

Diss. ETH No. 13733

The Dynamical Theory of Non-isothermal Polymeric Materials

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
MARCO DRESSLER
dipl. Phys. Univ. des Saarlandes
born January 8, 1970
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. C. Öttinger, examiner
Prof. Dr. U. W. Suter, co-examiner

2000

Abstract

This thesis is concerned with the application of non-equilibrium thermodynamics and statistical mechanics of chain molecules in order to investigate the consequences of deformation and temperature on the rheology and structure of polymeric materials. The non-isothermal rheology of polymeric materials, although of considerable scientific and technological interest, is not yet satisfactorily understood, and no clear structure-property relationships have been established. In the past, the investigation of the non-isothermal rheology of polymeric materials has suffered from a lack of theoretical techniques of suitable applicability. The GENERIC framework, having made important progress during the last years, has finally brought the theoretical description of the non-isothermal rheology of polymeric materials within reach.

The present dissertation consists of three parts: First (Chaps. 2 and 3) we review thermodynamic potentials for polymeric materials to describe their thermodynamic properties in the quiescent state. The potentials are evaluated numerically and are compared with experimental data for hexadecane and linear PE (Chap. 2). Furthermore, we propose a recipe to check whether a given polymer is of purely entropic elasticity or not. The method is applied to linear PE and PIB and we see that PE is not of purely entropic elasticity, whereas PIB is (Chap. 3). The second part (Chap. 4) is devoted to the thermodynamics and mechanics of deforming polymeric materials. We adopt a modern formalism of non-equilibrium thermodynamics to derive a set of time evolution equations for the deforming material. Comparison with other thermodynamic approaches is made and constitutive equations for compressible, non-isothermal polymeric fluids are proposed. Isothermal, incompressible viscoelastic models of polymeric fluids are generalized to

non-isothermal, compressible conditions. An equivalent representation of these constitutive equations in terms of the conformation tensor is given with a clearer connection to the microstructure than the stress tensor. The third part (Chaps. 5 and 6) deals with the rheology and non-isothermal rheology of polymeric materials. The fundamental time evolution equations are solved for homogenous deformations and viscometric and rheoptical material properties are evaluated and discussed for non-isothermal, compressible processes. A microscopic interpretation of the phenomenological coefficients appearing in the models derived in Chap. 4 is given and it is suggested how they can be obtained from atomistic simulations (Chap. 5). For materials with energetic and entropic elasticity we discuss adiabatic, non-isothermal stress relaxation experiments and we compare our theoretical results with experimental findings. We propose an alternative fiber spinning process with simultaneous supercooling to the glass transition temperature. We see that small deformations are sufficient to produce highly oriented samples if the material is quenched during deformation (Chap. 6).

Keywords. Equilibrium and Non-equilibrium Thermodynamics, Thermodynamic Potentials (SG, FOV), GENERIC, Statistical Mechanics of Chain Molecules (RIS approximation), Microstructure, Transport Theory, Constitutive Equations (FENE-P, Giesekus, PTT, Feta), Rheology, Non-isothermal Rheology, n-alkanes, PE, PIB.

Kurzfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Anwendung der Nicht-gleichgewichtsthermodynamik und der statistischen Mechanik von Kettenmolekülen zur Untersuchung der durch Deformation und Temperatur induzierten rheologischen und strukturellen Veränderungen polymerer Materialien. Die nicht-isotherme Rheologie polymerer Materialien ist noch nicht befriedigend verstanden, trotz erheblicher wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung, und keine klaren Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften wurden eingeführt. Die Untersuchung der nicht-isothermen Rheologie wurde in der Vergangenheit durch das Fehlen geeigneter theoretischer Methoden stark eingeschränkt. Die Fortschritte, die im Formalismus von GENERIC im Laufe der vergangenen Jahre erzielt wurden, haben jedoch die theoretische Behandlung der nicht-isothermen Rheologie polymerer Stoffe in Reichweite gerückt.

Die vorliegende Dissertation besteht aus drei Teilen: Zuerst (Kap. 2 und 3) führen wir thermodynamische Potentiale für polymere Stoffe ein, um ihre thermodynamischen Eigenschaften im ruhenden Zustand zu beschreiben. Die Potentiale werden numerisch ausgewertet und mit experimentellen Daten für Hexadecan und PE verglichen (Kap. 2). Weiterhin schlagen wir eine Methode vor, um zu prüfen, ob ein gegebenes Polymer rein entropieelastisch ist oder nicht. Die Methode wird auf lineares PE und PIB angewendet und wir sehen, daß PE nicht rein entropieelastisch ist, während PIB es ist (Kap. 3). Der zweite Teil (Kap. 4) ist der Thermodynamik und der Mechanik sich verformender polymerer Stoffe gewidmet. Wir übernehmen einen modernen Formalismus der Nicht-gleichgewichtsthermodynamik, um einen Satz von Bewegungsgleichungen für das sich verformende Material herzuleiten. Ein Vergleich mit anderen thermodynamischen Zugängen wird angestellt

und konstitutive Gleichungen für kompressible, nicht-isotherme polymere Fluide werden vorgeschlagen. Isotherme, inkompressible Viskoelastizitätsmodelle für polymere Fluide werden auf nicht-isotherme, kompressible Bedingungen verallgemeinert. Eine äquivalente Darstellung dieser konstitutiven Gleichungen mittels des Konformationstensors, mit einer klareren Beziehung zur Mikrostruktur als der Spannungstensor, wird gegeben. Der dritte Teil (Kap. 5 und 6) handelt von der Rheologie und nicht-isothermen Rheologie polymerer Stoffe. Die grundlegenden Zeitentwicklungsgleichungen werden für homogene Deformationen gelöst, und viskometrische und rheooptische Materialeigenschaften werden ausgewertet und diskutiert. Eine mikroskopische Interpretation der phänomenologischen Koeffizienten, welche in den Modellen von Kap. 4 auftreten, wird gegeben und es wird vorgeschlagen, wie diese aus atomistischen Simulationen bestimmt werden können (Kap. 5). Für Materialien mit energetischer und entropischer Elastizität diskutieren wir adiabatische Spannungs-Relaxationsexperimente und vergleichen unsere theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Befunden. Wir schlagen einen alternativen Faserspinnprozeß mit gleichzeitiger Abkühlung auf die Glastemperatur vor. Wir finden, daß kleine Deformationen ausreichen, um Materialproben höchster interner Orientierung herzustellen, falls das Material während der Deformation abgekühlt wird (Kap. 6).

Stichworte. Gleichgewichts- und Nicht-gleichgewichts Thermodynamik, Thermodynamische Potentiale (SG, FOV), GENERIC, Statistische Mechanik von Kettenmolekülen (RIS Approximation), Mikrostruktur, Transporttheorie, Konstitutive Gleichungen (FENE-P, Gisekus, PTT), Rheologie, Nicht-isotherme Rheologie, n-Alkane, PE, PIB.