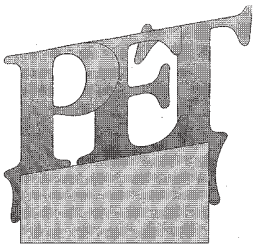


Korrelationsmethode für Schmelzrheologie und Grenzviskosität bei PET

A practical method for correlating melt rheology of PET to IV (intrinsic viscosity)

J. F. Reilly and
A. P. Limbach
Morgantown, PA,
USA



Schmelz-Kapillarrheometrie ist ein praktisches Bestimmungsverfahren für Grenz- oder „intrinsic“ Viskositäten (IV). Seine Zweckmäßigkeit zeigt sich z.B. beim Kunststoff-Recycling, wo mittlerweile Viskositätsmessungen an Lösungen aus arbeits-hygienischen Gründen als suspekt gelten. Zudem ist die Kapillar-Rheometrie gut für Prozeß-Kontrollen geeignet, namentlich bei Polyethylenterephthalat (PET) und bei Polyamiden (PA). Hier wird gezeigt, daß zwischen diesen beiden (nicht-absoluten) Methoden zur Molmassenbestimmung jedoch Korrelationen bestehen.

The purpose of this work was to determine if methodology could be established for using melt capillary rheometry as a pragmatic test for estimating solution Intrinsic Viscosity (IV). This work was encouraged by plastic recyclers who found the expertise needed and the potential hazards of solvents a strong hindrance to solution measurements. Also, manufacturers who have seen improvements in process control after having switched to capillary rheometry methods, over solution measurements, are strongly interested in correlating IV's to melt rheometry. This is particularly true concerning PET's and Nylons. Thus a convenient reliable cross correlation methodology between these two non-absolute methods of measuring molecular mass was needed.

1 Einführung

Eine Reihe von Vorversuchsergebnissen deutete darauf hin, daß die rheologischen Kenndaten von PET, im Vergleich etwa zu Polyethylen oder Polypropylen, einen beträchtlichen Variationsbereich haben. Probleme, die hiervon herrühren könnten, lassen sich eliminieren durch Rückgriff auf Standard-Prüfverfahren, z.B. nach ASTM D 3835 für die Kapillar-Rheometrie oder nach ASTM D 1238 zur Schmelzindex-Bestimmung. Es gibt allerdings einige „Grauzonen“, in denen diese Verfahren nicht recht anwendbar erscheinen. So war z.B. den Fragen nachzugehen, warum die Viskosität von Polyestern stark von der Feuchtigkeit abhängt, ob eine Trocknung auf 0,005 % Feuchtegehalt bei rheologischen Tests erforderlich ist, ferner ob hierfür ein Feuchteanalysator notwendig ist oder ob man sich mit indirekt gewonnenen Feuchteangaben bei rheologischen Untersuchungen begnügen kann. Zu entscheiden war schließlich, ob die rheologischen Versuche unter inerter Atmosphäre erfolgen müssen und welche Anforderungen hinsichtlich einer Kapillarenvorbehandlung bestehen, z.B. durch Spülen.

2 Theoretischer Hintergrund

Bei linearen Polymeren geht man bekanntlich von folgender Beziehung für das rheologische Verhalten aus:

$$[\eta] = K (RM_w)^a \quad \text{oder damit gleichwertig} \quad \dots(1)$$

$$\ln[\eta] = a \ln(M_w) + a \ln(R) + \ln(K)$$

mit $[\eta]$ als Grenz- oder „intrinsic“ Viskosität (IV), sowie mit K und a als den üblichen Mark-Houwink-Koeffizienten [1], die man aus graphischer Auftragung von IV als Funktion der Molmasse erhält. Letztere wird dabei mit einer Absolut-Methode bestimmt (z.B. im Lichtstreuverfahren oder aufgrund einer Endgruppen-

1 Introduction

After some preliminary work it was clear PET had a very large increase in the variability of rheological data when compared to polyethylene or polypropylene testing. Much of the variability in capillary testing can be removed by following standard test methods like ASTM D3835 for capillary rheometry or D1238 for melt indexing. There are however, many gray areas not covered in these standards. This work focused on these areas for polyethylene terephthalate (PET). Certainly known difficulties like the viscosity of polyesters being particularly sensitive to moisture needed to be addressed. Other questions also interested us: Does drying need to be as exhaustive as 0.005 % for rheological testing or can higher levels be tolerated? Is a moisture analyzer needed or can moisture be inferred from a properly designed rheometric study? How significant are the effects of running in an inert environment and pre-purging the capillary prior to acquiring data? Above all, the resulting method had to be easily applied for use in a production SQC/SPC setting.

