel gelaai wat by 80°C geprogrammeer was. Hierna is die monsters teen 'n verhitings-tempo van $200^\circ\text{C}/\text{min}$ tot by die verhardingstemperatuur verhit. Die eerste isotermiese lopie is by die laagste verhardingstemperatuur (160°C) gedoen. Die hittevloei is geregistreer totdat 'n konstante waarde bereik is (geen verdere reaksie nie), en die totale verhardingseksoterm is waargeneem. Hierna is die monsters teen $200^\circ\text{C}/\text{min}$ tot 50°C afgekoel en 'n dinamiese skandering is tot 280°C gedoen. Vir laasgenoemde skandering is 'n verhitings-tempo van $20^\circ\text{C}/\text{min}$ gebruik. Hierdie tweede skandering is gedoen om te bepaal of daar enige oorblywende verharding na die aanvanklike isotermiese skandering plaasgevind het, veral by monsters wat by die laer temperatuur verhard is. Vyf verskillende temperature is vir die isotermiese skandering gebruik (160 , 180 , 200 , 220 en 240°C). Die verhardingstyd by al hierdie temperature was minder as 30 minute.

Dinamiese DSK-analise

Monsters is vanaf 50 tot 300°C teen 'n verhitings-tempo van $10^\circ\text{C}/\text{min}$ verhit. Direk na afkoeling teen $200^\circ\text{C}/\text{min}$, is 'n tweede skandering gedoen oor 'n temperatuurgebied wat die eksotermiese piek verteenwoordig en die resulterende termogram is as basislyn vir die finale berekenings gebruik.

Die omvang van die reaksie, α , teen 'n tyd, t , kan bereken word deur

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_t} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt \quad [5]$$

waar ΔH_t die totale reaksie-entalpie, en dH/dt die hittevloei voorstel.

Reologiese metings

'n Rheometric dinamiese spanningsreometer (RS-500) is gebruik om die komplekse viskositeit asook die komplekse modulus van die stelsels onder dinamiese toestande te bepaal. 'n Parallel-plaatmeetkop, toegerus met wegdoenbare plate van 25 mm plaatdiameter met 'n 0.2 mm-afstand tussen die plate, is gebruik. Die metings is onder 'n klein vervorming (5%) by ses verskillende frekwensies (50, 10, 1.9, 1, 0.7 en 0.5 rad/s) en by vyf temperature (160, 170, 180, 190 en 200°C) gedoen. In iedere geval is die komponente van die komplekse modulus, die komplekse viskositeit en die tangensdelta deurlopend geregistreer as 'n funksie van tyd.

Die glastransisietemperatuur van die materiaal was onder 85°C en daar was geen aanduiding van vitrifikasie binne die temperatuurgebied waarin die metings gedoen is nie.²³ Dit was 'n aanduiding dat 'n aanwending van 'n 5%-vervorming aanvaarbaar was.

Die nulskuifviskositeit is vanaf die gemete komplekse viskositeit deur ekstrapolasie van die verskillende frekwensies tot by 'n frekwensie van nul bepaal. Die viskositeit van die reaksiemengsel is ook by die aanvang van die metings bereken. Die waardes van die ewewigsmodulus is vanuit die gemete stoormoduluswaardes deur ekstrapolasie na nul frekwensie bereken.

Die mutasiegetal¹³ ($N_{mut} = \frac{\Delta t}{g} \frac{\partial g}{\partial t}$) is gebruik om die ekstrapolasiefrekwensies te bepaal. Hierdie getal gee 'n aanduiding van die relatiewe veranderings van die gemete veranderlike g (verteenwoordig deur G' of G'') gedurende die monsternemings-tyd Δt .

Die monsternemingstyd vir 'n enkele datapunt is rofweg gelyk aan die periode van die vervormingsgolf $2\delta/\tilde{\omega}$. Die mutasie-effek (die verandering in die omvang van die reaksie) kan as onbeduidend geag word indien die moduluswaardes G' en G'' met 10% of minder verander ($N_{mut} < 0.1$) gedurende die periode wat die eksperiment uitgevoer word.

RESULTATE EN BESPREKING

1. Jelpuntbepaling

Die jelpuntwaardes kan deur middel van die volgende bereken word:²⁴

$$\alpha_g = \left[\frac{1}{R(f - I)(g - 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

waar R die molêre verhouding tussen TGIC en poliëster, f die funksionaliteit van die TGIC en g die funksionaliteit van die poliëster is.

Die jelpunt is deur middel van drie reologiese tegnieke bepaal:

- Die ekstrapolasie van viskositeit tot oneindigheid,
- die gelykstelling van die twee komponente van dinamiese modulus ($G' = G''$), en
- die interseksie van die tangensdeltakrommes soos bepaal by verskillende frekwensies.

