

2. Dez. 1988

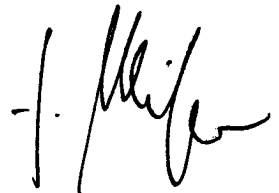
DISS. ETH Nr. 8662

**UNTERSUCHUNGEN ZUM RHEOLOGISCHEN
VERHALTEN
VON POLYBUTADIENEN MIT
BIMODALER MOLMASSENVERTEILUNG**

Abhandlung zur Erlangung eines Doktors der
technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
LUZIUS BERGER
Dipl. Chem.-Ing. ETH
geboren am 10. Mai 1958
von Zürich und Langnau i.E.

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. Meissner, Referent
Prof. Dr. J. R. Bourne, Korreferent



1988

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird berichtet über die Herstellung von Mischungen aus Polybutadienen (PB) mit engen Molmassenverteilungen und deren Untersuchung bezüglich Strukturparameter (Molmasse, Molmassenverteilungen) und rheologischen Eigenschaften (Schwingung, einfache und planare Dehnung). Damit soll ein Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen strukturellem Aufbau von Polymeren und den rheologischen Eigenschaften ihrer Schmelzen geleistet werden.

Die Polybutadiene, aus denen die Mischungen hergestellt wurden, weisen Molmassen von $\bar{M}_w(\text{PB1}) = 57'800 \text{ g/mol}$, $\bar{M}_w(\text{PB2}) = 177'000 \text{ g/mol}$ und $\bar{M}_w(\text{PB3}) = 348'000 \text{ g/mol}$ auf. Die Herstellung der Mischungen erfolgte durch Auflösen und Mischen der Komponenten in Cyclohexan. Anschliessend wurde das Lösungsmittel durch Gefrier-trocknen wieder entfernt und kompakte Proben gepresst. Die mit diesem Verfahren gewonnenen Mischungen weisen bimodale Molmassenverteilungen auf. Die Proben wurden bezüglich Schwingungsverhalten und einfacher sowie planarer Dehnung untersucht. Für die aus den Schwingungsmessungen erhaltenen Ergebnisse gelten universelle Darstellungen, in denen der Einfluss der Molmasse entfällt, sodass die Wirkung der unterschiedlichen Molmassenverteilungen ersichtlich wird.

Aus den Schwingungsdaten sind die Gleichgewichtsnachgiebigkeiten J_{eb} abgeleitet worden. Mehrere Theorien sind anhand der Abhängigkeit der Gleichgewichtsnachgiebigkeit von der Mischungszusammensetzung überprüft worden: danach können die Theorien von MONTFORT et al. und von DOI-EDWARDS den experimentellen Sachverhalt am ehesten beschreiben. Zudem wird gezeigt, dass einige der vorgestellten Theorien für $w \rightarrow 1$ (w bezeichnet den Gewichtsanteil der hochmolekularen Komponente) prinzipiell nicht korrekt sind.

Die Ergebnisse bei der einfachen Dehnung im nichtlinearen Bereich zeigen, dass das Auftreten der Verfestigung von den Molmassen der

Ausgangskomponenten, dem Mischungsverhältnis und der Deformationsgeschwindigkeit abhängt. Weiterhin folgt aus den Ergebnissen, dass sich Polybutadiene mit sehr enger Molmassenverteilung in Dehnung nahezu linear-viskoelastisch verhalten. Mit zunehmendem Anteil w in der Mischung wird die Verfestigung stärker ausgeprägt und für ein kritisches w_{\max} maximal. Bei weiter zunehmendem w werden die Verfestigungen wieder geringer. Aus den aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen und aus Arbeiten aus der Literatur /67, 68/ lässt sich schliessen, dass sich monodisperse, lineare Polymere in Dehnung in einem grossen Bereich der Dehngeschwindigkeit linear-viskoelastisch verhalten. Die Abhängigkeit der Verfestigung von w ist qualitativ sehr ähnlich wie die Abhängigkeit $J_{\text{eb}}(w)$. Es liegt daher nahe, dass für diese beiden Funktionen ähnliche molekulare Prozesse relevant sind.

