

Einfluss der Grenzflächenspannung auf das rheologische Verhalten von Schmelzen aus Polystyrol/ Polymethylacrylat-Mischungen in Dehn- und Scherströmungen

Doctoral Thesis

Author(s):

Gramespacher, Hansjörg Franz

Publication date:

1993

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000899285>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH Nr. 10179

**Einfluss der Grenzflächenspannung
auf das rheologische Verhalten von Schmelzen aus
Polystyrol/Polymethylmethacrylat-Mischungen
in Dehn- und Scherströmungen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH**

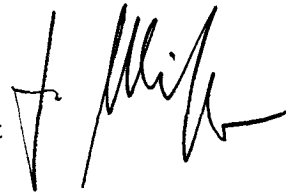
vorgelegt von

Hansjörg Franz Gramespacher

**Dipl. - Physiker Universität Regensburg
geboren am 9. Oktober 1960
aus der Bundesrepublik Deutschland**

angenommen auf Antrag von:

**Prof. Dr. J. Meissner, Referent
Prof. Dr. U. Suter, Korreferent**



1993

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die gegenseitige Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften und der Morphologie bei Schmelzen aus Polystyrol(PS)/Polymethylmethacrylat(PMMA)-Mischungen untersucht. Es wird gezeigt, dass die Änderung der Morphologie während des Messprozesses das rheologische Verhalten sowohl in Dehn- als auch in Scherströmung beeinflusst. Bei dieser gegenseitigen Wechselwirkung zwischen der Morphologie und dem rheologischen Verhalten ist die Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten von zentraler Bedeutung. Dieser Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Rheologie der Mischungen ermöglichte die Entwicklung von neuen rheologischen Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Polymerschmelzen.

Mit einem Laborextruder wurden Mischungen aus PS und PMMA mit 8, 12, 16, 20 und 84 Gewichtsprozent Polystyrol hergestellt. Bei diesen Mischungsverhältnissen liegt die Komponente mit dem geringeren Gewichtsanteil in Form von dispergierten Tropfen in der Matrix der anderen Komponente vor.

Die Untersuchung des rheologischen Verhaltens der Mischungen und der reinen Komponenten hat folgende Resultate ergeben.

Obwohl die Dehnviskositäten der Mischungen sich nur wenig von denen der reinen Komponenten unterscheiden, liegen die erhaltenen Verstreckverhältnisse der Mischungen z.T. um ein Vielfaches über den Werten der Komponenten. Morphologische Untersuchungen zeigen, dass die Dehnung mit einer Verstreckung der dispergierten Tropfen zu langen Ellipsoiden verbunden ist. Diese Ellipsoide verformen sich während der Dehnerholung aufgrund der zwischen den beiden Phasen wirkenden Grenzflächenspannung wieder zu kugelförmigen Tropfen zurück. Mit einem neu entwickelten mathematischen Modell ist es möglich, die Zeitabhängigkeit dieser Rückverformung zu beschreiben. Der Vergleich der gemessenen zeitabhängigen Dehnerholung mit den berechneten Werten erlaubt die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen den Komponenten. Dieses Verfahren stellt eine neue Methode zur Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Polymerschmelzen dar.

Die durchgeführten Scherschwingungsmessungen zeigen, dass der Speichermodul der Mischungen bei tiefen Frequenzen mit zunehmendem PS-Gehalt sehr stark ansteigt. Mit einem theoretischen Modell, das den Einfluss der Grenzflächenspannung explizit berücksichtigt, können die experimentellen Ergebnisse erklärt und die frequenzabhängigen Speicher- und

Verlustmoduln aller Mischungen, bei denen PS als dispergierte Phase vorliegt, im gesamten gemessenen Frequenzbereich sehr gut beschrieben werden.

Aus den experimentell bestimmten Speicher- und Verlustmoduln sind mit einem nicht-linearen Tikhonov-Regularisierungsverfahren die Relaxationszeitspektren berechnet worden. Die mit den Relaxationszeiten gewichteten Spektren der Mischungen besitzen bei langen Relaxationszeiten einen zusätzlichen Peak, der bei den reinen Komponenten nicht auftritt. Dieser Peak ist auf die Grenzflächenspannung zurückzuführen. Aus der Lage des Peaks kann mit dem obengenannten Modell die Grenzflächenspannung berechnet werden. Der so bestimmte Wert für die Grenzflächenspannung zwischen PS und PMMA stimmt gut mit den in der Literatur publizierten Werten und dem Wert, der aus der Dehnerholung bestimmt wurde, überein.

