

Multi-mode modellering van polycarbonaat

Citation for published version (APA):

Toonssen, P. J. (1993). *Multi-mode modellering van polycarbonaat*. (DCT rapporten; Vol. 1993.157). Technische Universiteit Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1993

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.

Multi-mode modellering van polycarbonaat

P.J. Toonssen
WFW 93.157

Stageverslag
Technische Universiteit Eindhoven
Faculteit Werktuigbouwkunde
Vakgroep Fundamentele Werktuigkunde
Begeleider: Dr.Ir. L.E. Govaert
Eindhoven, Oktober 1993

Samenvatting

Het gedrag van polycarbonaat blijkt niet afdoende te beschrijven met behulp van een niet-lineair Maxwell-model. Getracht is om een realistische beschrijvingswijze te verkrijgen door gebruik te maken van een model, waarbij een aantal Maxwell-modellen parallel zijn geschakeld. Het op deze manier 'gebouwde' model bestaat dus uit een aantal elementen, waarbij het gedrag van elk element bepaald wordt door de bijbehorende tijdconstante. Er zijn dus meerdere tijdconstanten 'gevangen' binnen dit model, vandaar de naam 'multi-mode'-modellering. Om het model te toetsen zijn kruipproeven verricht, waaruit volgt dat het goed mogelijk is om polycarbonaat te modelleren op bovenstaande manier. Tevens is het effect van temperatuurverhoging op het gedrag van polycarbonaat in ogenschouw genomen. De resultaten wijken af van de verwachtingen wegens een ogenschijnlijke 'verjonging' van het materiaal als gevolg van temperatuurverhoging.

Inhoud.

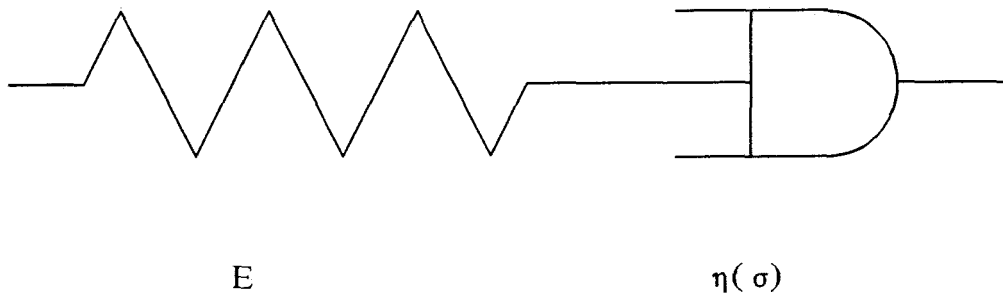
1 Inleiding	3
2 Modelvorming	5
2.1 Single-mode model	5
2.2 Eyring theorie	6
2.3 Multi-mode model	9
2.4 Beperkingen	10
3 De experimenten	11
3.1 Het materiaal	11
3.2 De opstelling	11
3.3 Controle extensionmeter	11
3.4 Kruipproeven	12
3.5 Trekproeven	12
3.6 Kruipproeven bij verhoogde temperatuur	12
4 De resultaten	13
4.1 Resultaten van de kruipproeven	13
4.2 Resultaten van de kruipproeven bij verhoogde temperaturen	17
5 Conclusies	19
Referenties	20

1 Inleiding.

Het gebruik van polymeren neemt een steeds grotere omvang aan.

In vele toepassingen vervangen zij conventionele materialen zoals metalen, hout en natuurlijke vezels zoals katoen en wol. Met name worden zij steeds belangrijker in het gebied van de technische toepassingen. Niet alleen de mate van gebruik neemt steeds grotere vormen aan, ook de eisen die men aan polymere materialen stelt worden steeds groter. Het is daarom van uitermate groot belang dat er modellen ontwikkeld worden, die het gedrag van polymeren onder mechanische belasting, zo goed mogelijk voorspellen.

In de volgende hoofdstukken zet ik uiteen, hoe het bestaande niet-lineaire visco-elastische model (figuur 1.1), met als componenten een Hookse veer met modulus E en een demper met viscositeit $\eta(\sigma)$, uit te breiden is naar een model dat de realiteit beter benaderd.



Figuur 1.1 Niet-lineair visco-elastisch model.

Dit zogenaamde niet-lineaire Maxwell-model geeft weliswaar redelijke betrouwbare resultaten in het geval van grote plastische deformaties, en een verschijnsel zoals 'necking' wordt er afdoende mee verklaard, echter bij lage rekken of spanningen zien we dat de 'modeluitkomsten' niet langer overeenkomen met de werkelijkheid.

