

RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNG MAKROMOLEKULARER SUBSTANZEN VI.*

UNTERSUCHUNGEN DER VERTEILUNG INNERER SPANNUNGEN
AN HARTEN PVC-BLÖCKEN

Von

Z. CSÚRÖS, M. GARA und GY. BERTALAN

Institut für Organisch-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 28. Juli 1959)

Im Laufe der Herstellung und Verarbeitung entstehen in Polymeren bedeutende innere Spannungen, die deren Eigenschaften (Übergangspunkte) und Verwendbarkeit beeinflussen. Der vorliegende Aufsatz gilt der Untersuchung über die Verteilung der inneren Spannung an harten PVC-Blöcken und ihres Einflusses auf die Übergangspunkte.

Die Fachliteratur hat den Einfluß vieler Faktoren auf die Übergangspunkte der Polymeren klargelegt und in den meisten Fällen auch festgestellt, in welchem Maße die einzelnen Faktoren den Wert der Übergangspunkte der Polymere beeinflussen.

So wird z. B. der Wert des sekundären Umwandlungspunktes durch folgende Faktoren bestimmt: Größe der sekundären Kräfte, Molekulargewicht, Druck [1], Kristallisierungsgrad [2], Untersuchungsdauer [3], Untersuchungsmethode [4] usw.

Die Werte der Übergangspunkte zeigen eine bedeutend größere Streuung als die Konstanten der mikromolekularen Verbindungen. FELDMAN [4] sammelte die bezüglichen Literaturangaben für einige Polymere, aus denen hervorgeht, daß nicht nur die nach verschiedenen Methoden ermittelten Werte der Übergangspunkte, sondern auch die nach der gleichen Methode bestimmten voneinander stark abweichen können. Vor allem ist es der übermäßig vereinfachten Behandlung dieser Frage zuzuschreiben, daß die große Schwankung in den Daten über die Übergangspunkte bisher unaufgeklärt blieb. FELDMAN, dessen Arbeiten viel zur richtigen Deutung der Struktur und der Übergangspunkte der Polymeren beigetragen haben, mißt dem Vorleben des Prüfstückes große Bedeutung bei, da es den Wert der Übergangspunkte und die Größe der untersuchten Effekte gleichweise weitgehend beeinflußt.

* Rheologische Untersuchung makromolekularer Substanzen V.: *Periodica Polytechnica* 3, 113 (1959).

Ausführung der Versuche

Die Verteilung der inneren Spannungen in Blöcken, die aus kalanderten PVC-Platten gepreßt waren, untersuchten wir mittels eines Höppler-Konsistometers, wobei wir uns unserer zur Ermittlung des sekundären Umwandlungspunktes ausgearbeiteten neuen Methode [5] bedienten. Hierzu ist es wesentlich, vom Gewicht des Führungsstabes ausgeübten sowie den aus der Reibung sich ergebenden, auf das Probestück lastenden Druck für die Dauer des Versuches aufzuheben. Statt des ursprünglich im Apparat befindlichen (250 g

