



## Doctoral Thesis

# Das rheologische Verhalten von Polyisobutylen bei mehrachsigen Dehnströmungen und seine Beschreibung in den Netzwerktheorien

**Author(s):**

Demarmels, Anton

**Publication Date:**

1983

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000286738> →

**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. 7345

**Das rheologische Verhalten von  
Polyisobutylen bei mehrachsigen  
Dehnströmungen und seine Beschreibung  
in den Netzwerktheorien**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
ANTON DEMARMELS  
dipl. phys. ETH  
geboren am 11. Mai 1955  
von Salouf GR

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. J. Meissner, Referent  
Prof. Dr. G. Kostorz, Korreferent

  
Prof. Dr. J. Meissner  
Institut für Polymere  
Eidgenössische Technische Hochschule  
CH-8092 Zürich

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1983

## ZUSAMMENFASSUNG

Polymere im geschmolzenen Zustand sind nicht-Newtonsche Flüssigkeiten mit einem ausgesprochen nichtlinearen Verhalten. Zum Verständnis und zur Bestimmung des Fließverhaltens sind daher Experimente bei einer Vielzahl repräsentativer Deformationen nötig. Bisher wurden rheologische Untersuchungen an Polymerschmelzen vorwiegend in Scherung und einfacher Dehnung durchgeführt. Allgemeinere Versuchsführungen wie Dehnungen, bei denen die Deformationskomponenten in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich sind, ermöglichen weitergehende Untersuchungen, deren Ergebnisse als Leitlinie für die theoretische Entwicklung dienen können.

Zur Charakterisierung von Dehnströmungen bei zeitlich konstanten Dehngeschwindigkeiten und bei Inkompressibilität der Polymerschmelzen ist vorgeschlagen worden, die grösste Hauptdehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_0$  und das Verhältnis  $m$  aus zweitgrösster Dehngeschwindigkeit und  $\dot{\epsilon}_0$  zu verwenden. Als Spezialfälle gelten mit  $m = -1/2$  die einfache,  $m = 1$  die Äquibiaxiale und  $m = 0$  die planare Dehnung. Die Definition zweckmässiger rheologischer Materialfunktionen geschieht mit dem linear-viskoelastischen Grenzfall, den alle rheologischen Zustandsgleichungen für Material mit Gedächtnis beim Übergang zu infinitesimalen Deformationen ergeben: Aus den drei Normalspannungsdifferenzen folgen drei Dehnviskositäten, die durch  $\dot{\epsilon}_0$  und  $m$  so normiert sind, dass sie für  $\dot{\epsilon}_0 \rightarrow 0$  mit der linear-viskoelastischen Scherviskosität  $\dot{\eta}(t)$  übereinstimmen. Das nichtlineare Dehnverhalten wird durch Abweichungen der Dehnviskositäten von der Referenzfunktion  $\dot{\eta}(t)$  beschrieben.

Zur experimentellen Untersuchung des Dehnverhaltens wird ein Rheometer mit "rotierenden Klemmen" verwendet, die geometrisch verschieden angeordnet werden können. Sie besorgen die Dehnung der Probe und messen während der Deformation die am Rand der Probe auftretenden Kräfte. Die Verformung ist ausserordentlich homogen, was kinematographisch belegt wird. Die

Untersuchungen werden an einem Polyisobutylen bei 23 °C ausgeführt. Die für verschiedene Versuchsmoden  $m$  gemessenen Dehnviskositäten entsprechen bei kleinen Verformungen dem linearen Verhalten, von dem sie mit zunehmender Verformung systematisch abweichen. Für den Beginn und die Art der Abweichung sind die Versuchsparameter ( $\dot{\epsilon}_0, m$ ) massgebend. Besonders interessant sind die planare Dehnung ( $m=0$ ) und die Dehnung mit  $m=1/2$ , die zwei verschiedene physikalische Informationen gleichzeitig zu messen gestatten.

Die Ergebnisse der Messungen bei  $m=-1/2, 0, 1/2$  und verschiedenen  $\dot{\epsilon}_0$  zeigen, dass in Richtung der Hauptdeformation Dehnverfestigung auftritt: die Dehnviskosität  $\mu_1(t)$  erreicht grössere Werte als die lineare Funktion  $\overset{0}{\eta}(t)$ . In der zweiten Richtung wird jeweils ein schwächerer Anstieg beobachtet:  $\mu_2(t)$  ist kleiner als  $\overset{0}{\eta}(t)$ . Bei Äquibiaxialer Dehnung liegt die Viskosität nur wenig unterhalb der linearen Kurve.