Het model voorspelt in deze situaties namelijk elastisch gedrag, hetgeen niet blijkt te kloppen. De reden hiervan is dat er meer tijdconstanten een rol spelen dan in beginsel is aangenomen. Blijkbaar hebben we een model nodig dat een spectrum van relaxatietijden herbergt.

In H2 vindt u de theorie, gebruikt om zo'n model tot stand te brengen.
In H3 beschrijf ik hoe getracht is het model te toetsen aan de werkelijkheid.
Tevens besteed ik aandacht aan experimenten die zijn uitgevoerd bij verhoogde temperatuur. H4 bespreekt de resultaten en laat ruimte voor discussie, waarna in H5 mijn uiteindelijke conclusies volgen.

2 Modelvorming.

2.1 Single-mode model

Het eenvoudigst denkbare visco-elastische model is het lineaire Maxwell-model, bestaande uit een in serie geschakelde Hookse veer en een newtonse demper met viscositeit η . De bewegingsvergelijking van dit model luidt als volgt:

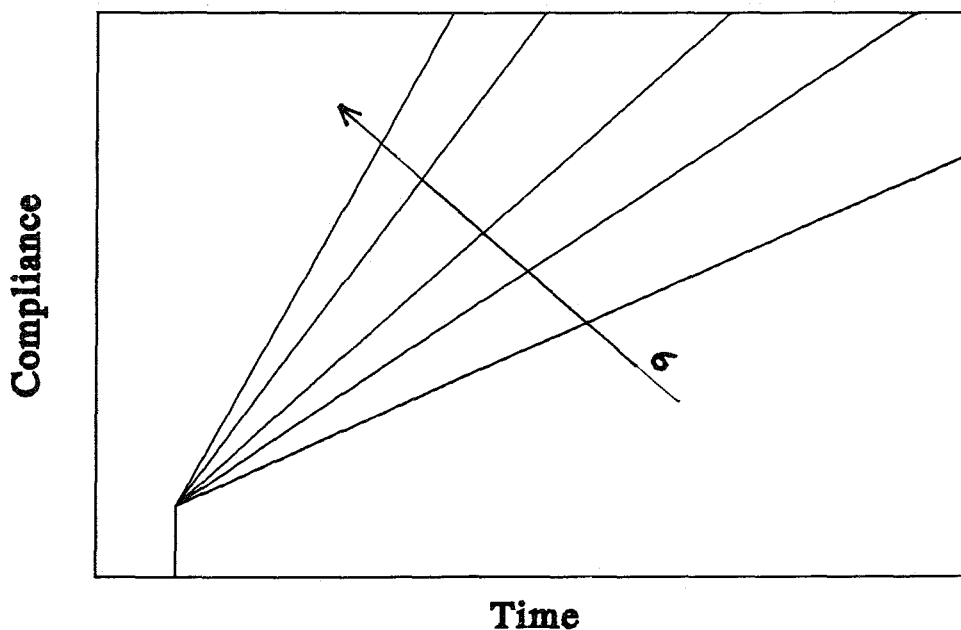
$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau} \sigma = E \dot{\epsilon} \quad \text{met: } \tau = \frac{\eta}{E} \quad (2.1)$$

Een wat realistischer model wordt verkregen door de viscositeit η afhankelijk te maken van de spanning σ (figuur 1.1). Het model bevat nu een niet-lineaire demper. Wanneer men als input voor zo'n model een constante spanning neemt, en als afhankelijke variabele de rek, ofwel men onderwerpt het model aan kruip, dan volgt voor de kruipcompliantie de volgende functie:

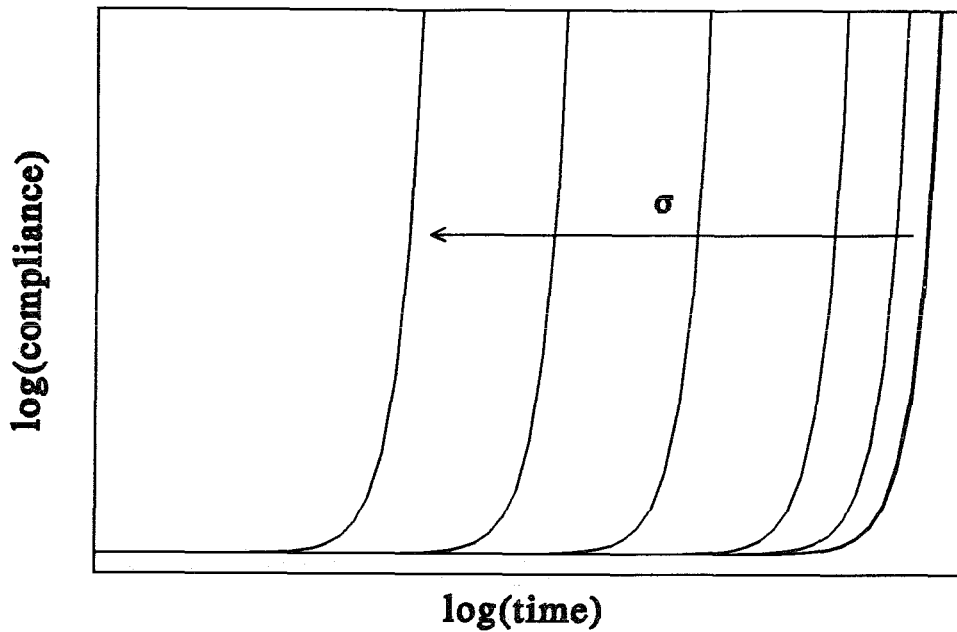
$$D(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta(\sigma)} \quad (2.2)$$