Die resultate word in tabel 1 opgesom en dit is duidelik dat die verskillende metodes soortgelyke resultate gee.

2. Skaleringsparameters

Tabel 2 gee 'n opsomming van die skaleringsparameters soos bepaal. 'n Interessante waarneming is dat die waardes van n naby $2/3$ lê. Dit is op die basis van perkoleringsteorie bereken en hierdie waarde blyk onafhanklik te wees van die molêre verhouding en die temperatuur. Dieselfde is vir die waarde k gevind. Die waardes vir die μ -parameter is kleiner as die teoretiese waardes en hulle neem effens af met 'n toename in molêre verhouding. Temperatuur speel 'n geringe rol.

Figure 1 en 2 illustreer die nulskuifviskositeit en ewewigsmodulus as 'n funksie van tyd by 180°C vir verskillende molêre verhoudings. Figuur 3 verteenwoordig die ontspanningsmodulus teen tyd vir die kritiese jel vir die geval waar die molêre verhouding 1.2 is. Figure 4 en 5 verteenwoordig die nulskuifviskositeit en die ewewigsmodulus respektiewelik as 'n funksie van die omvang van die reaksie in die omgewing van die jelpunt. Soortgelyke krommes is vir die ander molêre verhoudings verkry.

3. Gebruik van reologie om die reaksieverloop te bepaal

Sekere empiriese verwantskappe tussen die omvang van die reaksie, die nulskuifviskositeit en die ewewigsmodulus is gerapporteer (25–28). In hierdie publikasie word 'n metode ontwikkel wat op jelteorie gebaseer is. Voor die jelpunt word die nulskuifviskositeit en na die jelpunt word die ewewigsmodulus gebruik om die omvang van die reaksie te bepaal.

Die verband tussen molêre massa en nulskuifviskositeit kan beskryf word deur

$$\eta_0 = KM^\alpha \tag{7}$$

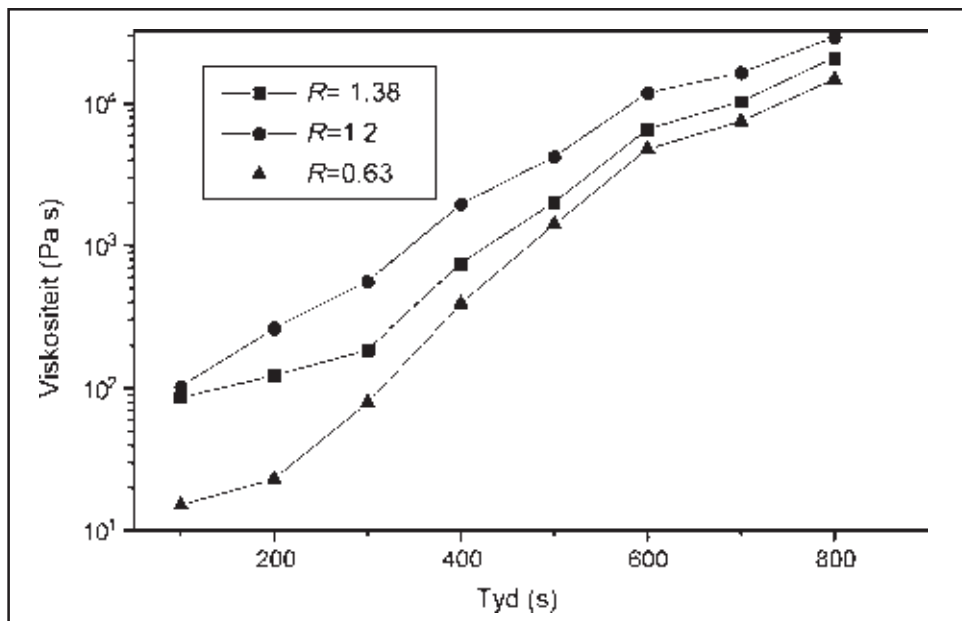
TABEL 1 Jelpunt (tyd) soos bepaal deur drie reologiese metodes vir verskillende molêre verhoudings

Temperatuur °C	Molêre verhouding								
	0.63			1.2			1.38		
160	1785	1750	1700	1250	1200	1300	1400	1450	1500
170	980	950	950	740	720	720	780	820	800
180	750	750	715	550	540	530	600	590	580
190	480	460	450	400	400	380	420	440	420
200	400	380	390	300	280	280	350	320	320
Metingsmetode*	1	2	3	1	2	3	1	2	3