2 Theoretical Background

For linear polymers:

$$[\eta] = K (RM_w)^a \quad \text{or} \quad \dots(1)$$

$$\ln[\eta] = a \ln(M_w) + a \ln(R) + \ln(K)$$

where $[\eta]$ is the intrinsic viscosity and K and a are the familiar Mark-Houwink coefficients [1] obtained empirically from a plot of intrinsic viscosity vs. molecular mass where the molecular mass is determined by some absolute method (light scattering, end group analysis etc.) on a mono-disperse or fractionated polymer. $R = M_w/M_n$, if the system is monodisperse $R=1$

Tabelle 2:
Auswirkung von Trockenzeit, Stickstoffverwendung und Vorspülung (Standardfehler der Effekte: 1,74)

Table 2:
Effects of Drying Time, Nitrogen loading, Pre-purging (1.74 Standard Error of Effect)

Effects of this Prozeßvariation	is Effektgröße	this	- this	Signal/noise Signal/Rausch-Verhältnis
Grand Average/Gesamt-Durchschnitt	159.93			
Pre Purge/Spülung	-33.36	Yes	No	-19.20
N ₂ Load/Stickstoffeinsatz	17.87	Yes	No	10.29
Pre-Purge&N ₂ Load/Spülung und N ₂ -Einsatz	13.56			7.80
Dry Time/Trockenzeit (2 u. 4)	-87.95	2	4	-50.62
Pre-Purge&Dry Time/Spülung und Trocknung	16.28			9.37
N ₂ Load&Dry Time/N ₂ -Einsatz u. Trocknung	18.71			-10.77
Pre-Purge&N ₂ Load&Dry Time Spülung, N ₂ -Einsatz u. Trocknung	-21.09			-12.14

$$\ln[n] = -0,192 \ln(\text{MFR}) + 0,361 \quad \dots(6)$$

(Standardabweichung: 0,7 %), und die intrinsische Schmelzviskosität mit:

$$\ln[n] = 0,194 \ln(\text{IMV}) - 1,49 \quad \dots(7)$$

(Standardabweichung: 1,9 %).

Der Voraussagewert der Modelle ist offensichtlich in Anbetracht der Standardabweichungen recht gut; auch unterscheidet sich das Steigungsmaß nach Gl. (5) nicht wesentlich vom vorausgesagten Wert (wie ebenfalls aus Abb. 4 hervorgeht). Nachdem diese Korrelationen in einem Computercode berücksichtigt worden waren, konnten weitere Versuche mit Bezugsproben ausgeführt werden, die unter ähnlichen Bedingungen getrocknet waren. Es ergaben sich Voraussagen für IV-Werte, die lediglich um $\pm 0,01$ dl/g von jenen der IV-Bezugswerte abwichen.

Aufschlußreich ist, daß die am problemlosesten auszuführende Methode, die Schmelzindex-Bestimmung, die beste Korrelation ergab, freilich nur geringfügig besser als bei Ermittlung der Anfangsviskosität mit Kapillar-Rheometer bei variierter Scherrate. Der Wert 1,2 % steht im Einklang mit Meßergebnissen, die bei Variationen von einer Bestimmung zur nächsten an Polypropylen-Proben gefunden wurden, und zwar am unteren Ende der Belastungsintensität (ca. 5 kg), wo sich ein Wert von etwa 1 % bei diesem System ergab.

Nach ASTM D 3835 sollte man die thermische Stabilität eines Materials verifizieren, bevor es einer Viskositätsbestimmung mit variierter Scherrate unterworfen wird.

So zeigte sich bei Proben, die weniger als 120 min getrocknet waren, typischerweise ein Abfall von 5 %, oder sogar darüber hinaus, bei wiederholten Viskositätsbestimmungen. In einem charakteristischen Fall betrug der Rückgang sogar 8 % bei einer Probe, die einen Tag bei 160 °C getrocknet worden war.

Die Messung der Viskosität als Funktion der Scherrate hat gegenüber den entsprechenden zeitabhängigen Bestimmungen bei konstanter Scherrate einen bemerkenswerten Vorzug. Man erkennt nämlich aus der Auftragung der ermittelten Werte unmittelbar, ob das Material newtonsches Verhalten zeigt bzw. wie stark die Abweichungen davon sind.

