

Scherinduzierte rheologische Anisotropie von verschiedenen Polyethylen-Schmelzen

Shear induced Anisotropy of various Polyethylene Melts

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den durch einen Scherprozeß bewirkten Molekülorientierungen und der dadurch induzierten rheologischen Anisotropie von verschiedenen PE-Schmelzen. Dabei sind Versuche mit Hilfe eines neuen Scherrheometers, welches beliebige Scherexperimente in der x_1-x_3 -Ebene zuläßt, durchgeführt worden. 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 die erste Normalspannungsdifferenz N_1 ein Maximum aufweist. Aufgrund der starken Normalspannungseffekte ist die scherinduzierte Anisotropie für LDPE im untersuchten Schergeschwindigkeitsbereich bedeutend ausgeprägter als für HDPE.

1 Einleitung

Für eine ruhende Polymer-Schmelze im Gleichgewicht ist die Verteilungsfunktion der Molekülsegmente isotrop. Ein von außen angelegtes Deformationsfeld induziert molekulare Orientierungen. Werden diese eingefroren, so sind die Eigenschaften des entstehenden Festkörpers anisotrop. Die Fließeigenschaften der Schmelze werden durch die Deformation genauso beeinflußt. Allerdings ist nur wenig bekannt, wie die induzierten Orientierungen und die damit gekoppelte Anisotropie der rheologischen Eigenschaften vom Betrag der Verformung und von der Verformungsgeschwindigkeit abhängen. Man weiß nicht, über welche Zeiträume die entsprechenden Einflüsse wirksam sind.

In dieser Arbeit wird am Beispiel der durch eine Scherung induzierten rheologischen Anisotropie auf diese Fragestellung eingegangen. Die Untersuchungen sind an drei verzweigten Polyethylen-Schmelzen, die sich in der mittleren Molmasse deutlich unterscheiden, und an einer linearen Polyethylen-Schmelze durchgeführt worden.

Herkömmliche rheologische Meßverfahren sind in der Regel auf eine Deformationsrichtung beschränkt. Um beliebige Scherdeformationen in einer Ebene mit einer Änderung der Scherrichtung durchführen zu können, ist ein neues Rheometer entwickelt worden. Im folgenden wird kurz diese Apparatur vorgestellt

This work examines molecular orientations induced by shear flow of a variety of PE melts. Experiments were conducted using a new rheometer that enables arbitrary shear tests to be conducted in the x_1-x_3 -plane. The degree of anisotropy was found to increase for increasing values of the ratio of normal stress difference to shear stress, where this ratio was determined at the time of shear reversal. The induced anisotropy also increased with increasing shear rate. At a given shear rate, the maximum anisotropy is obtained when the first normal stress difference N_1 also attains its maximum value. Due to large normal stress effects, the shear induced anisotropy obtained with LDPE is much more pronounced than that of HDPE.

1 Introduction

For a quiescent polymer melt at equilibrium the distribution function of the molecular segments is isotropic. An applied deformation field induces molecular orientations. If such orientations are frozen in place, the properties of the resulting solid are anisotropic. Flow properties of a polymer melt can be influenced in the same manner by an applied deformation. However, the dependence of the induced orientation and anisotropy of the rheological properties on the magnitude and rate of deformation is not well known. The time dependence of the various influential parameters in this process is also not well understood.

Dr. sc. techn. Markus Kraft

geb. 1963, studierte Werkstoffingenieur an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Als Praktikant bei der Firma Rheometrics Inc. Piscataway USA, kam er erstmals mit der rheologischen Messtechnik in Berührung. Er promovierte bei Prof. Dr. J. Meissner an der ETHZ und ist seit Anfang 1996 in der Entwicklungsabteilung der Firma Habasit AG in Reinach BL (Schweiz) tätig.

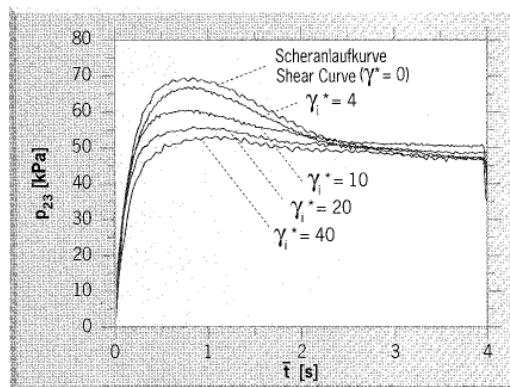
Markus Kraft, born in 1963, studied materials science at the Federal Institute of Technology in Zurich. His first experience with rheology came during his employment at Rheometrics Inc., Piscataway, NJ. He completed his doctoral dissertation under Prof. Dr. J. Meissner at the ETHZ and has worked in the Development Department at Habasit AG in Reinach BL (Switzerland) since 1996.