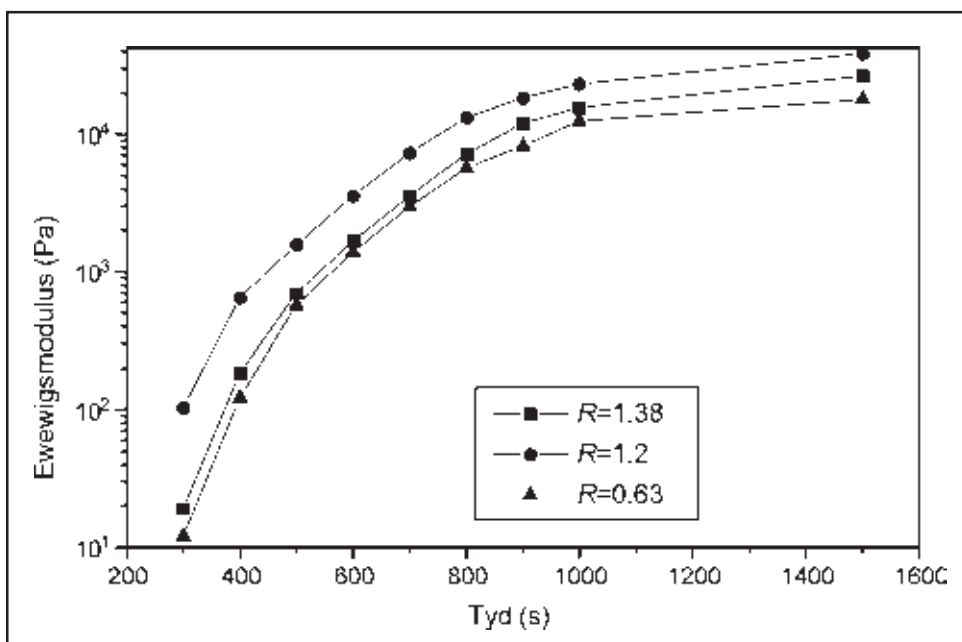
* 1 Deur ekstrapolasie van die nulskuifviskositeit tot oneindigheid
 2 Deur die punt waar G_2 en G_3 gelyk is te gebruik
 3 Deur gebruik te maak van die interseksie van die $\tan \delta$ -krommes soos by verskillende frekwensies bepaal

TABEL 2 Skaleringsparameters vir die verskillende molêre verhoudings soos bereken deur reologiese metodes

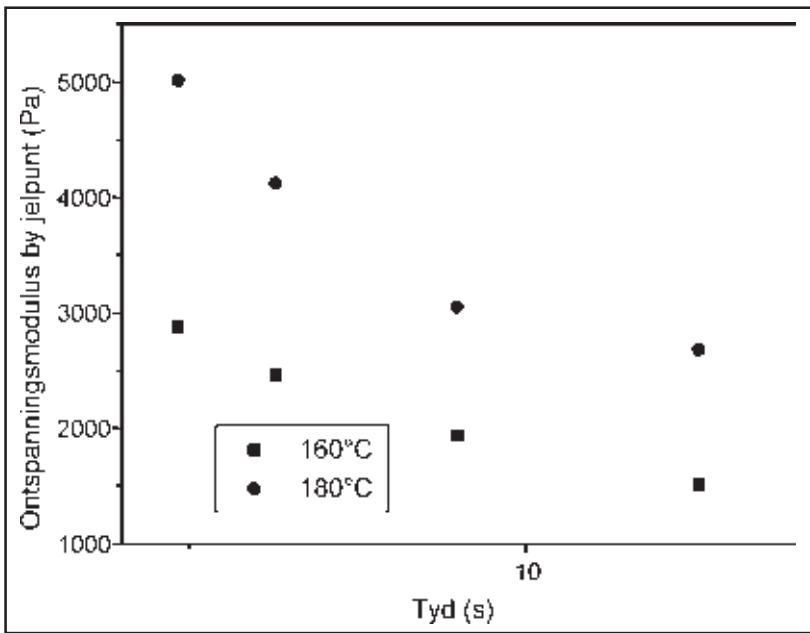
Skalerings-parameters	k			μ			n			
	Molêre verhoudings	0.63	1.2	1.38	0.63	1.2	1.38	0.63	1.2	1.38
Temp°C										
160	0.76	0.77	0.79	1.81	1.60	1.50	0.68	0.67	0.66	
170	0.75	0.73	0.77	1.78	1.58	1.48	0.68	0.65	0.68	
180	0.75	0.73	0.75	1.70	1.70	1.55	0.66	0.67	0.64	
190	0.73	0.68	0.73	1.80	1.55	1.50	0.68	0.65	0.65	
200	0.74	0.68	0.71	1.75	1.50	1.45	0.65	0.68	0.66	