waarin E_0 de beginmodulus van het materiaal is.

Wanneer we $D(t)$ en $\log D(t)$ uitzetten tegen t , respectievelijk $\log t$, dan vinden we de plaatjes zoals hieronder geschetst in de figuren 2.1 en 2.2.



Figuur 2.1 Kruipcompliantie tegen tijd voor single-mode model.



Figuur 2.2 Logaritme van de kruipcompliance tegen de logaritme van de tijd voor een single-mode model.

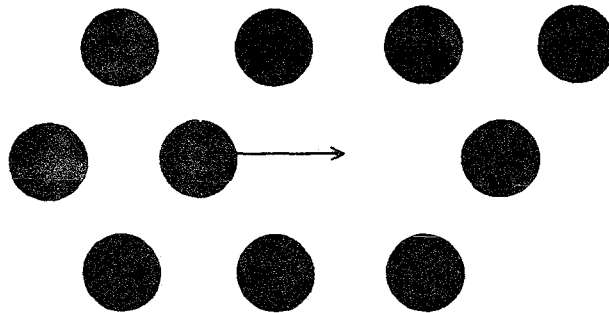
Men ziet in deze twee plaatjes dat een verhoging van de spanning een verlaging van de relaxatietijd tot gevolg heeft, hetgeen tevens volgt uit:

$$\tau(\sigma) = \frac{\eta(\sigma)}{E} \quad (2.3)$$

Ook concluderen we dat dit model impliceert dat er gedurende het eerste tijdsinterval puur elastisch gedrag optreedt en dat pas daarna de demper een rol gaat spelen.

2.2 Eyring theorie

Het is mogelijk om polymeren te beschouwen als vloeistoffen wanneer we hun vervormingsgedrag beschouwen. Eyring ontwikkelde een theorie speciaal voor visceuze stromingsverschijnselen in vloeistoffen en deze theorie kan eenvoudig aangepast worden ter beschrijving van het gedrag van glasachtige polymeren. De segmenten in een polymeerketen en de locaties ervan kunnen voorgesteld worden zoals in figuur 2.3.



Figuur 2.3 Schematische weergave van de segmenten in een polymeerketen.

Wanneer er sprake is van 'stroming' zal een bepaald segment zich moeten verplaatsen naar zijn aangrenzende zijde en hierbij moet een energiebarrière overwonnen worden. De hoogte van deze barrière wordt gegeven door ΔG_0 en de frekwentie ν_0 waarmee de segmenten over de barrière 'springen' en zich naar een nieuwe positie begeven, kan gerepresenteerd worden door een soort van Arrhenius vergelijking [1]:

$$\nu_0 = B \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \quad (2.4)$$

waarin: B = constante (onafhankelijk van T)
 k = constante van Boltzman

De mate waarin segmenten over een barrière springen zal toenemen wanneer er een spanning op het stukje materiaal werkt. In dit geval is de energiebarrière kleiner en nu geldt er [1]:

$$\nu_f = \nu_0 \exp\left(\frac{\sigma Ax}{2kT}\right) \quad (2.5)$$

waarin: Ax = volume dat moet bewegen om plastische deformatie te veroorzaken. Terugwaartse beweging is eveneens mogelijk, waarbij geldt:

$$\nu_b = \nu_0 \exp\left(\frac{-\sigma Ax}{2kT}\right) \quad (2.6)$$

De eventuele aanwezigheid van een spanning maakt terugwaartse beweging moeilijker. De reksnelheid van het polymeer zal evenredig zijn met het verschil tussen de frekwenties behorende bij voor- en terugwaartse beweging.

