

Reversible Deformation und irreversible Netzwerkentschlaufung von Polymerschmelzen

Reversible Deformation and Irreversible Network Disentanglement of Polymer Melts

Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Schubspannungsrelaxation nach „Double-Step“-Scherexperimenten dienen dem besseren Verständnis der Irreversibilität von Netzwerkentschlaufungen beim Fließen von Polymerschmelzen. Messungen am verzweigten Polyethylen (LDPE) und am (linearen) Polyisobutylene (PIB) werden mit theoretischen Ansätzen von Wagner und Doi verglichen. Keine dieser Theorien bietet eine vollständige Beschreibung aller Meßergebnisse der „Double-Step“-Scherversuche. Basierend auf dem Modell der Molekularspannungsfunktion von Wagner und Schaeffer [11] ist eine verbesserte Beschreibung der Meßergebnisse möglich, indem man die für PIB und LDPE beobachtete unterschiedliche Netzwerkentschlaufung auf deren verschiedene Struktur (linear bzw. langkettenverzweigt) zurückführt.

1 Einleitung

Untersuchungen der Schubspannungsrelaxation nach „Double-Step“-Scherexperimenten dienen der Formulierung einer rheologischen Zustandsgleichung für Polymerschmelzen (und konzentrierten Polymerlösungen), die in der Lage ist, das Retardationsverhalten dieser Materialien richtig zu beschreiben. Der heutige Stand der numerischen Strömungsmechanik erlaubt es, auch komplexe Kunststoffverarbeitungsprozesse in komplizierten Geometrien zu simulieren und zu optimieren. Crochet et al. [2], [3] haben gezeigt, daß die Rheologie reversibler Deformationen für die Simulation von Kunststoffverarbeitungsprozessen, insbesondere für die Simulation der Strangaufweitung, von großer Bedeutung ist. Hier wird über „Double-Step“-Scherdeformationsexperimente an zwei kommerziellen (polydispersen) Polymerschmelzen, einem (linearen) PIB und einem (langkettenverzweigten) LDPE, berichtet. Frühere Untersuchungen von Osaki und Shinichi [7] sind ebenso wie neuere Arbeiten von Venerus und Kahvand [15], und Brown und Burghardt [1] auf mono-disperse PS-Lösungen beschränkt.

2 Theorie

Die Zustandsgleichung von Lodge (1956), basierend auf dem Modell der gummiartigen Flüssigkeit, liefert eine gute Beschreibung des Fließverhaltens bei nicht zu großen Deformationen. Bei großen Deformationen versagt die Lodge'sche Zustandsgleichung, da sie nicht berücksichtigt, daß sich das temporäre Verhakungsnetzwerk bei einer Deformation entschlaucht. Diese Annahme führte zu der Zustandsgleichung (1),

Experimental and theoretical investigations of stress relaxation after double-step shear experiments provide insight into irreversibility of network disentangling during polymer melt flow. Measurements on branched polyethylene (LDPE) and linear polyisobutylene (PIB) were compared with theoretical formulations by Wagner and Doi. Neither of these theories completely predict the results of double-step shear experiments. A better description of the data is provided by a model of the molecular stress function proposed by Wagner and Schaeffer [11]; it attributes different network disentanglement characteristics to differences in the polymer molecular structures (i. e., linear versus long-chain branched molecules).

1 Introduction

Double-step shear stress relaxation experiments can aid in formulating a rheological constitutive equation, for both polymer melts and concentrated solutions, which is adequate to describe retardation. Contemporary numerical fluid mechanics methods allow polymer processing operations to be simulated and optimized, even for complex geometries. Crochet et al. [2], [3] have shown that the rheology of reversible deformation is extremely important for simulating polymer processing, in particular for modeling die swell. Here we describe double-step stress relaxation experiments on two commercial, polydisperse polymer melts, a linear PIB and a long-chain branched LDPE. Previous investigations by Osaki and Shinichi [7] and recent papers by Venerus and Kahvand [15] and Brown and Burghardt [1] dealt only with mono-disperse PS solutions.

