

Kristallisatie en stromingsverschijnselen gedurende het vloeipersen van vezelversterkte thermoplasten

Citation for published version (APA):

Contant, M. (1990). *Kristallisatie en stromingsverschijnselen gedurende het vloeipersen van vezelversterkte thermoplasten*. (DCT rapporten; Vol. 1990.018). Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1990

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

KRISTALLISATIE EN STROMINGSVERSCHIJNSELEN
GEDURENDE HET VLOEIPERSEN VAN
VEZELVERSTERKTE THERMOPLASTEN

M. Contant
WFW 90018

Stageverslag ter afronding van een stage bij
AKZO Research Laboratories Arnhem.

Technische Universiteit Eindhoven
faculteit Werktuigbouwkunde

afstudeerhoogleraar: prof. dr. ir. H.E.H. Meijer
begeleider AKZO: ir. H.J.H. Brouwers
begeleiders TUE: dr. ir. P.J.G. Schreurs
dr. ir. G.W.M. Peters

INHOUDSOPGAVE.

Samenvatting.	2
Symbolenlijst.	5
1. Inleiding.	6
2. Kristallisatie.	8
2.1. Inleiding.	8
2.2. Energievergelijking.	9
2.3. Het kristallisatiemodel.	11
2.3.1. Avrami analyse.	11
2.3.2. De temperatuurafhankelijkheid van de kristallisatiesnelheid constante.	11
2.3.3. Maximaal haalbare kristallisatiegraad.	13
2.3.4. Initialisatie kristallisatie.	14
2.4. Numerieke uitwerking.	15
2.4.1. Numerieke oplossing van de energievergelijking.	15
2.4.2. Matrixrepresentatie van de energievergelijking.	15
2.5. De invoergegevens.	19
2.5.1. De invoerfile.	19
2.5.2. Uitleg van de invoergegevens.	20
2.6. Resultaten.	23
2.6.1. Temperatuurverloop en kristallisatiegraad bij afkoeling vanuit de smelt.	23
2.6.2. Warmte effecten die optreden tijdens kristallisatie.	25
2.6.3. Kristallisatie bij snelle afkoeling.	27
2.7. Conclusie.	29

3. Visualisatie van stroming van vezelversterkt PET gedurende vloeipersen.	30
3.1. Inleiding.	30
3.2. Proefomschrijving.	31
3.2.1. Voorbereiding.	31
3.2.2. Experimenten.	32
3.3. Resultaten.	34
3.3.1 De concentrische proefstukken.	34
3.3.2 De gelaagde proefstukken.	37
3.4. Conclusie.	40
 Literatuur.	 41
 Bijlagen.	
Bijlage 1. Rules of Mixture.	43
Bijlage 2. Flowchart.	44
Bijlage 3. Energievergelijking.	45
Bijlage 4. Programma listing.	47

SYMBOLENLIJST.

C_p	specifieke warmte.	J/kg*K
C_{pco}	specifieke warmte composiet.	J/kg*K
C_1	} constanten uit het Velisarismodel.	
C_2		
C_3		
C_4		
H_u	kristallisatie warmte.	J/kg
i	lopende variabele over de dikte van een plaat.	
J	aantal gridpunten over de dikte van een plaat.	
K	warmte geleidingscoëfficiënt.	J/m*sec*K
K_{co}	warmte geleidingscoëfficiënt composiet.	J/m*sec*K
k	constante.	
M_f	massafractie van het matrixmateriaal.	
N	aantal tijdstappen.	
n	Avrami exponent.	
S	constante.	
T	temperatuur.	K
T_b	begintemperatuur.	K
T_l	linker wandtemperatuur.	K
T_r	rechter wandtemperatuur.	K
t	tijd.	sec
V_f	vezelvolumefractie.	
X	kristallisatiegraad.	
X_{init}	initiële kristallisatiegraad.	
X_{∞}	maximale kristallisatiegraad.	
z	plaatscoördinaat.	m
ρ	dichtheid.	kg/m ³
ρ_{co}	dichtheid composiet.	kg/m ³
ρ_f	dichtheid vezels.	kg/m ³
ρ_m	dichtheid matrixmateriaal.	kg/m ³

1 INLEIDING.

Binnen de auto-industrie is er een tendens dat in de toekomst steeds meer gebruik gemaakt gaat worden van kunststoffen. De bedoeling is dat ook bodypanelen van kunststof worden gemaakt, zoals nu al het geval is bij de achterklep van de Citroën BX en Fiat Tipo. Momenteel worden dit soort bodypanelen voornamelijk van vezelversterkte thermoharders gemaakt (sheetmolding compount SMC). Dit wordt gedaan omdat het nog niet mogelijk is om met vezelversterkte thermoplasten een dusdanige oppervlaktekwaliteit te bereiken die geschikt is voor de zichtbare delen van een auto. Indien dit probleem overwonnen is, zal de markt verschuiven naar de thermoplasten, omdat deze schoner en gemakkelijker verwerkbaar zijn en thermoplasten zijn in tegenstelling tot thermoharders te recycelen. Wanneer dit werkelijk door gaat zetten en het overgrootte deel van de carrosserie van auto's van kunststof gemaakt wordt dan komt er een geweldig grote afzetmarkt voor de leveranciers van vezelversterkte thermoplasten vrij.

Bij AKZO-research worden platen gemaakt van non-wovens (van Silenka-glasvezels) welke geïmpregneerd worden met polyethyleenterephthalaat (PET). Deze platen kunnen door middel van vloeipersen in elke gewenste vorm gebracht worden. Tijdens dit vloeipersen wordt een non-woven glasmat met vloeibaar polymeer in een matrix gelegd, waarna door samendrukking de matrix en de vezels door de matrix stromen en deze vullen.

De eisen die onder andere door de automobielindustrie aan de mechanische eigenschappen van de bodypanelen gesteld worden zijn hoog. Om beter tegemoet te kunnen komen aan deze eisen bestaat er binnen AKZO-research de wens om een software-pakket te bouwen om het vloeipersen van vezelversterkte thermoplasten numeriek te kunnen simuleren. De bedoeling is dat dit een $2\frac{1}{2}$ -D pakket wordt, dat klant ondersteunend te gebruiken is.

Om het vloeipersen numeriek te kunnen simuleren is inzicht nodig in het proces. Daarom wordt theoretisch en experimenteel onderzoek gedaan naar thermoplasten welke versterkt zijn met lange vezels (fiber mat thermoplastics, FMT). Belangrijke items zijn hierin het stromingsgedrag, het stollen van de matrix en het kristallisatiegedrag. In het kader van dit onderzoek wordt in dit verslag de kristallisatie beschreven en is er fundamenteel stromingsonderzoek gedaan.

2. KRISTALLISATIE.

2.1. INLEIDING.

Polyethyleenterephthalaat is een semi-kristallijn polymeer wat kristalliseert indien het voldoende langzaam vanuit de smelt wordt afgekoeld. De mate waarin het polymeer gekristalliseerd is beïnvloed de mechanische eigenschappen van het polymeer zoals breukgedrag, E-modulus, kruipgedrag, vermoeiing en impact, en daarmee de eigenschappen van het eindprodukt. Om proefpersingen en metingen uit te sparen is het van belang dat vooraf het afkoelgedrag en daarmee de kristallisatiegraad gesimuleerd kan worden.

Het afkoelproces wordt beschreven met de energievergelijking. De berekende kristallisatiegraad is gebaseerd op de Avrami-vergelijking. Als randvoorwaarden worden de begintemperatuur, de matrijstemperatuur en de initiële kristallisatiegraad genomen. Met deze gegevens is een simulatie programma geschreven met behulp van de programmeertaal Fortran.

2.2 ENERGIEVERGELIJKING.

Om de kristallisatiegraad te kunnen berekenen moet de temperatuur als functie van de coördinaat z over de dikte van de plaat en de tijd bekend zijn. Deze temperatuurverdeling $T=T(z,t)$ volgt uit de eerste hoofdwet van de thermodynamica. $T=T(z,t)$ wordt beschreven door:

$$\rho * C_p * \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = K * \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} + \text{inwendige warmtebron.} \quad (1)$$

Vergelijking (1) beschrijft de warmtehuishouding in de plaat, welke hier een composiet is. Voor de dichtheid, de soortelijke warmte en de warmtegeleidingcoëfficiënt moeten dus gecombineerde waarden genomen worden in welke de eigenschappen van het polymeer en van de vezels verwerkt zitten. Deze gecombineerde waarden worden berekend met de "rules of mixture", zie bijlage 1.

De inwendige warmtebron is de warmte die bij kristallisatie vrij komt. De hoeveelheid warmte die per tijdseenheid vrij komt wordt bepaald door de hoeveelheid materiaal wat per tijdseenheid kristalliseert. De kristallisatiegraad van het vezelversterkt polymeer wordt gegeven door de volgende vergelijking.

$$(1-V_f) * X(T,t) \quad (2)$$

De afgeleide naar de tijd van vergelijking (2), vermenigvuldigd met de dichtheid van het gekristalliseerd materiaal ρ_{krist} , geeft de momentaan omgezette massa. Deze massa vermenigvuldigd met de kristallisatiewarmte H_u levert de warmte welke vrij komt per eenheid van tijd.

$$(1-V_f) * \rho_{krist} * H_u * \frac{\partial X(T,t)}{\partial t} \quad (3)$$

De op te lossen vergelijking wordt verkregen door (3) in (1) te substitueren.

$$\rho_{co} * C_{pco} * \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = K_{co} * \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} + (1 - V_f) * \rho_{krist} * H_u * \frac{\partial X(T, t)}{\partial t} \quad (4)$$

In het volgende gedeelte zal de mate van kristallisatie, welke een functie van de temperatuur is, worden onderzocht.

2.3. HET KRISTALLISATIEMODEL.

2.3.1. AVRAMI-ANALYSE.

Om de warmtevergelijking (4) op te lossen moet de kristallisatiegraad van de matrix bekend zijn. In de literatuur wordt isotherme kristallisatie beschreven met de Avramivergelijking [1-4]:

$$-\ln(1-X_t) = K_n * t^n \quad (5)$$

tabel 1 Avrami exponent voor verschillende typen kristalgroei.

type groei	instantane nucleatie	sporadische nucleatie
3-dimensionaal	n = 3	3 < n < 4
2-dimensionaal	n = 2	2 < n < 3
1-dimensionaal	n = 1	1 < n < 2

Om de kristallisatie die optreed tijdens het afkoelen van het polymeer te kunnen voorspellen moet vergelijking (5) omschreven worden tot een vergelijking voor niet-isotherme condities:

$$X(T,t) = 1 - e^{-K_n * t^n} \quad \text{isotherm} \quad (6)$$

$$X(T,t) = 1 - e^{-\int_0^t K_n * n * t^{n-1} dt} \quad \text{niet-isotherm} \quad (7)$$

2.3.2. DE TEMPERATUUR AFHANKELIJKHEID VAN DE KRISTALLISATIE-SNELHEID-CONSTANTE

De constante van de kristallisatiesnelheid K_n is afhankelijk van de temperatuur, de nucleatie en de kristalgroeisnelheid. De vergelijking, voorgesteld door Velisaris [1,2], zal voor dit doel

worden gebruikt:

$$K_n(T) = C_1 * T * e^{-\left[\frac{C_2}{T - T_g + C_4} + \frac{C_3}{T^*(T_m - T)} \right]} \quad (8)$$

De factor:

$$C_1 * T \quad (9)$$

geeft het aantal primaire nucleï aan [3]. De factor:

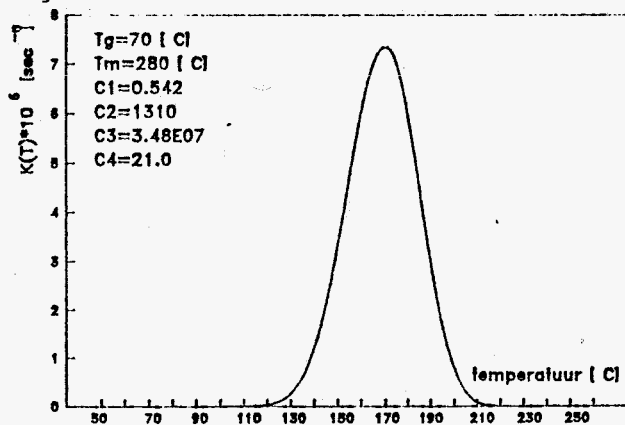
$$e^{-\left[\frac{C_2}{T - T_g + C_4} \right]} \quad (10)$$

is een transportrelatie volgens Williams, Landel en Ferry (WLF-vergelijking). De term:

$$e^{-\left[\frac{C_3}{T^*(T_m - T)} \right]} \quad (11)$$

beschrijft de tweede orde nucleatie afhankelijkheid van de onderkoeling ($T_m - T$) [3].

figuur 1.