Dus we kunnen stellen [1]:

$$\dot{\epsilon} \propto (v_f - v_b) = v_0 \exp\left(\frac{\sigma Ax}{2kT}\right) - v_0 \exp\left(\frac{-\sigma Ax}{2kT}\right) \quad (2.7)$$

Dit kan ook geschreven worden als:

$$\dot{\epsilon} = K \sinh\left(\frac{\sigma V}{2kT}\right) = \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma}{C}\right) \quad (2.8)$$

waarin: $K = \text{constante}$
 $V = Ax = \text{'Eyring volume'}$

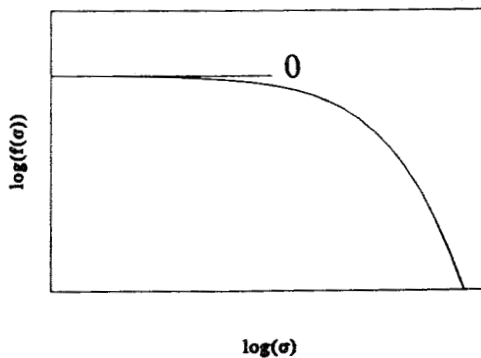
Wanneer we dit weten kunnen we dus schrijven:

$$\frac{1}{\eta(\sigma)} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma} \sinh\left(\frac{\sigma}{C}\right) \quad \text{óf} \quad \eta(\sigma) = \frac{\frac{\sigma}{\dot{\epsilon}_0}}{\sinh\left(\frac{\sigma}{C}\right)} \quad (2.9)$$

Dit is ook te schrijven als:

$$\eta(\sigma) = \frac{C}{\dot{\epsilon}_0} \frac{\frac{\sigma}{C}}{\sinh\left(\frac{\sigma}{C}\right)} = \eta_0 f(\sigma) \quad (2.10)$$

Deze $f(\sigma)$ is dus een functie die de niet-lineariteit voor zijn rekening neemt. Het is een functie die hoort bij één moleculair proces en ik geef er de naam 'verschuivingsfunctie' aan. Figuur 2.4 laat zien hoe de logaritme van deze functie er uit ziet, uitgezet tegen de logaritme van de spanning.



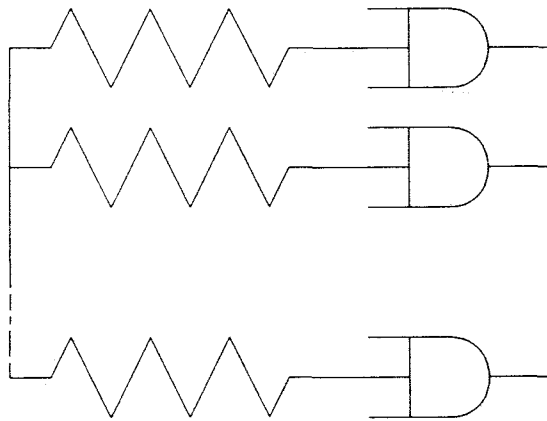
Figuur 2.4 $\text{Log}(f(\sigma))$ tegen $\text{log}(\sigma)$.

We zien dat voor lage σ , $f(\sigma)$ nadert tot 1 zodat geldt:

$$\eta(\sigma) = \eta_0 f(\sigma) = \eta_0 \quad (2.11)$$

2.3 Multi-mode model

We stellen ons een polymeer voor als een parallelschakeling van i Maxwell-modellen zoals in figuur 2.5.



Figuur 2.5 Parallelschakeling i Maxwell-modellen.

In het lineaire gebied zal gelden dat: $E_0 = \sum E_i$, (2.12)

$$\eta_0 = \sum \eta_i \quad (2.13)$$

Wanneer één enkel Eyringproces een rol speelt, kunnen we stellen:

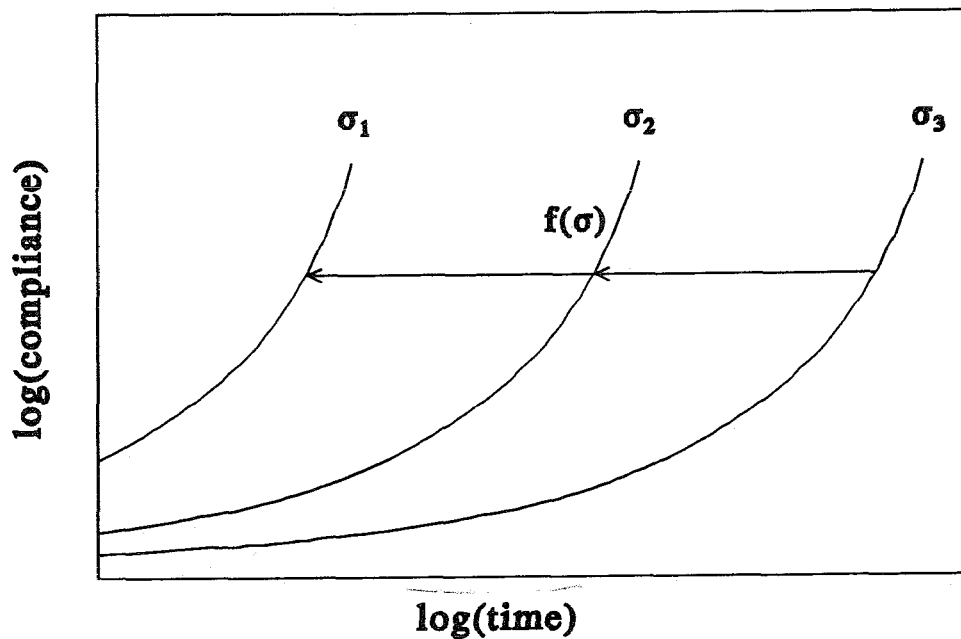
$$\eta(\sigma) = \eta_0 f(\sigma) = \sum \eta_{i,0} f(\sigma) = \sum \eta_i(\sigma) \quad (2.14)$$

Immers, het proces is een functie van de totale spanning, dus mag je er vanuit gaan dat elke η_i een functie is van tevens deze totale spanning.

Als eerste benadering nemen we aan dat:

$$\eta_i(\sigma) = \eta_{i,0} f(\sigma) \quad (2.15)$$

Wanneer we nu $\log D(t)$ uitzetten tegen $\log t$ (zie formule 2.2), dan moet het zo zijn dat de σ - afhankelijkheid gerepresenteerd wordt door een horizontale verschuiving die voor alle t even groot is. Met andere woorden, alle relaxatie-tijden hebben dezelfde σ - afhankelijkheid en dit resulteert erin dat het spectrum van relaxatie-tijden in horizontale richting verschuift. Dit alles zou als volgt in een plaatje te zien moeten zijn (figuur 2.6):



Figuur 2.6 Log D(t) uitgezet tegen log t voor verschillende spanningen.

2.4 Beperkingen

De behandelde theorie is niet toepasbaar indien er meerdere deformatieprocessen tegelijkertijd in het geding zijn. In dat geval zouden we een model moeten opstellen van het soort:

$$\eta = \eta_{0,1} f_1(\sigma) + \eta_{0,2} f_2(\sigma) = \sum \eta_{1,i} f_1(\sigma) + \sum \eta_{2,i} f_2(\sigma) \quad (2.16)$$

Echter, voor het door mij onderzochte polycarbonaat geldt dat er binnen het temperatuurgebied waarbinnen ik gewerkt heb, maar één Eyring-proces van belang is.

3 De experimenten.

3.1 Het materiaal

Het door mij onderzochte materiaal is polycarbonaat.
Hieronder vindt u de mechanische eigenschappen van dit polymeer [3]:

Elasticiteitsmodulus E	= 2300	N/mm ² ,
Vloeispanning	= 67 - 70	N/mm ²
Rek na breuk	= > 100	%

Proefstaafjes zijn vervaardigd door ze eerst uit plaatmateriaal te zagen en ze vervolgens de vereiste vorm te geven door middel van frezen.

3.2 De opstelling

Rekmetingen zijn verricht met behulp van een zogenaamde 'extensiometer', die door middel van rubberen ringetjes op de proefstaafjes aangebracht werd. De meetlengte (afstand tussen de 'pootjes') bedroeg 50 mm. Alle proeven zijn gerealiseerd op de servo-hydraulische Zwick-bank.

Het signaal afkomstig van de extensiometer werd gestuurd naar een meetversterker, die vervolgens weer een signaal doorzond naar de geïnstalleerde verwerkingsapparatuur, gebruikmakend van speciale ADC-software.

Het krachtverloop werd rechtstreeks van de Zwick-trekbank naar de verwerkingsapparatuur gevoerd. Gegevens van de verschillende proeven zijn op floppy gezet, waarna ze bewerkt zijn met het MATLAB-programma.

3.3 Controle extensiometer

Alvorens te beginnen met de werkelijke proeven, is de extensiometer op zijn gedrag en nauwkeurigheid beoordeeld. Dit is bewerkstelligd door de extensiometer over een in tweeën gezaagd trekstaafje te plaatsen en vervolgens een opgelegde verplaatsing vanuit nulstand op te leggen binnen verschillende tijdseenheden. Op deze manier was het mogelijk uitspraak te doen inzake de nauwkeurigheid van de meter.