Petra Ehrecke,
Stuttgart,
Germany



Dipl.-Ing. Petra Ehrecke

geboren 1966, Studium der Werkstoffwissenschaften mit Schwerpunkt Kunststoffe an der Universität Erlangen-Nürnberg, seit 1992 wissenschaftliche Mitarbeiterin an dem Inst. für Kunststofftechnologie der Universität Stuttgart. Arbeitsschwerpunkt: Irreversibilität von Netzwerkentschlaufungen beim Fließen von Polymerschmelzen.

born in 1966, studied material science with activity centres on plastics at Universität Erlangen-Nürnberg. Since 1992 she has been a scientific assistant at the Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, putting the main stress on irreversible network disentangling of polymer melts.



dem Kettenmolekül zusammenhängt. Wagner und Schaeffer [11], [12] und Wagner [13] haben gezeigt, daß die Molekularspannung für kommerzielle langkettenverzweigte Polymere mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung und für Elastomere mit zunehmender Deformation ansteigt. Die Kettenmoleküle werden bei der Deformation also nicht nur orientiert, sondern auch gestreckt. Für kleine und mittlere Deformationen haben Wagner und Schaeffer gefunden, daß das Quadrat der Molekularspannungsfunktion, f^2 , gleich der mittleren Deformation $\langle u' \rangle$ ist, siehe Gleichung (6).

Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß das Röhrenvolumen bei einer Deformation konstant bleibt [12] und wird als lineare Molekularspannungstheorie bezeichnet. Für größere Deformationen erreicht f^2 ein Plateau, das bei einer größeren Anzahl von Langkettenverzweigungen und für stärker polydisperse Polymere höher liegt. Abb. 4 zeigt f^2 als Funktion der Scherdeformation für PIB. Diese Ergebnisse stammen aus Relaxationsexperimenten und aus Spannungsversuchen. Die Meßdaten folgen bei kleinen Deformationen Gleichung (6) und erreichen dann bei größeren Scherdeformationen ein Plateau.

Berücksichtigt man die Streckung der Kette durch eine Deformation bei der Herleitung der Irreversibilität der Netzwerkentschlaufung [6], so führt dies in der molekularen Theorie von Doi zu einem modifizierten Faktor A (vergleiche Gleichung (4)).

Für ein „Double-Step“-Experiment des Typs C mit $\gamma_1 = 5$ und $\gamma_2 = 0$ erhält man aus Gleichung (4) einen Faktor $A = A_0 = 0.37$, während Gleichung (7) mit dem f^2 aus Abb. 4 für PIB ein $A = 0.62$ ergibt.

Abb. 5 zeigt, daß durch die Berücksichtigung der Molekularspannungsfunktion eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen erreicht wird. (Bei Zeitdifferenzen $t_1 \rightarrow 0.5$ s zwischen der ersten und zweiten Deformationsstufe liegen die experimentell bestimmten A-Werte höher und nähern sich für $t_1 \rightarrow 0$ s dem Wert $A = 1$ an. Dies könnte an der Anstiegszeit (ca. 0,1s) bei der Realisierung der Stufen deformation liegen, oder aber molekular-dynamische Ursachen haben.)

σ_{12} at values below 10 Pa arises because measurements in this range are near or beyond the sensitivity limits of the transducer.)

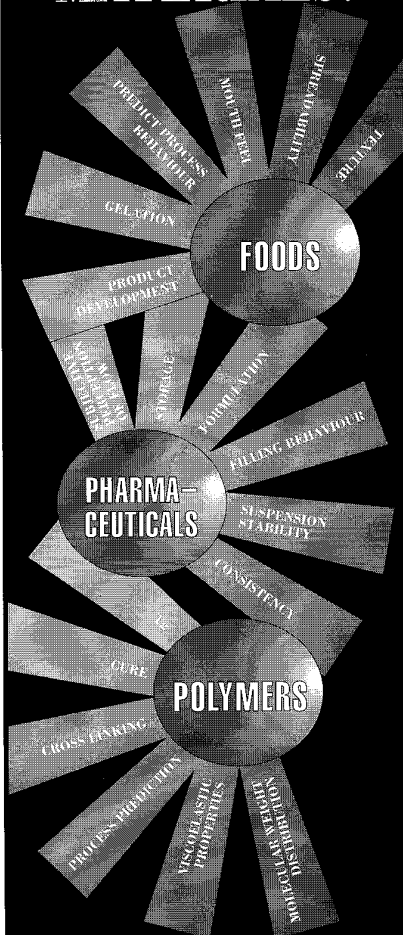
The reason for the discrepancy between models becomes apparent when the Doi-Edwards model is examined more closely. In this model, the tube diameter is assumed to be constant after the deformation, with a value equal to its equilibrium value prior to deformation. This restriction relates to the assumption of constant stress along the polymer chain length. Wagner and Schaeffer [11], [12] and Wagner [13] have shown that molecular stress increases with increasing deformation in both commercially available long chain branched polymers with a wide molecular weight distribution and in elastomers. Besides being oriented by the deformation, the molecules are also stretched. Wagner and Schaeffer found that for small and medium deformations the square of the molecular stress function f^2 is equal to the mean deformation $\langle u' \rangle$ (see Equation (6)).