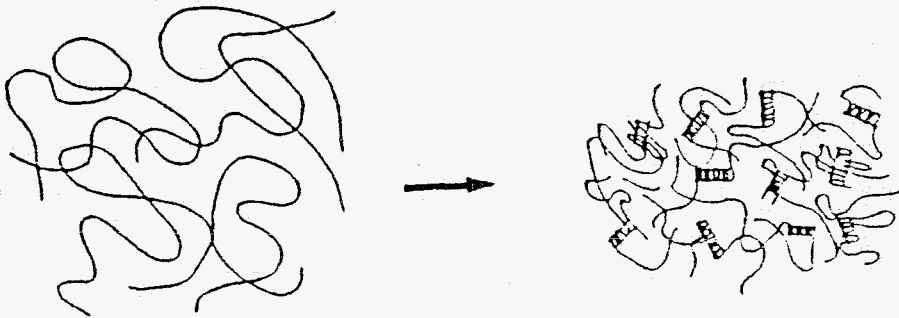
De constanten $C_1 \dots C_4$ zijn polymeertype afhankelijk en moeten experimenteel bepaald worden. Dit gebeurt door middel van de differential scanning calorimetrie (DSC).

2.3.3. MAXIMAAL HAALBARE KRISTALLISATIEGRAAD,

Indien het temperatuurgebied tussen T_m en $T_g - C_4$ voldoende langzaam wordt doorlopen, dan gaat in vergelijking (7) de exponent naar $-\infty$ en zodoende de kristallisatiegraad $X(T,t)$ naar 1. Dit zou betekenen dat het polymeer voor 100% gekristalliseerd is. Dit is onmogelijk bij afkoeling vanuit de smelt. Wanneer de kristallisatie begint hebben de polymeerketens voldoende bewegingsvrijheid om zich te ordenen. Naar mate de kristallisatie vordert komen er echter meer starre (gekristalliseerde) gebiedjes. Deze starre zones verhinderen de moleculen om zich volledig te ordenen, de bewegingsvrijheid wordt te laag. Uiteindelijk zal de kristallisatie stoppen wanneer de moleculen niet meer kunnen bewegen. Het polymeer is dan gedeeltelijk gekristalliseerd en nog gedeeltelijk amorf zie fig.2.

figuur 2.

kristallisatie vanuit de smelt.



Het blijkt dat de maximale kristallisatiegraad lineair temperatuur afhankelijk is volgens:

$$X_{\infty} = A \cdot T + B$$

Waarin A en B constanten zijn.

De kristallisatiegraad neemt toe met toenemende temperatuur. Uit

diverse uitgevoerde proeven [4] blijkt dat de maximale kristallisatiegraad van PET een gemiddelde waarde van ongeveer 0.4 heeft.

Het niet-isotherme kristallisatiemodel (7) wordt als volgt:

$$X(T,t) = X_{\infty} * (1 - e^{-\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt}) \quad (12)$$

2.3.4. INITIALISATIE KRISTALLISATIE.

Om de mogelijkheid te hebben een materiaal af te koelen wat ten dele gekristalliseerd is, moet er een begin kristallisatiegraad in het model verwerkt worden. Deze X_{init} is al aanwezig op $t < 0$ zij komt dus voor de integraal.

$$X(T,t) = X_{\infty} * (1 - e^{-a - \int_0^t K_n * n * t^{n-1} dt})$$

a is een constante.

Op $t=0$ geldt: $X(T,0) = X_{init}$, hieruit volgt:

$$X_{init} = X_{\infty} * (1 - e^{-a}) \quad \Rightarrow \quad e^{-a} = 1 - \frac{X_{init}}{X_{\infty}}$$

dus:

$$X(T,t) = X_{\infty} * \left(1 - \left(1 - \frac{X_{init}}{X_{\infty}}\right) * e^{-\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt} \right) \quad (13)$$

Met deze vergelijking voor de kristallisatiegraad wordt de energievergelijking opgelost.

2.4. NUMERIEKE UITWERKING.

2.4.1. NUMERIEKE OPLOSSING VAN DE ENERGIEVERGELIJKING.

Om het temperatuurverloop en de kristallisatiegraad over de dikte van de plaat te kunnen voorspellen moet vergelijking 4 en 13 worden opgelost. Dit is analytisch niet mogelijk aangezien met de temperatuur die wordt berekend de kristallisatiegraad moet worden bepaald, welke weer nodig is om de temperatuur te kunnen bepalen. Vergelijking (4) wordt daarom numeriek opgelost. Dit is gedaan door de dikte van de plaat in een aantal elementen te verdelen en daarna op de knooppunten de temperatuur en de kristallisatiegraad te berekenen. In de eerste stap wordt de temperatuur berekend zonder kristallisatie. In de tweede stap wordt daarna met deze temperatuur de kristallisatiewarmte berekend. Met de berekende kristallisatiewarmte wordt de temperatuur vervolgens opnieuw uitgerekend. Dit iteratieproces loopt door totdat de temperatuur binnen bepaalde (vantevoren vastgestelde) nauwkeurigheidsgrenzen blijft. Zie bijlage 2 voor een flowchart.

2.4.2. MATRIXREPRESENTATIE VAN DE ENERGIEVERGELIJKING.

Vergelijking (4) wordt omschreven tot: (14)

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{K_{co}}{\rho_{co} * C_{pco}} * \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} + (1-V_f) * \frac{\rho_{krist} * H_u}{\rho_{co} * C_{pco}} * \frac{\partial X(T,t)}{\partial t}$$

Om de eerste twee termen te discretiseren wordt de methode van Crank en Nicolson gebruikt [5]. De afgeleide van de temperatuur naar de tijd wordt vervangen door een voorwaarts differentieschema.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T(t+\delta t) - T(t)}{\delta t} + o(\delta t)^2 \quad (15)$$

De tweede afgeleide naar de plaats wordt met behulp van de methode van Crank en Nicolson [5] benaderd.

$$\begin{aligned} & \frac{T(z, t+\delta t) + T(z, t)}{2} \\ & \frac{\partial}{\partial z^2} * \left\{ \frac{T(z, t+\delta t) + T(z, t)}{2} \right\} = \\ & \frac{1}{2\delta z^2} * \left\{ T(z-\delta z, t+\delta t) - 2T(z, t+\delta t) + T(z+\delta z, t+\delta t) + \right. \\ & \quad \left. T(z-\delta z, t) - 2T(z, t) + T(z+\delta z, t) \right\} + o(\delta z)^3 \quad (16) \end{aligned}$$

Na enig rekenwerk, zie bijlage 3, volgt dan als benadering voor vergelijking 14:

$$\begin{aligned} & \left\{ T(i-1) - 2(s+1)T(i) + T(i+1) \right\}_{n+1} = - \left\{ T(i-1) + 2(s-1)T(i) + T(i+1) \right\}_n \\ & \quad - 2*(1-V_f) * \frac{\rho_{krist} * H_u}{\rho_{co} * C_{pco}} * S * \frac{\partial X(T, t)}{\partial t} \quad (17) \end{aligned}$$

Hierin is i de lopende variabele over de dikte van de plaat. Wordt de plaat verdeeld in J elementen, dan loopt i van 1 tot $J+1$, n is de tijdstap. De temperatuur op tijdstap $(n+1)$ wordt berekend met de temperatuur op de vorige tijdstap (n) en met de kristallisatiewarmte welke ook berekend wordt met de temperatuur op tijdstap $(n+1)$.

De waarde op $i=1$ en $i=J+1$ corresponderen met beide randvoorwaarden, terwijl $n=1$ overeenkomt met de beginvoorwaarde.

$T(1, n) = T_l$ linker randvoorwaarde

$T(J+1, n) = T_r$ rechter randvoorwaarde

$T(i, 1) = T_b$ beginvoorwaarde

doe $u_i = 2(s+1) - 1/u_{(i-1)}$

$e_i = d_i - e_{(i-1)}/u_{(i-1)}$

einde.

De oplossing wordt verkregen door terugsubstitutie van onder af.

$T_J = e_J / u_J$

voor $i = J-1$ stap -1 tot 1

doe $T_i = (e_i - T_{(i+1)}) / u_i$

einde.

Nu moet de afgeleide van de kristallisatiegraad naar de tijd nog omgeschreven worden tot een numeriek verwerkbaar formule.

Vergelijking (13) wordt gedifferentieerd naar de tijd:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X(T, t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt \right) * (X_{init} - X_{\infty}) * e^{\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt} \\ &= (X_{\infty} - X_{init}) * K_n * n * t^{n-1} * e^{\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt} \end{aligned}$$

De integraal $\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt$ wordt vervangen door een somming over alle voorgaande tijdstappen,

$$\int_0^t -K_n * n * t^{n-1} dt = \sum_{i=0}^N \delta t_i (-K_n * n * t_i^{n-1})$$

Het deel van de energievergelijking welke de kristallisatiewarmte voorstelt wordt gegeven door de volgende vergelijking:

$$-2 * (1 - V_f) * \frac{\rho_{krist} * H_u}{\rho_{co} * C_{co}} * S * (X_{\infty} - X_{init}) * K_n * n * t^{n-1} * e^{\sum_{i=0}^n \delta t_i (-K_n * n * t_i^{n-1})} \quad (19)$$

Vergelijking (19) is numeriek verwerkbaar.

2.5. DE INVOERGEGEVENS.

Het programma rekent met gegevens die worden geleverd vanuit een invoerfile. Deze gegevens kunnen worden gewijzigd met behulp van een tekst editor zoals de Norton Editor, Edlin (de editor in DOS), Professional Editor (AKZO) etc. De enige voorwaarde is dat het een ASCII file blijft.

2.5.2. DE INVOERFILE.

1 TYPE OF MATERIAL	:PET
2 TIME STEP SIZE 1	[sec]:00000.50
3 NUMBER OF TIME STEPS DURING WHICH TIME STEP SIZE 1 IS VALID	[-]:00010
4 TIME STEP SIZE 2	[sec]:00004.00
5 TOTAL TIME	[sec]:00060.00
6 NUMBER OF TEMP.PROFILES TO OUTPUT FILE	[-]:00015
7 INITIAL TEMPERATURE	[K]:00565.18
8 LEFT COOLING RATE	[drg/sec]:00100.00
9 RIGHT COOLING RATE	[drg/sec]:00100.00
10 RIGHT END TEMPERATURE	[K]:00423.18
11 LEFT END TEMPERATURE	[K]:00423.18
12 NUMBER OF INTERVALS	[-]:00020
13 PLATE THICKNESS	[mm]:00005.00
14 THERMAL CONDUCTIVITY POLYMER	[J/m*s*K]:00000.29
15 DENSITY POLYMER	[kg/m ³]:01335.00
16 SPECIFIC HEAT POLYMER	[J/kg*K]:01350.34
17 THERMAL CONDUCTIVITY FIBER	[J/m*s*K]:00000.90
18 DENSITY FIBER	[kg/m ³]:02500.00
19 SPECIFIC HEAT FIBER	[J/kg*K]:00795.00
20 FIBER MASS FRACTION	[-]:00000.30
THE CONSTANTS A AND B IN THE EQUATION	

A*T+B WHICH DESCRIBES THE MAXIMUM VOLUME

21 FRACTION OF CRYSTALLISATION	A:	[-]:00000.00
22	B:	[-]:00000.40
23 INITIAL CRYSTALLISATION		[-]:00000.00
24 ULTIMATE HEAT OF CRYSTALLISATION		[J/kg]:1.000000E005
25 DENSITY OF CRYSTALLITES		[kg/m ³]:01500.00
26 C1		:0.54200E000
27 C2		:01310.00
28 C3		:3.480000E007
29 C4		:00021.00
30 GLAS TEMPERATURE		[K]:00343.18
31 MELT TEMPERATURE		[K]:00553.18
32 AVRAMI CONSTANT		:00003.14

2.5.2. UITLEG VAN DE INVOERGEGEVENS.

De informatie achter de dubbele punt in regel 1 wordt gelezen als een string van maximaal 12 karakters. De regels 3, 6 en 12 worden gelezen als integers. Dus ingegeven als geheel getal met als maximum 99999. De De regels 24, 26 en 28 zijn reals, ingegeven in een macht vorm met maximaal 4 cijfers achter de komma. De rest van de ingelezen getallen zijn reals van vijf getallen voor de komma en twee erachter.