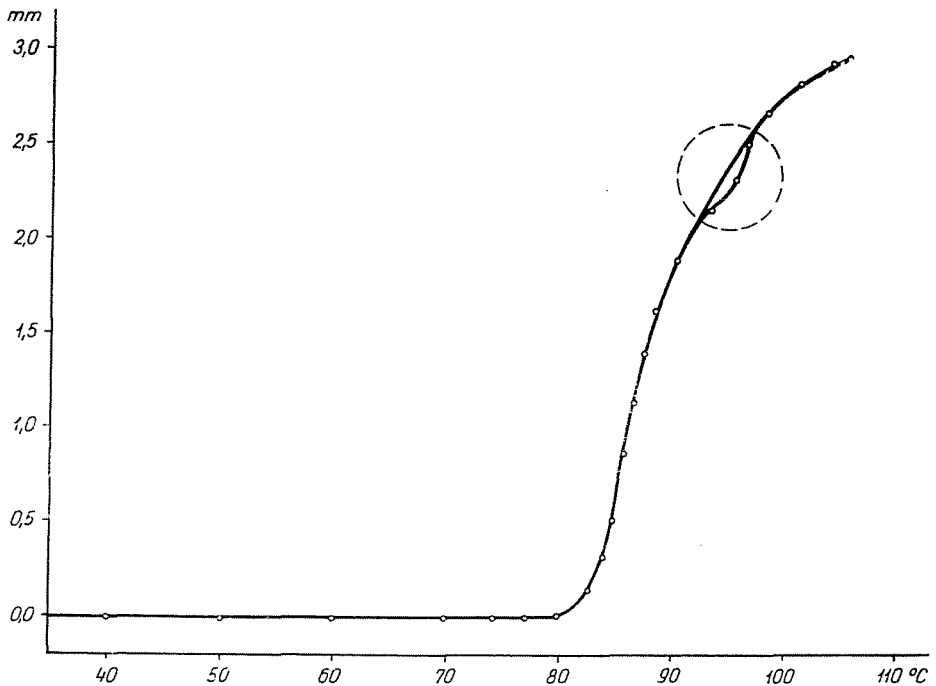


Bild 1. Höhenänderung des Prüfstückes bei gehemmter Ausdehnung (umkreister Teil)

wiegenden) Führungsstabes fertigten wir deshalb einen solchen aus Aluminium (mit einem Gewicht von 50 g) an. Der leichtere Stab beeinflusst die Messung in günstiger Weise, weil der Volumzunahme des Probestückes ein weniger großer Druck entgegenwirkt. Da jedoch selbst das geringe Gewicht des Aluminiumstabes sowie dessen Reibung die Ausdehnung des Prüfstückes auch weiterhin hemmen und so die durch Reibung verursachten Stockungen die gleichmäßige Relaxation der Spannungen verändern (Bild 1, umkreister Teil), erwies sich diese Umänderung als unzureichend.

Aus diesem Grunde fertigten wir einen Schneckenansatz (Bild 1), der das Gewicht und die Reibung des Führungsstabes zu kompensieren gestattet.

Er besteht aus einem Stahlrahmen (a), der nach Entfernung des Waagebalkens mit den am Apparat befindlichen Schrauben an diesem befestigt werden kann. An der Walze (b) befinden sich zwei kleine Räder (c), die sich mit möglichst

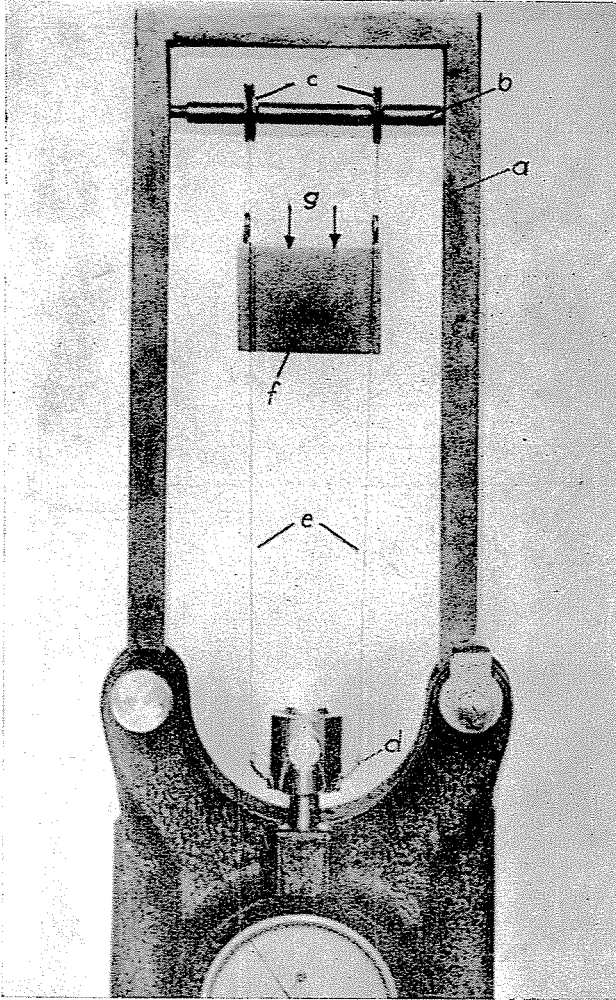


Bild 1/a. Schneckenenaufsatz

geringer Reibung drehen. Am ursprünglichen Führungsstab des Konsistometers wird — vor seiner Unterbringung im Apparat — ein an den unteren Flansch seines Kopfes gut anliegender, mit Löchern versehener Ring (d) angebracht. Ein in diesen Löchern befestigter dünner, starker Bindfaden (e) läuft um die Schneckenräder und den Aufhängehaken des Stahlgewichtes (f), der