Bei planarer Dehnung verhält sich die Viskosität $\mu_1(t)$ in Hauptdeformationsrichtung ähnlich wie die Viskosität bei der einfachen Dehnung. Die Viskosität $\mu_2(t)$ senkrecht zur Hauptdeformationsrichtung ist jeweils mindestens so gross wie die linear-viskoelastische Anlaufkurve in Scherung, entgegen den Ergebnissen von DEMARMELS /11/, der ein Polyisobutylen mit breiter Molmassenverteilung untersucht hat. Dieser scheinbare Widerspruch ist durch die stark unterschiedlichen Molmassenverteilungen der verwendeten Polymere bedingt, wie eine zusätzliche Messung in planarer Dehnung an einem Polybutadien mit breiter Verteilung zeigt.

Bei bestimmten Mischungen und hohen Dehngeschwindigkeiten treten nach einer kritischen Verformung Sprödbrüche auf. Bei planarer Dehnung entstehen dabei karoförmige Löcher, wobei die Rissspitzen in Richtung der Hauptachsen des Spannungszustandes weisen.

SUMMARY

The present work will report on the manufacture of mixtures of polybutadienes (PB) with narrow molar mass distributions and an investigation considering their structural parameters (molar mass, molar mass distribution) and their rheological properties (oscillation, simple and planar elongation). A contribution is made to the question of the relationships between the macromolecular structure of polymers and the rheological properties of their melts.

The polybutadienes used to produce mixtures have molar masses of $\bar{M}_w(\text{PB1}) = 57'800 \text{ g/mol}$, $\bar{M}_w(\text{PB2}) = 177'000 \text{ g/mol}$ and $\bar{M}_w(\text{PB3}) = 348'000 \text{ g/mol}$. The production of the mixtures has been achieved by dissolving and mixing the components in cyclohexane. After that the solvent has been removed by freeze-drying. The mixtures produced by this process exhibit bimodal molar mass distributions. Samples made out of these materials have been compression moulded and investigated for their properties in oscillation, simple and planar elongation. The results of the oscillation experiments can be represented by master curves: the influence of the molar masses disappears and the effect of the different molar mass distributions becomes visible.

The equilibrium compliances J_{eb} have been calculated from the oscillation data. Several theories have been taken into consideration with regard to the dependence of the equilibrium compliance on the composition of the mixtures: the theories of MONTFORT et al. and of DOI-EDWARDS are the best descriptions of the experimental results. Further it will be shown that some of the theories presented in the report are not correct in the case of $w \rightarrow 1$ (w represents the weight fraction of the high molecular component).

In the case of simple elongation the results show in the nonlinear region that the occurrence of strain hardening is dependent on the molar masses of the components, on the composition of the mixture and on the elongational strain rate. According to the results

VII

polybutadienes with very narrow molar mass distributions behave nearly linear-viscoelastic in elongation. Increasing the fraction w in the mixtures the hardening becomes stronger and reaches a maximum at a critical w_{max} . With further increasing of the weight fraction, the hardening becomes smaller again. It can be concluded from this work and literature /67, 68/ that linear and mono-disperse polymers behave linear-viscoelastic within a wide field of elongational strain rate. The dependence of the hardening on w is qualitatively similar to the dependence of $J_{eb}(w)$. It is reasonable to assume that similar molecular processes are relevant to both functions.

In planar elongation the viscosity $\mu_1(t)$ behaves similarly to the viscosity μ in simple elongation. The viscosity $\mu_2(t)$ perpendicular to the direction of the largest strain rate is at least equal to the linear-viscoelastic viscosity in simple shear flow. This behaviour contradicts the results obtained by DEMARMELS /11/, who investigated a polyisobutylene with broad molar mass distribution, and can be explained by the very different distributions. An additional measurement with a polybutadiene of broad molar mass distribution in planar elongation confirms this conclusion.

Certain polybutadiene mixtures, when elongated with high strain rates, showed brittle fracture after a critical deformation. In planar elongation, diamond shape holes appear. The tips of these holes point in the direction of the main axes of the stress tensor.