

Diss. ETH Nr. 11890

Multiaxiale Dehnung von Polymerschmelzen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
Peter Hachmann
Dipl.-Ing. (TU Karlsruhe)
geboren am 23. November 1965
in Mannheim

angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. J. Meissner, Referent
Prof. Dr. E. J. Windhab, Korreferent

1996

Zusammenfassung

Neben ihrer Bedeutung in der Polymerverarbeitung (Blasprozesse, Tiefziehprozesse, u.s.w.) können Dehnströmungen bei der Formulierung der konstitutiven Gleichung von Polymerschmelzen einen großen Beitrag liefern. Sie zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus, denn im Gegensatz zu den Scherströmungen ist bei ihnen der Rotationsgeschwindigkeitstensor \mathbf{W} gleich Null. Dehnströmungen mit inkompressiblen Fluiden, bei denen alle Verhältnisse zweier Komponenten $\dot{\epsilon}_{ij}$ des Deformationsgeschwindigkeitstensor \mathbf{D} zeitlich konstant sind, werden in Dehnmoden m unterteilt.

In dieser Arbeit wird ein neues multiaxiales Dehnrheometer (MAD) vorgestellt, mit dem zwei verschiedene Typen Dehnströmungen mit konstanter Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_o$ realisiert werden können: die planare ($m=0$) und die äquibiaxiale ($m=1$) Dehnung. Versuche können bei Temperaturen bis 200°C ausgeführt, die Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_o$ im Bereich $0.001\text{s}^{-1} \leq \dot{\epsilon}_o \leq 0.1\text{s}^{-1}$ variiert werden. Pro Versuch wird eine Probenmenge von $8-11\text{g}$ benötigt. Aus den bei der Deformation der Probe aufgewendeten und gemessenen Kräften berechnet man bei der äquibiaxialen Dehnung eine und bei der planaren zwei Viskositätsfunktionen. Zur Kontrolle der Deformation werden Partikel auf die Probe gestreut und während des Versuches mit einer Videokamera aufgenommen. Die Auswertung der Bilder mit Hilfe einer Workstation ermöglicht es, die Deformation der Probe in Abhängigkeit von Ort und Zeit zu bestimmen. In Kapitel 5 dieser Arbeit werden anhand je eines Beispielversuches die Auswertungen für die planare und die äquibiaxiale Dehnung im Detail durchgeführt.

Um die Ergebnisse verschiedener Dehnmoden m vergleichen zu können, wird die Vergleichsdehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_p$ eingeführt. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Moden m , aber gleicher Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_p$, wird im linear-viskoelastischen Bereich an der Probe die gleiche Arbeit pro Volumen und Zeit verrichtet. Außerdem wird gezeigt, wie die im Dehnversuch in Abhängigkeit von der Dehnmode m ermittelten zwei Viskositätsfunktionen $\mu_{1,2,m}$ mit einem einzigen Parameter, dem Dehnviskositätsparameter w , als μ_w dargestellt werden können.

Zwei Polyäthylene, ein lineares (HDPE) und ein verzweigtes (LDPE), sind in äquibiaxialer und planarer Dehnung mit dem neuen Rheometer (MAD) und in einfacher Dehnung mit dem ebenfalls an unserem Institut entwickelten, uniaxialen Dehnrheometer (RME) bei 150°C gemessen worden. Eine dritte Schmelze, Polystyrol (PS), ist bei 170°C einfach und äquibiaxial gedehnt worden. Da die Messungen am Polystyrol vor allem der Ermittlung der Temperatur im Meßbereich des Rheometers gedient haben, werden die Ergebnisse nur kurz dargestellt. Dagegen werden die Resultate der Messungen an den Polyäthylenen ausführlich diskutiert.

Die Viskositätsfunktionen der Polyäthylene zeigen in allen Dehnmoden in Dehnrichtung eine Verfestigung gegenüber der entsprechenden linearen Viskosität, es gilt vor dem Bruch der Probe $\mu_{u,e,p1} > \mu_{u,e,p1}^o$. Eine Ausnahme bildet die äquibiaxiale Viskosität μ_e von LDPE bei der kleinsten Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_o = 0.003\text{s}^{-1}$. Für die in planarer Dehnung ermittelten Viskositäten quer zur Dehnrichtung gilt dagegen kurz

vor dem Bruch $\mu_{p2} < \mu_{p2}^o$. Des weiteren geht aus den Messungen hervor, daß bei gleicher Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_p$ zu größeren Dehnviskositätsparametern w höhere Viskositäten $\mu_w(\epsilon_p)$ gehören. Der linear-viskoelastische Bereich erstreckt sich bei allen Polymeren und Dehnmoden bis $\epsilon = 0.2 - 0.5$. Außerordentlich hohe Dehnungen von $\epsilon = 5 - 6.7$ in planarer Dehnung, $\epsilon = 2.6 - 3.5$ in äquibiaxialer Dehnung und $\epsilon = 4.2 - 6.9$ in einfacher Dehnung sind mit beiden Polyäthylenen erreicht worden.