Es gibt einige HMV-Harze, für die Werte unter 20 l/s eingehalten werden müssen, wenn tatsächlich die Viskosität bei verschwindender Scherrate ermittelt werden soll [5]. Diese Situation hat dazu geführt, Hybridverfahren in bezug auf den Scherraten- und Zeiteinfluß auszuarbeiten, mit denen sich die Variation der

$$\ln[n] = 0.221 \ln(n_0) - 1.60 \text{ RMS}=1.2 \% \quad \dots(5)$$

The value of 0.221 +/- 0.007 (1 S.D.) compares well to the 0.215 value stated earlier in the introduction. The RMS value is the root mean square deviation of the actual data from the fitted curve. The Melt Flow Rate data fits the following equation:

$$\ln[n] = -0.192 \ln(\text{MFR}) + 0.361 \text{ RMS}=0.7 \% \quad \dots(6)$$

The Intrinsic Melt Viscosity was fit to the following:

$$\ln[n] = 0.194 \ln(\text{IMV}) - 1.49 \text{ RMS}=1.9 \% \quad \dots(7)$$

The predictive value of the models appear fairly good based on the RMS values and the slope of equation (5) is not significantly different from the predicted value (see figure 4 as well). After obtaining the correlation and implementing into computer code further runs of reference material dried and tested under similar conditions consistently yielded predicted IV's within +/- 0.01 dl/g of the known reference IV. It is interesting to note the method requiring the least care, the melt indexer, showed the best correlation albeit only slightly better than estimating the zero shear viscosity with the capillary rheometer running a shear rate sweep. The 1.2 % value is consistent with measurements on the run to run variability of polypropylene at the low end (ca. 5 kg) of the load cell which was found to be 1 % on this same system.

While ASTM D3835 states the thermal stability of a material should be checked prior to a shear a rate run, the shear rate run with replicated point did prove effective at indicating degrading material. Samples dried for less than 120 minutes typically showed a 5 % or greater drop in repeated point viscosity. A single sample left at 160 °C for 1440 minutes (1 day) showed a drop of about 8 % in the viscosity of the repeated point.

Viscosity versus shear rate runs have an advantage over viscosity versus time runs done at a constant shear rate. It is usually clear from a quick plot that the Newtonian limit can be predicted with accuracy when a shear rate run is performed. If only a thermal run is made or melt flow rate one must be confident the shear rate chosen is sufficiently close to the Newtonian limit in advance of knowing what that limit might be. Often this can be done with success. There are however, HMV resins available which needed to be run below 20 l/sec in order to estimate zero shear viscosity [5]. We are continuing to work on various hybrids of rate and time tests to help minimize variation in zero shear viscosity measurements [6].

Anfangsviskositätswerte minimieren läßt [6].

Die Prognosemethodik für IV-Werte, wie hier besprochen, ist in ein Computer-Programm einbezogen worden, mit dem sich Kapillar-Rheometerdaten zur Berechnung der Anfangsviskosität verwenden lassen. Ein analoges Modell existiert für die Beziehung zwischen Viskosität und Scherrate. Zudem es mit einem halb-logarithmischen Auswertesystem, eine line Beziehung zur Bestimmung der IMV-Werte heranzuziehen. Als Eingangsgrößen benötigt man die jeweiligen Referenzdaten (ETAO und IV) und die Mark-Houwink-Koeffizienten für die Grenzviskosität des jeweiligen Lösemittels. Die Berechnung der Grenzviskositätsdaten ist aufgrund des Datenflusses vom Rheometer zum Computer in wenigen Sekunden möglich.

6 Schlußfolgerungen

Mit einem relativen Viskositätsmaß, etwa bei GPC, lassen sich zahlreiche Probleme unter Anwendung der Kapillar-Rheometrie lösen, indem eine „System-Kalibrierung“ mit Proben bekannter IV-Werte vorgenommen wird. Es zeigt sich dabei, daß die Steilheit der Geraden bei Auftragung der Anfangsviskositäts- gegen die Grenzviskositätswerte recht robust ist, was zur Folge hat, daß die bekannte Probe die vertikale Position einer Spur festlegt (wie in Abb. 1).

Obwohl die Feuchtigkeitsabhängigkeit von Einfluß auf die Exponenten in den einschlägigen Beziehungen ist, gilt doch der Einfluß steigender Molmasse als bedeutender. Die Abweichungen sind nicht sehr ausgeprägt, vor allem bei begrenzten „Fenstern“, wie bei der Überprüfung eingehender oder ausgehender Materialien nahe der Referenzwerte.

