A STUDY OF SHARKSKIN DEFECT IN LINEAR - LOW DENSITY POLYETHYLENE

Ms. Patsuda Wongsomnuk

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
of the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College
Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1997

ISBN 974-636-122-8

I17635515

Thesis Title	:	A Study of Sharkskin Defect in Linear Low - Density Polyethylene
By	:	Ms. Patsuda Wongsomnuk
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	Assoc. Prof. Shi Qing Wang
		Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

.....
(Assoc. Prof. Shi Q. Wang)

.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

.....
(Dr. Rathanawan Magaraphan)

ABSTRACT

##952012 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORD : SHARKSKIN/BIFURCATION/RECOVERABLE SHEAR/WEISSENBERG NUMBER

PATSUDA WONGSOMNUK: A STUDY OF SHARKSKIN DEFECT IN LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE.THESISADVISORS: ASSOC. PROF. SHI QING WANG AND ASSOC. PROF. ANUVAT SIRIVAT, 81 pp. ISBN 974-636-122-8

The study investigated the sharkskin defect and flow instability of LLDPE polymer melts from the capillary extrusion. Skin defects are a result of a flow instability of some kinds; it may originate from a failure at the interface, and adhesion failure or a flow bifurcation associated with the material rheological properties, or both.

Sharkskin defects occur at $\tau_W = 3.3 \times 10^5$ N/m^2 where τ_W is the wall shear stress at the capillary die. The recoverable shear (local value) is 1.5. From the flow curves, it was found that two successive Hopf bifurcations in all of the three LLDPE's of different molecular weights, as the strain rate was increased. Each bifurcation is associated with a slip velocity at the polymer/metal interface. Since the magnitude of slip velocity depends critically on the molecular weight, the mechanism of slip can be thought of as the chain disentanglement which forms a thin layer in the vicinity of the interface.

Stability diagrams of sharkskin defects can be constructed by the normalized length scale of wavelength and amplitude of sharkskin surface with either the Weissenberg number (W_i) and recoverable shear (S_R). Both of them give similar conclusions. In regime II, there are two boundaries depending on the materials. In regime III, there is one boundary which is independent of the materials which were investigated.

บทคัดย่อ

ภัทรสุดา วงศ์สมนึก การศึกษาถึงผิวหนังปลาฉลาม (sharkskin) บนชิ้นส่วนพลาสติกที่ถูกรีดจากท่อกลม ของพอลีเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นเชิงเส้นต่ำ (A Study of Sharkskin Defect in Linear Low - Density Polyethylene) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ชิ ควิง หวาง (Assoc. Prof. Shi Qing Wang) และ รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 81 หน้า ISBN 974-636-122-8

วิทยานิพนธ์นี้เสนอการค้นคว้าเกี่ยวกับ การเกิดผิวขรุขระบนชิ้นส่วนพลาสติกแบบผิวหนังปลาฉลาม (sharkskin) ที่เกิดจากกระบวนการรีดจากท่อกลม และความสัมพันธ์กับการไร้เสถียรภาพการไหลของพอลิเมอร์ ผิวขรุขระเกิดจากการไร้เสถียรภาพในการไหล ซึ่งอาจเกิดจากการแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพอลิเมอร์และท่อกลม หรือจากลักษณะสมบัติในการแปรรูปของพอลิเมอร์ หรือจากทั้งสองประเภท

การเกิดของผิว sharkskin จะเกิดที่ค่าความเค้นประมาณ 3.3×10^5 N/m^2 ซึ่งเป็นค่าความเค้นที่เกิดจากแรงกระทำที่ผนังท่อกลม ค่า recoverable shear (วัดจากค่าแรงเฉือนที่จุดเกิดผิว sharkskin) เท่ากับ 1.5 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นที่ผนังท่อกลม (τ_w) กับค่าแรงเฉือนที่ปรากฏ (γ_a) แสดงถึงสภาพการไหล เมื่อค่าแรงเฉือนเพิ่มขึ้น พบว่าการไหลของพลาสติก LLDPE เป็นการไหลแบบสองเสถียรภาพการไหล (Hopf bifurcation) แต่ละ bifurcation จะสัมพันธ์กับค่าความเร็วลื่นระหว่างพลาสติกเหลวกับผนังท่อกลม ซึ่งค่าความเร็วลื่นที่เกิดจากการเกาะติดของพลาสติกที่ผนังนี้ จะขึ้นอยู่กับค่าน้ำหนักโมเลกุล โดยกลไกการเกิดการเกาะติดที่ผนังนี้ จะสามารถอธิบายได้ว่าสายโซ่ของพอลิเมอร์ ซึ่งเดิมจะพันกันเป็นกลุ่ม จะเกิดการคลายตัวเป็นเส้นยาว แล้วมาก่อตัวเป็นผิวบางๆบริเวณผิวหน้าของพลาสติกเหลว ทำให้เกิดการลื่นที่ผนังท่อกลมได้

