

Diss. ETH Nr. 9640

**Beziehungen zwischen Orientierung,
optischen und mechanischen
Eigenschaften von Polystyrol
im flüssigen und festen Zustand.**

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

vorgelegt von
ALFRED DINKEL
dipl. phys. ETH Zürich
geboren am 8. 4. 57
von Basel-Stadt BS und Sisseln AG

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. Meissner, Referent
Prof. Dr. U. Suter, Korreferent

Zürich 1992

Zusammenfassung

Diese Arbeit berichtet über Doppelbrechungs- und Spannungsmessungen bei der einfachen Dehnung von Polymerschmelzen, sowie Doppelbrechungs-, Röntgenstreu- und E-Modulmessungen an orientierten festen Polymerproben. Damit soll ein Beitrag zur Lösung der Fragestellung geleistet werden, ob sich die Spannung bei der Verstreckung einer Polymerschmelze und der E-Modul in Orientierungsrichtung eines orientierten festen Polymers durch den 2. Entwicklungskoeffizienten (a_2) der Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) eindeutig bestimmen lassen.

Zu diesem Zweck wurde eine Verstreckapparatur gebaut, die es erlaubt, Polymerschmelzen auf verschiedene Weisen im Temperaturbereich von 20°C bis 170°C (Temperaturkonstanz zeitlich und örtlich besser als $\pm 0.1^\circ\text{C}$) zu verstrecken. Es wurden Versuche mit konstanter Verstreckgeschwindigkeit und konstanter Dehngeschwindigkeit (Zeitableitung der Henckydehnung) durchgeführt. Während der Deformation werden die Kraft, die Doppelbrechung, die Dicke und die Breite der Probe quasi kontinuierlich gemessen. Nach Erreichen einer vorgegebenen Dehnung kann die Probe unter konstanter Spannung eingefroren werden. Die Spannungskonstanz gewährleistet, dass die erreichte Orientierung während des Einfrierprozesses konstant bleibt.

An den eingefrorenen Proben wurde mit Röntgenstreuung der 2. Entwicklungskoeffizient der OVF a_2 und damit die intrinsische Doppelbrechung (Δn_0) ermittelt. Die E-Moduln in Orientierungsrichtung der eingefrorenen Proben wurden aus Spannungs-Dehnungsmessungen bestimmt.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Apparatur wurde durch Messungen mit Polyisobutylen (PIB) getestet, das bei Raumtemperatur als Schmelze vorliegt. Es konnte gezeigt werden, dass die Kraftmessung und die optischen Messungen einwandfrei funktionieren. Die Experimente mit Einfrieren der orientierten Proben wurden mit ataktischem Polystyrol (PS) durchgeführt, die entweder durch Pressen des Granulats (Proben PS_C) oder durch Homogenisieren des Granulats in einem Doppelschneckenextruder und anschließendem Pressen (Proben PS_E) hergestellt wurden. Die Proben PS_E wiesen ein um ca. 20% kleineres Molekulargewicht M_w auf als die Proben PS_C . Die Proben dimensionen betragen: Länge 200mm, Breite 50 - 260mm, Dicke 0.5 - 2mm.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Sowohl experimentell als auch theoretisch konnte gezeigt werden, dass das Verhalten von Inhomogenitäten, die sich beim Dehnen von Polymerschmelzen zeigen, vom Ausmass der Dehnung abhängt. Unterhalb einer kritischen Dehnung sind demnach kleine Inhomogenitäten stabil, oberhalb dieser kritischen Dehnung breiten sie sich jedoch aus.

Bei gewissen Versuchen wurden Abweichungen vom einfachen Dehnungsverlauf gefunden. Diese Abweichungen sind von der Spannung und vom Längen- zu Breitenverhältnis der Proben abhängig. Einfache Dehnungen an PS-Schmelzen können nur dann durchgeführt werden, wenn dieses Verhältnis grösser als 3 ist oder die Temperatur bzw. die Dehngeschwindigkeit so vorgegeben werden, dass die Zugsspannung unter 1MPa bleibt.

Die Viskositätsfunktionen der Proben PS_c waren bis zu einem Faktor zwei höher als die Viskositätsfunktionen der Proben PS_g . Durch die homogenisierende Wirkung des Extrusionsprozesses liessen sich die Proben PS_g im flüssigen Zustand um beinahe 50% weiter dehnen als die Proben PS_c .

