

# Különböző polisztirolok molekulatömegének becslése viszkozitás mestergörbék alapján

## Mass average molecular weight estimation of different polystyrenes based on viscosity master curves

JUHÁSZ Zsolt<sup>1</sup>, VIRÁG Ábris Dávid<sup>1</sup>, Dr. MOLNÁR Kolos<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rakpart 3., Tel.: +36-1-463-1528, [juhaszszolt1227@gmail.com](mailto:juhaszszolt1227@gmail.com), [viraga@pt.bme.hu](mailto:viraga@pt.bme.hu), [molnar@pt.bme.hu](mailto:molnar@pt.bme.hu), [www.pt.bme.hu](http://www.pt.bme.hu)

<sup>2</sup> ELKH-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport. 1111, Budapest, Műegyetem rakpart 3., T épület III. emelet, Tel.: +36-1-463-1594, [molnar@pt.bme.hu](mailto:molnar@pt.bme.hu), <http://www.pt.bme.hu/kutato/index.php?l=m>

### Abstract

*In the case of polymers, knowledge of the molecular weight of the polymer can be important for both processing and application. Molecular weight is usually measured by GPC (gel permeation chromatography), but in many cases this is quite complicated. For this reason, in the present study, the weight average molecular mass of two polystyrenes were estimated from measurements on a rotational rheometer based on zero shear viscosity and then compared with the values measured by GPC.*

### Keywords:

zero shear viscosity, molecular weight, viscosity master curve, rotational rheometer, Mark-Houwink constants

### Kivonat

*A polimerek esetén mind a feldolgozás, mind a felhasználás szempontjából jelentős lehet az adott polimer molekulatömegének ismerete. A molekulatömeg mérése általában GPC-vel (gélpermeációs kromatográfia) történik, azonban ez sok esetben meglehetősen körülményes. Ennek okán jelen tanulmányban rotációs reométeren végzett mérésekből a nullviszkozitás alapján becsültük meg két különböző polisztirol tömeg szerinti átlagos molekulatömegét, majd ezeket a becsléseket összevetettük a GPC-vel mért értékekkel.*

### Kulcsszavak:

nullviszkozitás, molekulatömeg, viszkozitás mestergörbe, rotációs reométer, Mark-Houwink konstansok

## 1. Bevezetés

A polimerek alkalmazhatóságának egyik elengedhetetlen feltétele, hogy a viselkedésüket minél pontosabban ismerjük, azonban ezt számos tényező befolyásolja. Ezek közül az egyik legjelentősebb a molekulatömeg, amely számos makroszerkezeti tulajdonságra hatással van, többek között a mechanikai tulajdonságokra, ezáltal pedig a felhasználhatóságra, továbbá a reológiai tulajdonságokra is, amelyek pedig a feldolgozás szempontjából jelentősek. Ezek alapján tehát sok esetben fontos az alkalmazni kívánt polimer molekulatömegének ismerete, azonban ennek meghatározása nem egyszerű feladat. A molekulatömeg mérésének egyik alapvető módja a gélpermeációs kromatográfiai (GPC - gel permeation chromatography) vizsgálat, azonban ez sok esetben meglehetősen körülményes. Egyrészt azért, mert maga a berendezés viszonylag ritka és költséges, másrészt pedig a GPC vizsgálatához szükséges az adott polimer oldatba vitele, ami sok esetben nem, vagy csak igen nehezen oldható meg [1,2].

A molekulatömeg becslésére azonban léteznek más, közvetett módszerek is. Ezek közül az egyik a nullviszkozitás alapján történő molekulatömeg becslés. Ezen módszer alapján elegendő a polimer viszkozitását mérni a nyírósebesség függvényében. Ezt követően a kapott eredményekből a Carreau-Yasuda összefüggés illesztésével meghatározható a nullviszkozitás értéke adott hőmérsékleten, végül ezt felhasználva a Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada típusú összefüggéssel a benne szereplő empirikus konstansok ismeretében becsülhető a polimer tömeg szerinti átlagos molekulatömege [1,2].

Jelen tanulmány célkitűzése az volt, hogy ezen módszer segítségével megbecsüljük két különböző polisztirol (PS) molekulatömegét, majd a kapott eredményeket összevessük a GPC-vel mért értékekkel. Amennyiben a módszer működik, úgy azért lenne előnyös, mert sokkal költséghatékonyabban lehetne megállapítani egy polimer molekulatömegét.