1 Type of material:

Dit is leuk voor de uitvoer maar heeft rekentechnisch geen consequenties.

2,4 Time step size:

Dit is de grootte van de tijdstap welke wordt gebruikt om $\frac{\partial T}{\partial t}$ uit te rekenen zie bijlage 3. Er bestaat de mogelijkheid om in het begin van de afkoelperiode een andere tijdstap (kleiner) te nemen dan later. Dit komt de nauwkeurigheid ten goede en voorkomt

numerieke instabiliteiten. Het aantal van deze kleinere tijdstappen wordt gegeven door:

3 Number of time steps during which time step size 1 is valid.

5 Total time:

Dit is de tijd gedurende welke het materiaal afkoelt. Deze zal dusdanig afgerond worden dat er een geheel aantal tijdstappen gemaakt kan worden.

6 Number of temperature profiles to output file:

De output wordt zeer groot en onoverzichtelijk indien alle tijdstappen naar een file geschreven worden.

8-11 Cooling rate, end temperature:

Het is mogelijk de wandtemperatuur met een constante afkoelsnelheid van de initiële temperatuur tot de eindtemperatuur te laten dalen. Indien een constante wandtemperatuur gewenst is, neem dan de afkoelsnelheid dusdanig hoog dat binnen de eerste tijdstap de eindtemperatuur bereikt is. links en rechts kunnen verschillende randvoorwaarden ingevoerd worden.

12 Number of intervals:

Dit is het aantal elementen (J) in welke de plaat wordt verdeeld. Advies: indien de uitvoer file naar een printer wordt gestuurd, dan worden (J+1) waarden van elk 7 karakters lang horizontaal geprint. De verschillende tijdstappen worden onder elkaar geprint. Om overzicht in de uitvoer op papier te behouden is het raadzaam om het aantal elementen dusdanig te kiezen dat voor één tijdstap het temperatuurverloop op één regel past.

13-20 Spreekt voor zich. Let op de dimensies.

21,22 De maximale kristallisatiegraad is lineair afhankelijk van

de temperatuur. Zie ook paragraaf 2.3.3

23 Initial crystallisation: zie paragraaf 2.3.4 .

24,25 Spreekt voor zich.

26-29 C1-C4 De constante uit het Velisaris model, zie paragraaf 2.3.2 .

30,31 Glas- en smelttemperatuur van de matrix.

32 Avrami constante, zie paragraaf 2.3.1 .

2.6 RESULTATEN.

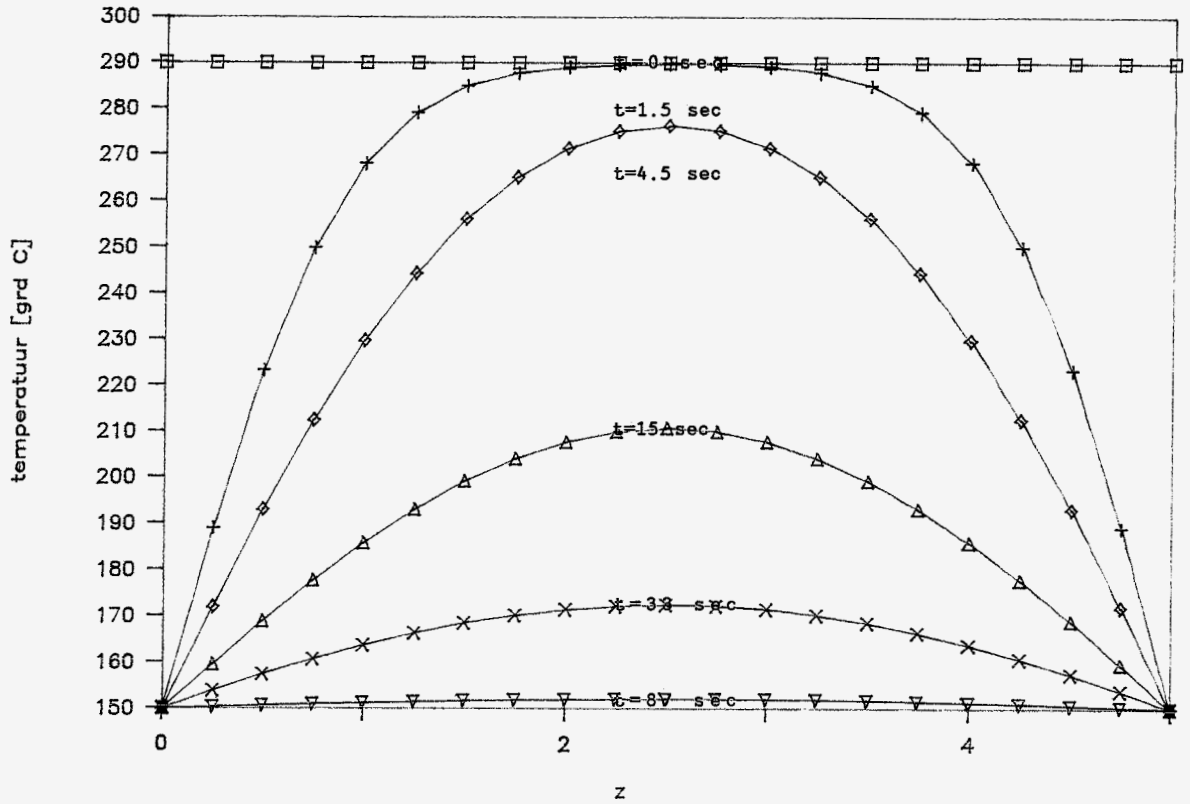
Wanneer de invoerfile correct is ingevuld kan het programma worden opgestart. Terwijl het programma loopt worden er twee uitvoerfiles gevuld. In de uitvoerfile krist1.out wordt het temperatuursprofiel weggeschreven en in krist2.out wordt de kristallisatiegraad weggeschreven. Deze uitvoer in de vorm van getallen geeft geen duidelijk verloop van het afkoelgedrag en de kristallisatiegraad. Een betere manier om de resultaten van het afkoelgedrag te bekijken is de grafische vorm. Met behulp van de software pakketten Lotus en Freelance worden de uitvoertabellen omgezet tot grafieken. Op de horizontale as wordt de plaatscoördinaat over de dikte (z) geschreven, op de verticale as de temperatuur of de kristallisatiegraad. Om te bekijken of het programma loopt worden enkele warmtebehandelingen gesimuleerd.

2.6.1 TEMPERatuurVERLOOP EN KRISTALLISATIEGRAAD BIJ AFKOELING VANUIT DE SMELT.

In figuur 3 is het temperatuurverloop plus de bijbehorende kristallisatiegraad die optreden bij het persen van een PET plaat van 5 mm dik gesimuleerd. Er wordt vanuit gegaan dat het materiaal eerst in de smelt wordt gebracht ($T_{\text{begin}} = 290 \text{ C}$). Daarna wordt de pers gesloten en nemen de randen de matrijstemperatuur aan. Dus de temperatuur op de plaatsen $x = 0$ en $x = 5$ voor $t > 0$ bedraagt 150 C. Figuur 3a geeft het verloop van de temperatuur weer voor $0 < t < 60$ seconden. De plaat koelt langzaam af en neemt de matrijstemperatuur aan. In figuur 3b is de bijbehorende kristallisatiegraad weergegeven. Deze neemt na 85 seconden de maximale waarde aan. Dit is logisch aangezien de eindtemperatuur 150 C is en bij deze temperatuur is de kristallisatie-snelheidsconstante K_n niet nul, zie figuur 1 blz... De matrix blijft dus kristalliseren totdat de maximale kristallisatiegraad bereikt is.

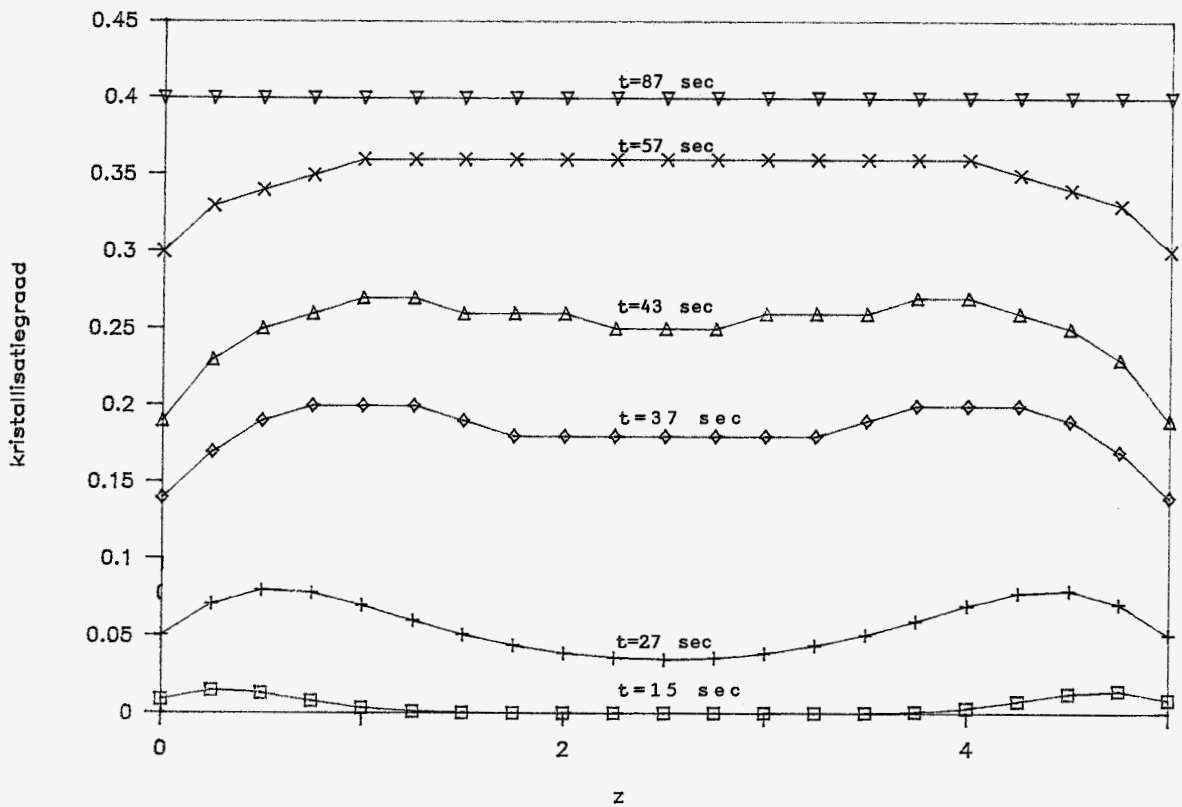
figuur 3a

temperatuurverloop bij afkoeling vanuit smelt.



