



Doctoral Thesis

Untersuchungen zur scherinduzierten rheologischen Anisotropie von verschiedenen Polyethylen-Schmelzen

Author(s):

Kraft, Markus

Publication Date:

1996

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001591950> →

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. 11417

**Untersuchungen zur
scherinduzierten rheologischen
Anisotropie von verschiedenen
Polyethylen-Schmelzen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Markus Kraft

dipl. Werkstoffing. ETH

geboren am 29. Juli 1963

von Nesslau SG

angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. J. Meissner, Referent

Prof. Dr. E. J. Windhab, Korreferent

Zürich 1996

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den durch einen Scherprozess bewirkten Molekülorientierungen und der dadurch induzierten rheologischen Anisotropie von Polymer-Schmelzen. Dabei sind verschiedene technische LDPE-Schmelzen, welche sich in der Schernullviskosität deutlich unterscheiden, und eine HDPE-Schmelze experimentell untersucht worden.

Da herkömmliche rheologische Messgeräte in der Regel nur unidirektionale Versuchsführungen zulassen, ist ein neues Rheometer gebaut worden, welches beliebige Scherexperimente in der x_1x_3 -Ebene zulässt. Zur Erfassung der Schubspannungen ist ein von Dealy eingeführtes Messprinzip verwendet und auf die geforderten Bedürfnisse angepasst worden, nämlich der simultanen Erfassung der Schubspannungen in den zwei zueinander senkrechten Richtungen x_1 und x_3 bei vergleichsweise hohen Temperaturen. Um in Zukunft auch die durch eine Scherung bewirkten Morphologieänderungen an Polymerblends untersuchen zu können, wurde eine Abkühlvorrichtung für die Proben vorgesehen.

Scherschwingungsmessungen zeigen, dass durch eine Molmassen-Frequenz- respektive Molmassen-Zeit-Verschiebung eine von der mittleren Molekülgrösse unabhängige Masterkurve erhalten werden kann, die das linear-viskoelastische Verhalten der verschiedenen LDPE-Proben beschreibt. Die mit einer nichtlinearen Tikhonov-Regularisierung aus den Scherschwingungsdaten berechneten Relaxationszeitspektren bilden die Grundlage für die Berechnung des zeitabhängigen Verhaltens in einfacher Scherung, das mit Spannversuchen auch experimentell bestimmt werden kann. Die gemessenen Anlaufkurven für die Scherviskosität und die erste Normalspannungsdifferenz N_1 stimmen mit den nach der Lodge-Theorie berechneten Werten gut überein. Die N_1 -Werte der drei LDPE-Schmelzen stimmen trotz des grossen Unterschiedes in der mittleren Molmasse gut überein, wenn sie als Funktion der Schubspannung aufgetragen werden. Dies stellt eine interessante Reduzierung

des viskoelastischen Verhaltens dar, welche von der mittleren Molmasse unabhängig ist.

Es wird gezeigt, dass bei HDPE sehr lange Relaxationszeiten eine Rolle spielen. Zur Bestimmung des linear-viskoelastischen Verhaltens sind aus diesem Grund die Scherschwingungsmessungen mit Kriechmessungen über lange Zeitbereiche kombiniert worden. Das erfordert eine besondere Stabilisierung des Probenmaterials, damit bei der langen Messdauer von mehr als einem Tag die Probe sich chemisch nicht verändert. Durch die Kombination der zwei Messmethoden ist es gelungen, das Relaxationszeitspektrum über den gesamten relevanten Zeitbereich zu ermitteln. Bei der Untersuchung von HDPE im nichtlinearen Bereich zeigt sich, dass für kleine Schubspannungen die zugehörigen Normalspannungen im Vergleich zu LDPE grösser sind, für grosse Schubspannungen dagegen bedeutend geringer ausfallen. Der herrschende Spannungszustand ist ein Mass für die durch die Scherdeformation induzierte molekulare Orientierung. Es zeigt sich, dass aufgrund der sehr unterschiedlichen Werte für N_1 die molekulare Orientierung von HDPE und LDPE sehr verschieden ist.

Um den Einfluss der durch eine Scherung induzierten Anisotropie zu bestimmen, sind Versuche mit einer Vorscherung in Richtung x_1 und einer nachfolgenden Scherung in einer gegenüber x_1 gedrehten Richtung durchgeführt worden. Mit dieser Art von Messungen kann der Einfluss der durch den Vorscherprozess bewirkten Molekülorientierung in verschiedene Richtungen bestimmt werden. Es hat sich gezeigt, dass die Anisotropie um so grösser ist, je grösser das Verhältnis von erster Normalspannungsdifferenz zu Schubspannung zum Zeitpunkt der Richtungsänderung ist. Die induzierte Anisotropie wird mit zunehmender Schergeschwindigkeit verstärkt. Sie ist dann maximal, wenn bei der gewählten Vorscherung N_1 ein Maximum aufweist. Aufgrund der starken Normalspannungseffekte ist die scherinduzierte Anisotropie für LDPE bedeutend ausgeprägter als für HDPE.