De meetfout die optreedt is voornamelijk te wijten aan het feit dat de rubberen ringetjes verschuiven als gevolg van de optredende schok bij verplaatsing van de twee trekstaaf-helften. Hoe sneller deze verplaatsing opgelegd wordt, des te groter de 'slip' van de ringetjes is. De grootste geconstateerde afwijking lag in de orde van 0.5 %, en deze afwijking is gemeten bij een snelheid die tijdens de echte proeven niet gehaald wordt.

3.4 Kruipproeven

Zoals reeds vermeld in het theorie-gedeelte ben ik geïnteresseerd in het verloop van de kruipcompliantie $D(t)$ als functie van de tijd t , voor verschillende spanningen. Dit verloop kan gevonden worden door het materiaal te onderwerpen aan kruip bij verschillende spanningen. De gekozen spanningen zijn 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 en 55 MPa. Er zijn kruipproeven uitgevoerd met een tijdsduur van 1000 s, 10000 s en er is één kruipproef uitgevoerd bij een lage spanning met een tijdsduur van 240000 s. De spanningen zijn opgelegd binnen een tijdsbestek van 50 ms. Metingen met een tijdsduur van 1000 s zijn driemaal herhaald bij één spanningswaarde en metingen van 10000 s zijn tweemaal herhaald. De reproduceerbaarheid van de kruipproeven bleek af te nemen met lager wordende spanningen en metingen bij een spanning van 5 MPa bleken onmogelijk te zijn.

3.5 Trekproeven

Wegens redenen die in het volgende hoofdstuk ter sprake zullen komen, heb ik ook nog trekproeven uitgevoerd bij drie verschillende reksnelheden, namelijk 10^{-4} s^{-1} , 10^{-3} s^{-1} en 10^{-2} s^{-1} . Voor elke reksnelheid heb ik een trekproef driemaal herhaald. Bij deze proeven heb ik het krachtverloop evenals het rekverloop gemeten.

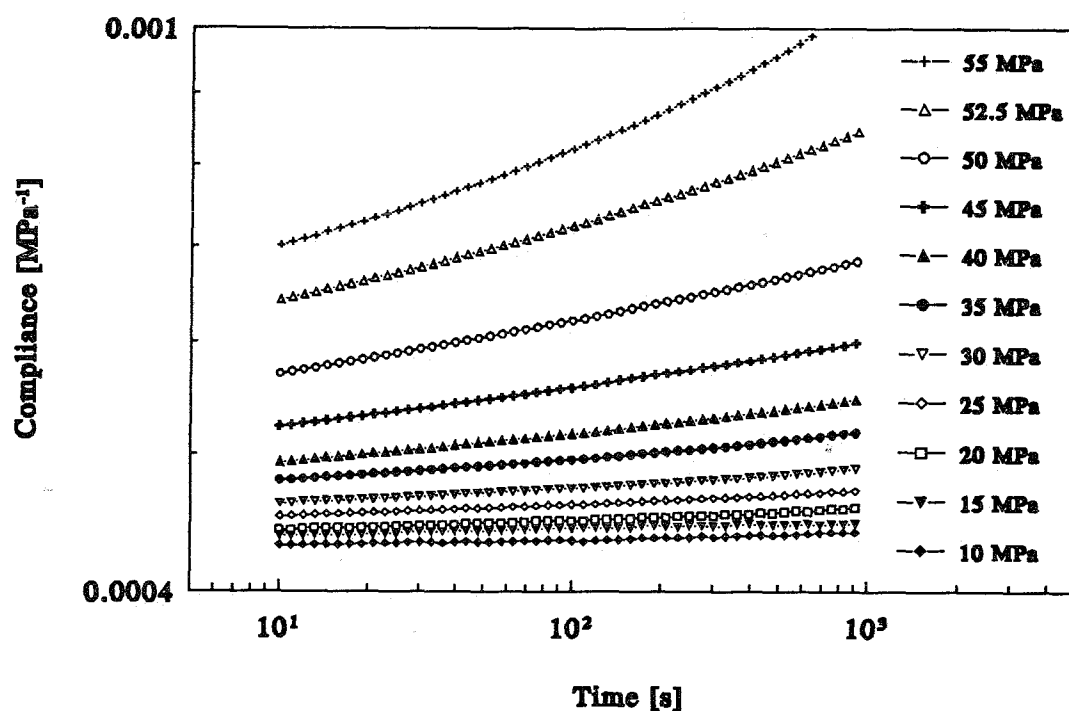
3.6 Kruipproeven bij verhoogde temperaturen

Teneinde het tijd-temperatuur superpositie-beginsel te controleren zijn kruipproeven gedaan bij een spanning van 25 MPa, bij temperaturen van 40, 60, 80, 100 en 120 °C. Dit zou een soortgelijk effect moeten hebben als de eerder genoemde effecten van spanningsverhoging. De resultaten vindt u in hoofdstuk 4. Deze proeven zijn gerealiseerd door gebruik te maken van een oven, waarbinnen de klemmen van de Zwick-trekbank geplaatst werden.