## 2. Felhasznált anyagok, berendezések, összefüggések

Vizsgált anyagnak az Edistir (Olaszország) N3380-as és N3910-es típusú PS-t választottuk, mert míg az előbbi folyásindexe MFI=2 g/10perc, addig az utóbbié MFI=27 g/10perc, tehát valószínűleg jelentősen eltérő molekulatömeeggel rendelkeznek.

Ezen két polisztirolon végeztünk ömledék állapotban rotációs reométeren (Anton Paar Physica MCR 301, Ausztria) frekvenciasőpréseket. A frekvenciasőprések során fontos, hogy a mérés teljes egészében a lineárisan viszkoelasztikus (LVER) tartományon belül történjen, mivel a használt összefüggések csak ezen tartományon belül érvényesek. Éppen ezért első lépésben mindkét polisztirolon amplitúdósőpréseket végeztünk, amely során meghatároztuk azt az amplitúdó értéket, amely az LVER felső határának felel meg, és minden további mérés esetén jóval ezalatti amplitúdót választottunk. Az LVER határát az ISO 6721-10 szabvány [6] alapján határoztuk meg, miszerint az LVER határa az az amplitúdó érték, amely a három mechanikai jellemző (tárolási-, veszteségi modulus, veszteségi tényező) kezdeti platójához képesti 5%-os eltéréséhez tartozó amplitúdók közül a legkisebb. Eredményül azt kaptuk, hogy 5%-os deformáció esetén, még biztosan az LVER-en belül vagyunk, így ezzel végeztük a további méréseket [2,6].

Az LVER meghatározása után frekvenciasőpréseket végeztünk 160, 200 és 240 °C-on az 3910-es, illetve 180, 200 és 240 °C-on az 3380-as polisztirol esetén. A mérések során a frekvenciát 0,01 Hz-től 100 Hz-ig növeltük. A vizsgálatokhoz sík-sík mérőrendszert alkalmaztunk, amely esetén az anyagot két párhuzamos kör keresztmetszetű lap közé helyeztük be, amelyek 1 mm távolságra voltak egymástól [1].

Eredményül hat görbe adódott, amelyeken a komplex viszkozitás változását tudtuk nyomon követni a körfrekvencia függvényében adott hőmérsékleten. Azonban Cox-Merz szabály (1) kimondja, hogy a komplex viszkozitás ugyanúgy alakul a körfrekvencia függvényében ( $|\eta^*(\omega)|$ ), mint a látszólagos viszkozitás a nyírósebesség függvényében ( $\eta(\dot{\gamma})$ ), így a későbbiekben a kiértékelés során ez utóbbit használtuk [3].

$$|\eta^*(\omega)| = |\eta(\dot{\gamma})|_{(\dot{\gamma})=(\omega)} \quad (1)$$

Ezt követően a különböző hőmérsékleten mért viszkozitás görbékből mestergörbét készítettünk mind a hat hőmérsékleten az Excel szoftver segítségével. Ehhez a hőmérséklet-idő ekvivalenciát használtuk ki és ennek megfelelően toltuk el a görbéket, hogy egy folytonos mestergörbét kapjunk. A kapott viszkozitás mestergörbékre a Trios szoftverben Carreau-Yasuda összefüggést (2) illesztettünk, amellyel meg tudtuk határozni az egyes hőmérsékletekhez tartozó nullviszkozitás értékeket [2,4].

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (k \cdot \dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2)$$