das Gewicht des Führungsstabes kompensiert. Das Stahlgewicht wiegt etwas weniger, als der Führungsstab, in seinen Bohrungen (*g*) können mithin zum Ausgleich der Gewichts-differenz beliebige Gewichte untergebracht werden.

Die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung während der Untersuchung

In einer vorangegangenen Mitteilung [5] stellten wir fest, daß es beim Messen des sekundären Umwandlungspunktes am günstigsten ist, die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von $0,2^\circ \text{C/Min.}$ zu erhöhen. Wir verwiesen auch

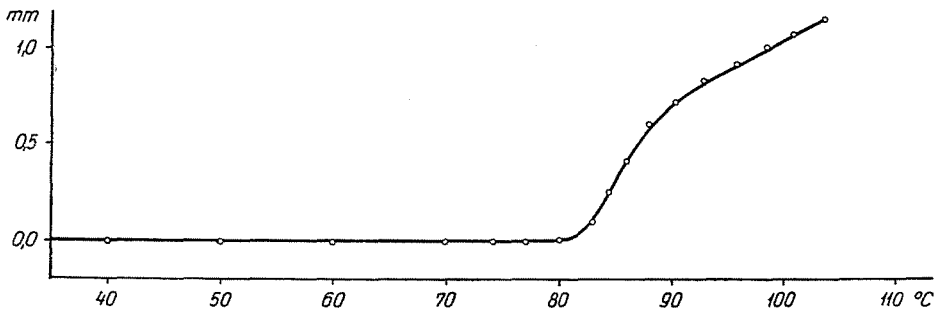


Bild 2. Höhenänderung des Prüfstückes in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,33^\circ \text{C/Min.}$ (Gewicht des Führungsstabes kompensiert)

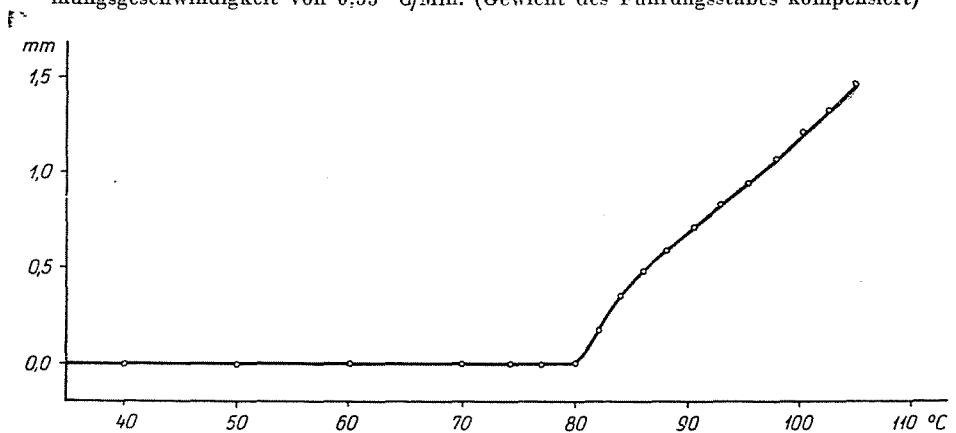


Bild 3. Höhenänderung des Prüfstückes in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,2^\circ \text{C/Min.}$ (Gewicht des Führungsstabes kompensiert)

darauf, daß die Untersuchungsdauer der Relaxationszeit des Probestückes angepaßt werden muß. Es muß ferner in Betracht gezogen werden, daß die Relaxationszeit vom sekundären Umwandlungspunkt an bei weiterer Erwärmung exponentiell abnimmt. In unseren Untersuchungen wurde daher die Temperatur mit verschiedenen Geschwindigkeiten erhöht. Bild 2 zeigt die

Höhenänderung des Probestückes bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,33^{\circ}\text{C}/\text{Min}$. Bild 3 bei einer solchen von $0,2^{\circ}\text{C}/\text{Min}$. Der Vergleich dieser Kennlinien mit denen unserer früherer Versuche, die wir bei gleicher Erwärmungsgeschwindigkeit, jedoch mit unkompensiertem Führungsstab vornahmen, zeigt, daß die Gewichtskompensation den Charakter der Kurve nicht beeinflußt und den Wert des sekundären Umwandlungspunktes in nur unbedeutendem Umfang ändert.