Es zeigt sich, dass die von Zülle (1989) eingeführte Ellipsenregel zur Beschreibung der Richtungsabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften modifiziert werden muss. Eine Drehung der Scherrichtung um den Winkel $\psi = \pi/4$ oder $\psi = 3\pi/4$ wirken sich nicht gleich aus.

Die durch die Vorscherung bewirkten Einflüsse auf das rheologische Verhalten klingen nach der Drehung der Scherrichtung stetig ab und verschwinden schliesslich ganz. Die damit gekoppelten Zeiten sind mit Relaxationszeiten vergleichbar, wie sie aus Relaxationsversuchen in ein-

facher Scherung bekannt sind.

Abschliessend wird auf die bemerkenswerten Unterschiede zwischen verzweigtem und linearem Polyethylen, das heisst zwischen LDPE und HDPE hingewiesen: Die drei LDPE-Schmelzen unterscheiden sich in der mittleren Molmasse, die Verzweigungsstruktur und die Polydispersität sind praktisch gleich. Die Polydispersität von HDPE ist im Vergleich zu den drei LDPE sehr verschieden, die Moleküle werden als linear angenommen. Wir beobachten für HDPE einen sehr grossen Gleichgewichtswert für die Kriecherholung und es treten sehr lange Relaxationszeiten auf. Im Bereich grosser Schubspannungen sind die auftretenden N_1 -Werte für HDPE bedeutend geringer als für LDPE und auch die auftretende scherinduzierte Anisotropie fällt bedeutend geringer aus.

Summary

The present work addresses the rheological anisotropy of polymer melts induced by a shear deformation. Several LDPE melts with different zero shear viscosities and a HDPE melt have been studied.

The current well-established methods in polymer melt rheology, such as capillary rheometry or rheogoniometry, do not allow for the investigation of deformation-induced rheological anisotropy as their flow is typically unidirectional. To overcome this limitations a new parallel plate rheometer has been built which allows for arbitrary shear deformations in the two perpendicular directions x_1 and x_3 . The instrument allows for measurements at temperatures up to 330°C. The shear forces in the two directions x_1 and x_3 can be measured simultaneously by a Dealy-type shear force transducer. The possibility to quench the sample at any instant of the shear deformation will enable one to study the interdependence of morphology and rheological properties in future testing of polymer blends.

The linear viscoelastic behaviour of the different LDPE melts can be described within the limits of a molecular-weight-frequency-superposition. The different curves from shear oscillation measurements are superimposed, leading to a unique master curve which is independent of the average molecular weight of the samples.

The relaxation time spectra, evaluated from G' and G'' with a nonlinear Tikhonov regularisation method, form the basis for the calculation of the time dependent linear viscoelastic shear viscosity function and the first normal stress coefficient under the theory of Lodge's rubber-like liquid. The agreement between these theoretical curves and the data from simple shear experiments at low shear rates is excellent. The nonlinear viscoelastic behaviour of the LDPE melts relative to the shear stress present is not depending on the average molecular weight.

The time dependent behaviour of HDPE is governed by very long relaxation times. For this reason the linear viscoelastic behaviour is

not characterized by shear oscillation measurements only. In addition, creep experiments have been performed, which are very useful for the examination of the linear viscoelastic behaviour at long time scales. Simple shear experiments in the nonlinear deformation range show that the first normal stress differences of HDPE are much smaller compared to those of LDPE if compared for the same shear stress level. The stress tensor is a measure for the shear-induced molecular orientation. Because of the very different values for N_1 the orientation behaviour of HDPE and LDPE is very different.

In order to determine the influence of the shear induced anisotropy the following type of experiments has been performed: After a pre-shear in direction x_1 the shear direction has been altered in the x_1x_3 -plane by an angle ψ in the interval $[0, \pi]$. The value of the shear rate during the pre-shear and the subsequent shear has been kept constant. With this type of experiments the influence of the molecular orientation induced by the pre-shear on the shear behaviour in different directions may be examined. We found that the shear induced anisotropy is more pronounced the larger the ratio of first normal stress difference to shear stress is. The shear-induced rheological anisotropy is increased with increasing shear rate. For a certain shear rate the anisotropy is maximal for the value of pre-shear that leads to a maximum in the first normal stress difference. Because of the different values for N_1 the anisotropy of LDPE melts is much more pronounced than the anisotropy of the HDPE melt.

For describing the directional dependence of the shear stress Zülle (1989) has established an elliptic rule. It is shown here that in general this rule does not hold. There is, for example, no equivalence between a change of the shear direction by an angle $\psi = \pi/4$ and $\psi = 3\pi/4$.

The shear-induced rheological anisotropy and its influence on the rheological properties are strongly time dependent and decrease from the time at which the direction of shear has been altered. The time scale on which this decrease takes place is comparable to the time scale which governs relaxation processes after a simple shear experiment.

Concerning the differences between branched and linear polyethylene we find the following: The average molecular weight of the three LDPE melts are different but the branching structure and the polydispersity are nearly the same whereas for the HDPE melt the polydispersity is different and the molecules are assumed to be linear. For the HDPE melt we obtain a very large recoverable compliance and very long

relaxation times. In the range of large shear stresses the normal stresses for HDPE are much smaller than those for LDPE and the shear-induced anisotropy turns out to be smaller too.