Figuur 1: Viskositeit teen tyd vir verskillende molêre verhoudings by 180°C

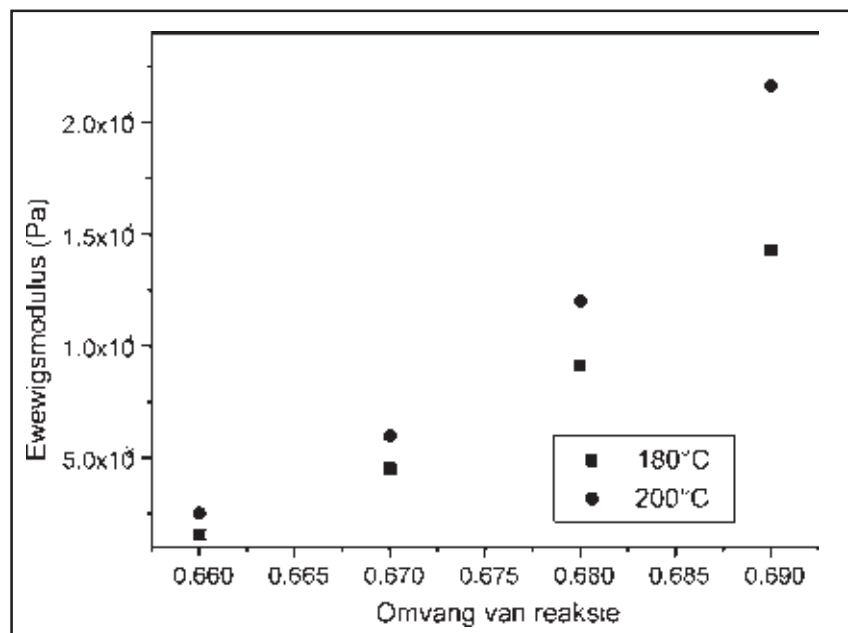
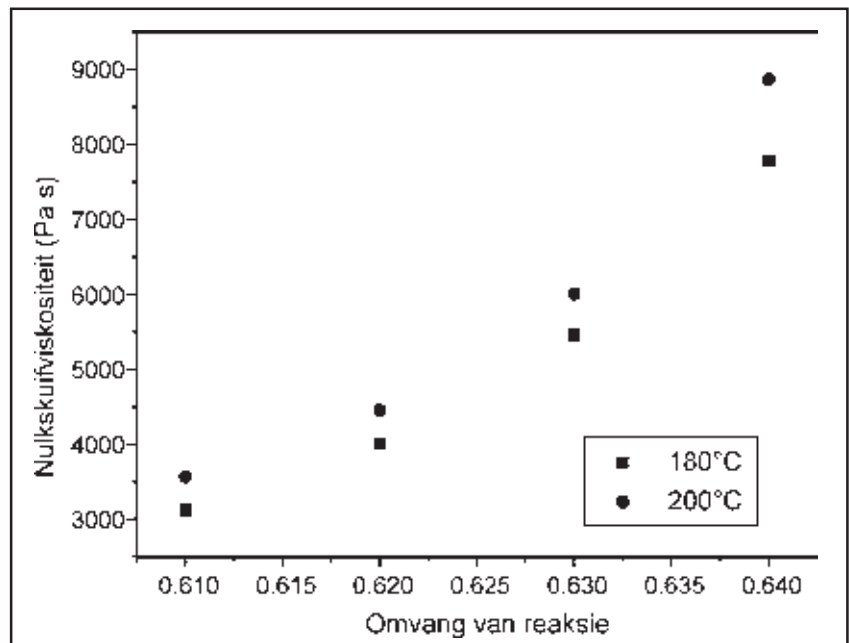


Figuur 2: Ewigmodulus teen tyd vir verskillende molêre verhoudings by 180°C



Figuur 3: Ontspanningsmodulus teen tyd by die jelpunt vir 'n molêre verhouding van 1.2

Figuur 4: Nulskuifviskositeit teen die omvang van die reaksie in die omgewing van die jelpunt vir 'n molêre verhouding van 1.2



Figuur 5: Ewigmodulus teen die omvang van die reaksie in die omgewing van die jelpunt vir 'n molêre verhouding van 1.2

waar K 'n konstante, $a = 1$ of $3,4$ (voor of na die kritiese molêre massa respektiewelik), en M die massagemiddelde molêre massa is. Vergelyking [7] is geldig in die geval van lineêre en homodisperse polimere. Die effek van polidispersiwiteit en vertakking kan in aanmerking geneem word deur die gebruik van sekere vermenigvuldigingsfaktore in vergelyking [7] met behoud van die oorspronklike vorm van die vergelyking.²⁹ Gedurende die verhardingsproses, tot en met die jelpunt, vermeerder die konsentrasie van die gereageerde polimeer in die sisteem en die nulskuifviskositeit kan beskryf word deur³⁰

$$\eta_0 = Kc^b (Mc)^\alpha \quad [8]$$

waar c die polimeerkonsentrasie en b 'n konstante ($b \approx 1.25$) is. By die jelpunt word 'n eindige waarde vir die nulskuifviskositeit en die ewewigsmodulus bereik. Indien vergelyking [8] vir 'n gegewe en jelpuntviskositeit gebruik word, word daar gevind dat die verhouding tussen die twee waardes gegee word deur