Markus Kraft,
Zürich, Switzerland



Abb. 6:
 Änderung der Scherrichtung um $\psi = \pi/2$
 für LDPE 3 aufgenommen mit dem neuen
 Parallel-Platten-Scherrheometer bei $T = 150^\circ\text{C}$ und $\dot{\gamma}_0 = 10\text{ s}^{-1}$:
 Auftragung der Schubspannung p_{23} über $\bar{t} = t - t_1^*$
 für verschiedene Vorscherungen $\gamma_1^* = \dot{\gamma}_0 t_1^*$ mit
 $t_1^* = 0,4\text{ s}$, $t_2^* = 1\text{ s}$, $t_3^* = 2\text{ s}$ und $t_4^* = 4\text{ s}$

Fig. 6:
 Change of the shear direction by $\psi = \pi/2$ for LDPE 3 measured using a
 parallel plate rheometer at $T = 150^\circ\text{C}$ and $\dot{\gamma}_0 = 10\text{ s}^{-1}$.
 The shear stress p_{23} is plotted against $\bar{t} = t - t_1^*$
 for different pre-shears $\gamma_1^* = \dot{\gamma}_0 t_1^*$ with
 $t_1^* = 0.4\text{ s}$, $t_2^* = 1\text{ s}$, $t_3^* = 2\text{ s}$ and $t_4^* = 4\text{ s}$



LDPE 3, and the HDPE are compared for a shear rate of 10 s^{-1} . This figure shows that the molecular orientation and degree of anisotropy are dependent on the amount of pre-shear. The maximum orientation corresponds to the point at which the first normal stress difference N_1 is a maximum (for a pre-shear time of t_3^*). Applying additional shear to the sample after the N_1 maximum is reached reduces the degree of molecular orientation until a final steady state is reached.

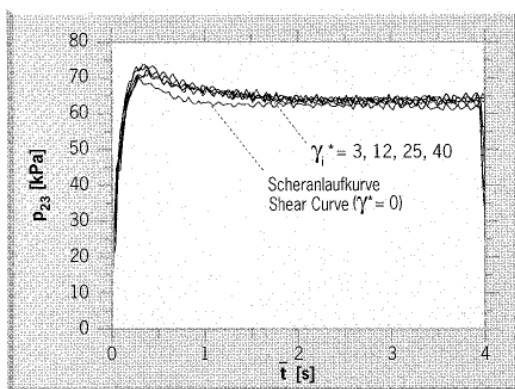
As an example of the effects of shear induced anisotropy, we conducted experiments with LDPE 3 and HDPE in which the shear direction was changed by $\pi/2$. In other words, the sample was pre-sheared in the direction x_1 , followed by shearing in the direction x_3 . The time dependent behaviour of the shear stress component p_{23} after changing shear direction is shown in Fig. 6 (LDPE 3) and Fig. 7 (HDPE). The individual curves correspond to different pre-shear $\gamma_1^* = \dot{\gamma}_0 t_1^*$. For LDPE 3 p_{23} is dependent on the amount of pre-shear and its maximum value decreases with increasing pre-shear. For the shear range examined, the pre-shear process influences the molecular orientation of the melt in the direction normal to the pre-shear direction. In contrast, the shear response of the HDPE melt in the direction x_3 is nearly unaffected by the pre-shear in the direction x_1 . In particular, the maximum p_{23} -value is practically unchanged, even for large values of pre-shear. In the shear range examined, the response of the HDPE melt is essentially unchanged by pre-shearing.

The explanation for these distinct behaviours originates from the difference in molecular structure of the two polymers. In LDPE the long-chain molecules are branched, whereas in HDPE they are strictly linear. It would thus be interesting to further analyze this molecular structure dependence by performing corresponding experiments on LLDPE with short chain branching.

The directional dependence of the shear stress can in many cases be fully characterized by conducting three separate experiments: a simple shear test, a test in which the shear direction is changed by an angle $\psi = \pi/2$, and an experiment in which the direction of shear is reversed. The shear components that result from an arbitrary change in the shear direction ψ at time \bar{t} can be described with an elliptical equation as shown in Equation (2). The parameters a_0 , b_0 , and c_0 can be determined from the experimental data obtained in the three experiments mentioned above.