Es wurden auch Versuche mit sehr langsamer Erwärmung ausgeführt. In der Umgebung des sekundären Umwandlungspunktes erfolgten die Messungen häufiger (nach je 2°C), darüber hinaus seltener (nach je $5\text{--}8^{\circ}\text{C}$). Die

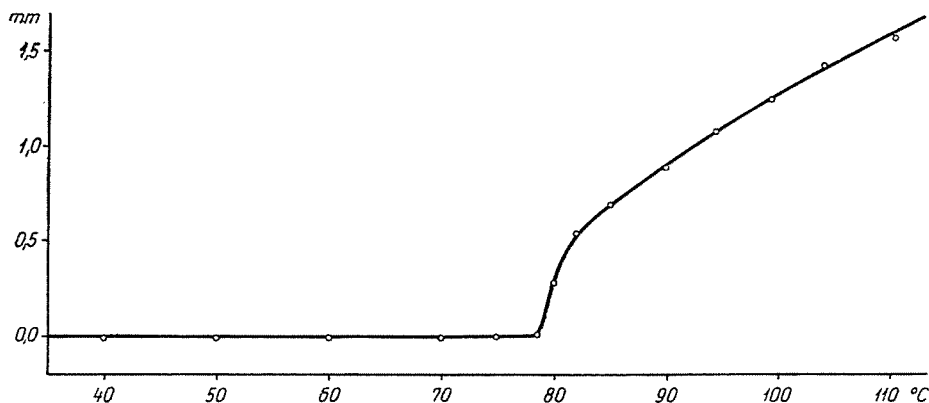


Bild 4. Höhenänderung des Prüfstückes in Abhängigkeit von der Temperatur (Gewicht des Führungsstabes kompensiert, Messungen bei jeder Temperatur bis zur Erreichung des stabilen Zustandes)

Prüfstücke wurden so lange — etwa 10—36 Stunden — auf der Meßtemperatur gehalten, bis noch eine Höhenänderung festgestellt werden konnte. Bild 4 zeigt diese Höhenänderungen des Probestückes.

Wird der bei sehr langsamer Erwärmung ($1^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$) ausgeführte Versuch (Bild 4) mit den Versuchen bei der rascheren Erwärmung von $0,33^{\circ}\text{C}/\text{Min}$. und $0,2^{\circ}\text{C}/\text{Min}$. (Bild 2 und 3) verglichen, so lassen sich folgende Feststellungen machen :

1. Bei der Erwärmungsgeschwindigkeit von $1^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ liegt der Wert des sekundären Umwandlungspunktes um etwa 2°C tiefer als bei den größeren Erwärmungsgeschwindigkeiten $0,2$ bzw. $0,33^{\circ}\text{C}/\text{Min}$.

2. Bei jeder Temperatur wurde ein relativ stabiler Zustand erreicht, bei dem sich die Abmessungen des Prüfstückes längere Zeit hindurch nicht änderten, woraus folgt, daß die inneren Spannungen des Stoffes nicht gleichwertig sind, daß vielmehr eine Reihe diskreter Spannungswerte angenommen werden kann.

3. Die Form der Kurve laut Bild 4 stimmt mit den Kennlinien von Bild 2 und 3 überein. Die Untersuchung der inneren Spannungsverteilung bei sehr langsamer Erwärmung ist demnach überflüssig. Völlig befriedigende Ergebnisse erhält man auch bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,2^\circ \text{ C/Min}$.

4. Aus der Temperaturabhängigkeit der Relaxation folgt, daß die Relaxation bei höheren Temperaturen rascher eintritt und daher zur Erreichung eines einer höheren Temperatur zugehörigen relativ stabilen Zustandes weniger Zeit erforderlich ist. Die Temperatur kann somit rascher erhöht werden.

