



Doctoral Thesis

## **A correlation between morphology and rheology of mica-filled polyethylene**

**Author(s):**

Külpmann, Albrecht

**Publication Date:**

2005

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004922655> →

**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 No. 15806

A Correlation Between Morphology and  
Rheology  
of Mica-filled Polyethylene

DISSERTATION

submitted to the

EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

ALBRECHT KÜLPMANN

Diplom-Chemiker, Universität Göttingen

born 10.10.1973

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ulrich W. Suter, examiner

Prof. Dr. Hans Christian Öttinger, co-examiner

Dr. Maged A. Osman, co-examiner

Zurich, 2005

# Abstract

The thesis deals with the rheological behavior of mica-filled HDPE melts and its correlation to the microstructure of the composites. The reinforcing effect of platelike particles on the polymer matrix is studied and correlated to the aspect ratio and orientation of the inclusions.

A method was developed to measure in-plane and out-of-plane shear properties of these transversely isotropic composites experimentally. To describe the microstructure of the composites, the size and aspect ratio distribution of the dispersed platelets were determined from SEM micrographs by image analysis. The mean interparticle distance between aligned particles was also deduced from SEM micrographs and the orientation of the particles was obtained from X-ray rocking curve measurements.

The elastic reinforcement by the platelets was described by the Halpin-Tsai equation and yielded a reinforcement parameter  $\zeta$  as a function of the aspect ratio  $\alpha$  and the orientation (with respect to the shear field) of the mica particles.

$$\zeta_{\parallel}(\alpha) = 1.51 - 0.01\alpha \quad \text{and} \quad \zeta_{\perp}(\alpha) = 1.06 + 0.44\alpha$$

The elastic reinforcement was also assessed from finite element simulations and the Tandon-Weng model. These two approaches gave the same result. For filler loading  $>10$  vol%, a maximum packing fraction needed to be incorporated into the Tandon-Weng equation in order to reproduce the numerical data. The experimental data did not lead to the same results. Especially, particles oriented perpendicular to the sample surface showed a lower reinforcement than predicted by the Tandon-Weng model and finite element simulations.

At low shear frequencies, the relative storage and loss moduli (modulus of the composite divided by modulus of the matrix at the same shear frequency) exhibited a frequency dependence with increasing filler loading. Relaxation time spectra revealed that these viscoelastic effects were due to an increased relaxation strength at long relaxation times. At the same time, the linear viscoelastic regime was restricted to smaller strains. The viscoelastic contribution was assigned to polymer adsorbed on the filler surface and its magnitude was calculated by subtracting the purely elastic part from the overall signal. At the same filler volume fraction, the contribution of the adsorbed polymer was more pronounced for smaller particles, higher aspect ratio and parallel particle orientation

(with respect to the shear field). From the correlation with microstructural parameters it was concluded that this contribution may scale exponentially with decreasing inter-particle distance, supporting a bridging mechanism between particles by the polymer chains. Non-reactive surface treatment of the filler decreased the adsorbed polymer contribution, but the effect became only significant at filler volume fractions  $>16$  vol%.

With the results obtained from micro-composites, it was possible to outline a procedure to estimate the aspect ratio of nanosized mica particles in HDPE composites. Compared to the microcomposites, similarities in the viscoelastic response were observed at much lower filler volume fractions.

# Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit dem rheologischen Verhalten von Mica-gefüllten HDPE Schmelzen und dessen Korrelation mit der Mikrostruktur der Komposite. Der verstärkende Effekt der plättchenförmigen Partikel auf das Polymer wird untersucht und mit dem Achsenverhältnis und der Orientierung der Partikel korreliert.

Es wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, die Schereigenschaften dieser transvers-isotropen Komposite sowohl senkrecht als auch parallel zur Symmetrieachse der Füllstoffpartikel im Experiment zu messen. Um die Mikrostruktur der Komposite zu beschreiben, wurde die Verteilung von Grösse und Achsenverhältnis der dispergierten Plättchen aus SEM Aufnahmen bestimmt. Ausserdem wurde der mittlere Partikel-Abstand zwischen ausgerichteten Partikeln aus der Bildanalyse von SEM Aufnahmen abgeleitet, und die Orientierung der Partikel wurde durch Röntgenbeugung, sogenannten "rocking curve" Messungen, erhalten.

Die elastische Verstärkung durch die Partikel wurde mit der Halpin-Tsai Gleichung beschrieben und ergab einen Verstärkungsfaktor  $\zeta$  als Funktion des Achsenverhältnisses  $\alpha$  und der Orientierung (bezogen auf das Scherfeld) der Mica-Partikel.

$$\zeta_{\parallel}(\alpha) = 1.51 - 0.01\alpha \quad \text{and} \quad \zeta_{\perp}(\alpha) = 1.06 + 0.44\alpha$$

Weiterhin wurde die elastische Verstärkung durch die Plättchen mit finite Elemente Simulationen und dem Tandon-Weng Modell berechnet. Diese beiden Methoden ergaben gleiche Ergebnisse. Allerdings war es für Komposite mit einem Füllstoffgehalt grösser 10 vol% nötig, einen maximalen Füllstoffgehalt in das Tandon-Weng Modell einzufügen, um die numerischen Daten wiedergeben zu können. Die experimentellen Daten ergaben nicht die gleichen Ergebnisse. Insbesondere zeigten senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtete Partikel eine geringere Verstärkung als vom Tandon-Weng Modell und den finite Element Simulationen vorhergesagt.

Bei kleinen Scherfrequenzen zeigte der relative Speicher- und Verlustmodul - das ist der Modul des Komposites geteilt durch den Modul der Matrix bei gleicher Scherfrequenz - eine Frequenzabhängigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt. Relaxationszeitspektren machten deutlich, dass diese viskoelastischen Effekte in einer angestiegenen Relaxationstärke bei langen Relaxationszeiten begründet waren. Gleichzeitig beschränkte sich der linear viskoelastische Bereich auf kleinere Deformationsamplituden. Diese viskoelastischen Beiträge wurden Polymer zugeschrieben, das auf der Oberfläche des Füllstoffs

adsorbiert war. Die Grösse dieses Beitrags wurde durch Abzug der elastischen Beiträge vom Gesamtsignal berechnet. Bei gleichem Füllstoffgehalt war der Beitrag durch adsorbiertes Polymer bei kleinen Partikeln, grossen Achsenverhältnissen und parallel zur Oberfläche ausgerichteten Partikeln am Grössten. Aus der Korrelation mit Parametern zur Mikrostruktur wurde geschlossen, dass diese Beiträge exponentiell mit kleiner werdendem Partikelabstand steigen könnte. Dieses Verhalten unterstützte den Vorschlag zu einem Mechanismus, bei dem die Partikel durch Polymerketten verbrückt werden. Eine nicht-reaktive Oberflächenbehandlung des Füllstoffs sollte die Beiträge durch adsorbiertes Polymer verringern, was allerdings nur bei Füllstoffgehalten  $>16$  vol% messbar wurde.

Mit den Resultaten für Micro-Komposite war es auch möglich ein Vorgehen zu skizzieren, um das Achsenverhältnis von Partikeln im Nanometerbereich in HDPE Kompositen abzuschätzen. Verglichen mit den Micro-Kompositen wurde ein ähnliches visokoelastisches Verhalten beobachtet, allerdings bei deutlich niedrigeren Füllstoffgehalten.