figuur 3b

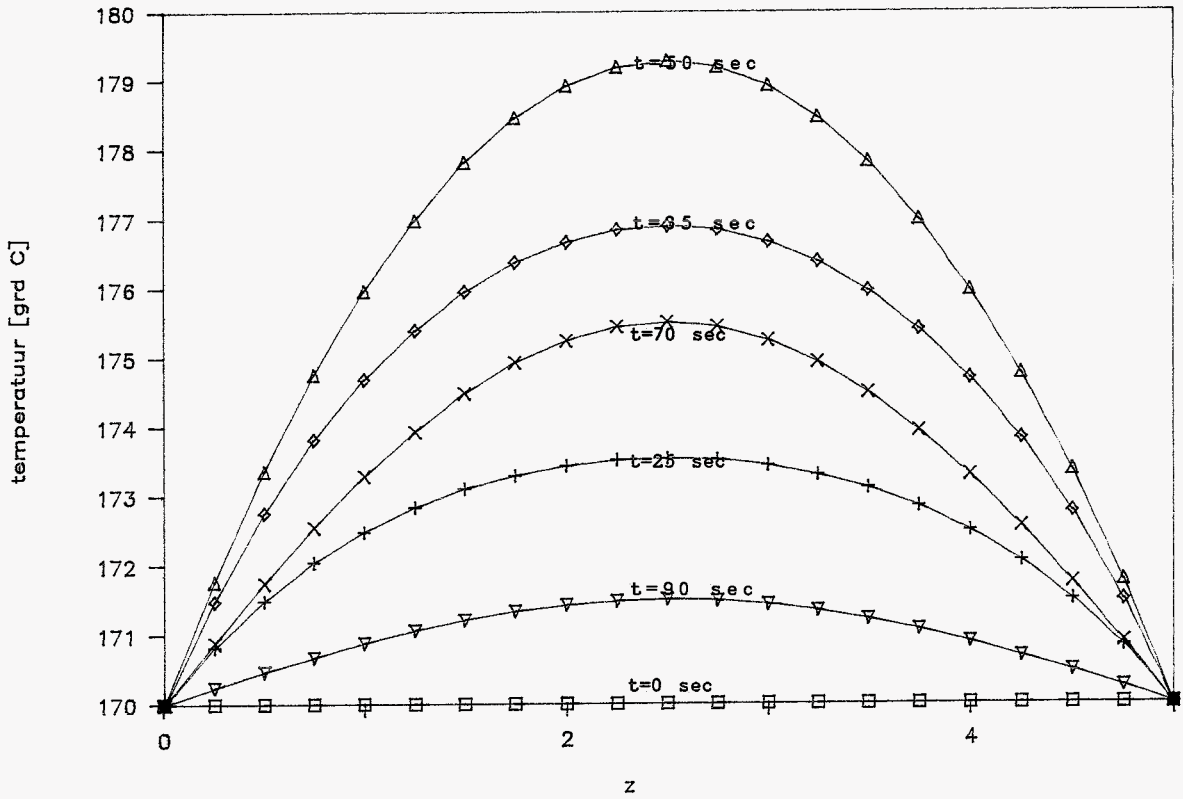
kristallisatiegraad.



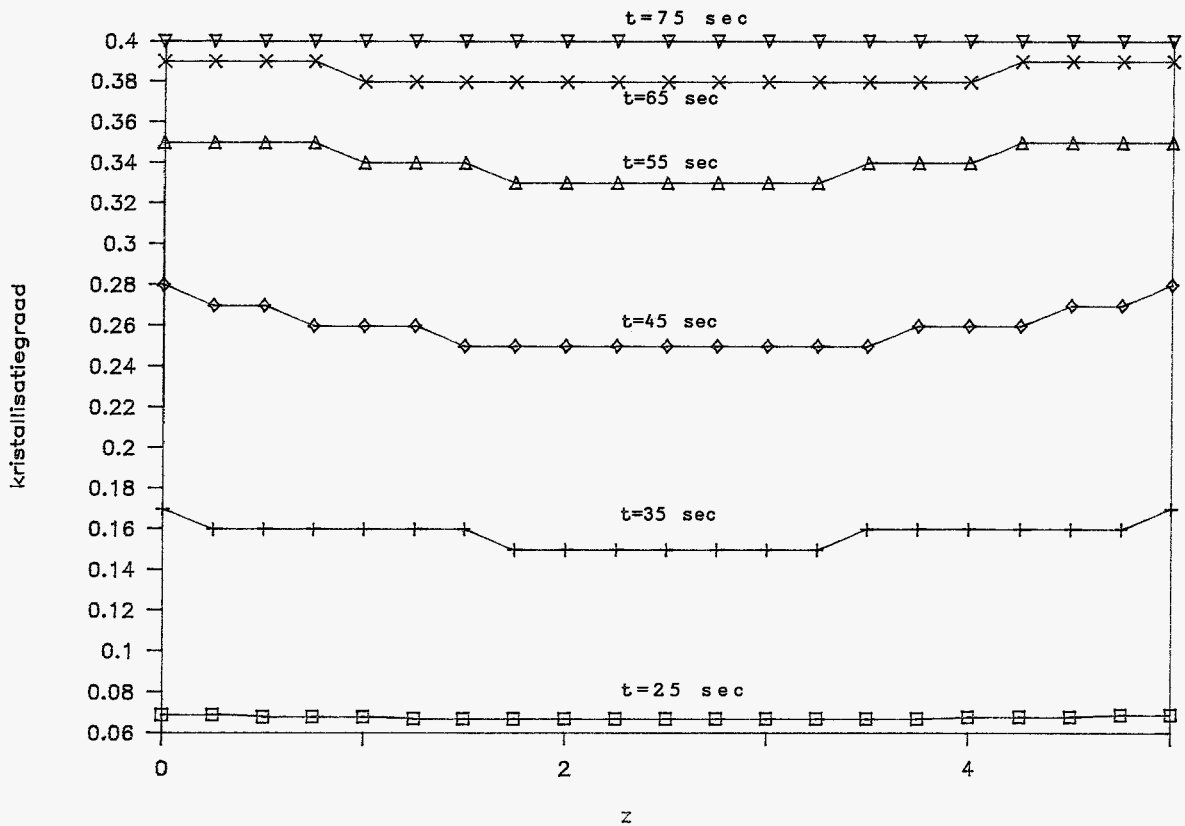
2.6.2 WARMTE-EFFECTEN DIE OPTREDEN TIJDENS KRISTALLISATIE.

In het tweede geval wordt voor PET de kristallisatie en de bijbehorende warmte-effecten onderzocht. De kristallisatiesnelheid-constante heeft een maximale waarde op $T=170$ C, zie figuur 1 blz.12 Het effect van de kristallisatiewarmte op de temperatuur van de plaat wordt in figuur 4a duidelijk gemaakt. De plaat wordt op een temperatuur van 170 C gebracht en daar gehouden. $T_{\text{begin}} = T_{\text{linkerwand}} = T_{\text{rechtterwand}} = 170$ C. Ten gevolge van de kristallisatie komt er warmte vrij en stijgt de temperatuur van de plaat. Doordat de temperatuur toe neemt, neemt de kristallisatiesnelheid af. Dit effect verklaart het feit dat de kristallisatiegraad in figuur 4b niet constant is.

figuur 4a
 temperatuurverloop tijdens kristallisatie.



figuur 4b
 kristallisatiegraad



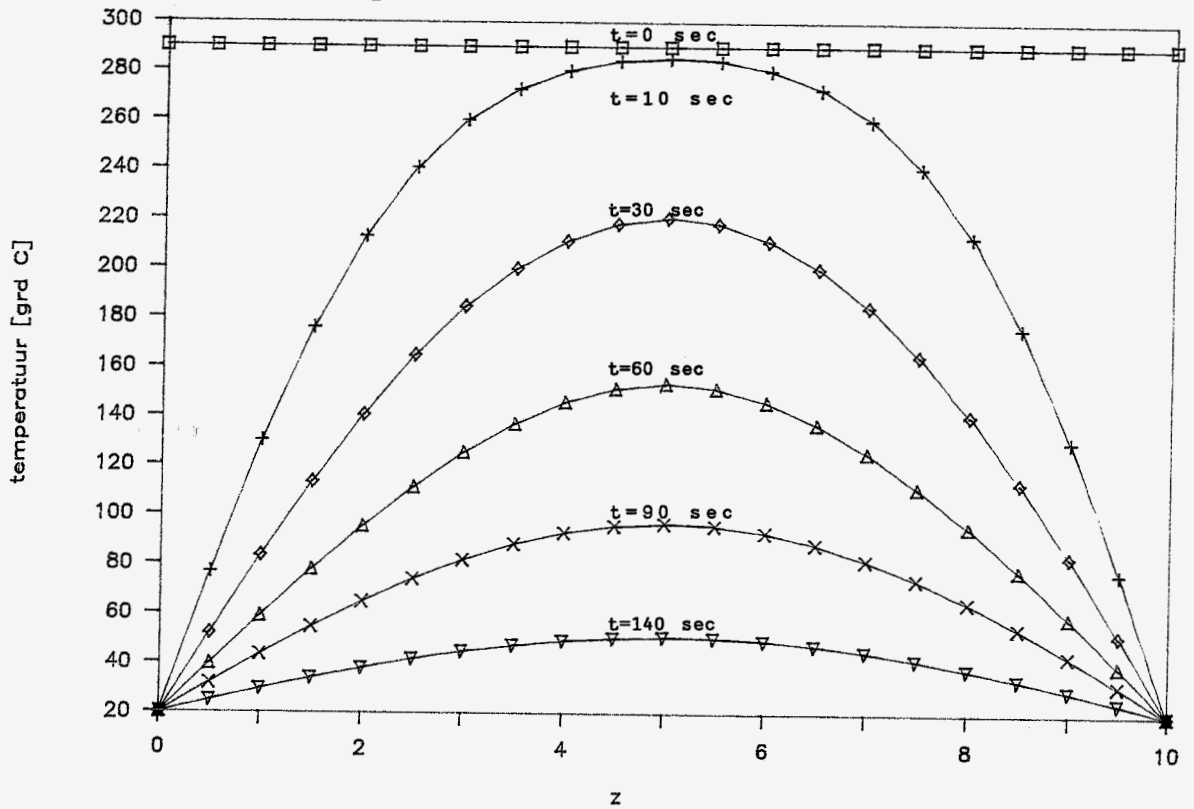
2.6.3 KRISTALLISATIE BIJ SNELLE AFKOELING.

Wanneer de afkoelsnelheid maar groot genoeg is, blijkt de uiteindelijk bereikte kristallisatiegraad niet constant over de plaatdikte te zijn. De randen van de plaat koelen zo snel af dat er geen kristallisatie mogelijk is, de kristallisatiesnelheidsconstante is nul.

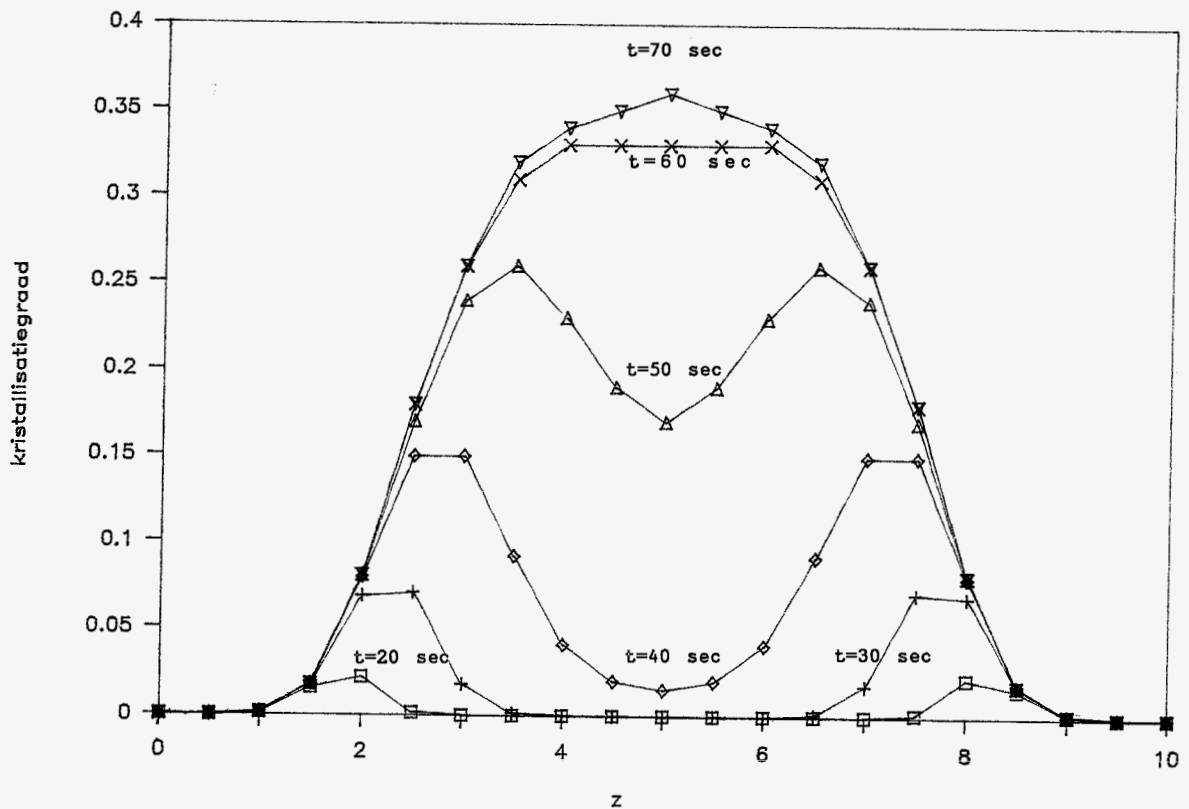
In figuur 5a is het temperatuurverloop bij afkoeling vanuit de smelt tot de kamertemperatuur gesimuleerd. In figuur 5b is de bijbehorende kristallisatiegraad weergegeven.