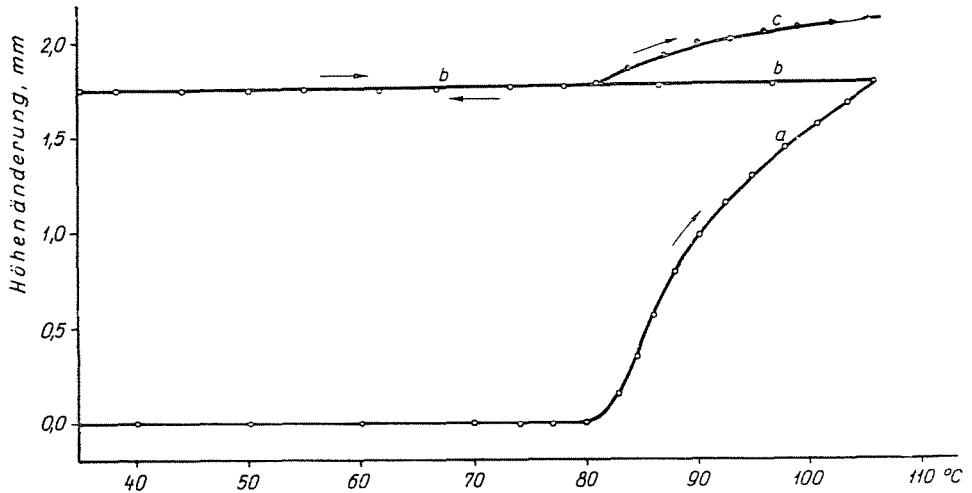


Bild 5. Untersuchung der Höhenänderung des Prüfstückes bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,2^\circ \text{ C/Min}$. Das Prüfstück wurde nach Erwärmen abgekühlt und wiederholt erwärmt. (Gewicht des Führungsstabes kompensiert)

5. Wird eine Substanz bis etwas über den sekundären Umwandlungspunkt erwärmt und dann abgekühlt, so werden nur jene Spannungen verschwinden, zu deren Relaxation die Energie dieser Temperatur ausreichte, während die übrigen Spannungen weiter in der Substanz verbleiben. Diese Feststellung gilt nur für sehr langsame Erwärmung.

Bild 5 stellt das Ergebnis eines Versuches dar, bei dem mit einer Geschwindigkeit von $0,2^\circ \text{ C/Min}$ erwärmt und nach Erreichen einer Temperatur von 105° C mit der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt wurde. Die Höhenänderung des Prüfstückes wurde auch während des Kühlens gemessen. Es zeigte sich, daß hierbei (Kurve *b* in Bild 5) verglichen mit der Längenzunahme bei der Relaxation eine nur unbedeutende Verkürzung eintrat. Wird das Probestück nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder erwärmt, so tritt in der Umgebung des früheren sekundären Umwandlungspunktes eine abermalige Höhenzunahme auf (Kurve *c* in Bild 5), die jedoch geringer ist als die erste,

woraus folgt, daß zur Beseitigung der inneren Spannungen eines Polymers nicht nur entsprechend hohe Temperaturen, sondern auch genügend Zeit erforderlich ist.

Vergleicht man Bild 5 mit den Messungen FELDMANS [4] an polymeren Folien, dann läßt sich der prinzipielle Unterschied dadurch erklären, daß wir mit bedeutend rascherer Erwärmung arbeiten.

Meßvorgang

Die Messungen wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie gelegentlich Ermittlung des sekundären Umwandlungspunktes eines durch Pressen hergestellten festen Blocks gemäß unserer früheren Mitteilung [5]. In den Bildern sind auf die Ordinaten die Höhenänderungen des Prüfstückes, auf die Abszissen die Temperaturen aufgetragen.

Untersuchung der Spannungsverteilung

Wir untersuchten die dem Querschnitt entlang auftretende Spannungsverteilung an einem 24 mm dicken, aus kalanderten $\frac{1}{2}$ –1 mm starken PVC-Platten gepreßten Block. Hierzu wurden aus diesem 4 mm starke Prüfstücke in genau gemessenen Abständen von der oberen bzw. unteren Deckfläche des Block herausgeschnitten.