Die Gültigkeit des verwendeten mathematischen Modells und der Vergleich mit einer anderen, kürzlich publizierten Theorie wird ausführlich diskutiert. Insbesondere wird dabei auch auf die Anwendbarkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip bei Polymermischungen eingegangen.

Die Mischungen, bei denen das PS die dispergierten Tropfen bildet, zeigen bei den in Scherung durchgeführten Kriecherholungsexperimenten ein ungewöhnliches Verhalten. Die Erholungsnachgiebigkeiten dieser Mischungen sind keine mit der Erholzeit monoton ansteigende Funktionen, sondern sie besitzen ein Maximum. Dieses Maximum ist umso ausgeprägter, je höher der PS-Gehalt der Mischungen ist. Das Auftreten des Maximums kann durch den Einfluss der Grenzflächenspannung erklärt werden.

Die hier gewonnenen Resultate zeigen, dass die für homogene Polymer-schmelzen erfolgreich angewandte Beschreibung des linear-viskoelastischen Materialverhaltens bei Kriecherholungsversuchen für mehrkomponentige Polymermischungen revidiert werden muss. Dabei ist insbesondere der Einfluss der zwischen den Komponenten wirkenden Grenzflächenspannung zu berücksichtigen.

Summary

In this work the interdependence between rheology and morphology of melts of polystyrene(PS)/polymethylmethacrylate(PMMA) blends is investigated. It is shown that the change in morphology during the measuring process may influence the rheological behavior in shear and elongation. The parameter governing this interdependence of morphology and rheology is the interfacial tension between the components. The influence of the interfacial tension on the rheology made it possible to develop new rheological methods to determine the interfacial tension between polymer melts.

Blends of PS and PMMA with weight fractions of 8, 12, 16, 20 and 84 percent PS were mixed in a laboratory extruder. In these mixtures the component with the lower weight fraction forms small droplets in the matrix of the other component.

The investigation of rheological behavior of the blends and the pure components leads to the following results:

Although the viscosity of the blends is similar to those of the components, the recovered stretch ratios of the blends are much larger than those of the pure components. Morphological investigations show that the dispersed droplets were stretched to long ellipsoids in elongation. These ellipsoids recovered back to spherical droplets during the recovery process. This is caused by the interfacial tension between PS and PMMA. With a new mathematical model it is possible to describe the time dependence of this recovery process. The comparison of the measured time dependent recovery and the theoretical description allows one to determine the interfacial tension between the components. This forms a new method to determine the interfacial tension between polymer melts.

Shear oscillation measurements show that at low frequencies the storage moduli of the blends strongly increase with increasing PS content. This behavior can be explained by the change of the shape of the droplets and the change of the interfacial energy during one shear oscillation. With this model the storage and loss moduli of all the blends with PS as the dispersed phase can be described in the entire measured frequency range.

From the measured storage and loss moduli the relaxation time spectra were calculated with a non-linear Tikhonov regularization method. The relaxation time spectra, weighted with the relaxation times, of the blends show an additional peak at long relaxation times. This peak is caused by the interfacial tension. From the position of this peak one can calculate

the interfacial tension. This calculated value is in good agreement with the value obtained from elongational recovery and the values that were published in the literature.

The validity of the mathematical model, the comparison with another theory, and the applicability of the time-temperature superposition for polymer blends are discussed in detail.

An unusual behavior of the blends with PS as the dispersed phase is found in creep recovery experiments. The creep recovery compliances of these blends are not monotonically increasing functions of the recovery time, but show a maximum. This maximum is more pronounced at high PS content. This strange result can be explained by the influence of the interfacial tension. This result suggests that the linear-viscoelastic theory for the description of creep recovery experiments of multiphase polymer blends must be revised. For this description one has to consider especially the influence of the interfacial tension between the components of the blend.