$$\frac{\eta_0(\alpha)}{\eta_0(\alpha_g)} = \left(\frac{c}{c_{\alpha_g}}\right)^{1.25} \left(\frac{Mc}{M_{\alpha_g} c_{\alpha_g}}\right)^\alpha \quad [9]$$

waar die indeks α_g die molêre massa en konsentrasie by die

$$M = K_2 \frac{1}{1 - \beta\alpha} \quad [10]$$

Hier is K_2 'n konstante (monomeriese molêre massa), $\beta = \frac{2}{1 + R}$

en R is die molêre verhouding tussen die komponente in die oorspronklike sisteem. Die polimeerkonsentrasie is proporsioneel tot die omvang van die reaksie. Vergelykings [9] en [10] word dan

$$\frac{\eta_0(\alpha)}{\eta_0(\alpha_g)} = \left(\frac{\alpha}{\alpha_g}\right)^{1.25} \left(\frac{1 - \beta\alpha_g}{1 - \beta\alpha}\right)^\alpha \quad [11]$$

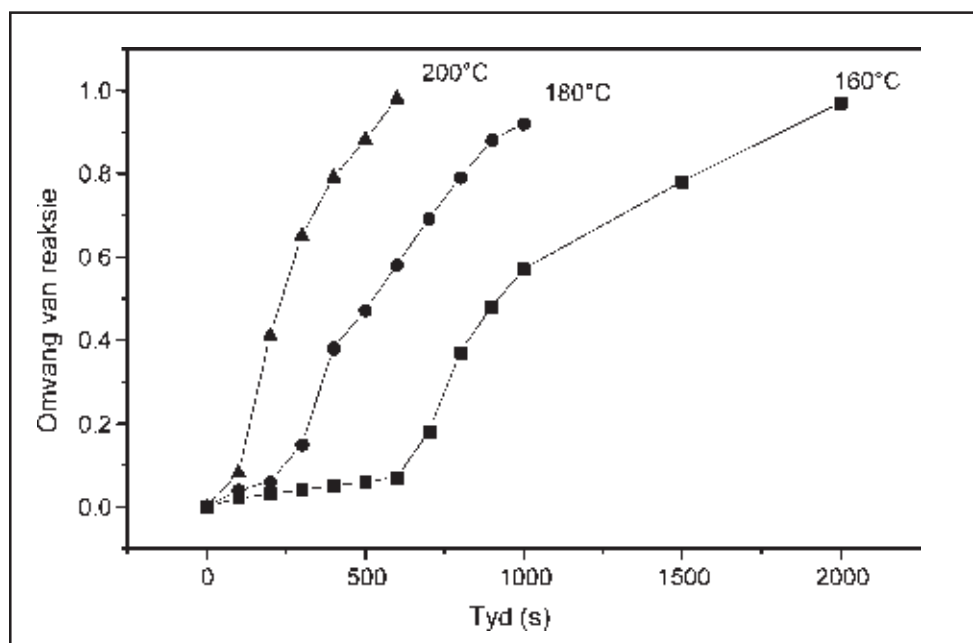
As ons nou die omvang van die reaksie by die jelpunt deur middel van vergelyking [6] bepaal en vind dat hierdie jelpunt die

gemete jelpunt is, kan ons die waardes van die reaksieverloop uit die gemete viskositeitswaardes en sodoende vergelyking [11] numeries oplos. Op hierdie manier kan ons die waardes van die reaksieverloop voor die jelpunt $a = 1$ by die aanvang van die reaksie bepaal. Dit word 3.4 soos verstrikkings in die mengsel ontwikkel. Die voorkoms van die ewewigsmodulus gee ons 'n moontlikheid om die transisie tussen die twee waardes te skat.

