



Doctoral Thesis

Die Beschreibung der dehnungsinduzierten Doppelbrechung von geschmolzenem Polystyrol mit einem kinetischen Orientierungsmodell

Author(s):

Hoppler, Hans Ulrich

Publication Date:

1990

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000584416> →

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. 9099

**DIE BESCHREIBUNG DER
DEHNUNGSINDUZIERTEN DOPPELBRECHUNG
VON GESCHMOLZENEM POLYSTYROL
MIT EINEM
KINETISCHEN ORIENTIERUNGS-MODELL**

**ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von
HANS ULRICH HOPPLER
dipl.chem. Universität Freiburg
geboren am 17. August 1949
von Dübendorf ZH



Ca 1E

angenommen auf Antrag von
Prof.Dr. J. Meissner, Referent
Prof.Dr. J.F. Oth, Korreferent
Dr. I. Tomka, Korreferent

Zürich 1990

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über das rheo-optische Verhalten von geschmolzenem Polystyrol bei Dehnbeanspruchung mit exponentiell und linear zunehmender Verstreckung berichtet.

Für die Charakterisierung des Untersuchungsmaterials wurden die Molmassenverteilung und das mechanische Relaxationszeit-Spektrum ermittelt. Die Dehnungen wurden bei 140°C in einem Dehnungs-Rheometer mit rotierenden Klemmen durchgeführt. Ueber die ganze Dauer eines Dehnvorgangs waren die örtlichen und zeitlichen Temperaturschwankungen innerhalb einer Bandbreite von $\pm 0.1^\circ\text{C}$ konstant. Während des Dehnvorgangs wurden die Zugspannung, die Probenbreite, die Probendicke und die Doppelbrechung quasi-kontinuierlich verfolgt. Für die Messung der Doppelbrechung und der Probendicke wurden zwei selbstgebaute Apparaturen verwendet. Die simultane Verfolgung der Breiten- und Dickenabnahme der bandförmigen Probe gestattete, die effektiv abgelaufene Deformation zu ermitteln. Die Messdaten wurden nur bis zu dem Zeitpunkt ausgewertet, für den ein homogener Deformationsverlauf noch sichergestellt ist.

Aus den erhaltenen Messergebnissen ist ersichtlich, dass das Ausmass der mit einer Dehnströmung gekoppelten molekularen Orientierung, die sich in der Doppelbrechung ausdrückt, in einer Polymer-Schmelze vom Zeitverlauf der Dehngeschwindigkeit, von der Beanspruchungsdauer und von den Struktur-Parametern (z.B. Molmassenverteilung) der Schmelze abhängt. Darüber hinaus zeigten die experimentellen Ergebnisse, dass der spannungsoptische Koeffizient bereits bei kleinen Beanspruchungen keine Konstante ist. Neben dem mechanischen Relaxationszeit-Spektrum existiert ein davon verschiedenes spannungsoptisches Relaxationszeit-Spektrum.

Für die Beschreibung des rheo-optischen Verhaltens von Polymer-Schmelzen wurde mit den Methoden der Reaktionskinetik ein mikroskopisches Orientierungs-Modell entwickelt. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die Makromoleküle in einer Polymer-Schmelze beständig ihre Konformation zu ändern vermögen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die für das Orientierungsverhalten relevanten Konformationsänderungen an Bindungen ablaufen,

deren Rotationspotentiale asymmetrisch sind und nur zwei ausgeprägte Energieminima aufweisen. Nur die zu diesen Minima gehörenden Konformeren werden als populiert, alle übrigen Konformationen hingegen als quasi-unbesetzt betrachtet. Die zu verschiedenen relevanten Bindungen gehörenden Konformerenpaare werden als voneinander unabhängige Subsysteme behandelt.