De resultaten.

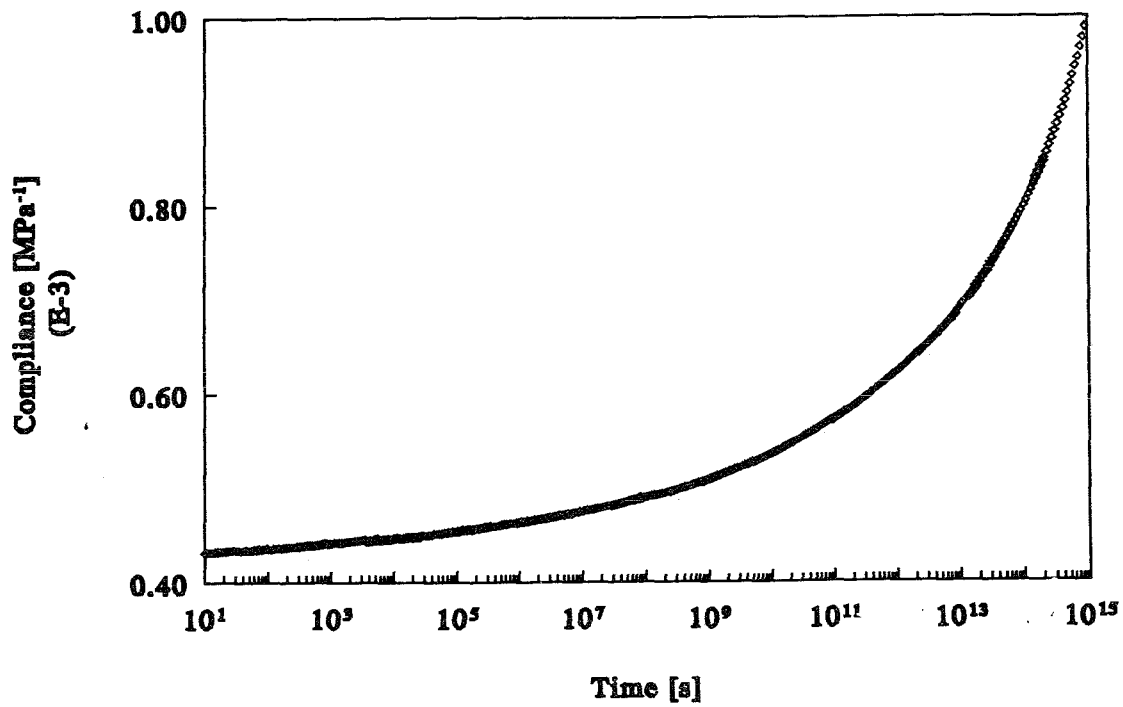
4.1 Resultaten van de kruipproeven

De resultaten van de kruipproeven bij kamertemperatuur zijn verwerkt in onderstaande grafiek (figuur 4.1), waarbij nogmaals opgemerkt dient te worden dat voor de kruipproeven bij spanningswaarden onder 10 MPa géén reproduceerbare meetresultaten werden verkregen. Deze meetgegevens zijn dan ook niet verwerkt in de grafiek.