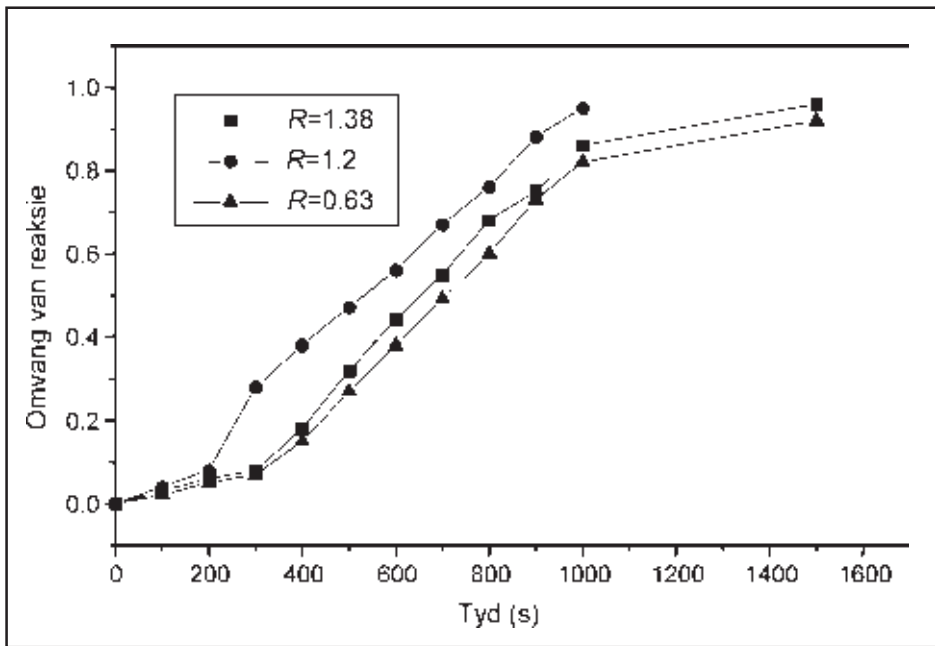
Na die jelpunt kan die verloop van die reaksie bepaal word vanuit die ewewigsmodulus wat op sy beurt eweredig is aan die netwerkdigtheid. As ons aanvaar dat enige netwerkknooppunt ontstaan as gevolg van 'n reaksie tussen drie kettings, kan ons aanvaar dat die reaksieverloop eweredig is aan die derdemagswortel van die ewewigsmodulus. Die waarde van die ewewigsmodulus by die jelpunt is $G\alpha_g$, en die finale waarde vir die ewewigsmodulus is $G\beta$. Tussen die jelpunt en die finale waarde van die ewewigsmodulus kan lineêre interpolasie gebruik word om die omvang van die reaksie te bepaal:

$$\alpha = \alpha_g + (1 - \alpha_g) \left(\frac{G - G_{\alpha_g}}{G_\infty - G_{\alpha_g}}\right)^{1/3} \quad [12]$$

Die berekening van die omvang van die reaksie kan dus gesien word as 'n reologiese omvang van die reaksie. Figure 6 en 7 stel die omvang van die reaksie voor as 'n funksie van tyd. Dit is uit die reologiese data vir die verskillende molêre verhoudings en temperature bereken deur gebruik te maak van vergelykings [10] en [11]. In figuur 8 word die verloop van die reaksie teen tyd, soos bepaal deur DSK-tegnieke, weergegee. Die tydskaal vir die verskillende tegnieke is verskillend. Die jelpunt word as 'n verwysingspunt in die twee metodes geneem en by hierdie punt kan die omvang van die reaksie deur middel van vergelyking [6] vir beide DSK- en reologiese metodes bereken word. Die twee jeltjye wat so verkry word, verteenwoordig dieselfde omvang van die reaksie. Gebaseer op die jeltjyd en die nuljyd kan die tydskaal nou getransformeer word. Figuur 9 toon die omvang van die reaksie teen tyd op die reologiese tydskaal vir beide die DSK- en die reologiese metodes. Die ooreenstemming wat gevind is, was heeltemal aanvaarbaar.

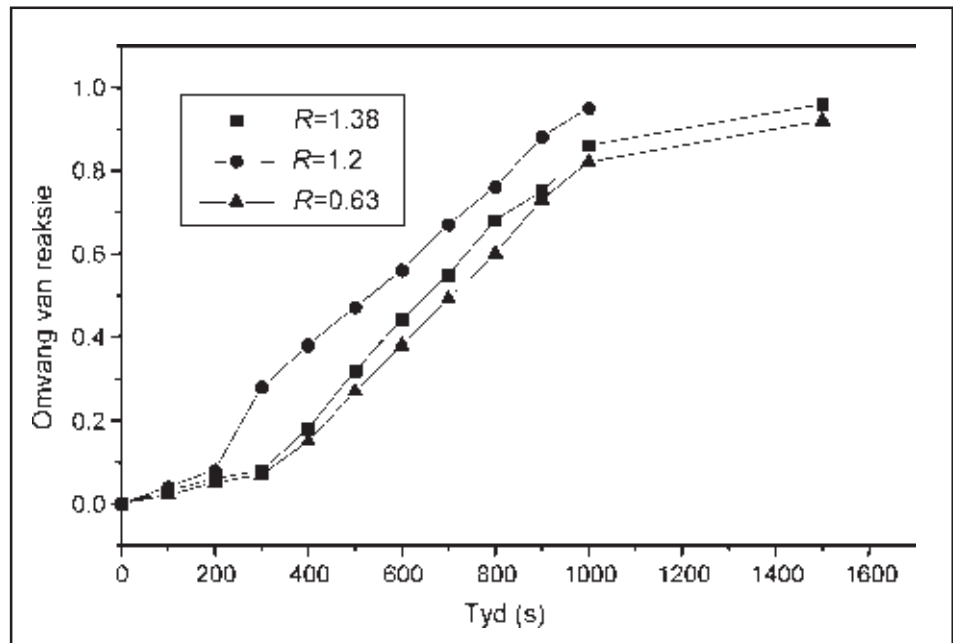


Figuur 6: Die berekende omvang van die reaksie vir die mengsel met 'n molêre verhouding van 1.2, by drie temperature