Zur Untersuchung der Spannungsverteilung wurden Messungen bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,2^\circ \text{ C/Min.}$ bei Temperaturen bis zu 105° C vorgenommen. Die Auswertung der inneren Spannungen der Prüfstücke kann auf Grund folgender Annahmen erfolgen :

1. Die in Prozenten ausgedrückte Längenzunahme ist der inneren Spannung proportional.

2. Der Durchschnittswert des Wärmeausdehnungskoeffizienten α ist mit der inneren Spannung proportional.

Zur Auswertung der Spannungsverteilung gingen wir von der ersteren Annahme aus. Bild 6 stellt die Höhenänderungen an den Prüfstücken in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Die halbe Höhe des Prüfstückes hatte folgenden Abstand von der Deckfläche des Blocks : a) 2,2 ; b) 9,1 ; c) 13,0 ; d) 16,2 ; e) 20,0 mm.

Wird an Hand von Bild 6 die bei der Erwärmung der Prüfstücke auf 105° C auftretende prozentuelle Längenzunahme in Abhängigkeit von ihrer Lage im Block graphisch dargestellt, so erhält man die Spannungsverteilung im Querschnitt des Blocks (Bild 7).

Bild 7 zeigt, daß die innere Spannung von der Deckfläche des Blocks gegen die Grundfläche zu linear abnimmt.

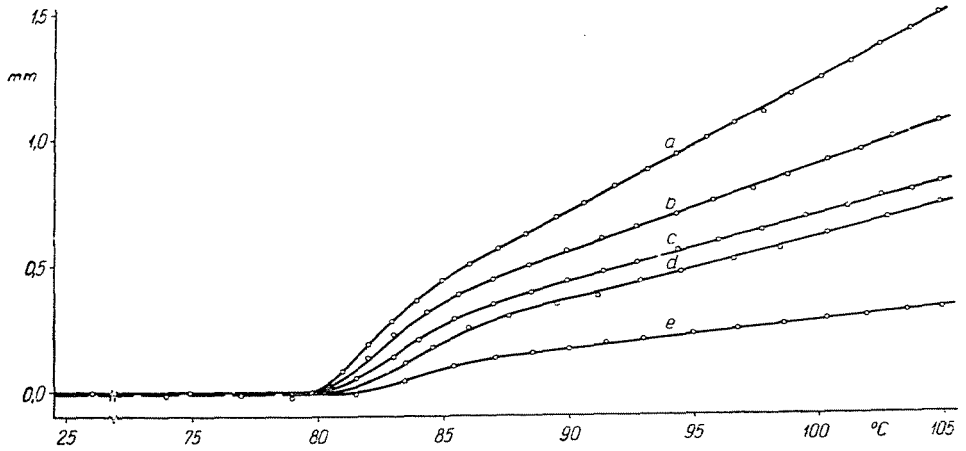


Bild 6. Höhenänderung des Prüfstückes in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von $0,2^\circ \text{C/Min.}$ (Gewicht des Führungsstabes kompensiert)

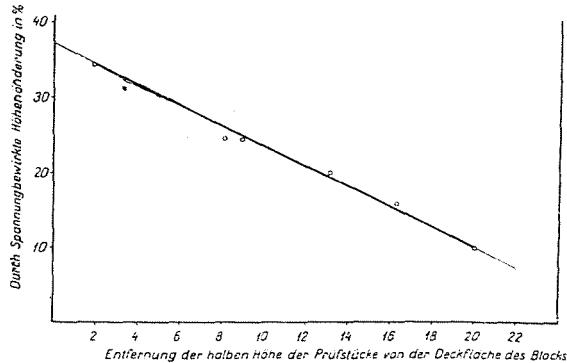


Bild 7. Spannungsverteilung des Blocks im Querschnitt

Ist die eine der Preßflächen fest, die andere beweglich, so bewirkt ein Teil des vom letzteren ausgeübten Druckes in der viskoelastischen Substanz eine Flächenorientierung, in der nächstfolgenden Schicht wirkt mithin nur ein verminderter Druck. Mit dem von Schicht zu Schicht abnehmenden Druck nimmt auch die innere Spannung von Schicht zu Schicht ab. Auf diese Weise kann somit ein lineares Spannungsgefälle zustandekommen. (Diese Erklärung trifft natürlich nicht zu, wenn beide Preßflächen bewegt werden.)