Der Einfluss einer kontrollierten Anisotropie der Schmelze auf das Dehnverhalten wird im Fall der Dehnung mit  $m=1/2$  untersucht. Dabei zeigt sich, dass im betrachteten Dehngeschwindigkeitsbereich die Normalspannungsdifferenzen sich ähnlich dem linearviskoelastischen Verhalten superponieren.

Die hier vorgestellten Ergebnisse von im wesentlichen neuartigen Dehnexperimenten lassen erste Schlüsse zu über die Qualität der Beschreibung des nichtlinearen Deformationsverhaltens der untersuchten Polymerschmelze durch rheologische Zustandsgleichungen. Die in Scherung und einfacher Dehnung qualitativ und quantitativ erfolgreichen Netzwerktheorien werden einheitlich dargestellt und mit den Messresultaten verglichen. Dabei wird keine quantitative Übereinstimmung festgestellt. Die Theorie von PHAN-THIEN beschreibt das nichtlineare Verhalten qualitativ noch am besten, so lange die Dehngeschwindigkeiten zeitlich konstant bleiben.

Bei anisotropem Ausgangsmaterial versagen alle hier betrachteten nichtlinearen Theorien.

## SUMMARY

Polymer melts are non-Newtonian fluids with a strong nonlinear behaviour. In order to understand and determine the flow phenomena, experiments on various typical deformations are therefore needed. Up to now rheological investigations on polymer melts have mostly been made in shear and simple elongation. More general flows, like multiaxial elongations with different components of deformation rate in the three spacial directions, will offer new possibilities for investigations and can serve as a guide-line for theoretical development.

A classification system for extensional flows at constant strain rates has been proposed. In restriction to incompressible materials and by ordering the main strain rates such that  $\dot{\epsilon}_0 \equiv \dot{\epsilon}_{11} > \dot{\epsilon}_{22} > \dot{\epsilon}_{33}$ , the ratio  $m = \dot{\epsilon}_{22} / \dot{\epsilon}_{11}$  characterizes the special type of flow, e.g. in simple elongation  $m = -1/2$ , in equibiaxial elongation  $m = 1$ , and in planar elongation  $m = 0$ . In order to describe the test results adequately, three elongational viscosities  $\mu_i$  are derived from the three normal stress differences  $\sigma_i$ , so that for the linear viscoelastic limit  $\dot{\epsilon}_0 \rightarrow 0$  the time-dependent linear viscoelastic shear viscosity  $\eta(t)$  is reached.

For the realization of such multiaxial elongational flows, rotary clamps are used. They are modified so that the force components along and normal to the direction of motion at the clamp can be measured separately. The deformations achieved are rather homogeneous which is shown kinematographically. The investigations are performed with polyisobutylene at 23 °C. The results show that for small deformations the material behaviour is linear viscoelastic. For larger deformations there are different deviations the character of which depends on the type of flow which is represented by  $\dot{\epsilon}_0$  and  $m$ . Experiments in planar elongation ( $m = 0$ ) and in elongation with  $m = 1/2$  are of special interest because two different material functions are determined simultaneously.

The results of three types of flow with  $m = -1/2, 0, 1/2$  and with different  $\dot{\epsilon}_0$  always demonstrate a strain-hardening behaviour in the main direction of the deformation: the elongational viscosity  $\mu_1(t)$  increases above the linear function  $\overset{0}{\eta}(t)$ . In the second direction a smaller increase is obtained:  $\mu_2(t)$  lies below  $\overset{0}{\eta}(t)$ . In equibiaxial extension only a slight deviation of the viscosity beneath the linear curve is measured.

By introducing a controlled anisotropy into the melt the influence of this anisotropy onto the elongational behaviour is investigated for the mode  $m=1/2$ . The normal stress differences at the applied elongation rates add to each other similarly to the linear viscoelastic behaviour.

The results obtained in these new elongational test modes can be used to check the quality of the different constitutive equations in describing the nonlinear material behaviour. As network theories are known to be successful in predicting the behaviour in shear and simple elongation, they are reviewed and compared with the experimental results. No numerical coincidence is attained. The non-affine theory by PHAN-THIEN however agrees qualitatively with the nonlinear material behaviour as long as the strain rates remain constant with respect to time.

In the case of anisotropic initial material, all the nonlinear theories considered here fail in describing the elongational behaviour.