Deze simulatie biedt interessante mogelijkheden om het programma te testen. In 1990 komen bij ARLA de constanten uit het Velisaris-model (C1...C4) van de PET-folie D02-300 beschikbaar. Deze folie is 0.3 mm dik. Een pakket van 5 mm dik wordt gevormd door 15 laagjes. Warm dit pakket op tot bijvoorbeeld 230°C en koel het daarna tussen 2 gekoelde stalen platen tot kamertemperatuur. Van de verschillende laagjes is nu de kristallisatiegraad te bepalen door de dichtheid te meten. Door nu deze gemeten waarden te vergelijken met de berekende waarden, kan het model op de juistheid getest worden.

figuur 5a.
 temperatuurverloop bij snelle afkoeling vanuit de smelt tot kamertemperatuur.



figuur 5b
 kristallisatie bij snelle afkoeling vanuit de smelt tot kamertemperatuur.



2.7. CONCLUSIE.

De diverse PET-soorten die bij AKZO gemaakt worden hebben allemaal ongeveer dezelfde kristallisatiewarmte ($H_u = 10000\text{J/kg}$). Het blijkt dat deze kristallisatiewarmte vrij weinig effect heeft op het afkoelgedrag. De temperatuurverhoging ten gevolge van de kristallisatiewarmte is ongeveer 10 graden. Dit betekent bij een afkoeltraject van 200 tot 100 °C een temperatuurverandering van 5%

Ten aanzien van de bereikte kristallisatiegraad is een minder eenduidige conclusie te trekken aangezien de kristallisatiesnelheid sterk gestuurd kan worden door toevoegingen in het basispolymeer. De constanten die bij het berekenen van de voorbeelden (zie hoofdstuk resultaten) gebruikt zijn, zijn van een polymeer wat niet meer gebruikt wordt. Van het polymeer waarmee tegenwoordig vloeipersproeven bij ARLA worden uitgevoerd zijn de constanten (C1....C4) nog niet bekend. Zodra deze bekend zijn is het mogelijk om de juistheid van het model te verifiëren.

Voordat het kristallisatieprogramma gekoppeld wordt aan een nog te ontwerpen $2\frac{1}{2}$ -D vloeiperspakket is het sterk aanbevolen om deze verificatie uit te voeren en wel om de volgende reden. De constanten C1..C4 worden bepaald onder ideale omstandigheden met de Differential Scanning techniek (DSC). Het materiaal wat gevloeiperst wordt, hangt indien het in de smelt gebracht is als druppels tussen de glasvezels. Het materiaal bereikt een temperatuur van 300 °C waarbij het niet onder stikstof staat. Dit heeft degradatie tot gevolg. De glasvezels kunnen als kristallisatie- initiatoren werken. Deze factoren kunnen als gevolg hebben dat de constanten waarmee gerekend wordt niet representatief zijn voor de optredende kristallisatiegraad. De constanten zouden bepaald moeten worden van een materiaal wat de condities die optreden tijdens het persen heeft meegemaakt.

3 VISUALISATIE VAN STROMING VAN VEZELVERSTERKT PET GEDURENDE VLOEIPERSEN.

3.1. INLEIDING.

Om meer inzicht te krijgen in de stromingsverschijnselen en een uitspraak te kunnen doen over de optredende randvoorwaarden bij het vloei persen zijn enkele proeven uitgevoerd waarbij de stroming in de matrix wordt gevisualiseerd. Dit is gedaan door gebruik te maken van inleggingen bestaande uit lagen en ringen met verschillende kleuren. Deze proeven zijn buitengewoon interessant omdat ze met thermohardende materialen (SMC) al diverse malen zijn uitgevoerd [9,10], maar nog nooit, voor zover bekend, met vezelversterkte thermoplasten. De inleggingen zijn gevloeiperst met een Muller pers. Aan het verloop van de kleuren van het geperste produkt is het stromingsprofiel af te leiden. Het zal blijken dat bij thermoplasten heel andere effecten optreden dan bij thermoharders.

3.2. PROEFOMSCHRIJVING.

3.2.1. VOORBEREIDING.

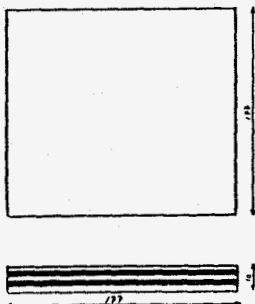
Het materiaal dat voor de experimenten is gebruikt is glasvlies versterigd (30 gew. %) polyethyleentherephthalaat PET 138 (wit) en PET 116 (zwart).

tabel 2.
gegevens van de gebruikte plaattypen.

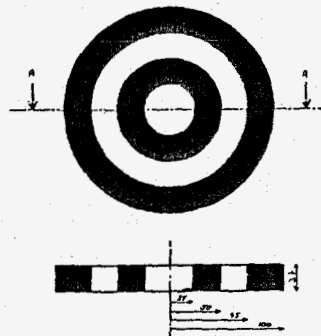
	PET 138	PET 116
leverancier	AKZO-plastic	AKZO-plastic
product range	Arnite	Arnite
dichtheid	1560 kg/m ³	1560 kg/m ³
gew.% glas	28	28
relative viscositeit	1.7	1.7
polymeer type	A04300	D02300
glastype	886-glas	Q6032
opbouw laminaat	4*400 µm	
gewicht	450 gr/m ²	
laminaatdikte	1.95 mm	3.70 mm
kleur	wit	zwart

Het zwarte en witte materiaal is op twee verschillende manieren gecombineerd. Er zijn gelaagde- en concentrische inleggingen gebruikt, zie figuur 6 en 7.

figuur 6.



figuur 7.



In het eerste geval is uitgegaan van plaatjes van 177-177 mm met een dikte van 1.95 mm. De plaatje zijn met een lintzaag op maat gemaakt. Vijf van deze plaatjes op elkaar gestapeld vormen dan de uitgangsplaat. Het tweede geval bestaat uit afwisselend zwarte en witte concentrische ringen van 3.70 mm dik. Deze ringen zijn uitgefreesd met een kotterbaar. Dit is een beiteltje dat radiaal over een arm instelbaar is en welke in een freesmachine ingespannen wordt. De afzonderlijke zwarte en witte ringen hebben dusdanige afmetingen (een overmaat van een halve millimeter op de diameter) dat ze met een rubber hamer klem in elkaar geslagen kunnen worden. Beide typen inleggingen zijn uitgeperst in een vierkante vlakke plaat matrijs met de afmetingen 250-250 mm.

Om vocht, wat in de loop der tijd in het plaatmateriaal diffundeerd, uit het materiaal te verdrijven worden de platen gedurende een nacht bij een temperatuur van 75 C in een vacuümoven gelegd. Dit vocht zorgt er namelijk voor dat het polymeer wanneer het wordt verwarmd, hydrolitisch degradeert. De lange macromoleculen worden opgesplitst in kortere delen. Dit heeft als gevolg dat de proefresultaten niet meer representatief zijn voor het uitgangsmateriaal. Verder wordt ten gevolge van deze degradatie het materiaal minder sterk en bros.

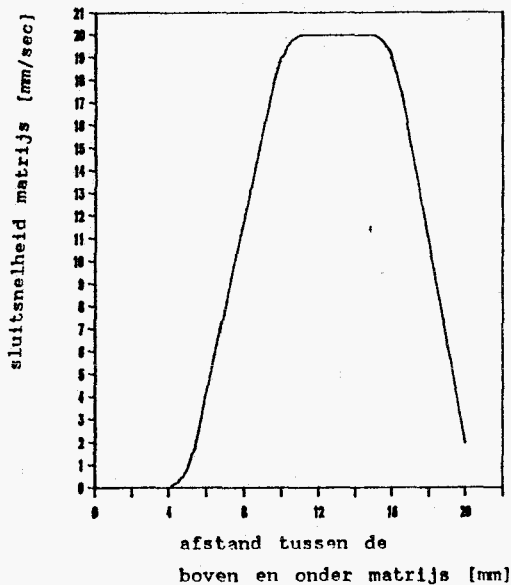
3.2.2. EXPERIMENTEN.

De proefstukken worden in een stralingsoven op de smelttemperatuur van het matrixmateriaal gebracht. Dit wordt gedaan door de oven eerst gedurende 6 seconden met een maximale intensiteit te laten stralen. Vervolgens wordt de oven bij de vierkante proefstukken gedurende 50 seconden en bij de ronde gedurende 100 seconden op 40% van het maximale vermogen ingesteld. Deze empirische instellingen worden gebruikt omdat de oven geen thermostaat of ander regelmechanisme heeft. De uiteindelijke temperatuur van de proefstukken wordt gemeten met een infraroodmeter. Deze

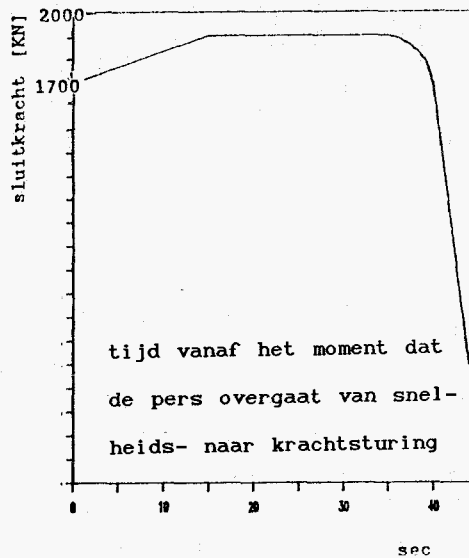
eindtemperatuur blijkt voor de verschillende proefstukken (binnen enkele graden nauwkeurig) rond 295 C te liggen.

De gevarieerde procesparameters zijn de matrijstemperatuur nl: 150 en 200 °C en de sluitsnelheid van de matrijs nl: 10 en 20 mm/sec. Beide typen inleggingen zijn bij de 4 mogelijke instellingen geperst. Tijdens het sluiten van de matrijs loopt de druk op. Op het moment dat de perskracht 1700 KN is, wordt er omgeschakeld van snelheidgestuurde sluiting naar krachtgestuurde sluiting van de matrijs. De kracht loopt dan langzaam op tot 1900 KN (wat overeenkomt met gemiddeld 304 bar) en blijft nog eens 20 seconden constant. Hierna opent de matrijs zich. In figuur 8 en 9 zijn de sluitcurven weergegeven.

figuur 8 snelheidgestuurde sluiting



figuur 9 krachtgestuurde sluiting.



Nadat de matrijs geopend is wordt de plaat afgekoeld met perslucht. De plaat krimpt dan een beetje en kan met behulp van een zuignap uit de matrijs worden gehaald. Lossingsmiddel bleek nauwelijks enig effect te hebben op het uitnemen van de plaat.

