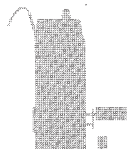


# Dehnung von Polymer-Schmelzen

## Polymer Melt Elongation

Joachim Meißner



Nach einer kurzen Einführung über die Bedeutung des Dehnverhaltens der Polymer-Schmelzen für Polymerwissenschaft und Kunststoff-Technik wird der Weg nachgezeichnet, der zur Entwicklung eines Rheometers geführt hat, mit dem Polymer-Schmelzen in einem weiten Dehngeschwindigkeitsbereich bis zu Henckydehnungen  $\varepsilon = 7$  (Verstreckungen  $\lambda = 1100$ ) bei Temperaturen bis zu 350 °C untersucht werden können. Den Beginn dieser Entwicklung bildet das mit „rotierenden Klemmen“ arbeitende Rheometer, das allerdings mehrere Nachteile aufweist.

In dem neuen Rheometer sind diese Schwierigkeiten behoben. Die schmelzflüssige Probe (0,5–1 g Masse) wird von einem Kissen aus Inertgas getragen und während der Messung von oben und der Seite gefilmt (Video). Mit entsprechenden Markierungen auf der Probe wird aus dem Videofilm die wahre Dehngeschwindigkeit ermittelt und etwaige Dehnungsinhomogenitäten festgestellt.

### 1 Einleitung

Beim rheologischen Verhalten der Thermoplast-Schmelzen wird seit einigen Jahren außer dem Scherverhalten das Verhalten bei Dehnung diskutiert. Das hat theoretische und praktische Gründe. Beispielsweise wird bei der Kunststoff-Verarbeitung die Schmelze kurz vor dem Erstarren häufig auf Dehnung beansprucht, was zur Molekülorientierung im Fertigteil und daher zur Anisotropie seiner Eigenschaften führt. Wichtige Verarbeitungsverfahren, bei denen nach einem Extrusionsprozeß die Schmelze nahezu ausschließlich einfach oder mehraxial gedehnt wird, sind Schmelzspinnen, Folienblasen, Hohlkörperblasen und die verschiedenen Tiefziehprozesse, natürlich auch Prägen, Beschichten und Hochgeschwindigkeits-Drahtummanteln. Im folgenden soll nach einem Überblick über die Ansätze zur Messung des Dehnverhaltens der Kunststoff-Schmelzen der Weg zu einem ausgereiften Rheometer nachgezeichnet werden, das die Wünsche der Rheologen erfüllt: Homogene, große Maximaldehnungen (Verstreckungen bis zu  $\lambda = 1100$ ), breiter Dehngeschwindigkeitsbereich, hohe Maximaltemperatur, inerte Umgebung, gute Auflösung der zu messenden Zugkraft, geringer Materialbedarf für eine Messung, einfache Probenherstellung, Kontrolle und Dokumentation der Versuchsführung.

This paper deals with polymer melt elongation. After a short description of its relevance for polymer science and engineering and mentioning a few pioneers who started elongational measurements and tried new experimental methods, the route is described for the development of a new rheometer by means of which polymer melts can be elongated in a broad range of strain rates up to a total (Hencky) strain of  $\varepsilon = 7$  (stretch ratio  $\lambda = 1100$ ) at temperatures up to 350 °C. The first step of this development is the “rotary-clamp rheometer”, but there remain disadvantages.

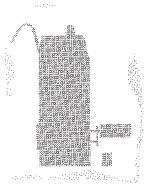
In the new rheometer, these disadvantages are overcome: the sample preparation is easy, the sample size is small (only 0.5–1 g material is required for one sample), the polymer melt sample floats on a cushion of inert gas and is videotaped from the top and the side during the test period. With markers added on top of the sample, the true elongational strain rate can be determined from the video, and the onset of irregularities and inhomogeneities can be detected.

### 1 Introduction

In polymer melt rheology the investigation of the behaviour not only in shear but increasingly also in elongation is performed because of both theoretical and practical reasons. For example, during polymer processing shortly before solidification very often the melt is elongated, leading to molecular orientation in the resulting final products and, therefore, to a pronounced anisotropy of their end-use properties. Important extrusion procedures that are followed by simple or multiaxial elongation of the melt stream are melt spinning, film and bottle blowing, vacuum forming, but also embossing, coating, and high speed wire insulation. After a short review of the beginning of polymer melt elongation we follow the route which, finally, has led to a new rheometer that fulfills the intentions and wishes of experimentally working rheologists: Homogeneous large maximum strains (stretch ratios up to  $\lambda = 1100$ ), broad strain rate range, test temperature up to 350 °C, inert environment, force resolution 50 mgf, only 0.5–1 g material required for one sample, simple sample preparation, control and documentation of the test performance.