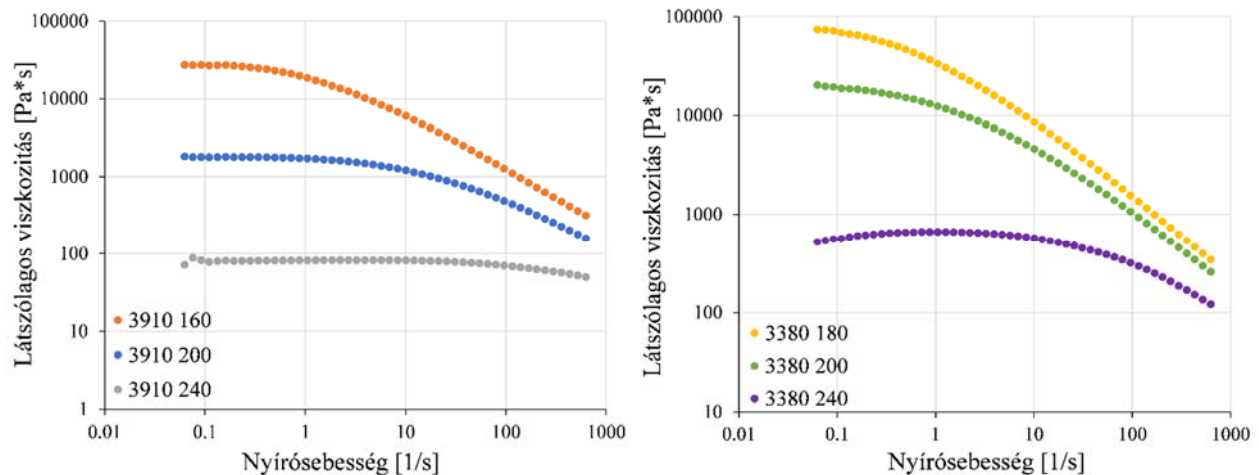
A molekulatömeg becsléséhez a Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (KMHS) típusú összefüggést (3) alkalmaztuk [1,2].

$$\eta_0 = K \cdot M_w^a \quad (3)$$

A nullviszkozitás értékek mellett azonban még szükségünk volt az összefüggésben szereplő empirikus konstansok értékére is. Münstedt és társai [5] tanulmányukban polisztirol esetén  $a = 3,4$  és  $K = 8,8 \cdot 10^{-14} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)^{-a}$  konstansokat alkalmaztak 170 °C-os referencia hőmérséklet mellett, így első közelítésben mi is ezekkel próbálkoztunk.

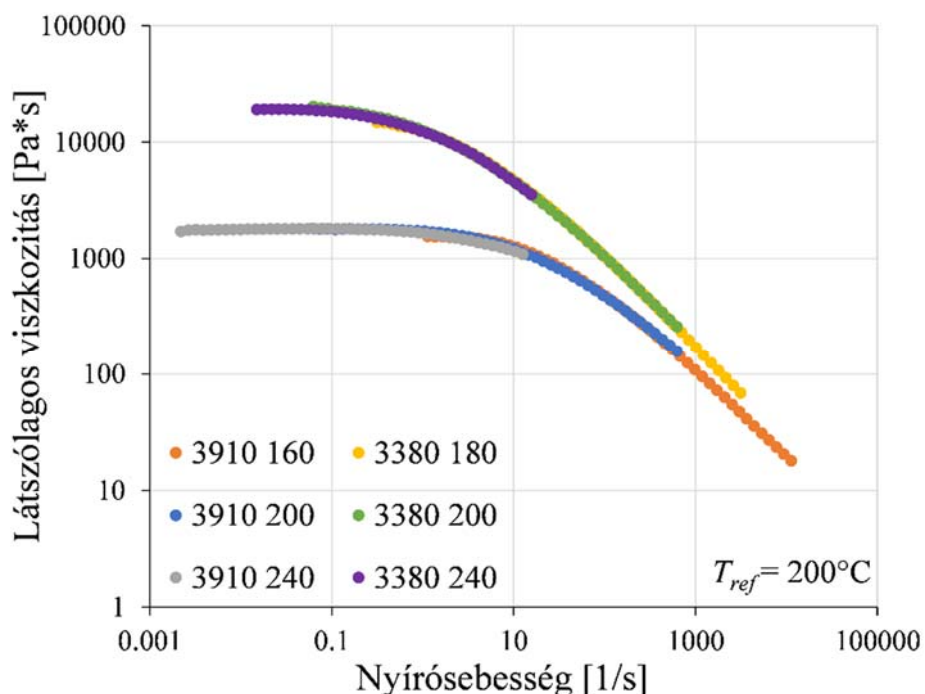
### 3. Eredmények kiértékelése

A rotációs reométerrel végzett frekvenciasöpérések eredményeként, a Cox-Merz szabállyal való átranzformálás, után az alábbi viszkozitásgörbék adódtak eredményül (1. ábra).