3.3. RESULTATEN.

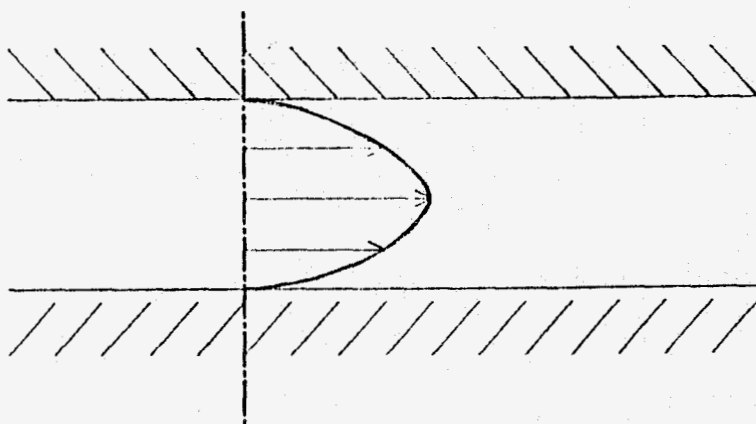
Om het stromingsprofiel beter te kunnen bekijken moeten de proefstukken doorgezaagd worden zodat het verloop van de verplaatsing van de kleuren over de dikte zichtbaar wordt.

3.3.1. DE CONCENTRISCHE PROEFSTUKKEN.

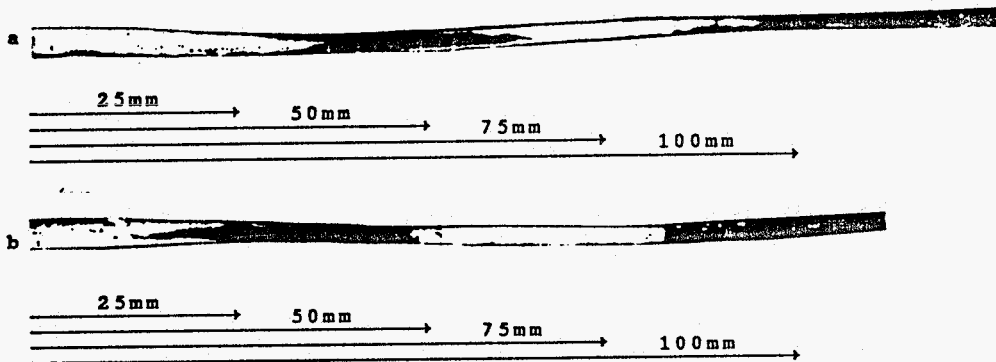
In de figuren 11 t/m 13 zijn de proefstukken weergegeven. De figuren a en b vormen samen een volledige doorsnede van een plaat. Onder de figuren zijn de afmetingen van het uitgangsmateriaal weergegeven.

Het belangrijkste wat opvalt bij de concentrische proefstukken is dat het polymeer stroomt met een parabolachtig vloeistof stromingsprofiel (figuur 10-13).

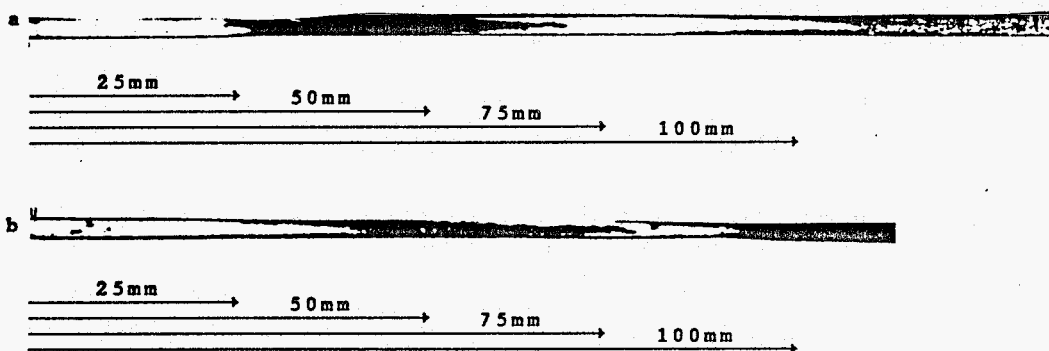
figuur 10 verloop van de snelheid waarmee het polymeer stroomt over de hoogte van de matris. (schematische weergave)



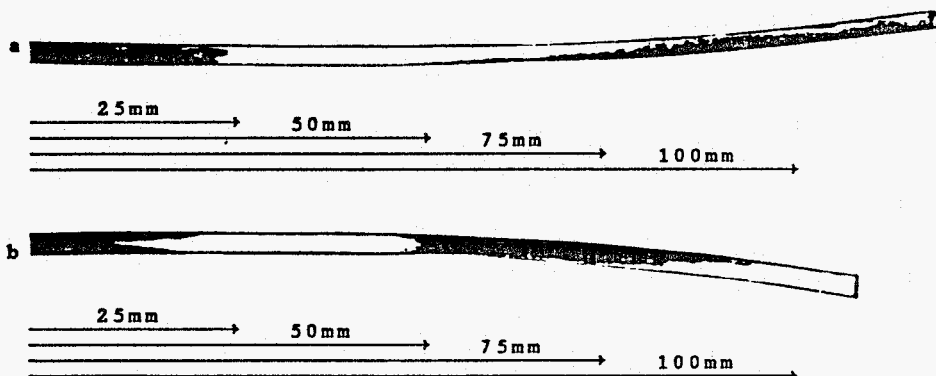
figuur 11 concentrisch proefstuk, starttemperatuur 2550C,
matrijsttemperatuur 2000C, perssnelheid 20mm/sec.



figuur 12 concentrisch proefstuk, starttemperatuur 2980C,
matrijsttemperatuur 1500C, perssnelheid 20mm/sec.



figuur 13 concentrisch proefstuk, starttemperatuur 2900C,
matrijsttemperatuur 1500C, perssnelheid 10mm/sec.



Wanneer de proefstukken worden vergeleken met de afmetingen van het uitgangsmateriaal (figuur 7) blijkt dat het materiaal dat in contact is met de matrijswand stolt en niet meer stroomt. Er treedt dus geen slip aan de wand op. De stroming van het materiaal in de matrijs kan worden benaderd met een vloeistofmodel. In de literatuur wordt dit fenomeen beschreven als "gegeneraliseerd Hele-Shaw snelheidsprofiel" [8]. Dit is in tegenstelling tot wat bij vloeipersproeven met thermohardende composieten (SMC) is geconstateerd [9,10]. Bij die proeven is er wel slip aan de wand. De verklaring hiervoor is als volgt.

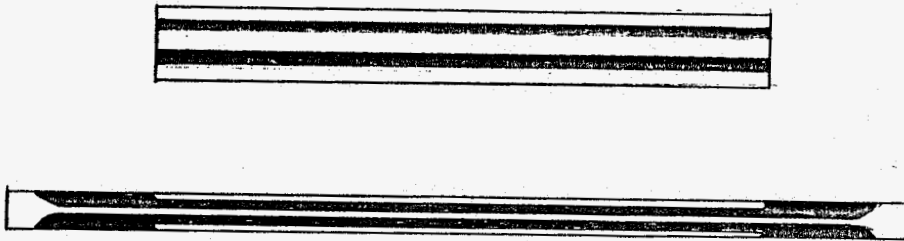
Thermohardende polymeren worden gevloeiperst in een matrijs welke warmer is dan het te persen materiaal. Dit heeft als gevolg dat de viscositeit van het materiaal wat zich aan de wand bevindt daalt. Dit laagje materiaal met een lagere viscositeit fungeert als een smeerfilm. In dit geval is er slip aan de wand aanwezig. Wanneer de uithardingsreactie begint, zal het materiaal aan de wand sneller in viscositeit stijgen dan het materiaal in het midden. Op dit moment zal het stromingsprofiel van "slip aan de wand" omschakelen naar "geen slip aan de wand".

Wat verder opvalt is dat de linker en rechter helften van de proefstukken niet identiek zijn. Het is niet zo dat het materiaal vanuit het centrum van het proefstuk radiaal uitstroomt. Dit wijst op een niet parallel sluiten van de matrijs.

3.3.2. DE GELAAGDE PROEFSTUKKEN.

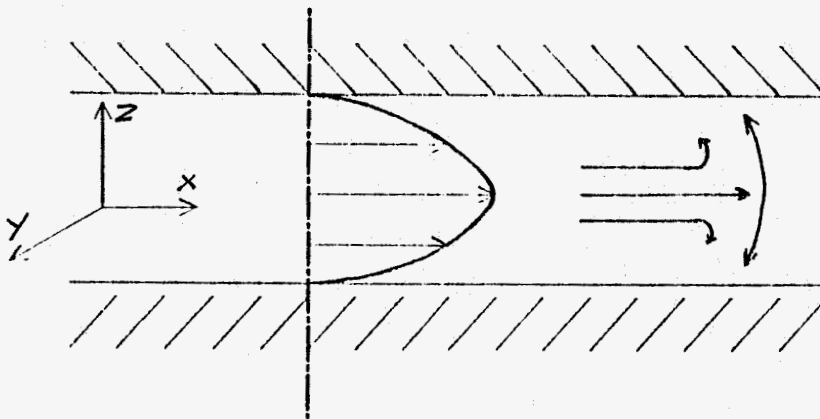
In de gelaagde proefstukken wordt het volgende stromingsprofiel gevonden.

figuur 14.



Hieruit blijkt dat de drie middelste lagen van binnen naar buiten zijn gevloeid. Dit is alleen mogelijk indien, uitgaande van de uitgangspositie, het materiaal voorwaarts in x- of y-richting en omhoog of omlaag in de z-richting stroomt.

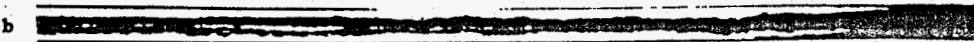
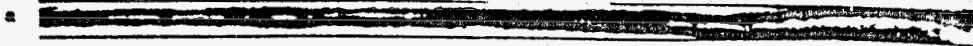
figuur 15.



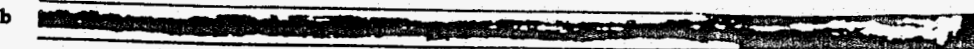
Dit wordt fonteinströmung genoemd. Fonteinströmung is eveneens een

kenmerk van het "Hele-Shaw" stromingsmodel [8].

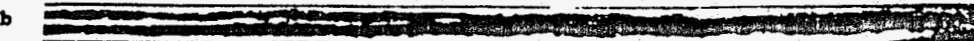
figuur 16 gelaagd proefstuk, starttemperatuur 292°C,
matrijstemperatuur 150°C, perssnelheid 20mm/sec.



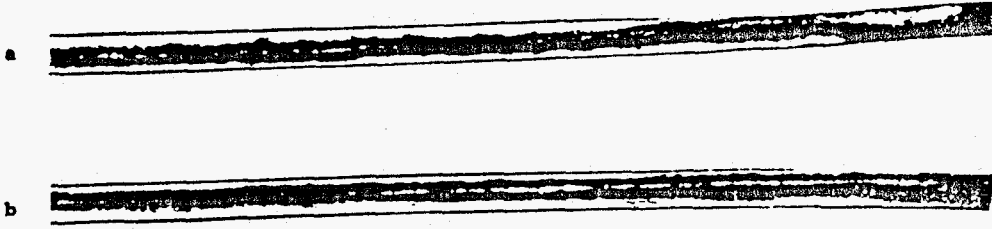
figuur 17 gelaagd proefstuk, starttemperatuur 303°C,
matrijstemperatuur 150°C, perssnelheid 10mm/sec.



figuur 18 gelaagd proefstuk, starttemperatuur 294°C,
matrijstemperatuur 200°C, perssnelheid 20mm/sec.



figuur 19 gelaagd proefstuk, starttemperatuur 390°C,
matrijstemperatuur 200°C, perssnelheid 10mm/sec.



Het effect van een lagere matrijstemperatuur is bij de gelaagde proefstukken duidelijk zichtbaar. Bij de lagere temperatuur is de witte laag aan de boven en onderkant, welke zijn gestold en dus niet gevloeid, dikker (zie figuren 16-19). De invloed van de sluitsnelheid van de pers is in de proefstukken niet meer terug te vinden. Dit in tegenstelling tot de literatuur over identieke proeven aan thermohardende materialen [8,9] waar de sluitsnelheid wel degelijk invloed had.