This is equivalent to the assumption that the tube volume remains constant during deformation [12]; the theory describing such behavior is termed „linear molecular stress.“ At large deformations f^2 reaches a plateau; this value is larger with increasing chain branching or molecular weight polydispersity. Figure 4 shows f^2 as a function of strain for PIB. The results were obtained in relaxation experiments and stress experiments. At small strains, the data are well described by Equation (6) and at larger strains a plateau value is reached.

If one considers deformation induced chain stretching when deriving the expression for irreversibility of network disentanglements [6], one obtains a modified factor A in the Doi molecular theory (compare equation (4)). For a double-step experiment on PIB based on sequence C (with $\gamma_1 = 5$ and $\gamma_2 = 0$), equation (4) yields $A = A_0 = 0.37$, while equation (7) yields $A = 0.62$ (using the f^2 value obtained from Fig. 4).

Figure 5 shows that with the molecular stress function included, agreement with the experimental data is very good. (For time differences between the first and second strain steps $t_1 \rightarrow 0.5$ s, the experimentally determined values of A

NEED TO CHARACTERISE MATERIALS?



We Provide
Innovative
Thermal Analysis &
Rheology Solutions



Thermal Analysis & Rheology

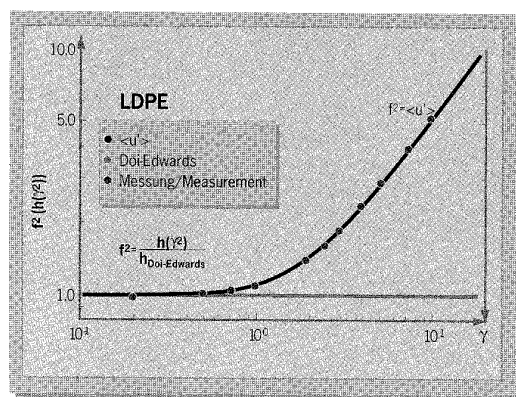
TA Instruments, Ltd.
Leatherhead, U.K.
Telephone: 44-(0) 1372 360363
Fax: 44-(0) 1372 360135

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org>

This is an extract of the complete reprint-pdf, available at the Applied Rheology website
<http://www.appliedrheology.org>

Abb. 6:
 f_2 als Funktion der
Scherdeformation für LDPE

Fig. 6:
 f_2 as a function of
strain for LDPE



Für die langkettenverzweigte LDPE-Schmelze konnte bei den „Double-Step“-Scherdeformationsexperimenten bis zu 10 Schereinheiten, innerhalb der experimentellen Genauigkeit, keine Irreversibilität beobachtet werden. Abb. 6 zeigt das Quadrat der Molekularspannungsfunktion als Funktion der Scherdeformation von LDPE. Die Meßergebnisse, ermittelt aus einstufigen Relaxationsexperimenten, folgen fast exakt der Molekularspannungstheorie, Gleichung (6). Setzt man Gleichung (6) in Gleichung (7) ein, erhält man für den Faktor A den Wert $A=1$ und damit vollständige Reversibilität. (Mit $A=1$ fallen die Gleichungen des Doi'schen Modells mit denen des Wagner I Modells in Tabelle 1 zusammen.) Die Irreversibilität der Netzwerkentschlaufung für das langkettenverzweigte LDPE kann erst bei größeren Deformationen beobachtet werden, wenn das Plateau für f^2 erreicht wird.