1. ábra A frekvenciasöpérések eredményeként kapott viszkozitás görbék a 3910-es (balra) és a 3380-as (jobbra) polisztirol esetén

Ezt követően minden hőmérsékleten elkészítettünk egy-egy mestergörbét a három görbéből. Ezt a hőmérséklet-ido ekvivalencia alapján tettük, amely szerint a referencia hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten mért görbéket az alacsonyabb nyírósebességek irányába toltuk el, míg a referencia hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten mértet pedig a nagyobb nyírósebességek felé. Szemléltetésként a 200 °C-os referencia hőmérséklethez tartozó mestergörbék a 2. ábrán láthatók.



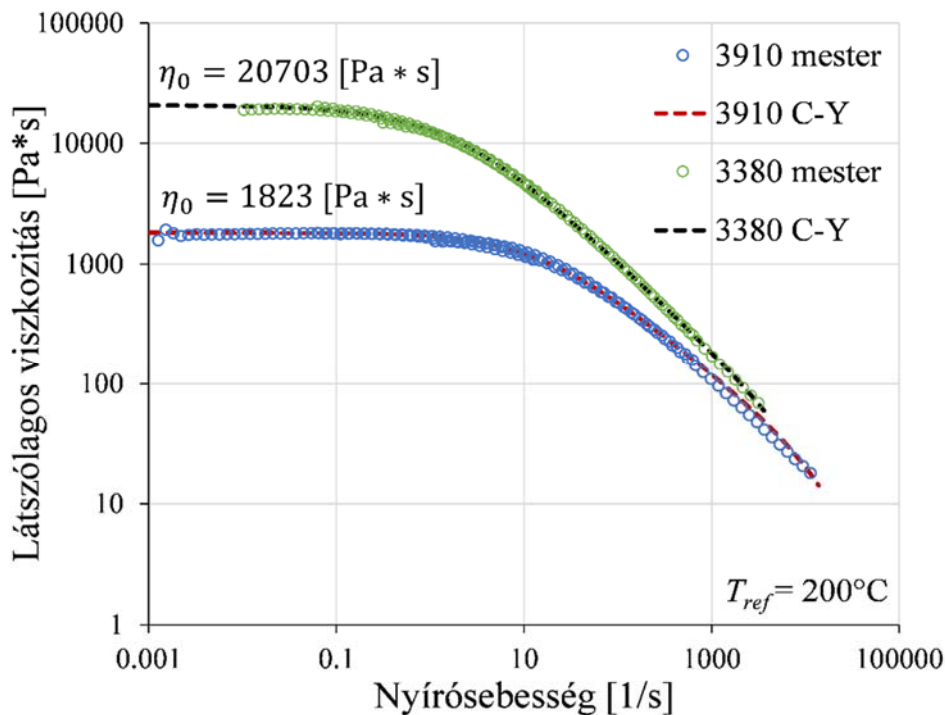
2. ábra 200 °C-os referencia hőmérséklethez ( $T_{ref}$ ) tartozó mestergörbék mindkét polisztirol esetén

A mestergörbék általánosan azért előnyösek, mert a kiinduló mérések szűk mérési tartománya ily módon kibővíthető, optimális esetben akár a többszörösére is. Esetünkben ez azonban csak körülbelül plusz egy-egy dekádot jelentett mindkét irányba, viszont az elsődleges cél nem is ez volt. Mi legfőképp azért készítettünk

mestergörbékét, hogy a Carreau-Yasuda modell illesztését több pontra tudjuk elvégezni, ezáltal pontosabb nullviszkózitás értéket tudjunk meghatározni.

A diagramon továbbá az is jól megfigyelhető, hogy a kisebb folyóképességű 3380-as polisztirol jelentősen nagyobb viszkózitásértékekkel rendelkezik, mint a 3910-es. Ebből is arra lehet következtetni, hogy ez előbbi valószínűleg jóval nagyobb molekulatömeggel rendelkezik.

Ezt követően a mestergörbékére ráillesztettük a Carreau-Yasuda modellt, amely segítségével meghatároztuk a nullviszkózitás értékeket minden hőmérséklet esetén. A 3. ábrán a 200 °C-os referencia hőmérsékletre tartozó mestergörbékére történő modellillesztés látható, valamint a kapott nullviszkózitás értékek. Minden illesztés esetén a determinisztikus együttható értéke ( $R^2$ ) 0,9-nél nagyobb volt.



