

29. Mai 1989

Diss. ETH Nr. 8861

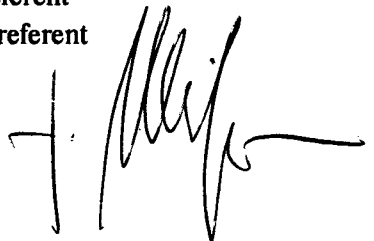
**Untersuchung des rheologischen Verhaltens  
einer Polyäthylen-Schmelze mit  
nicht-konventionellen Versuchsführungen**

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

**vorgelegt von  
BRUNO ZÜLLE  
dipl. phys. ETH  
geboren am 5. Mai 1959  
von Schwellbrunn AR**

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

**Zürich 1989**



## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Beitrag zur Untersuchung des rheologischen Verhaltens von Polymerschmelzen geleistet. Im Zentrum der Problemstellung stehen die rheologischen Auswirkungen der Molekülorientierung. Bisher beschränkte man sich vor allem auf einfache Scherversuche sowie auf einfache und einige multiaxiale Dehnexperimente. Um das unterschiedliche Verhalten bei den verschiedenen Deformationsarten (bei Scherung entfestigt sich die untersuchte Schmelze, bei Dehnung verfestigt sie sich) zu untersuchen, werden Versuche mit neuartigen Zeitabläufen der Deformation durchgeführt. Das bedingt die Definition von neuen Materialfunktionen. Im ersten Teilprojekt werden Ergebnisse von Scher- und Dehnexperimenten verglichen, bei denen die Verstreckungen in der jeweiligen ersten Hauptachse des verwendeten Deformationstensors,  $\lambda_1(t)$ , übereinstimmen.

Im zweiten Teilprojekt werden Versuche durchgeführt, bei denen nach einer einfachen Scherung die Scherrichtung zu einem Zeitpunkt  $t_1$  geändert wurde. Durch die Deformation werden die Makromoleküle orientiert und damit wird die Schmelze anisotrop. Das Materialverhalten in der zweiten Phase des Experiments ist von der Schergeschwindigkeit, vom Drehwinkel der Scherrichtung, von der Dauer der Primärscherung und von der Relaxationsdauer vor dem Einsetzen der Sekundärscherung abhängig. Damit werden die Auswirkungen der in der Primärscherung induzierten Anisotropie der Schmelze sichtbar.

Für die Messungen wurde ein Parallelplatten-Rheometer in Sandwich-Bauweise verwendet. Die Homogenität der Deformation wurde untersucht, indem von teilweise eingefärbten Proben nach dem Experiment Dünnschnitte entnommen und unter einem Mikroskop fotografiert wurden. Dabei zeigte es sich, dass die Scherung im Innern der Probe völlig gleichmässig verläuft, an den freien Rändern jedoch starke Inhomogenitäten auftreten. Daher wurde ein Schubspannungsaufnehmer eingebaut, bei dem ausschliesslich der innere, homogen gescherte Teil der Probe zur Messung der Schubspannung verwendet wird. Die Schubspannung kann auch durch die

Messung der Kraft bestimmt werden, die von der gesamten Probe auf die Platten des Rheometers ausgeübt wird. In diesem Fall müssen die Randinhomogenitäten mit einer Korrekturfunktion berücksichtigt werden.

Die Experimente wurden an einem kommerziellen, verzweigten Polyäthylén bei 150 °C durchgeführt. Von diesem Material ist das rheologische Verhalten bei einfachen Versuchsführungen bekannt. Die Schwankungen der Messtemperatur betragen höchstens 0.1 Grad. Das wird erreicht durch separate Regelung der Temperaturen von sechs Heizkreisen des Rheometers und gute Isolation des Geräts. Für unidirektionale Scherversuche mit zeitabhängigen Schergeschwindigkeiten wurde eine Geschwindigkeitssteuerung eingebaut. Bei den Experimenten mit Änderung der Scherrichtung wurde eine, leicht modifizierte, handelsübliche Positionssteuerung verwendet. Die Messwerte wurden digitalisiert und in einen Rechner zur weiteren Auswertung eingelesen.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Dieselbe Polymerschmelze kann in Scherung und in Dehnung sowohl Verfestigung als auch Entfestigung zeigen, wenn die Deformationsgeschichte geeignet gewählt wird. Bei kleinen Deformationsgeschwindigkeiten ist der konventionelle Vergleich zwischen Scher- und Dehnverhalten gerechtfertigt. Die entsprechenden Komponenten des Deformationsgeschwindigkeitstensors werden konstant gehalten. Die molekulare Konfiguration zur Zeit  $t$  ist die Referenz für die Deformation zur Zeit  $t$ , was nur sinnvoll ist bei Flüssigkeiten ohne Gedächtnis. Bei der schnellen Deformationen von Polymerschmelzen treten jedoch grosse elastische Deformationsanteile auf. Die Makromoleküle werden orientiert, und die Verstreckungsgeschichte  $\lambda_1(t)$  in der ersten Hauptachse des Deformationstensors ist massgebend für die Spannung. Bei exponentiellem Anstieg von  $\lambda_1(t)$  verfestigt sich das Material in Scherung und in Dehnung, bei linear ansteigendem  $\lambda_1(t)$  entfestigt es sich. Dabei wird als Referenz das linear-viskoelastische Verhalten bei einfacher Scherung und einfacher Dehnung verwendet.