เราจะสามารถสร้างแผนภาพของเสถียรภาพการไหลสำหรับผิว sharkskin ได้โดยการปรับค่าความสูงครีบของผิว และความยาวระหว่างครีบของผิว sharkskin กับจำนวน Weissenberg (W_i) และ recoverable shear (S_R) โดยพบว่าในบริเวณที่สอง แผนภาพของเสถียรภาพการไหลจะแบ่งเป็นสองบริเวณ ขึ้นกับสารที่นำมาทดลอง แต่ในบริเวณที่สาม แผนภาพเสถียรภาพการไหลจะมีเพียงบริเวณเดียวซึ่งไม่ขึ้นกับสารที่นำมาทดลอง

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to thank the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for giving her the financial support, the Siam Chemical Trading Co., Ltd. and Thai Polyethylene Co., Ltd. for the raw materials of LLDPE and performing the density measurements, the King Mongkut Institute of Technology Lardkrabang for undertaking the size exclusion chromatography measurements.

The author is grateful to Assoc. Prof. Shi Qing Wang, her advisor, who gave valuable suggestions, and also to Assoc. Prof. Anuvat Sirivat for providing constructive criticisms, suggestions and proof reading this thesis report. Special thanks to Mr. Bernd - Udo Jacob, Mr. John Ellis for their constructive suggestions and comments, to Ms. Siriprapa Rattanyu for the training in molecular weight determinations, and to all the college staff for providing the research facilities.

The author is also indebted to her family who gave her their love, understanding, and generous encouragement constantly during her study and thesis work. Thanks also go to her classmate for their help throughout her study.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	**INTRODUCTION**	
	1.1 Extrudate Distortion and Sharkskin Texture	1
	1.2 Flow Instability and Mechanisms	3
	1.3 Previous Studies	5
	1.4 Research Objectives	7
II	**EXPERIMENTAL SECTION**	
	2.1 Materials	9
	2.2 Characterization Studies	10
	2.2.1 Melt Flow Index (MFI : g/10min)	10
	2.2.2 % Crystalinity and Melting Temperature (T_m : °C)	10
	2.2.3 Weight Average Molecular Weight (M_w : g/mol)	10
	2.2.4 Density (ρ : g/cm^3)	10

CHAPTER PAGE

2.3 Capillary Rheometer Studies 11
2.3.1 Instrument 11
2.3.2 Procedure 11
2.3.3 Calculations 11
2.4 Parallel Plate Rheometer Studies 16
2.4.1 Instrument 16
2.4.2 Procedure 16
2.4.3 Calculations 16
2.5 Viscosity Comparision 17
2.6 The Extrudate Surface and Sharkskin Studies 22
2.6.1 Zoom Stereo Microscopy 22
2.6.2 Optical Microscopy 22
2.6.3 Scanning Electron Microscopy (SEM) 22

III RESULTS AND DICUSSION
3.1 Effect of Molecular Weight 23
3.1.1 Flow Curves 23
3.1.2 Critical Values 26
3.1.3 Surface Textures 32
3.2 Effect of Die Geometry 33
3.2.1 Flow Curves 33
3.2.2 Critical Values 35
3.3 Slip Velocity 36
3.3.1 Bifurcation Diagrams 36
3.3.2 Slip Velocity (V_S) 38
3.3.3 Hopf Bifurcation 40

CHAPTER		PAGE
	3.4 Load and Extrudate Wavelengths	42
	3.5 Recoverable Shear	44
	3.6 Stability Diagram	47
	3.6.1Skin Parameters (λ_S, ε_S)	48
	3.6.2 W_i vs. λ_S/ε_S Stability Diagrams	56
	3.6.3 S_R vs. λ_S/ε_S Stability Diagrams	56
IV	**CONCLUSIONS**	59
	4.1 Flow Instability Studies	59
	4.2 Sharkskin Studies	59
	REFERENCES	51
	APPENDICES	64
	CURRICULUM VITAE	81

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of LLDPE	9
2.2	Physical properties of HDPE	9
3.1	The flow behavior and extrudate surface in each regime of the three LLDPE's of different M_w	24
3.2	The critical wall stresses and the critical strain rates of the three LLDPE's of different M_w	26
3.3	The flow behavior and extrudate surface in each regime of two different capillary dies	35
3.4	The critical wall stresses and the critical strain rates of two different capillary dies	35
3.5	The slope of slip velocity vs. $\lvert \dot{\gamma}_a - \dot{\gamma}_{a,c} \rvert^{1/2}$ of the three LLDPE's of different M_w	40
3.6	Recoverable shear of sharkskin surface (regime II) the three LLDPE's of different M_w	46
3.7	Asymptotic recoverable shear of the three LLDPE's of different M_w	46