Abb. 7:
 Änderung der Scherrichtung um $\psi = \pi/2$ für HDPE, aufgenommen mit dem neuen Parallel-Platten-Scherrheometer bei $T = 170^\circ\text{C}$ und $\dot{\gamma}_0 = 10\text{ s}^{-1}$: Auftragung der Schubspannung p_{23} über $\bar{t} = t - t_1^*$ für verschiedene Vorscherungen $\gamma_1^* = \dot{\gamma}_0 t_1^*$ mit $t_1^* = 0,3\text{ s}$, $t_2^* = 1,2\text{ s}$, $t_3^* = 2,5\text{ s}$ und $t_4^* = 4\text{ s}$

Fig. 7:
 Change of the shear direction by $\psi = \pi/2$ for HDPE measured using a parallel plate rheometer at $T = 170^\circ\text{C}$ and $\dot{\gamma}_0 = 10\text{ s}^{-1}$.
 The shear stress p_{23} is plotted against $\bar{t} = t - t_1^*$ for different pre-shears $\gamma_1^* = \dot{\gamma}_0 t_1^*$ with $t_1^* = 0.3\text{ s}$, $t_2^* = 1.2\text{ s}$, $t_3^* = 2.5\text{ s}$ and $t_4^* = 4\text{ s}$



Der Vorscherprozeß hat im untersuchten Bereich auf den Zusammenhalt der Schmelze in dazu senkrechter Richtung einen Einfluß. Für HDPE dagegen wird das Scherverhalten in Richtung x_3 durch die Vorscherung in Richtung x_1 praktisch nicht beeinflusst. Insbesondere bleibt das Maximum in p_{23} auch für relativ große Vorscherungen erhalten. Die HDPE-Schmelze verhält sich im untersuchten Bereich so, als hätte keine Vorscherung stattgefunden.

Die Erklärung für das beobachtete Verhalten muß in der unterschiedlichen Struktur der Makromoleküle liegen. Bei LDPE sind die Moleküle langkettenverzweigt, bei HDPE sind sie streng linear. Unter diesem Gesichtspunkt wäre es interessant, entsprechende Untersuchungen an LLDPE mit Kurzkettenverzweigungen durchzuführen.

Die Richtungsabhängigkeit der Schubspannungen läßt sich in vielen Fällen mit Hilfe von drei Versuchen beschreiben, nämlich mit einem einfachen Scherversuch, einem Versuch mit Änderung der Scherrichtung um $\psi = \pi/2$ und einem Scherumkehrversuch. Die zur Zeit \bar{t} bei beliebiger Änderung der Scherrichtung ψ auftretenden Schubspannungskomponenten lassen sich durch einen Ellipsenansatz beschreiben (Gleichung (2)). Die drei Parameter a_0 , b_0 und c_0 lassen sich aus den experimentellen Daten der drei erwähnten Versuche ermitteln.

$$p_{23}(\bar{t}) = b_0 \sqrt{\frac{(p_{21}(\bar{t}) - x_0)^2}{a_0^2}} \quad (2)$$

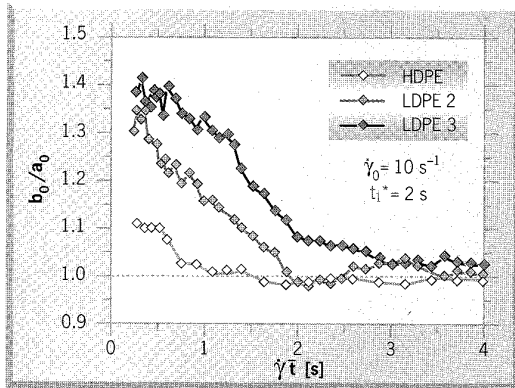


Abb. 8:
Verhältnis von b_0/a_0 für
LDPE 2, LDPE 3 und HDPE als Funktion der Scherung $\dot{\gamma}_0 \bar{t}$.
Vorschichtung $\gamma_3^* = 20$, Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}_0 = 10 \text{ s}^{-1}$,
Messtemperatur für LDPE 150 °C, für HDPE 170 °C.
Es ist $\bar{t} = t - t_3^*$

Fig. 8:
Ratio of b_0/a_0 for LDPE 2, LDPE 3 and HDPE as a function of
the shear $\dot{\gamma}_0 \bar{t}$. Pre-shear $\gamma_3^* = 20$, shear rate $\dot{\gamma}_0 = 10 \text{ s}^{-1}$,
test temperature: for LDPE 150 °C, for HDPE 170 °C.
The experiments shown are for $\bar{t} = t - t_3^*$

Ist die scherinduzierte Anisotropie vernachlässigbar, zum Beispiel bei linear-viskoelastischem Verhalten, reichen ein einfacher Scherversuch und ein Scherumkehrversuch aus. Die Gleichung (2) entartet in diesem Fall zu einem Kreis. Im Falle extrem hochviskoser Schmelzen oder bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten dagegen muß eine Vielzahl von Versuchen mit unterschiedlichen Richtungsänderungen durchgeführt werden, um das anisotrope Scherverhalten richtig erfassen zu können [5].