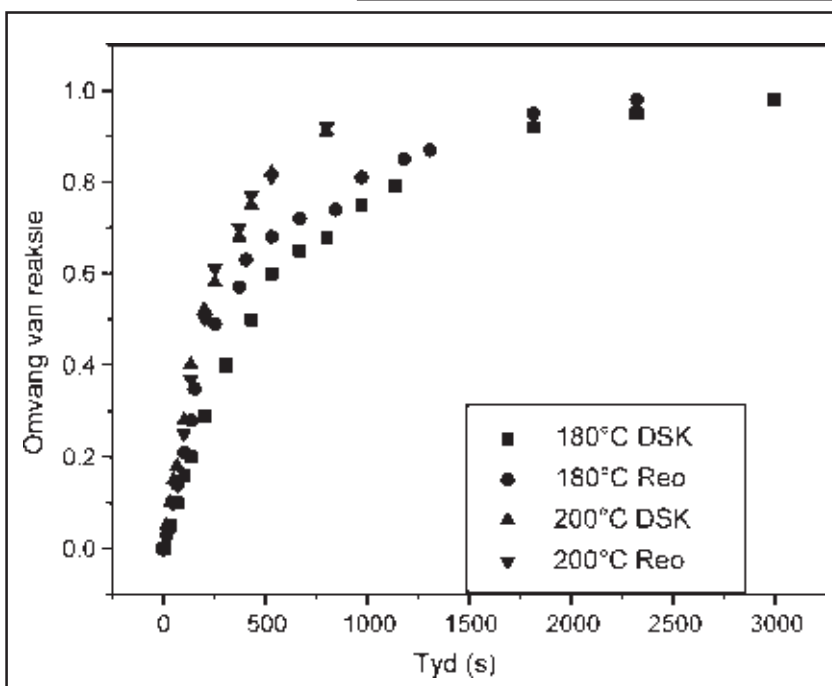


Figuur 7: Die berekende omvang van die reaksie vir die verskillende molêre verhoudings by 180°C

Figuur 8: Die omvang van die reaksie soos bepaal met behulp van DSK vir 'n molêre verhouding van 1.2



Figuur 9: Die omvang van die reaksie soos bepaal deur reologiese en DSK-tegnieke vir 'n molêre verhouding van 1.2



GEVOLGTREKKINGS

Verslag is gedoen oor 'n studie van die verhardingsproses van 'n TGIC-poliëstersisteem. Drie molêre verhoudings is ondersoek: in die eerste is 'n oormaat epoksie gebruik, in die tweede is die korrekte mengverhouding gebruik en in die derde was die poliëster in oormaat. Die jelpunt is bepaal deur gebruik te maak van drie verskillende reologiese metodes en daar is geen merkbare verskil gevind tussen die waardes wat deur die drie metodes verkry is nie. Die mengsel met die korrekte mengverhouding het die kortste jelytd vertoon. In die geval waar die epoksie-inhoud in oormaat was, was die jelytd effens langer, terwyl die mengsel met 'n oormaat poliëster, die langste jelytd vertoon het.

Die skaleringseksponente het in elke geval ongeveer dieselfde waardes vertoon en die waardes so verkry, was baie naby aan dié wat volgens perkoleringsteorie bereken is.

'n Nuwe metode word voorgestel vir die bepaling van die omvang van die reaksie. Die resultate wat so verkry is, was in ooreenstemming met dié verkry deur middel van DSK-tegnieke waar gebruik gemaak is van 'n tydskalering vanaf die jelpunt. Die groot voordeel van hierdie metode is dat, in teenstelling met DSK-tegnieke, daar geen merkbare agtergrondgeruis is wat die metings benadeel nie.

