



Doctoral Thesis

Untersuchungen zum Verhalten von geschmolzenem linear-Polyäthylen, Polymethylmethacrylat und Polystyrol bei einfacher Dehnung

Author(s):

Linster, Jean-Jacques Aloyse

Publication Date:

1984

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000334451> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7692

UNTERSUCHUNGEN ZUM VERHALTEN VON GESCHMOLZENEM LINEAR-POLYAETHYLEN,
POLYMETHYLMETHACRYLAT UND POLYSTYROL BEI EINFACHER DEHNUNG

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

Jean-Jacques Aloyse LINSTER

Dipl. Chem.-Ing. ETH

geboren am 4. Juni 1956

von Luxemburg

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. J. MEISSNER, Referent

Prof. Dr. J.R. BOURNE, Korreferent



Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die einfache Dehnung von linearem oder quasi-linearem Polyäthylen oberhalb der Schmelztemperatur sowie von Polymethylmethacrylat und Polystyrol oberhalb der Glasübergangstemperatur.

Die Versuchspolymeren wurden vor den Untersuchungen bezüglich ihrer Molekulargewichtsverteilung und ihrer Verzweigungsstruktur charakterisiert.

Die für die Messungen benötigten extrudierten Rundstränge wurden mit grosser Sorgfalt hergestellt. Die Fertigung homogener und isotroper HDPE-Prüflinge erwies sich dabei als besonders schwierig. Sie erforderte den Aufbau einer Probenherstellungsanlage.

Mit den Ausgangsproben wurden Experimente mit konstanter Dehngeschwindigkeit und Erholungsversuche nach Experimenten mit konstanter Dehngeschwindigkeit ausgeführt.

Für die Untersuchungen wurde ein Dehnungsrheometer mit "rotierenden Klemmen" verwendet. Dieses musste wegen der Schwierigkeiten, welche bei der Dehnung der getesteten Polymer-Schmelzen auftraten, zu Beginn der Messungen modifiziert werden.

Die strangförmige Probe schwebte im Rheometer auf einer Trägerflüssigkeit. Sie wurde an ihren beiden Enden zwischen zwei gegenläufig rotierenden Zahnradpaaren eingeklemmt und aus einer zentralen, in ihren Abmessungen nicht variierenden, horizontalen Mess-Strecke herausgefördert.

Während der Experimente herrschte im Rheometer ein homogenes Temperaturfeld.

Bei Versuchsbeendigung wurden die verstreckten Stränge mit einem eingebauten Scherensystem zerschnitten. Die erhaltenen Abschnitte erlaubten, die Homogenität der Verformung zu überprüfen und die elastische Erholung der Schmelzen zu verfolgen.

Die Messergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Lineares Polyäthylen konnte bis zu einer maximalen Deh-

nung $\epsilon = 5.6$ im Hencky-Mass homogen deformiert werden. Bei PMMA und Polystyrol waren Dehnungen bis zu $\epsilon = 4.2$ möglich.

- Die untersuchten Schmelzen verhalten sich in Dehnung qualitativ ähnlich wie das bisher vorwiegend untersuchte verzweigte Polyäthylen. Sie verfestigen sich ausserhalb des linearviskoelastischen Bereiches, d.h. die ermittelten Dehnviskositäten steigen über die in Scherung gemessenen linearen Kurven an.

- Einige wenige, lange, lineare Moleküle bewirken offensichtlich bei mittleren Deformationen eine Zunahme der Dehnverfestigung.

¹³C-NMR-Untersuchungen ergaben, dass die getesteten Polyäthylene nicht oder fast nicht mit Langkettenverzweigungen behaftet sind. Es ist somit möglich, dass die in GPC-Messungen festgestellten, in unterschiedlichen Konzentrationen vorkommenden hochmolekularen Anteile bei den genannten Polymeren zu den verschieden starken Dehnviskositätsanstiegen führen.