Als Vergleich sind in Abb. 8 schließlich das Verhältnis der in Gleichung (2) enthaltenen Ellipsenhalbachsen b_0/a_0 für LDPE 2, LDPE 3 und HDPE als Funktion der Scherung $\dot{\gamma}_0 \bar{t}$ aufgetragen. Die Meßbedingungen gehen aus der Abbildung hervor. Es zeigt sich, daß eine höhere mittlere Molmasse bei LDPE eine Verstärkung der scherinduzierten Anisotropie bewirkt. Die Scherung, bei welcher die Anisotropie wieder verschwindet ($b_0/a_0 = 1$), ist ebenfalls größer. Das Verhalten von HDPE ist bei den gewählten Bedingungen bedeutend weniger anisotrop, was nach Abb. 4 auch zu erwarten ist.

5 Ausblick

Mit der vorgestellten neuen Scherapparatur lassen sich eine Vielzahl von weiteren Versuchsführungen realisieren. Durch diese breite Variationsmöglichkeit sind neue Ergebnisse zu erwarten, mit deren Hilfe bestehende Materialgleichungen getestet oder die Entwicklung neuer theoretischer Konzepte gefördert werden können.

Der Autor dankt Herrn Professor J. Meissner für die Anregung zu dieser Arbeit und für das entgegengebrachte Vertrauen während der Durchführung. Sein Dank gilt weiter der Firma BASF, Ludwigshafen am Rhein, für die kostenlose Abgabe der LDPE-Proben und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit (Projekt-Nr. 21-29890.90).



$$D_{23}(\bar{t}) = b_0 \sqrt{\frac{(D_{21}(\bar{t}) - x_0)}{a_0^2}} \quad (2)$$



If shear induced anisotropy is negligible, as is the case for linear viscoelastic behaviour, then a simple shear experiment and a test in which the shear direction is reversed are sufficient to describe the directional dependence of the shear stress. In this case, Equation (2) reduces to a circle. However, if the melt viscosity is extremely high or very high shear rates are imposed, then a number of experiments must be performed using various directions of applied shear in order to adequately characterize the anisotropic shear behaviour [5].

Figure 8 shows the ratio b_0/a_0 of the ellipse semi-axes calculated from Equation (2), plotted as a function of total shear $\dot{\gamma}_0 \bar{t}$ for LDPE 2, LDPE 3, and HDPE. The measurement conditions are shown in the figure. One sees that the LDPE with a higher mean molecular weight exhibits a higher degree of shear induced anisotropy. The shear at which the anisotropy disappears ($b_0/a_0 = 1$) is also larger. For the conditions examined, the degree of anisotropy of the HDPE is much less than that of the LDPE, as is expected based on the results shown in Fig. 4.

5 Outlook

The shear rheometer developed for the study presented here provides numerous possibilities for conducting further experiments. The ability to vary the shear field and shear direction should yield new results that allow one to test material constitutive equations or develop new theoretical concepts.

The author thanks Professor J. Meissner for stimulating and supporting this study. Thanks are also due to BASF, Ludwigshafen for providing complimentary LDPE samples and to the Swiss National Foundation for financial support of this work (Project-No. 21-29890.90).



- [1] Meissner J.; Pure & Appl. Chem. 1984, 56(3), p. 369-384
 [2] Meissner J.; Chimia 1984, 38(2), p. 35-45
 [3] Hürlimann H.; Rheol. Acta 1991, 30, p. 480-490
 [4] Zülle B.; Dissertation Nr. 8861, ETH Zürich 1989

- [5] Kraft M.; Dissertation Nr. 11417, ETH Zürich 1996
 [6] Dealy J.M.; Rheol. Acta 1982, 21, p. 475-477
 [7] Bird R.B.; Armstrong R.C., Hassager O.; Dynamics of Polymer Liquids Vol 2: Kinetic Theory, J. Wiley & Sons Inc. New York (1987), p. 337