In der undeformierten, im thermischen Gleichgewicht sich befindenden Schmelze sind die relativen Populationsdichten der zwei Konformeren eines Subsystems von ihrer Freien Enthalpie und der Temperatur abhängig. Unter dem Einfluss einer Dehnbeanspruchung wird die Freie Enthalpie des einen Konformeren um einen spezifischen Betrag abgesenkt, während das andere eine betragsgleiche Zunahme in seiner Freien Enthalpie erfährt. Bei kleinen Beanspruchungen ist die hieraus resultierende Verschiebung der Populationsdichte-Verteilung im i -ten Subsystem von einer Konstanten a_i (=Wirkungskonstante) und der jeweils vorgegebenen Dehngeschwindigkeit abhängig. Im nicht-linearen Beanspruchungsbereich macht sich darüber hinaus noch eine weitere Konstante m_i (=Gedächtnisschwundzahl) geltend. Der Uebergang vom linearen zum nicht-linearen Verhalten ist durch die Geschwindigkeit und die Dauer der Deformation sowie durch den Betrag der Konstanten m_i bestimmt.

Mit diesem Modell kann gezeigt werden, dass der spannungsoptische Koeffizient einer linear-viskoelastischen Flüssigkeit keine Konstante ist und dass für die Doppelbrechung eine zur Troutonschen Regel analoge Beziehung gilt. Darüber hinaus ermöglicht das Modell das in dieser Arbeit untersuchte Orientierungsverhalten von Polystyrol bei 140°C unter Heranziehung von nur zwei Subsystemen befriedigend zu beschreiben. Die Parameter des Modells wurden aus Doppelbrechungs-Daten von drei Dehnspannversuchen ermittelt. Für den linearen Beanspruchungsbereich sind die Modell-Aussagen in Uebereinstimmung mit den Aussagen der phänomenologischen Theorie der Strömungsdoppelbrechung von einfachen, inkompressiblen Flüssigkeiten.

SUMMARY

This thesis deals with the rheo-optical behaviour of molten polystyrene in elongational flows with exponentially and linearly increasing extension ratios.

To characterize the material under investigation the molecular mass distribution and the mechanical relaxation time spectrum were determined. The elongational tests were performed at 140°C in an elongational rheometer with rotary clamps. During such an experiment the fluctuations of the temperature in space and time were less than $\pm 0.1^\circ\text{C}$. During the elongational process the tensile stress, the width and thickness of the sample, and the birefringence were recorded quasi-continuously. The birefringence and the sample thickness were measured by means of instruments developed during this work. From the decrease of the sample width and thickness the actual deformation was determined. The evaluation of the recorded data was terminated after the deformation was no longer homogeneous.

The results of measurements show that the degree of molecular orientation (measured as birefringence) depends on the deformation history (strain rate, duration of the test) and on structural features (e.g., molecular mass distribution) of the given melt. It is demonstrated experimentally that the stress optical coefficient is not constant in the range of small deformations investigated here. In addition to the mechanical relaxation time spectrum there exists a different stress optical relaxation time spectrum.

To describe the rheo-optical behaviour of polymer melts a microscopic orientation model has been developed using methods of chemical kinetics. This model is based on the assumption that the macromolecules in a polymer melt are capable of continuously changing their conformation. It is further assumed that those conformational changes, which are substantial for the orientational behaviour of the melt, take place at bonds having an asymmetrical potential of rotation with only two pronounced minima of the energy. Only the conformers which correspond to these minima are con-

sidered to be populated whereas all other conformations are supposed to be quasi-empty states. The pairs of conformers belonging to different, relevant bonds are treated as independent subsystems.

In the undeformed, thermally equilibrated melt the relative population densities of the two conformers of a subsystem depend on the Gibbs free energies of the corresponding states and on the temperature. In the presence of an elongational flow field the Gibbs free energy of one conformer decreases by a specific amount, whereas the other conformer experiences an increase in the Gibbs free energy by the same amount. In the range of small deformations the thereby produced shift of the population density distribution in the i -th subsystem depends on a constant a_i (= action-constant) and on the applied strain rate. In the non-linear range of deformation, an additional constant m_i (= memory-loss-number) is relevant. The transition from the linear to the non-linear behaviour is governed by the magnitude of the strain rate, the duration of the deformation, and the value of the constant m_i . The predictions of the model for the linear range of deformation coincide with the predictions from the phenomenological theory of streaming birefringence of simple incompressible fluids.