3.4. CONCLUSIE.

De belangrijkste conclusie die getrokken kan worden uit dit onderzoek is dat bij het vloeipersen van Polyethyleen-terephthalaat het vloeistofmodel geldt. Uit de concentrische proefstukken is af te leiden dat het materiaal stroomt met een paraboolachtig snelheidsprofiel. Aan de wand is er geen slip. De stroomsnelheid van het polymeer is daar gelijk aan nul. Uit de gelaagde proefstukken volgt dat nabij het vloeifront fonteininstroming optreedt. Deze effecten worden in de literatuur [8] ook wel beschreven als het Hele-Shaw stromingsprofiel.

Verder kan gesteld worden dat de perssnelheid geen merkbare invloed heeft op het stromingsprofiel. De temperatuur daarentegen wel. Des te lager de matrijstemperatuur is, des te dikker de gestolde laag aan de matrijswand zal zijn.

Dit alles staat in tegenstelling tot eerder uitgevoerde proeven met thermohardende matrix materialen (SMC), vergelijk de artikelen van Barone en Caulk [9,10]. Bij het vloeipersen van thermoharders is de stroomsnelheid in eerste instantie constant over de doorsnede en de slip is geconcentreerd aan de matrijswanden. Verschillen in perssnelheid hebben een duidelijke invloed.

Een volgende stap op weg naar een vloeiperspakket is het modelleren van de stroming. De continuïteits- en impulsvergelijking kunnen met de hier gevonden randvoorwaarden omgewerkt worden tot een stromingsmodel. Wanneer dit model numeriek wordt verwerkt zal het mogelijk zijn om de stroming van vezelversterkt PET te simuleren.

LITERATUUR.

- 1 Velisaris, C.N., Seferis, J.C., HeatTransfer Effects on Processing-Structure Relationships of Polyetheretherketone (PEEK) Based Composites. In: Polymer Engineering and Science, Vol.28 No.9 pp.583-591 (1988).
- 2 Velisaris, C.N., Seferis, J.C., Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK) Matrices. In: Polymer Engineering and Science, Vol.26 No.22 pp.1574-1581 (1986).
- 3 Cebe, P., Aplication of the Parallel Avrami Model to Crystallization of Poly(etheretherketone). In: polymer Engineering and Science, Vol.28 No.18 pp.1192-1197 (1988).).
- 4 Crielaard, J.C., Prediction of Crystallization During Pressing in Fibre Reinforced Polyethylenetherephthalate (PET) Sheet. Afstudeerverslag HTS Utrecht. (1989).
- 5 Crank, J., Nicolson, P., A Practical Method for Numerical Evaluation of Solutions of Partial Differential Equations of the Heat Conduction Type. (1946).).
- 6 Veltkamp, G.W., Geurts, A.J., Numerieke Methoden. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (1987).
- 7 Woo Il Lee, Springer, G.S., A Model of the Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites. In: Journal of Composite Materials, Vol.21 (1987).
- 8 Isayen, A.I., Injection and Compresion Molding Fundamentals, compression molding of polymers and composites.
- 9 Barone, M.R., Caulk, D.A., Kinematics of Flow in Sheet Molding

Compounds. In: Polymer Composites, Vol.6 No.2 pp.105-109 (1985).

10 Barone, M.R., Caulk, D.A., A Model for the Flow of a Chopped Fibre Reinforced Polymer Compound in Compression Molding. In: Journal of Applied Mechanics, Vol.53 pp.361-371 (1986).

BIJLAGE 1.

RULES OF MIXTURE.

De materiaal eigenschappen dichtheid, specifieke warmte en thermische geleidbaarheid worden berekend met de volgende vergelijkingen:

$$\text{dichtheid} \quad : \quad \rho_{co} = V_f \cdot \rho_f + (1 - V_f) \cdot \rho_m \quad (1)$$

$$\text{specifieke warmte} \quad : \quad C_{co} = M_f \cdot C_f + (1 - M_f) \cdot C_m \quad (2)$$

$$\text{thermische geleidbaarheid: } K_{co} = \frac{K_f \cdot (1 - \sqrt{V_f} + V_f) + K_m \cdot (\sqrt{V_f} - V_f)}{K_m \cdot \sqrt{V_f} + K_f \cdot (1 - \sqrt{V_f})} \cdot K_m \quad (3)$$

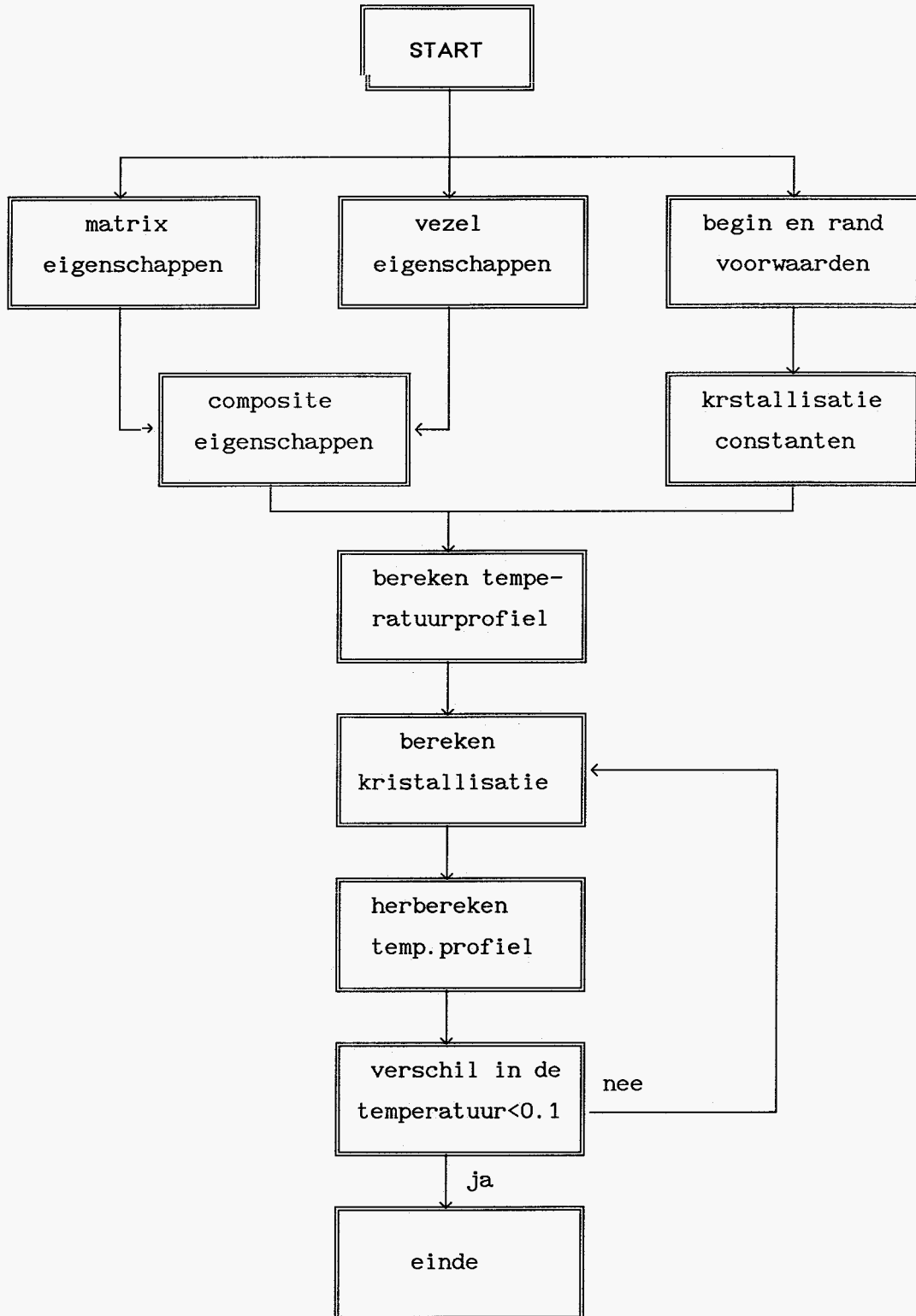
De indices co , f en m verwijzen respectievelijk naar de composiet, de vezel en de matrix.

M_f is de massafractie van het matrix materiaal ten opzichte van de massa van de composiet.

$$M_f = \frac{(1 - V_f) \cdot \rho_m}{\rho_f \cdot V_f + \rho_m \cdot (1 - V_f)} \quad (4)$$

zie [7].

BIJLAGE 2. FLOWCHART.



BIJLAGE 3.

energievergelijking:

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{K_{co}}{\rho_{co} * C_{co}} * \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} + (1 - V_f) * \frac{\rho_{krist} * H_u}{\rho_{co} * C_{co}} * \frac{\partial X(T, t)}{\partial t} \quad (5)$$

De afgeleide van de temperatuur naar de tijd wordt vervangen door een voorwaarts differentieschema.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T(t + \delta t) - T(t)}{\delta t} + o(\delta t)^2 \quad (6)$$

De tweede afgeleide naar de plaats wordt vervangen door een centraal differentieschema rond:

$$\frac{T(z, t + \delta t) + T(z, t)}{2} = \frac{T(i, n + 1) + T(i, n)}{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial z^2} * \left\{ \frac{T(i, n + 1) + T(i, n)}{2} \right\} \text{ geeft na \u00e9n maal achterwaarts differentie\u00ebren:}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} * \frac{1}{2} * \left\{ \frac{T(i, n + 1) - T(i - 1, n + 1) + T(i, n) + T(i - 1, n)}{\delta z} \right\}$$

Vervolgens een maal voorwaarts differentie\u00ebren levert:

$$\frac{1}{2} * \frac{1}{\delta z^2} * \left\{ T(i + 1, n + 1) - T(i, n + 1) - (T(i, n + 1) - T(i - 1, n + 1)) + T(i + 1, n) - T(i, n) - (T(i, n) - T(i - 1, n)) \right\} \quad (7)$$

Dit is het centraal differentieschema.

De energievergelijking (5) wordt nu met vergelijking (6) en (7):

$$\begin{aligned}
 T(i,n+1)-T(i,n) = & \frac{\delta t * K}{2\delta z^2 * \rho_{co} * C_{co}} * \left\{ T(i+1,n+1)-T(i,n+1) \right. \\
 & \left. -(T(i,n+1)-T(i-1,n+1))+T(i+1,n)-T(i,n)-(T(i,n)-T(i-1,n)) \right\} \quad (8) \\
 & + (1-V_f) * \frac{\rho_{krist} * H_u}{\rho_{co} * C_{co}} * \frac{\partial X(T,t)}{\partial t}
 \end{aligned}$$

Alle n+1 termen worden naar links gebracht na links en rechts met

$$-1 * \frac{2\delta z^2 * \rho_{co} * C_{co}}{\delta t * K} = -S \text{ vermenigvuldigd te zijn:}$$

$$\begin{aligned}
 \left\{ T(i-1)-2(s+1)T(i)+T(i+1) \right\}_{n+1} = & - \left\{ T(i-1)+2(s-1)T(i)+T(i+1) \right\}_n \\
 & -2*(1-V_f) * \frac{\rho_{krist} * H_u}{\rho_{co} * C_{co}} * S * \frac{\partial X(T,t)}{\partial t}
 \end{aligned}$$

BIJLAGE 4.