3. ábra A 200 °C-os referencia hőmérsékletre tartozó mestergörbékére illesztett Carreau-Yasuda (C-Y) modell és az így kapott nullviszkózitás értékek

Ezzel a módszerrel meghatározott nullviszkózitás értékek az 1. táblázatban láthatók minden hőmérséklet esetén a két polisztirolra. Továbbá lineáris interpolációval meghatároztuk a 170 °C-hoz tartozó nullviszkózitás értékét is, mivel ezen a hőmérsékleten ismertek a KMHS összefüggésben szereplő konstansok.

1. táblázat Az egyes hőmérsékletekhez tartozó nullviszkózitás értékek

	$T [^{\circ}C]$	$\eta_0 [Pa*s]$
3910	160	29427
	200	1823
	240	82
	170	15094
3380	180	94416
	200	22655
	240	681
	170	240991

Ezt követően a KMHS összefüggéssel a nullviszkózítások ismeretében megbecsültük a két polisztirol molekulatömegét, majd a kapott értékeket összevetettük a GPC-vel mértekkel. Az eredmények és az összehasonlítás a 2. táblázatban látható.

**2. táblázat** A nullviszkózításból számolt és a GPC-vel mért tömegátlagos molekulatömegek, illetve a köztük lévő eltérés

	M <sub>w</sub> [kg/mol]		eltérés [%]
	η <sub>0</sub> alapján	GPC	
<b>3910</b>	117	172	32
<b>3380</b>	265	260	2

Ahogy a táblázatban látható a 3380-as polisztirol esetén meglehetősen jó közelítést sikerült adnunk, azonban a 3910-es molekulatömege jelentősen eltér a becsléstől. Ennek elsődleges oka a KMHS összefüggésben szereplő konstansok pontatlanságában keresendő.

#### 4. Összefoglalás

Munkánk során rotációs reométeren több hőmérsékleten végzett frekvenciasöprépből becsültük meg két eltérő folyóképességű polisztirol molekulatömegét. A Cox-Merz szabállyal átranzformált viszkózítás görbékből mestergörbéket készítettünk, majd ezekre ráillesztettük a Carreau-Yasuda összefüggést, hogy megkapjuk az egyes nullviszkózítás értékeket. Ezt követően lineáris interpolációval meghatároztuk a kívánt hőmérséklethez tartozó nullviszkózítás értéket, majd ez alapján a Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada összefüggéssel és a szakirodalomból ismert konstansok segítségével megbecsültük a molekulatömegeket. Azt találtuk, hogy ezen konstansok mellett a nagyobb molekulatömegű 3380-as polisztirolra vonatkozó becslés csak 2%-kal tért el a GPC-vel mért értéktől, azonban a kisebb molekulatömegű 3910-es esetén jelentős 32%-os eltérést tapasztaltunk, tehát feltételezhetően ezekkel a konstansokkal csak nagyobb molekulatömegek esetén adható pontos becslés. Azonban a módszer határainak feltérképezése mindenképp további vizsgálatokat igényel. A konstansok minősítéséhez, vagy adott esetben korrigálásához több eltérő molekulatömegű PS-re és mérésre van szükségünk, ez a fő célkitűzésünk a jövőre nézve.

#### Köszönetnyilvánítás

Juhász Zsolt konferencia részvételét a BME Gépészmérnöki Kar NTP-HHTDK-21-0051 pályázata támogatta. A jelen kutatás a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapjának (OTKA FK 138501) támogatásával készült.

#### Irodalmi hivatkozások

- [1] Osswald T., Rudolph N., Polymer Rheology. Hanser Publications, Cincinnati, 2015.
- [2] Dealy J. M., Read D. J., Larson R. G., Structure and Rheology of Molten Polymers. Hanser Publications, Cincinnati, 2018.
- [3] Gleissle W., Hochstein B., Validity of Cox-Merz rule for concentrated suspensions. Journal of Rheology, 2003, 47, 897-910.
- [4] \*\*\*, Carreau-Yasuda Model.  
<http://www.ifug.ugto.mx/~labblanda/manuales/Content/Rheology%20Common%20Topics/Analysis%20Models/Carreau-Yasuda.htm> (Utolsó letöltés: 2023. 02. 10).
- [5] Münstedt H., Hepperle J., Haug P. K., Eisenbach C. D., Rheological properties of branched polystyrenes: linear viscoelastic behavior. Rheologica Acta, 2005, 45, 151-163.
- [6] ISO 6721-10:2015(E): Plastics. Determination of dynamic mechanical properties, Part 10: Complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer, 2015.