Bei den Versuchen mit Änderung der Scherrichtung zeigte es sich, dass das rheologische Verhalten der untersuchten Polymerschmelze bis ca.  $t = 10t_1$  von der Primärscherung und dem Drehwinkel beeinflusst wird. Trotzdem lässt sich der gesamte Verlauf der Schubspannungen aus Scher- und Rückscherversuchen in einer Achse mit ca. 20% Genauigkeit voraussagen. Mit einem zusätzlichen Versuch mit Drehung der Scherrichtung um  $\alpha = \pi/2$  ist die Beschreibung des Gesamtverhaltens recht gut. Die nach Wagner modifizierte Lodgesche Theorie der gummielastischen Flüssigkeit ist in der Lage, auch das biaxiale Verhalten von verzweigtem Polyäthylen befriedigend zu beschreiben. Die Abschwächungsfunktion beschreibt die Abnahme der isotropen Netzwerkdichte und hängt daher nur von der Invarianten  $I \doteq I_1 = I_2$  des verwendeten Deformationstensors ab. Bei Rückscherung baut sich das Netzwerk nicht wieder auf, was die Irreversibilitätsannahme von Wagner bestätigt.

## Summary

The present work will contribute to the investigation of the rheological behaviour of polymer melts. The objective in this study are the rheological effects of the orientation of the molecules. The work until now has been restricted to simple shear experiments, simple and a few multiaxial elongational experiments. In order to investigate the differences between the behaviour in the different kinds of deformation (in shear flow, the investigated melt showed thinning, in elongational flow hardening), tests with new deformation histories have been carried out. This required the definition of new related material functions. In the first part of this project, results of shear and elongational experiments with the same stretch history,  $\lambda_1(t)$ , in the first principle axis of the stretch tensor are compared.

In the second part of the project, tests have been carried out, at which the shear direction has been changed at an instant  $t_1$  after a simple shear deformation. Because of the deformation, the macromolecules get oriented and the melt becomes anisotropic. The behaviour of the material in the second part of the experiment depends on shear rate, angle of rotation of the shear direction, duration of primary shear and duration of a relaxation before the onset of the secondary shear. Therewith appear the consequences of the anisotropy of the melt, induced in primary shear.

For the measurements, a sandwich-type parallel plate rheometer has been used. For the investigation of the homogeneity of the deformation, thin cuts from partly coloured samples have been taken. They have been photographed under a microscope. It turned out, that the shear is completely homogenous in the central part of the sample, but at the edges strong inhomogeneities occurred. Therefore a shear stress transducer has been installed which uses only the homogeneously deformed part of the sample to measure the shear stress. It is also possible to determine the shear stress from a measurement of the force applied by the entire sample on the plates of the rheometer. In this case, the edge inhomogeneities must be taken into account by a correction function.

The experiments were carried out on a commercial branched polyethylene at 150 °C. For this material, the rheological behaviour in simple tests is known. The limit of variability of the temperature in a test is 0.1 degree. To achieve this, the temperature of six different heating zones of the rheometer are adjusted separately, and the apparatus is well isolated. For the shear experiments in one direction with time-dependent shear rates, a velocity regulation has been installed. For the test with a change of the shear direction, a slightly modified commercial position control has been used. The measured data have been stored in a computer for further data processing.

The following results have been obtained:

The same polymer melt can show hardening and thinning in shear flow as well as in elongational flow, if the deformation history is chosen appropriately. For small deformation rates, the conventional comparison between shear and elongational behaviour is justified. The corresponding components of the strain rate tensor are kept constant. The molecular configuration at time  $t$  is reference for the deformation at time  $t$ , which is the correct procedure for liquids without memory. On the other hand, polymer melts show pronounced elastic deformations, especially at large strain rates. The macromolecules become oriented, and the stretch history in the main axis of the stretch tensor is important for the stress. The material exhibited hardening in elongation as well as in shear with exponentially increasing  $\lambda_1(t)$ , and the melt response was thinning with linearly increasing  $\lambda_1(t)$ . As reference, the linear viscoelastic behaviour in simple shear flow and simple elongational flow is used.

In the tests with a change of the shear direction, it appeared that the rheological behaviour of the polymer melt investigated is influenced by the primary shear and the angle of rotation until about  $t = 10t_1$ . But within an accuracy of about 20 %, the growth of the shear stresses can be predicted from simple shear and reverse shear tests in one axis. With an additional test with rotation of the shear direction of  $\alpha = \pi/2$ , the description of the entire behaviour is satisfactory. The modified theory of the rubberelastic liquid (Logde-

Wagner-theory) is able to describe the experimentally found behaviour of the melt investigated. The damping function describes the decrease of the isotropic entanglement density and therefore depends only on the invariant  $I = I_1 = I_2$  of the deformation tensor used. In reverse shear, the network does not rebuild, which confirms the irreversibility assumption of Wagner.