5 Fazit

Die Irreversibilität der Netzwerkentschlaufung kann auf der Basis des Röhren-Modells nur dann quantitativ beschrieben werden, wenn nicht nur die Orientierung, sondern auch die Streckung des Kettenmoleküls berücksichtigt wird. Lineare Polymere wie PIB zeigen eine begrenzte Streckbarkeit der Kette und eine deutliche irreversible Entschlaufung der Netzwerksegmente, während bei der langkettenverzweigten LDPE Schmelze trotz einer Streckung der Kette bis zu Scherdeformationen von mindestens 10 Schereinheiten keine Irreversibilität der Netzwerkentschlaufungen zu beobachten ist.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Wa 668/2) und von der Kommission der Europäischen Union (HCM Projekt „Dynamics of Polymer Liquids“, CHRX-CT93-0200) finanziell unterstützt. Die Autorin dankt ganz besonders Prof. M.H. Wagner für seine wertvollen Anregungen und Hilfestellungen, die zum Gelingen dieser Arbeit entscheidend beitrugen.

Rh

increase, approaching $A = 1$ as $t_1 \rightarrow 0.5s$. This may arise because of the time required to impose the deformation (zirka 0.1s), or it may be due to molecular dynamic processes.)

For the branched LDPE melt, no irreversibility was observed in the double-step shear experiments up to strains of 10 shear units. Figure 6 depicts the strain dependence of the square of the molecular stress function of LDPE. The results, obtained from single step relaxation experiments, follow the molecular stress theory (equation (6)) nearly exactly. If equation (6) is inserted into equation (7), one obtains a value of unity for the factor A, which indicates complete reversibility. When $A = 1$, the Doi and Wagner I model equations become identical (see Table 1). The irreversibility of network disentanglements for the long chain branched LDPE is only observable at large deformations, when a plateau value of f^2 is attained.

5 Conclusions

Using the Doi-Edwards tube model, irreversibility of network disentanglements can be described quantitatively only when both orientation and stretching of the molecular chains are considered. Linear polymers such as PIB exhibit limited chain stretchability and thus clear irreversibility of network disentanglements. In contrast, long chain branched LDPE melts exhibit no irreversibility, even up to strains of 10 shear units.

This work received financial support from the German Research Society (Wa 668/2) and the Commission of the European Union (HCM Project: „Dynamics of Polymer Liquids“, CHRX-CT93-0200). The author especially thanks Prof. M.H. Wagner for his invaluable guidance and motivation that greatly contributed to this project's success.

Rh



- [1] E.F. Brown and W.R. Burghardt; J. Rheol. 40, (1996), p. 37
- [2] M.J. Crochet, A. Goublomme, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 47 (1993), p. 281
- [3] A. Goublomme, B. Draily, and M.J. Crochet; J. Non-Newtonian Fluid Mech. 44 (1992), p. 171
- [4] M. Doi, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18 (1980), p. 1891
- [5] P. Ehrecke and M.H. Wagner; Macromol. Chem. Phys. 196 (1995), p. 2989
- [6] P. Ehrecke and M.H. Wagner; (1996), in preparation
- [7] K. Osaki and K. Shinichi; J. Rheol. 25 (1981), p. 549
- [8] M.H. Wagner; Rheol. Acta 15 (1976), p. 133
- [9] M.H. Wagner; J. Non-Newtonian Fluid Mech. 4 (1978), p. 39
- [10] M.H. Wagner and S.E. Stephenson; Rheol. Acta 18 (1979), p. 463
- [11] M.H. Wagner and J. Schaeffer; J. Rheol. 36 (1992), p. 1
- [12] M.H. Wagner and J. Schaeffer; J. Rheol. 37 (1993), p. 643
- [13] M.H. Wagner; J. Rheol. 38 (1994), p. 655
- [14] M.H. Wagner; Macromolecules 27 (1994), p. 5223
- [15] D.C. Venerus and H. Kahvand; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 32 (1994), p. 1531