Zudem zeigt es sich, daß eine definierte Trocknung vorgesehen werden muß, um zu zuverlässigen Voraussagen über das Materialverhalten zu kommen. Potentielle Probleme können verbunden sein mit Variationen in der Molmassenverteilung oder mit unzureichender Trocknung. Vorausgesetzt ist dabei, die Molmassenverteilung bleibt nicht weit entfernt von der anfänglichen und es läßt sich auf eine Referenzprobe Bezug nehmen.

Wenn demnach Mark-Houwink-Koeffizienten für ein PET-Polymerlösungssystem bekannt sind, läßt sich die Grenzviskosität der Lösung mit bemerkenswerter Genauigkeit angeben, ein einfacher Umluftofen zur Trocknung zur Verfügung steht sowie ein Kapillar-Rheometer zur Ermittlung der Viskositäts/Scherraten-Beziehung. Bestimmung des Schmelzindex ist ebenfalls ein brauchbarer Weg, doch ist dafür zu sorgen, daß einmal die Trocknung ausreichend ist und zum anderen bei der Auswertung statt der theoretischen Exponenten geeignete empirische in den einschlägigen Beziehungen verwendet werden. Dabei ist die Trocknungsintensität noch von größerer Bedeutung als das absolute Feuchtigkeitsniveau.

Die Autoren danken dem Hause Hoechst-Celanese für die Bereitstellung der Versuchsproben und die Mittelung einschlägiger Materialdaten. Dankbar anerkannt sei zudem die Mithilfe von Ken Pugh bei den Versuchsausführungen.

The IV prediction method discussed has been incorporated into PC software which curve fits the capillary data to estimate the zero shear viscosity. A modified cross model is used for the viscosity vs. rate data and a linear fit, in the semilog metric, is used for the IMV determination. Inputs needed are the reference point data (ETAO and IV) and the Mark-Houwink coefficient for the solvent IV to be predicted are entered. IV predictions appear within a few seconds of data transfer from the rheometer to the PC.

Points which lie outside the transducers range can be deleted graphically, if needed and the new IV prediction is performed on the limited data. A similar program was also written for melt indexers which are multiplexed to a PC.

6 Conclusions

Being a relative measure of viscosity like GPC, a multitude of potential problems can be remedied in capillary rheometry by "calibrating a system" with a known IV sample. Since the slope of the zero shear viscosity curve versus intrinsic viscosity seems fairly robust the known sample fixes the vertical position of a trace (as in fig. 1). Although moisture level does alter the power dependence it is most significant with increasing molecular weight and the deviations are not overwhelming especially if used over limited windows as in inspection of incoming/outgoing material near the reference value. While drying conditions need not be as exhaustive as those needed for melt spinning the consistency of the drying is the key to making the predictive system work. Potential problems like molecular weight distribution effects and non-exhaustive drying have theoretically and pragmatically been shown not to be a major issue provided initial distributions are near the most probable and a reference sample is used.

Thus knowing the Mark-Houwink coefficients for a PET polymer solvent system the intrinsic solution viscosity can be predicted with reasonable reliability using a simple convection oven for drying and a viscosity vs. rate curve obtained from a capillary rheometer. Melt flow index can also be used though care must be taken to assure proper drying has occurred and an empirical rather than theoretical power dependence should be used. It is imperative the level of drying be consistent more so than the absolute level of water.

The authors gratefully acknowledge Hoechst-Celanese for supplying samples and solution viscosity data. The assistance of Ken Pugh during this study was greatly appreciated.

- [1] D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier (1990), pp 16-17
- [2] F.W. Billmeyer Jr., "Textbook of Polymer Science", Wiley-Interscience (1971), pp 87
- [3] W.L. Hergenrother and G.J. Nelson, "Viscosity-Molecular Weight Relationship for Fractionated Poly(ethylene Terephthalate)", JPS, 12, (1974) pp 2905-2915
- [4] W.K. Wilson and N.C. Bietso, "Poly(ethylene terephthalate) Working Handbook", The Goodyear Tire and Rubber Company, Fiber and Polymer Research and Development, Akron, Ohio, pp 40-42
- [5] W.L. Strum, "Plastics Engineering", (April 91) Brookfield, CT ISSN 0091-09578, pp 9-11
- [6] J.F. Reilly, "Combined rate and time programs for use with PET", Kayeness Internal Report, Morgantown, Pa (1991)