Neben diesen Gemeinsamkeiten zeigen die Polyäthylene charakteristische Unterschiede. Insbesondere verfestigt sich das LDPE in allen Dehnmoden viel stärker als das HDPE. Auch die planare Dehnviskosität in Querrichtung μ_{p2} steigt beim LDPE gegen Ende an und nähert sich wieder der linearen Viskosität μ_{p2}^o , während sie beim HDPE einen stationären Wert annimmt. In den dimensionslosen Darstellungen der Viskositäten $\mu_{u,e,p}/\mu_{u,e,p}^o(\epsilon)$ erweist sich die Einführung der mit einer längsten Retardations- bzw. Relaxationszeit τ_r des Polymers dimensionslos geschriebenen Dehngeschwindigkeit $\dot{\xi}_o = \dot{\epsilon}_o \tau_r$ als sinnvoll: Bei den hohen dimensionslosen Dehngeschwindigkeiten $\dot{\xi}_o$, die mit dem HDPE erreicht werden, hängen diese Funktionen nur schwach von der Dehngeschwindigkeit $\dot{\xi}_o$ ab.

Auch das Verhalten der Schmelzen beim Bruch ist von der Dehnmode m , der Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_o$ und dem Polymer abhängig und kann bei der äquibiaxialen und planaren Dehnung gut anhand der Videoaufnahmen analysiert werden. Besonders interessante Effekte treten in planarer Dehnung auf. Bei den hohen Dehngeschwindigkeiten trüben die Proben schon bei relativ niedrigen Dehnungen von $\epsilon = 3.3 - 4.8$ ein. Die Trübung des HDPE ist kurz vor dem Bruch texturiert. Beim Bruch bilden sich an verschiedenen Stellen der Probe karoförmige Löcher, deren genaue Form materialabhängig ist.

Zur Untersuchung dieser Phänomene sowie der mechanischen und optischen Eigenschaften der Endprodukte ist eine Vorrichtung entwickelt worden, mit der die Probe zu jedem Zeitpunkt während des Versuches aus der Meßapparatur entnommen und in Eiswasser abgeschreckt werden kann. Damit wird ein Weg eröffnet, die Eigenschaften von Folien auf die im Herstellungsprozeß in die Schmelze eingebrachten Deformationen zurückzuführen.

Schließlich wird geprüft, ob die Ergebnisse mit der separablen Rivlin-Sawyers-Gleichung beschrieben werden können. Außer der Frage, ob die berechneten h -Funktionen bei fester Dehnmode m unabhängig von der Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_o$ sind, ist untersucht worden, wie gut die aus den planaren Messungen berechnete Funktion $h_{p1} = h_1 - h_2$ mit der in einfacher Scherung bestimmten $h_{\sigma_{21}} = h_{p1} = h_1 - h_2$ übereinstimmt. Die relativ große Differenz zwischen der Funktion $h_{p1}(I)$ und der mit Hilfe der Gleissle-Relation bestimmten h -Funktion $h_{\sigma_{21}Gleissle}(I)$ ist eine Schwäche der separablen Rivlin-Sawyers-Gleichung. Wesentlich besser ist die Übereinstimmung von h_{p1} mit der aus Scherstufenexperimenten ermittelten h -Funktion $h_{\sigma_{21}Scherstufe}(I)$. Aus den Meßergebnissen der planaren Dehnung folgt außerdem, daß der Koeffizient β von der Dehnung ϵ abhängt. Im Anhang wird gezeigt, daß die separable Rivlin-Sawyers-Gleichung nicht mit den beiden Gleissle-Relationen verträglich ist.

Abstract

Besides their significance for polymer processing (film blowing, blow moulding, etc.) extensional flows are very useful in formulating the constitutive equation for polymer melts. Compared to shear flows, extensional flows are simple because the vorticity tensor \mathbf{W} is zero. Extensional flows performed with an incompressible fluid, for which all ratios of two components $\dot{\epsilon}_{ij}$ of the strain tensor \mathbf{D} are constant in time are classified by extensional modes m .