- Kurzkettenverzweigungen scheinen bei HDPE keinen verstärkenden Einfluss auf die Dehnverfestigung zu haben.

- Die Dehnverfestigung von linearem Polyäthylen ist bei 170 °C ausgeprägter als bei 150 °C. Diese Feststellung widerlegt die mögliche Annahme, dass bei der Verstreckung von teilkristallin aus der Schmelze erstarrenden Polymeren eine Kristallisation erzwungen wird.

Die Dehnverfestigung des untersuchten Polystyrols nimmt bei mittleren Deformationen bei 150 °C und bei 190 °C stärker zu als bei 170 °C.

Diese Sachverhalte können zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht ohne weiteres erklärt werden.

- Alle untersuchten Schmelzen erreichen in den untersuchten Dehnbereichen konstante Gleichgewichtswerte in der zeitabhängigen Viskosität.

- Die Stoffgleichung von Lodge beschreibt das einfache Dehn-



verhalten von Polymer-Schmelzen bei mittleren Dehnungen qualitativ richtig. Bei grossen Dehnungen steigen die von der Theorie vorausgesagten Kurven jedoch zu steil an.

Zur Anpassung nach Wagner wird die Dämpfungsfunktion ermittelt. Sie ist bei der einfachen Dehnung in gewissen Grenzen unabhängig von der Dehngeschwindigkeit.

Summary

This thesis deals with the simple elongation of linear or nearly linear polyethylene above the melting point and of polymethylmethacrylate and polystyrene above the glass transition temperature.

The polymers were characterized before the investigations relative to their molecular weight distribution and their branching structure.

The samples used during the measurements were extruded cylindrical rods. They were prepared with great care. The preparation of homogeneous and isotropic HDPE-samples was particularly difficult. In this context a special installation had to be set up.

The melts were subjected to constant strain rates and to recovery after a constant strain rate.

The measurements were performed with an elongational rheometer with "rotary clamps". Because of the difficulties in the elongation of the melts under investigation, the latter had to be modified at the beginning of the experiments.

In the rheometer the rods floated on a supporting liquid. Clamped between two pairs of fixed gears, the polymeric material was continuously transported outside a central channel of constant length.

During the measurements a homogeneous temperature field prevailed in the rheometer.

Cutting elements cut the elongated rods at the end of an experiment. The cut-offs allowed a check on the homogeneity of the deformation and a measurement of the elastic recovery.

The results of the experiments can be summarized as follows:

- Linear polyethylene could be extended homogeneously up to a maximum elongation $\epsilon = 5.6$ in the Hencky measure. Elongations up to $\epsilon = 4.2$ were possible with PMMA and polystyrene.

- The investigated melts have a similar elongational beha-

viour to the frequently tested branched polyethylene. They exhibit strain hardening outside the linear-viscoelastic region: The measured elongational viscosities exceed the linear curves, which have been obtained in shear.

- A small quantity of long, linear molecules seems to be responsible for an increase in the strain hardening at medium deformations.

^{13}C -NMR-measurements showed that the tested polymers have no or almost no long chain branches. So it might be possible that the various proportions of high molecular mass material in the polymers cause the different rates of increase of the elongational viscosity.

- Short chain branches have no strengthening influence on the strain hardening of HDPE.

- The strain hardening of linear polyethylene is more evident at 170°C than at 150°C . This fact refutes the possible hypothesis that a crystallisation is provoked by the extension of a polymeric material, which is semi-crystalline in the solid state.

At medium deformations the strain hardening of the investigated polystyrene is stronger at 150°C and at 190°C than at 170°C .

These results cannot be explained at the present moment.

- After the strain hardening, up to the maximum strains investigated, the melts reach constant equilibrium values of the time-dependent viscosity.

- Lodge's rubberlike-liquid theory is a valid description of the simple elongational behaviour at not too large deformations. At high strains the theoretically predicted curves rise too steeply. The modification of Wagner is based on the introduced damping function. In simple elongation the latter is in certain limits independent of the strain rate.