Vortrag gehalten am 1.10.94, Tezukayama College, Nara, Japan

Paper presented on Oct. 1, 1994, Tezukayama College, Nara, Japan



besondere von Kunststoff-Schmelzen, in einem weiten Bereich der mechanischen Beanspruchung bei Temperaturen bis zu 350 °C untersucht werden kann. Da das neue Dehnungsrheometer einfach zu bedienen ist und die Qualität jedes einzelnen Versuchs dokumentiert wird, bieten derartige Dehnuntersuchungen eine auch für die Praxis wichtige Ergänzung zu den bisher in der Rheometrie der Polymer-Schmelzen nahezu ausschließlich verwendeten Scheruntersuchungen. Die zur Herstellung einer Probe notwendige Materialmenge ist gering: Schon mit 0,5 g Polymer läßt sich eine Probe herstellen und ein Dehnversuch ausführen. Somit sind die Voraussetzungen gegeben, diese Meßmethode zu einem Untersuchungsverfahren für die Polymer-Analytik auszubauen. Dabei ist anzumerken, daß die Verzweigungsstruktur einen erheblichen Einfluß auf das Dehnverhalten der Polymer-Schmelzen zu haben scheint. Doch können gegenwärtig Beziehungen zwischen Molekularstruktur und dem rheologischen Verhalten der Polymer-Schmelzen nur empirisch erstellt werden, und dazu müssen entsprechende, chemisch wohldefinierte Eichsubstanzen zur Verfügung stehen.

Vergleicht man bei den Polymer-Schmelzen das Verhalten bei Dehnung und Scherung, so liegt eine Dehnverfestigung und eine Scherentfestigung (strukturviskoses Verhalten) vor. Jedoch ist zu beachten, daß ein Versuch mit konstanter Schergeschwindigkeit ein sog. „weak flow“, ein Dehnversuch mit konstanter Zeitabhängigkeit der Hencky-Dehnung dagegen ein „strong flow“ ist. Anders und vielleicht deutlicher ausgedrückt: Bei dem Scherversuch wird ein materielles Element annähernd linear mit der Zeit gestreckt, bei dem Dehnversuch dagegen nimmt seine Verstreckung exponentiell mit der Zeit zu. Man kann den Dehnversuch auch so ausführen, das die Zeitableitung der Cauchy-Dehnung konstant gehalten wird. Dann liegt auch bei Dehnung ein „weak flow“ vor, und die Resultate sind dementsprechend völlig verschieden. Umgekehrt kann auch ein Scherversuch so ausgeführt werden, daß die Scherung exponentiell mit der Zeit zunimmt (exponential shear flow). Beim Vergleich des Dehn- und Scherverhaltens sind diese konzeptionell verschiedenen Versuchsführungen und die teilweise entgegengesetzten Schlußfolgerungen zu beachten [15].

Ebenso interessant, weil ungelöst und außerdem praktisch wichtig, ist die Übertragung der Ergebnisse bei der hier ausschließlich behandelten „einfachen“ Dehnung auf multiaxiale Dehnungen. Für die Realisierung derartiger Dehnungsmoden hat sich die Weiterentwicklung der rotierenden Klemmen hervorragend bewährt. Für äquibiaxiale Dehnungen ist ein Gerät von Stephenson [9] entwickelt worden, der damit Mes-

If we compare the elongational and the shear behaviour of polymer melts, there is elongational hardening but shear thinning (pseudoplastic flow). Elongation with a constant  $\dot{\epsilon}_0$  is a “strong flow”, whereas in shear with a constant shear rate a “weak flow” exists. In other words, during the shear test, a material element is approximately stretched linearly with time, in elongation its stretch increases exponentially with time. The deformation history can be altered, however: a shear test can be performed such that the stretch within a material element also increases approximately exponentially with time (exponential shear flow). The opposite is elongating the melt with the time derivative of the Cauchy strain kept constant. Then, also the elongational test is a weak flow with results that are very different from those discussed in this paper. In conclusion, shear and elongational tests, as they are described in this paper, are conceptionally different modes of flow leading to partly opposite conclusions. For a more detailed discussion in comparing elongational and shear flows, reference is made to [15].

Another unsolved and important problem of much practical relevance is the transfer of the results obtained from “simple elongation”, as they are presented above, to the case of multiaxial elongations of different elongational modes. For performing such general tests, the rotary clamp technique was further developed. Stephenson [9] built a rheometer for successfully performing tests with poly(isobutylene) in equibiaxial elongation. Demarmels [16] made additional modifications and performed measurements in planar and even more general multiaxial elongations, also with poly(isobutylene). For a classification of elongational flows and an efficient definition of the related, different elongational viscosities, reference is made to [17]. The influence of the molar mass distribution on the melt behaviour in planar elongation of poly(butadiene) has been studied by Berger [18]. Of especial interest are elongational tests during which the principal axes of the deformation rate tensor are rotated in order to compare the test results with predictions from different constitutive equations [19]. In all these cases, the total stress tensor can be measured easily in geometrical arrangements in which the deformation is homogeneous throughout the test period. Then the stress tensor is also homogeneous, and its components can be determined from the forces acting from the sample on the clamping elements at its rim.