This thesis reports on a new multiaxial extensional rheometer (MAD) that is used to realize two different types of extensional flow: planar extension ($m=0$) and equibiaxial extension ($m=1$). Experiments can be carried out for temperatures up to 200 °C and the strain rate can be varied in the range $0.001s^{-1} \leq \dot{\epsilon}_o \leq 0.1s^{-1}$. For every experiment one needs 8–11g of material. The forces needed to deform the sample are measured and used to calculate one viscosity function for the equibiaxial extension and two for the planar extension. Small particles scattered on the surface of the sample are used to make the deformation visible. Their positions are tracked on a workstation using software which evaluates the video film recorded during an experiment. This technique allows one to check the deformation of the sample in dependence on time and space. In chapter 5 of this thesis the evaluation of the forces and deformation is demonstrated for an equibiaxial and a planar experiment. To

compare the different extensional modes m , the comparative strain rate $\dot{\epsilon}_p$ is introduced. In experiments with different modes but with the same comparative strain rates $\dot{\epsilon}_p$, the work per volume and time performed on the melt in the linear viscoelastic range is the same. Furthermore it is shown that from an experiment with extensional mode m the two resulting viscosity functions $\mu_{1,2,m}$ can be written as a function of one parameter, the extensional viscosity parameter w .

Measurements were performed at 150 °C with a linear (HDPE) and a branched (LDPE) polyethylene in equibiaxial and planar extension with the new rheometer (MAD) and in simple extension with another rheometer (RME) which was also developed at our institute. Measurements on a third melt, polystyrene (PS), have also been performed in simple and equibiaxial extension at 170 °C in order to determine the temperature in the measurement area of the rheometer. These results are briefly presented. The results of the measurements carried out with the polyethylenes are discussed in detail.

The viscosity functions in the deformation direction for the polyethylene melts show strain hardening compared with the corresponding linear viscosity. Just before break-up of the melt film, the relation $\mu_{u,e,p1} > \mu_{u,e,p1}^o$ holds for every experiment with the exception of the equibiaxial viscosity μ_e at the lowest strain rate $\dot{\epsilon}_o = 0.003s^{-1}$. In planar extension the viscosity perpendicular to the deformation direction shows strain softening: $\mu_{p2} < \mu_{p2}^o$. If one looks at two experiments with different extensional viscosity parameters $w_1 > w_2$, then for both melts the relation $\mu_{w1} > \mu_{w2}$ holds. For all polymers and extensional modes considered, the linear viscoelastic range extends up to strains of $\epsilon = 0.2-0.5$. With both polyethylenes it was possible to reach very

high strains of $\epsilon = 5-6.7$ in planar extension, $\epsilon = 2.6-3.5$ in equibiaxial extension and $\epsilon = 4.2-6.9$ in simple extension.

Aside from these common features, many differences can be seen between the two polyethylenes. For every extensional mode the strain hardening is more pronounced for LDPE than for HDPE. Whereas in case of the LDPE the planar extensional viscosity perpendicular to the deformation direction μ_{p2} begins to grow again after falling below the linear viscosity, the viscosity of the HDPE seems to reach a stationary value. To explain the graphs of the dimensionless extensional viscosities $\mu_{u,e,p}/\mu_{u,e,p}^o(\epsilon)$, one can use the strain rate $\dot{\epsilon}_o$ multiplied with a longest retardation or relaxation time τ_r as a characteristic dimensionless strain rate $\dot{\xi}_o = \dot{\epsilon}_o\tau_r$: For high values of $\dot{\xi}_o$, reached only with HDPE, the dependence of the dimensionless viscosities on the dimensionless strain rates is weak.

The behaviour of the melts concerning the break-up at the end of an experiment depends on the extensional mode m , the strain rate $\dot{\epsilon}_o$ and the polymer. It can be analysed for planar and equibiaxial extension with the help of the video recordings. Very interesting effects arise for planar extension at high strain rates. At rather low strains of $\epsilon = 3.3-4.8$, the transparent samples start to become cloudy. In case of the HDPE the cloudiness develops a pattern just before break-up. During break-up, diamond shaped holes grow at various places in the sample. The exact shape of these holes depends on the material.

To examine the cloudiness of the sample, as well as the mechanical and optical properties of the final products, a device has been developed which can be used to remove the sample from the rheometer at any time during the experiment. The sample can be quenched in ice-water. This technique allows one to relate the properties of films to their deformation during processing.

Finally the validity of the separable Rivlin-Sawyers equation is tested for the experiments performed with HDPE and LDPE. It has been investigated whether the calculated h -function for a fixed extensional mode m is independent of the strain rate $\dot{\epsilon}_o$. The second point of interest is whether the function $h_{p1} = h_1 - h_2$, calculated from the planar measurements, coincides with $h_{\sigma_{21}} = h_{p1} = h_1 - h_2$, which is determined by shear measurements. A rather large difference has been observed between $h_{p1}(I)$ and $h_{\sigma_{21}Gleissle}(I)$, which is determined by the Gleissle-rule for the steady state shear viscosity. The agreement between h_{p1} and $h_{\sigma_{21}shearstep}(I)$, which is obtained by step shear experiments, is much better. From the planar measurements it follows as well that the coefficient β depends on ϵ . In the appendix it is shown that the separable Rivlin-Sawyers equation cannot fulfil both Gleissle rules simultaneously.