LITERATUURVERWYSINGS

- Lee, H. and Neville, K. (1967). *Handbook of Epoxy-Resins*, (Mc Graw Hill, New York).
- Misev, A. (1991). *Powder Coatings, Chemistry and Technology*, (Wiley and Sons, Chichester).
- Matějka L., Pokorný S., and Dusek K. (1982). Thermal and mechanical properties of epoxidised natural rubber, *Polym. Bull.*, **7**, 123-131.
- Matějka, L., Dusek K. (1983) *Preprints Div. Polym. Sci. Eng.*, **49**, p388.
- Dusek, K. and Matějka. L. (1983). *Rubber Toughened Thermosets*. (ACS Symp. Adv. Chem. Ser. 208), p.15.
- Dusek K. (1991). Network formation in amine-cured N,N-diglycidylamine epoxy resins, *Adv. Polym Sci.*, **101**, 1.
- Schechter, L., Wynstra L. (1956). **Glycidyl ether reactions with alcohols, phenols, carboxylic acids, and acid anhydrides**, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86-93.
- Schechter, L., Wynstra, L., Kurkij, R.E. (1956). Glycidyl ether reaction with amines, *Ind Eng. Chem.*, **48**, 94-97.
- Schechter, L., Wynstra, L. Kurkij, R.E. (1957). **Chemistry of styrene oxide. Comparison with phenyl glycidyl ether in model compound reactions**, *Ind Eng. Chem.*, **49**, 1107-1109.
- Winter, H. H., Chambon, F. (1985). **Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point**, *J. Rheol.*, **30**, 367-382.
- Winter, H. H., Chambon, F. (1987). **Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry**, *J. Rheol.*, **31**, 683-697.
- Adolf, D., Martin, J. E. (1990). **Time-cure superposition during crosslinking**, *Macromolecules*, **23**, 3700-3704.
- Winter, H. H., Mours, M. (1997). Rheology of Polymers near Liquid-Solid transitions, *Adv. Polym Sci.*, **134**, 165-234.
- Stauffer, D., Coniglio, A., Adam, A. (1982). Gelation and critical phenomena, *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103-107.
- Gordon, M., Roberts, K. R. (1979). Graph-like state of matter: 12. Static and dynamic entanglements, *Polymer*, **20**, 681-690.
- Gordon, M., Torkington, J. A. (1981). Scrutiny of the critical exponent paradigm, as exemplified by gelation, *Pure and Appl. Chem.*, **53**, 1461-1478.
- Winter, H. H., Izuka, A., De Rosa, M. E. (1994). Experimental observation of the molecular weight dependence of the critical exponents for the rheology near the gel point, *Polym. Gels Networks*. **2**, 239-245.
- Martin, J. E., Adolf, D. (1991). **The sol-gel transition in chemical gels**, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 311-339.
- Daoud, M. (1988). Dynamics of branched polymers in the reaction bath, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **21**, L257-L247.
- Halász, L., Vorster, O. C. (1996). Gelation in reactive polyester powder coating systems, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 72-81.
- Vargha, V., Gács-Baitz, E. (1995). **Triglycidyl isocyanurate isomers**, *Angew. Makromol. Chem.*, **228**, 25-40.
- Vargha, V., Doszlop, S., Biró, O. (1990). Thermal behaviour of triglycidyl isocyanurate in the presence and absence of polyester, *J. of Thermal Analysis*, **36**, 1819-1823.
- Vargha, V. (1997). Curing of carboxyl functional polyester and triglycidyl isocyanurate, *Műanyag es Gumi*, **34**, 4, 141-149.
- Macosco, C. W., Miller, D. R. (1976). **A new derivation of post gel properties of network polymers**, *Macromolecules*, **9**, (206-211).
- Wang, K. J., Huang, Y. J., Lee, L. J. (1990). Reaction injection molding of polyureas. II: Rheo-kinetic changes and model simulation, *Polym Eng Sci.*, **30**, 654-664.
- Young, W.B., Lin, R., Han, K. Lee, L. J., Liou, M. J. (1990). *Proceedings, Sixth Annual Meeting*. (Polymer Processing Society, Nice, France) p. 217.
- Hayes, R. E., Dannelongue, H. H., Tanguy, P. A. (1991). Numerical simulation of mold filling in reaction injection molding, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 842-848.
- Lin, R. J., Lee, L. J., Liou, M. J. (1993). Mold filling and curing analysis in liquid composite molding, *Polymer Compos.*, **14**, 71-81.
- Briedis, I. P. (1988). *Encyclopedia of Engineering Materials Vol 1. Polymer Science and Technology*, (Marcel Dekker, New York) p.605-641.
- Pearson, D. S. (1987). Recent advances in the molecular aspects of polymer viscoelasticity, *Rubber Chemistry and Technology*, **60**, 439-496.
- Vilgis, T. A. 1989. *Comprehensive Polymer Science, Vol 5*. (Pergamon, Oxford) p.227-274.

**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 Nasionale 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 Vise-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.

**LASZLO HALASZ**

Laszlo Halasz is sedert 1990 aan die Technikon Pretoria verbonde as deeltydse besoekende professor in die Departement Polimeertegnologie. Hy beskik oor 'n Ph.D., C.Sc. en D.Sc. en sy belangstellingswêreld is baie wyd. Vanaf analitiese chemie (waar hy betrokke is by afstandswaarneming van vlugtige stowwe) tot by die Polimeerfisika. Hy is die skrywer van verskeie boeke oor polimeerfisika en prosesbeheer en is baie aktief in die Vereniging van reologie.