The rheometer developed with the rotary clamp technique for various modes of multiaxial elongations [9], [16] has two main disadvantages, viz. it can be

sungen an Polyisobutylen ausgeführt hat. Die Weiterentwicklung für planare und noch allgemeinere Dehnungen besorgte Demarmels [16]. Wegen einer Klassifizierung der verschiedenen Dehnströmungen und einer effizienten Definition der zugehörigen Dehnviskositäten sei auf [17] verwiesen. Über den Einfluß der Molmassenverteilung auf das planare Dehnverhalten von Polybutadien hat Berger [18] berichtet. Sogar solche Versuche konnten ausgeführt werden, bei denen die Hauptachsen der Deformationsgeschwindigkeit gedreht wurden. Das ist eine für den Vergleich mit den Ergebnissen aus theoretischen Betrachtungen interessante Vorgehensweise [19]. In allen diesen Fällen war es möglich, den gesamten Spannungszustand zu messen: Es wurden solche geometrischen Versuchsanordnungen verwendet, bei denen die Deformation in der Probe homogen war. Der Spannungszustand war dann ebenfalls homogen und konnte einfach aus der Krafteinwirkung der jeweiligen Probe auf ihre Einspannung am Probenrand ermittelt werden.

Die für solche Untersuchungen mit verschiedenen multiaxialen Dehnmoden unter Verwendung „rotierender Walzen“ als Klemmen [9], [16] entwickelte Apparatur hat zwei Nachteile: Sie ist nur bei Raumtemperatur zu verwenden und sie benötigt große Proben. Daher können nur solche Polymere untersucht werden, die bei Raumtemperatur als Schmelzen vorliegen und von denen genügend Material zur Verfügung steht. Unsere früheren Erfahrungen beim Bau dieses Rheometers für multiaxiale Dehnmoden sollen mit unseren neuen Erfahrungen mit Metallbändern als Klemmen und der erreichten Miniaturisierung kombiniert werden, um die Meßtechnik weiterzuentwickeln: Mit Metallbändern als Klemm-Elemente und Inertgas als Trägermedium für die Schmelze soll ein Rheometer entwickelt werden, um relativ kleine Proben bei Temperaturen bis zunächst 200 °C in äquibiaxialer und planarer Dehnung untersuchen zu können.



operated only at room temperature and it requires relatively large samples. Therefore, only polymers can be investigated which are liquids at room temperature and are available in relatively large quantities. It is our intention to combine our previous experience in constructing the rheometer for multiaxial elongations with our more recent experience with the metal belts as clamping elements and inert gas as carrier medium such that general multiaxial elongations will be possible in the future with small samples of polymer melts at temperatures up to at least 200 °C.



- [1] Karam, H.J.; Bellinger, J.C.:  
Trans. Soc. Rheol. 8 (1964), p. 61-72
- [2] Ballman, R.L.: Rheol. Acta 4 (1965), p. 137-140
- [3] Cogswell, F.N.: Plast. Polym. 36 (1968), No. 4, p. 109-11
- [4] Münstedt, H.: J. Rheol. 23 (1979), p. 421-436
- [5] Vinogradov, G.V.; Radushkevich, B.V.; Fikhman, V.D.:  
J. Polym. Sci. Part A-2, 8 (1970), p. 1-17
- [6] Vinogradov, G.V. et al.:  
J. Polym. Sci. Part A-2, 8 (1970), p. 657-78
- [7] Meißner, J.: Rheol. Acta 8 (1969), p. 78-88
- [8] Meißner, J.: Rheol. Acta 10 (1971), p. 230-242
- [9] Meißner, J.; Raible, T.; Stephenson, S.E.:  
J. Rheol. 25 (1981), p. 1-28 and 673-674
- [10] Münstedt, H.; Laun, H.M.:  
Rheol. Acta 18 (1979), p. 492-504
- [11] Meißner, J.: J. Appl. Polym. Sci. 16 (1972), p. 2877-2899
- [12] Gramespacher, H.:  
PhD dissertation No 10179, ETH Zürich (1993)
- [13] Linster, J.J.; Meißner, J.:  
Makromol. Chem. 190 (1989), p. 599-611
- [14] Meißner, J.; Hostettler, J.: Rheol. Acta 33 (1994), p. 1-21
- [15] Zülle, B. et al.: J. Rheol. 31 (1987), p. 583-598
- [16] Demarmels, A.; Meißner, J.:  
Rheol. Acta 24 (1985), p. 253-259
- [17] Meißner, J. et al.:  
J. Non-Newtonian Fluid Mech. 11 (1982), p. 221-237
- [18] Berger, L.; Meißner, J.: Rheol. Acta 31 (1992), p. 63-74
- [19] Demarmels, A.; Meißner, J.:  
Coll. & Polymer Sci. 264 (1986), p. 829-846