Die Wirkung der inneren Spannung auf den Wert des sekundären Umwandlungspunktes

Nebst der Spannungsverteilung längs des Querschnittes zeigt Bild 6 auch den Zusammenhang zwischen der Größe der inneren Spannung und dem

nach unserer Methode bestimmten sekundären Umwandlungspunkt. Aus der Kennlinie folgt eindeutig, daß der sekundäre Umwandlungspunkt von Prüfstücken mit größerer innerer Spannung bei einer tieferen Temperatur liegt und daß sein Wert mit abnehmender innerer Spannung ansteigt. Die innere Spannung ist demnach dem nach unserer Methode bestimmten Umwandlungspunkt umgekehrt proportional. Bei Verminderung der durch die innere Spannung hervorgerufenen und bis zu 105°C gemessenen Höhenzunahme von 33,6% auf 8,25% (Bild 7) stieg der sekundäre Umwandlungspunkt von $79,9$ auf $81,6^{\circ}\text{C}$ (Bild 6).

Untersuchung der Spannungsverteilung in Richtung des Kalanderns der PVC-Platten

Die größte Spannung in den untersuchten PVC-Blöcken wird offenbar durch das Pressen der kalanderten Platten zu einem Block hervorgerufen. Zur Untersuchung der Frage, ob der Kalandereffekt auch noch in den zum Block gepreßten Platten vorhanden und mittels unserer Methoden nachweis-

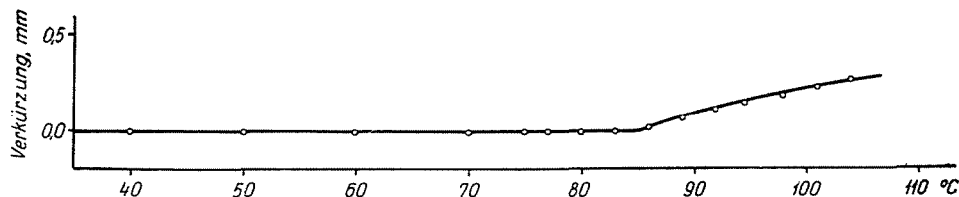


Bild 8. Verkürzung des in Kalanderrichtung ausgeschnittenen Prüfstückes in Abhängigkeit von der Temperatur. (Erwärmungsgeschwindigkeit $0,2^{\circ}\text{C/Min.}$, Gewicht des Führungsstabes kompensiert)

bar ist, schnitten wir aus dem Block Prüfstücke heraus, deren Achse mit der Richtung des Kalanderns parallel bzw. auf diese senkrecht lag.

Bild 8 zeigt die Höhenänderungen der in Richtung des Kalanderns ausgeschnittenen Prüfstücke in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Werte der Höhenänderung können mit den oben angeführten nicht verglichen werden, da wir dem voraussichtlich kleinen Effekt entsprechend, etwa doppelt so hohe Prüfstücke (8 mm) untersuchten. Bild 8 läßt folgende Schlußfolgerungen zu :

1. Die Höhenänderung — 3,5% — ist geringer als die geringste, im Querschnitt gemessene Höhenänderung.
2. Der sekundäre Umwandlungspunkt liegt bei 85°C , also um etwa 5°C höher als beim Messen im Querschnitt.
3. Der Vergleich der in Richtung des Kalanderns auftretenden Spannungen mit den im Querschnitt gemessenen zeigt, daß der sekundäre Umwandlungs-

punkt in Richtung des Kalanderns gegenüber der Spannungsänderung im Querschnitt unverhältnismäßig stark gestiegen ist. Hieraus folgt, daß der sekundäre Umwandlungspunkt nicht nur von der Spannung, sondern auch von der Orientierung beeinflußt wird. (Überdies gelten auch die obigen Feststellungen, daß nämlich der sekundäre Umwandlungspunkt im Falle geringerer Spannungen höher liegt.)