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Bifurcation diagrams (a) supercritical and (b) subcritical	5
2.1(a)	The viscosity vs. wall and apparent strain rate of LLDPE (L1810F) by transformation at 185°C	19
2.1(b)	The viscosity vs. apparent strain rate and frequency of LLDPE (L1810F) by the Cox-Merz rule at 185°C	19
2.2(a)	The viscosity vs. wall and apparent strain rate of LLDPE (L2009F) by transformation at 185°C	20
2.2(b)	The viscosity vs. apparent strain rate and frequency of LLDPE (L2009F) by the Cox-Merz rule at 185°C	20
2.3(a)	The viscosity vs. wall and apparent strain rate of LLDPE (L2020F) by transformation at 185°C	21
2.3(b)	The viscosity vs. apparent strain rate and frequency of LLDPE (L2020F) by the Cox-Merz rule at 185°C	21
3.1(a)	Flow curves of LLDPE (M_W=1.27x10^5) at 185°C	25
3.1(b)	Flow curves of LLDPE (M_W=1.03x10^5) at 185°C	25
3.1(c)	Flow curves of LLDPE (M_W=6.07x10^4) at 185°C	25
3.2(a)	LLDPE (L1810F) extrudate displaying a smooth surface in regime I	27
3.2(b)	LLDPE (L2009F) extrudate displaying a smooth surface in regime II	28
3.2(c)	LLDPE (L1810F) extrudate displaying alternating surfaces between a sharkskin and a smooth surface in regime III	29

FIGURE **PAGE**

3.2(d) LLDPE (L1810F) extrudate displaying (d-1) a smooth surface and (d-2) melt fracture in regime IV-a and regime IV-b respectively 30

3.2(e) LLDPE (L1810F) extrudate displaying a melt fracture surface in regime V 31

3.3(a) Flow curves of LLDPE (L1810F) of the die No.614 (lc =22.5 mm, dc = 0.7645 mm) at 185°C 34

3.3(b) Flow curves of LLDPE (L1810F) of the die No.1855 (lc =50.9 mm, dc = 1.2751 mm) at 185°C 34

3.4 (a) The wall shear stress vs. the apparent strain rate of LLDPE (L1810F) shows a subcritical bifurcation regime III 37

3.4 (b) The wall shear stress vs. the apparent strain rate of LLDPE (L1810F) shows a subcritical bifurcation regime V 37

3.5(a) Slip velocity as a function of strain rate of LLDPE (L1810F) in regime III 39

3.5(b) Slip velocity as a function of strain rate of LLDPE (L1810F) in regime V 39

3.6(a) Slip velocity vs. $|\dot{\gamma}_a - \dot{\gamma}_{a,c}|^{1/2}$ of LLDPE in regime III 41

3.6(b) Slip velocity vs. $|\dot{\gamma}_a - \dot{\gamma}_{a,c}|^{1/2}$ of LLDPE in regime V 41

3.7(a) Wavelength vs. strain rate of LLDPE (L1810F) in regime III 42

3.7(b) Wavelength vs. strain rate of LLDPE (L1810F) in regime V 43

3.8 The ratio of load and extrudate wavelengths vs. apparent strain rate of LLDPE (L1810F) 43

3.9(a) Master curve of G' of LLDPE(L1810F) at 185-115°C 45

3.9(b) Master curve of G' of LLDPE(L2009F) at 185-115°C 45

FIGURE **PAGE**

3.9(c) Master curve of G' of LLDPE(L2020F) at 185-115°C 45

3.10 Sharkskin surface of LLDPE (L1810F) from SEM (200x magnification) and the measured wavelength and amplitude at 185°C 49

3.11(a)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C of the sharkskin of LLDPE (L1810F) in regime II 50

3.11(b)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C of the sharkskin of LLDPE (L1810F) in regime III 50

3.12(a)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C of the sharkskin of LLDPE (L2009F) in regime II 51

3.12(b)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C of the sharkskin of LLDPE (L2009F) in regime III 51

3.13(a)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C of the sharkskin of LLDPE (L2020F) in regime II 52

3.13(b)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C of the sharkskin of LLDPE (L2020F) in regime III 52

3.14(a)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 180°C of the sharkskin of HDPE (H5690S) in regime II 53

FIGURE **PAGE**

3.14(b)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 180°C of the sharkskin of HDPE (H5690S) in regime III 53

3.15(a)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 180°C of the sharkskin of HDPE (R1760) in regime II 54

3.15(b)The wavelength (λ_S) and the amplitude (ε_S) vs. apparent strain rate at 180°C of the sharkskin of HDPE (R1760) in regime III 54

3.16(a)The sharkskin normalized length scale (λ_S/ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C and 180°C in regime II 55

3.16(b)The sharkskin normalized length scale (λ_S/ε_S) vs. apparent strain rate at 185°C and 180°C in regime III 55

3.17(a)Stability diagrams (W_i - λ_S/ε_S) of sharkskin surface in regime II 57

3.17(b)Stability diagrams (W_i - λ_S/ε_S) of sharkskin surface in regime III 57

3.18(a)Stability diagrams (S_R - λ_S/ε_S) of sharkskin surface in regime II 58

3.18(b)Stability diagrams (S_R - λ_S/ε_S) of sharkskin surface in regime III 58