Bei der Dehnung von PIB wurde bis zu den höchsten erreichten Spannungen (1 MPa) ein linearer Zusammenhang zwischen der Doppelbrechung und der Spannung gefunden (Spannungs-optisches Gesetz). Im Gegensatz dazu zeigte sich bei PS-Schmelzen, dass die Beziehung zwischen der Spannung und der Doppelbrechung nicht linear ist und zudem von der Deformationsgeschwindigkeit abhängt. Mit den Ergebnissen aus Röntgenstreuungsmessungen konnte mit der üblichen Annahme $a_2 = \Delta n / \Delta n_0$ gezeigt werden, dass sich bei der Dehnung von PS nicht nur Molekülsegmente orientieren, sondern auch Δn_0 verändert wird. Ein möglicher Grund dafür kann eine Drehung des Phenylrings um die C-C Bindung zur Hauptkette sein. Bei PS liegt demnach keine eindeutige Beziehung zwischen der Spannung in der Probe und der Doppelbrechung vor. Die Beziehung zwischen $a_2 = \Delta n / \Delta n_0$ und der Spannung ist dagegen eindeutig, jedoch nicht linear.

Die Messungen des E-Moduls in Orientierungsrichtung bei Raumtemperatur ergaben, dass Proben mit gleichem E-Modul unterschiedliche Orientierungen (a_2) aufweisen können. Der Grund liegt in der unterschiedlichen rheologischen Vorgeschichte der Proben. Weiter zeigte es sich, dass Proben mit derselben Orientierung (a_2), jedoch unterschiedlicher rheologischer Vorgeschichte, verschiedene reversible Dehnungen aufweisen.

Polystyrolproben, die 40 °C oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g orientiert wurden, verhielten sich bei Raumtemperatur im Zugversuch ähnlich wie teilkristalline Polymere. Solche Proben zeigten Halsbildung und liessen sich bis 200% verstrecken. Polystyrolproben mit gleichem Orientierungsgrad, die nur einige °C oberhalb T_g verstreckt wurden, zeigten wie isotrope PS-Proben Sprödbruch bei 3-4% Dehnung.

Summary

This thesis reports on birefringence and stress measurements performed during elongating melts of polyisobutylene (PIB) and polystyrene (PS). After the deformation, some PS-melts were immediately cooled to room temperature and further characterized in the solid state by X-ray diffraction, birefringence and tensile testing. The main objective of this work was to elucidate the relationship between the stress during the elongation of the melt and the 2nd coefficient a_2 of the orientation distribution function (ODF) and the relationship between Young's modulus in the stretch direction at room temperature and a_2 .

For this purpose an apparatus was built which allows one to perform elongational deformations under different conditions in the temperature range between 20 °C and 170 °C. During such an experiment, the fluctuations of the temperature in space and time were less than ± 0.1 °C. Elongational tests were carried out with constant strain rate (time derivative of the Hencky strain) and with constant stretch rates. During such a test the force at the rim, the birefringence, the thickness and the width of the sample were measured continuously. After the deformation, some PS-samples were cooled to room temperature at constant stress. This procedure was required in order to keep the final degree of orientation constant during the cooling period.

The investigated PS-samples were prepared by two different procedures. The PS_C-samples were sheets which were prepared from pellets by compression molding. For the PS_E-samples, pellets were first carefully homogenized in a vented double screw extruder and extruded to rods that thereafter were compression molded to sheets.

The following results were achieved

Experimentally as well as theoretically it was shown that the behaviour of inhomogeneities strongly depend on the degree of elongation. Below a critical degree of elongation, inhomogeneities are stable, above this critical point they increase with deformation.

It has been shown that our stretching apparatus can be used to perform simple elongation only if the ratio of the length and the width of the sample is larger than 3 or if the temperature or the strain rate is chosen such that the stress remains below 1 MPa.

The viscosity of the PS_C-samples was about twice the viscosity of the PS_E-melts. However, due to a better homogeneity or the different molecular weight, the elongation at break of the PS_E-samples was about 50 % higher than that of the PS_C-samples.

During all elongations of PIB, the birefringence was a linear function of the stress, i.e. the stress optical rule was shown to be valid. In contrast for PS-melts the relation between the birefringence and the stress is not linear and even depends on the strain rate. In stretching PS-melts it could be shown by means of X-ray measurements and the normal assumption $a_2 = \Delta n / \Delta n_0$ that during the stretching not only the segments will be oriented, but also Δn_0 will be changed. A possible reason for this could be a change in the orientation of the phenyl rings due to the change of stress achieved during deformation. Thus, the intrinsic birefringence is stress dependent, and this is why the stress optical rule is no more valid. However, there is a unique relation between $a_2 = \Delta n / \Delta n_0$ and the stress, but this relation is not linear.

The Young's modulus at room temperature, measured along the direction of orientation, does not show a one-to-one correspondence to a_2 . Furthermore, such a relation does not exist between a_2 and the recoverable portions of the elongation. Oriented PS-samples, prepared by a deformation at $T_g + 40$ °C, show necking and can be elongated up to 200 %, when subjected to a tensile test at room temperature. In contrast, oriented PS-samples prepared by a deformation near T_g are brittle and break at an elongation of 3 - 4 %. Hence, the behaviour of an oriented PS-sample during tensile testing in the solid state is not determined by a_2 alone.