PROGRAMMALISTING.

```
c      * * * * *
c      * This program calculates the temperature profile which appears *
c      * when a plate of infinite dimensions in x and y direction is  *
c      * been cooled down. The plate thickness (z-direction) has been  *
c      * divided into a finite numbers of elements (J). The temperature*
c      * profile starts at t=0 sec with T=Tb and ends when the        *
c      * temperature is equal to the boundary temperature. At the same *
c      * time the crystallinity profile of the matrix which appears   *
c      * during the cooling period has been calculated. To describe the*
c      * crystallinity profile, the models of Avrami and Velisaris are *
c      * used
c      * * * * *
c
c      * * * * *
c      * The input file krist.dat can be modified with a text editor. *
c      * The output files krist1.out, krist2.out and krist3.out are   *
c      * overwritten each time the program is executed. To run the    *
c      * program, give the command "krist"
c      * * * * *
c
      IMPLICIT REAL*8 (C-H,P-U)
      IMPLICIT REAL*8 (K,I)
      IMPLICIT INTEGER (Z)
      IMPLICIT CHARACTER*12 (O)
      DIMENSION T(41,2), Toud(41), f(41), u(41), d(41), e(41),
&l(41), dcdt(41), krist(41), place(41), Tfinish(41),
&dint(41,2)
c
      IR=10
      IW1=20
      IW2=30
c      IW3=40
      IW4=50
      OPEN (IW1, FILE='KRIST1. OUT')
      OPEN (IW2, FILE='KRIST2. OUT')
c      OPEN (IW3, FILE='KRIST3. OUT')
      OPEN (IW4, FILE='KRIST4. OUT')
      OPEN (IR, FILE='KRIST1. DAT')
100 FORMAT(50X, F8.2)
110 FORMAT(50X, I5)
120 FORMAT(50X, E12.4)
130 FORMAT(/,/, 50X, F8.2)
135 FORMAT(/, 50X, I5)
140 FORMAT(50X, A12)
c
```

```

READ(IR, 140) O
READ(IR, 100) dtone
READ(IR, 135) zz
READ(IR, 100) dttwo
READ(IR, 100) time
READ(IR, 110) ntp
READ(IR, 100) Tb
c READ(IR, 100) Tl
c READ(IR, 100) Tr
READ(IR, 100) Tlcr
READ(IR, 100) Trcr
READ(IR, 100) Trb
READ(IR, 100) Tlb
READ(IR, 110) J
READ(IR, 100) th
READ(IR, 100) KCm
READ(IR, 100) ROm
READ(IR, 100) Cm
READ(IR, 100) KCf
READ(IR, 100) ROF
READ(IR, 100) Cf
READ(IR, 100) Ff
READ(IR, 130) AXm
READ(IR, 100) BXm
READ(IR, 100) Xinit
READ(IR, 120) Hu
READ(IR, 100) Rm
READ(IR, 120) C1
READ(IR, 100) C2
READ(IR, 120) C3
READ(IR, 100) C4
READ(IR, 100) Tg
READ(IR, 100) Tm
READ(IR, 100) g
CLOSE(IR)

c
c
c
c
matrix mass fraction
Fm=1-Ff
c
c
c
matrix volume fraction
Vm=1/(1+(Rom/Rof)*((1/Fm)-1))
c
c
c
fiber volume fraction
Vf=1-Vm
c
c
total density composite
ROco=Vm*ROm+(1-Vm)*ROF
c

```



```

c
c
c          total specific heat composite
Cco=Fm*Cm+(1-Fm)*Cf
c
c          total thermal conductivity
c          composite
KCco=((Kcf*(1-SQRT(Vf))+Vf)+Kcm*(sqrt(Vf)-Vf))/
&(Kcm*SQRT(Vf)+Kcf*(1-SQRT(Vf)))*Kcm
c
c          factor S, (Sone, Stwo)
c          appears when in the energy equation the
c          derivatives are been replaced by finite
c          difference ratios
Sone=ROco*Cco*((th*0.001/J)**2)/(dtone*KCco)
Stwo=ROco*Cco*((th*0.001/J)**2)/(dttwo*KCco)
c
c          crystallisation constant q, (qone, qtwo)
qone=-2*((1-Vf)*Hu*Rm/(ROco*Cco))*dtone*Sone
qtwo=-2*((1-Vf)*Hu*Rm/(ROco*Cco))*dttwo*Stwo
c
DO 150 i=1, J+1
    T(i,2)=Tb
    place(i)=(i-1)*th/J
    Tfinish(i)=Tb-273.18
150 CONTINUE
c
WRITE(IW2,1200)
WRITE(IW2,1210)
WRITE(IW2,1220)
WRITE(IW1,530) (place(i),i=1,J+1)
WRITE(IW2,540) (place(i),i=1,J+1)
WRITE(IW1,510) 0.0, (Tfinish(i),i=1,J+1)
c
c          Z is the total number of time steps
c          IDNINT = rounding to integer
Z=ZZ+IDNINT((time-ZZ*dtone)/dttwo)
c
c          every rr-th time step is written
c          to output file
c          DNINT rounding to nearest whole number
rr=DNINT((ZZ+((time-ZZ*dtone)/dttwo))/ntp)
c
c          n= time step which has been calculated
DO 1000 n=1,Z
    IF (n.LE.ZZ) THEN

```

```

                S=Sone
                dt=dtone
                dtn=n*dt
                q=qone
            ELSE
                S=Stwo
                dt=dttwo
                dtn=ZZ*dtone+(n-ZZ)*dttwo
                q=qtwo
        ENDIF
        WRITE(*,*) 'n=',n
c
c
c
                boundary conditions
        IF (Tb-Tlcr*(n-1)*dt .GE. T1b) THEN
                T(1,1)=Tb-Tlcr*(n-1)*dt
            ELSE
                T(1,1)=T1b
        ENDIF
        IF (Tb-Trcr*(n-1)*dt .GE. Trb) THEN
                T(J+1,1)=Tb-Trcr*(n-1)*dt
            ELSE
                T(J+1,1)=Trb
        ENDIF
        IF (Tb-Tlcr*(n)*dt .GE. T1b) THEN
                T(1,2)=Tb-Tlcr*(n)*dt
            ELSE
                T(1,2)=T1b
        ENDIF
        IF (Tb-Trcr*(n)*dt .GE. T1b) THEN
                T(J+1,2)=Tb-Trcr*(n)*dt
            ELSE
                T(J+1,2)=Trb
        ENDIF
c
c
c
        DO 200 i=1,J+1
c
c
c
                initial conditions
                IF(n.EQ.1) THEN
                        T(i,1)=Tb
                    ELSE
                        T(i,1)=T(i,2)
                ENDIF
c
                Toud(i)=0
                f(i)=0
                e(i)=0
                d(i)=0
                u(i)=0
                dcdt(i)=0

```

```

                dint(i,1)=dint(i,2)
c
200    CONTINUE
c
c                At this point the calculation starts
c                The energy equation is rewritten in
c                matrix form as:
c                A*T(new)=B*T(old)+C
c
c                In line 200-300 a new set of
c                temperatures has been calculated.
c
                u(2)=-2*(s+1)
                d(2)=-2*(s-1)*T(2,1)-T(3,1)-T(1,1)-T(1,2)
                d(J)=-T(J-1,1)-2*(s-1)*T(J,1)-T(J+1,1)-T(J+1,2)
                DO 220 i=3,J-1
                    d(i)=-T(i-1,1)-2*(s-1)*T(i,1)-T(i+1,1)
220    CONTINUE
                GOTO 250
230    DO 240 i=1,J+1
                Toud(i)=T(i,n+1)
240    CONTINUE
250    e(2)=d(2)+f(2)
                DO 260 i=3,J
                    u(i)=-2*(s+1)-1/u(i-1)
                    e(i)=d(i)+f(i)-e(i-1)/u(i-1)
260    CONTINUE
                T(J,2)=e(J)/u(J)
                DO 300 i=J-1,2,-1
                    T(i,2)=(e(i)-T(i+1,2))/u(i)
300    CONTINUE
c
c                A new row of temperatures is known here
c                With this new row of temperatures in
c                line 300-400 the crystallisation heat is
c                calculated.
c
                DO 310 i=1,J+1
                    IF(DABS(T(i,2)-Toud(i)).GT.0.1) goto 315
310    CONTINUE
                GOTO 500
315    DO 400 i=1,J+1
c
c                K= crystallisation rate constant
c                K=K(T(i,2)
c
                IF (T(i,2).GE.Tm) THEN
                    K=0
                ELSEIF (T(i,2).LE.(Tg-C4)) THEN
                    K=0
c
                ELSEIF

```

```

c      &      ((DABS(C2/(T(i,2)-Tg+C4)+C3/(T(i,2)*(Tm-T(i,2)))**2
c      &      ))).GT.30) THEN
c              K=0
c              ELSE
c
c              model of Velisaris
c
c              b=(-(C2/(T(i,2)-Tg+C4)+C3/(T(i,2)*(Tm-t(i,2)))**2)))
c              K=C1*T(i,2)*EXP(b)
c      ENDIF
c
c      dint(i,2)=dint(i,1)-(dt*K*g*((dtn)**(g-1)))
c      Xm=AXm*T(i,2)+BXm
c      krist(i)=(1-(1-(Xinit/Xm))*DEXP(dint(i,2)))*Xm
c      f(i)=(q*(Xm-Xinit)*K*g*((dtn)**(g-1)))*DEXP(dint(i,2))
c
c      400      CONTINUE
c
c              At this point the terms f(i,2) are known
c              The program jumps back to line 230 and
c              recalculates the temperatures
c
c      GOTO 230
c
c              In line 500-540 the temperature and
c              crystallisation rate profiles are
c              written to a file
c
c      500      CONTINUE
c              check=n/rr-DNINT(n/rr)
c              IF((n.EQ.1) .OR. (check .EQ. 0.0) .OR. (n.EQ.Z))
c      &              THEN
c      501              DO 505 i=1,J+1
c              Tfinish(i)=T(i,2)-273.18
c      505              CONTINUE
c
c                      WRITE(*,*) 'dtn=',dtn
c                      WRITE(IW1,510) dtn,(Tfinish(i),i=1,J+1)
c                      WRITE(IW2,520) dtn,(krist(i),i=1,J+1)
c
c              ENDIF
c      510      FORMAT (F5.1,21F7.2)
c      520      FORMAT (F5.1,21E8.2)
c      530      FORMAT ('t 0',21F7.2)
c      540      FORMAT ('t 0',21F8.2)
c      1000 CONTINUE
c
c      1010 FORMAT(/,'TEMPERATURE PROFILE DURING CRYSTALLISATION OF ',A12)
c      1040 FORMAT(/,/, 'composite properties:',/)
c      1050 FORMAT('density:',                22X,F10.3,1X,'Kg/m^3')
c      1060 FORMAT('specific heat:',          16X,F10.3,1X,'J/Kg*K')
c      1070 FORMAT('thermal conductivity:',  10X,F10.3,1X,'J/m*sec*K')
c      1080 FORMAT('plate thickness:',       14X,F10.3,1X,'mm')
c      1090 FORMAT('fibre volume fraction:',  8X,F10.3)

```

```

1100 FORMAT('initial crystallinity:',          8X,F10.3)
1110 FORMAT('heat of crystallisation:',        6X,F10.3,1X,' J/Kg')
1120 FORMAT('thermal constants',/)
1130 FORMAT('left side:',2X,'end temperature:', 2X,F10.3,1X,'drg C')
1140 FORMAT(12X,'cooling rate:',              5X,F10.3,1X,'drg C/sec')
1150 FORMAT('right side:',1X,'end temperature:',2X,F10.3,1X,'drg C')
1160 FORMAT(12X,'cooling rate:',              5X,F10.3,1X,'drg C/sec')
1170 FORMAT('initial temperature:',          10X,F10.3,1X,'drg C')
1180 FORMAT(/,/, 'THERMAL PROFILE',          25X,      1X,'drg C')
1200 FORMAT('CRYSTALLINITY PROFILE')
1210 FORMAT(3X,'position [mm]')
1220 FORMAT(3X,'----->')

c
WRITE(IW4,1010) O
WRITE(IW4,1040)
WRITE(IW4,1050) ROco
WRITE(IW4,1060) Cco
WRITE(IW4,1070) KCco
WRITE(IW4,1080) th
WRITE(IW4,1090) VF
WRITE(IW4,1100) Xinit
WRITE(IW4,1110) Hu
WRITE(IW4,1120)
WRITE(IW4,1130) T1b-273.18
WRITE(IW4,1140) T1cr
WRITE(IW4,1150) Trb-273.18
WRITE(IW4,1160) Trcr
WRITE(IW4,1170) Tb-273.18
WRITE(IW4,1180)
CLOSE(IW1)
CLOSE(IW2)
c
CLOSE(IW3)
CLOSE(IW4)

c
c
c
END

```