Unsere Untersuchungen können mit denjenigen von BOYER und SPENCER [6], die einen Grenzfall unserer Versuche darstellen, in Einklang gebracht werden. Boyer und Spencer untersuchten die Wärmeausdehnung orientierter Fäden in Längsrichtung und im Querschnitt und stellten fest, daß die sekundäre Umwandlung in der Längsrichtung bereits eintritt, im Querschnitt dagegen noch nicht. In unserem Falle kommt die Orientiertheit einer untersuchten Platte in zwei Dimensionen zustande, was infolge der günstigen Orientierung eines Teils der Moleküle die Möglichkeit der sekundären Umwandlung sichert.

In Richtung des Kalanderns wurden Prüfstücke an verschiedenen Stellen aus der gleichen Tiefe des Blocks herausgeschnitten. An diesen stellten wir in den Maßveränderungen geringe Schwankungen fest.

An den senkrecht zur Richtung des Kalanderns und zur Preßrichtung ausgeschnittenen Prüfstücken ist die Höhenzunahme so gering, daß die Ermittlung des Effektes unsicher ist.

Zusammenfassung

An PVC-Blöcken, die aus kalanderten Platten gepreßt waren, untersuchten wir die Verteilung der inneren Spannung in den verschiedenen Richtungen. Die Messungen wurden mittels eines Höppler-Konsistometers ausgeführt. Zur Beseitigung des beim Messen auf das Probestück lastenden Druckes stellten wir eine gewichtkompensierende Schnecken- vorrichtung her.

Wir untersuchten die Wirkung der Erwärmungsgeschwindigkeit auf die Messungen und stellten fest, daß der Verlauf der Höhenänderungen an den Prüfstücken von der Versuchsdauer unabhängig ist. Bei extrem langsamer Erwärmung liegt der Wert des sekundären Umwandlungspunktes um ein geringes tiefer.

Aus den bei sehr langsamer Erwärmung ausgeführten Versuchen gelangten wir zu der Folgerung, daß die inneren Spannungen nicht gleichwertig sind, vielmehr eine Diskontinuität auftritt. Ferner stellten wir fest, daß zur Relaxation der inneren Spannungen nicht nur entsprechende Temperaturen, sondern auch genügend Zeit erforderlich ist.

Die Spannungen innerhalb des Blocks wurden in verschiedenen Richtungen gemessen. Wir konstatierten, daß die Spannung im Querschnitt in Richtung von der Deckfläche gegen die Aufliegefläche zu linear abnimmt. Der Wert des sekundären Umwandlungspunktes liegt bei geringerer Spannung höher, d. h. der nach unserer Methode ermittelte sekundäre Umwandlungspunkt ist der Spannung umgekehrt proportional.

Die in der Richtung des Kalanderns gemessene Spannung ist um eine Größenordnung niedriger als in der Preßrichtung.

Schließlich ergaben die Versuche, daß der Wert des sekundären Umwandlungspunktes nicht nur von der Spannung, sondern auch von der Orientation abhängig ist. Die Spannungen der in Richtung des Kalanderns aus dem Block geschnittenen Prüfstücke zeigen geringfügige Schwankungen.

In den zur Preß- und Kalanderrichtung senkrecht geschnittenen Prüfstücken ist die gemessene Ausdehnung gering, so daß aus ihr die innere Spannung nur ungenau bestimmt werden kann.

Literatur

1. MÜLLER, F. H.: Koll. Z. **95**, 138 (1941).
2. KOLB, H. J. und IZARD, E. F.: J. Appl. Phys. **20**, 542 (1949).
3. SPENCER, R. S. und BOYER, R. F.: J. Appl. Phys. **17**, 398 (1946).
4. FELDMAN, R. I.: Koll. Z. N° 2. 220 (1958).
5. CSÜRÖS, Z., GROSSMANN, M. und BERTALAN, Gy.: Periodica Polytechnica **3**, 113—121 (1959).
6. BOYER, R. F. und SPENCER, R. S.: J. Appl. Phys. **16**, 593 (1945).

Prof. Dr. ZOLTÁN CSÜRÖS

MIKLÓS GARA

GYÖRGY BERTALAN

} Budapest XI., Műegyetem rakpart 3. Ungarn