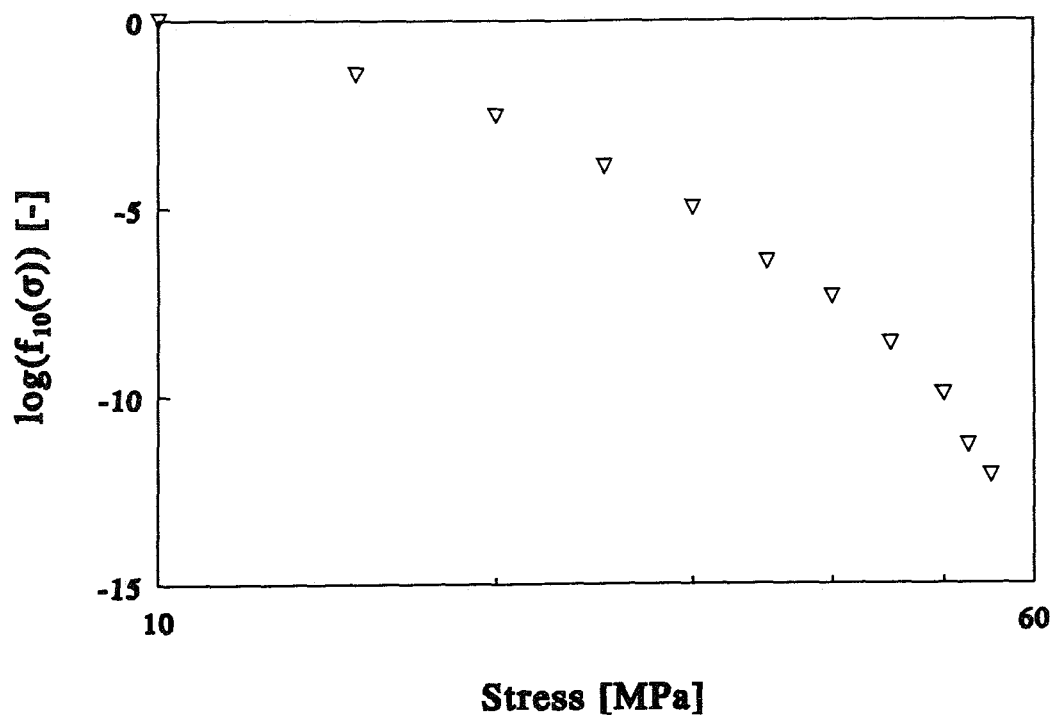
Figuur 4.1 $D(t)$ tegen $\log t$ voor verschillende spanningen.

Nadat de afzonderlijke krommen in horizontale richting ten opzichte van elkaar zijn verschoven, blijken zij keurig op elkaar te 'passen'. Het resultaat hiervan ziet u in figuur 4.2. op de volgende pagina.



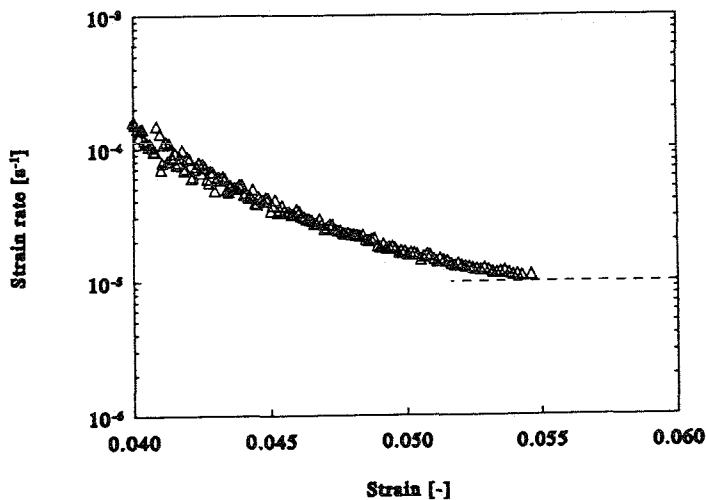
Figuur 4.2 Aaneengesloten kromme ná verschuiving.

Wanneer nu de logaritme van de verschuivingsfactor $\log f(\sigma)$ ten opzichte van de $D(t)$ -kromme behorende bij de laagst gemeten spanning (=10 MPa) uitgezet wordt voor elke gemeten spanning, volgt de volgende grafiek (figuur 4.3).



Figuur 4.3 $\log f(\sigma)$ tegen σ .

Bij het bezien van deze figuur kunnen we opmerken dat de gemeten resultaten voor een spanning van 10 MPa niet in het lineaire gebied liggen. De 'shiftfactor' ten opzichte van de $D(t)$ -kromme voor een spanning van 10 MPa is weliswaar bekend, maar we zijn geïnteresseerd in de verschuivingsfactor van een willekeurige $D(t)$ kromme ten opzichte van een $D(t)$ -kromme in het lineaire gebied. Dit probleem kunnen we oplossen door niet $\log f(\sigma)$ ($= \log \frac{\eta}{\eta_0}$) als functie van de spanning uit te zetten, maar in plaats daarvan $\log \eta$ uit te zetten als functie van de spanning σ . Om dit te kunnen doen is het nodig dat we over de viscositeitsgegevens beschikken bij enkele spanningen. Één viscositeit is verkregen uit de gegevens van de kruipproef bij een spanning $\sigma = 55$ MPa. Uit het Sherby-Dorn plot (zie figuur 4.4) volgt namelijk dat voor deze spanning een constante reksnelheid $\dot{\epsilon}$ wordt bereikt.

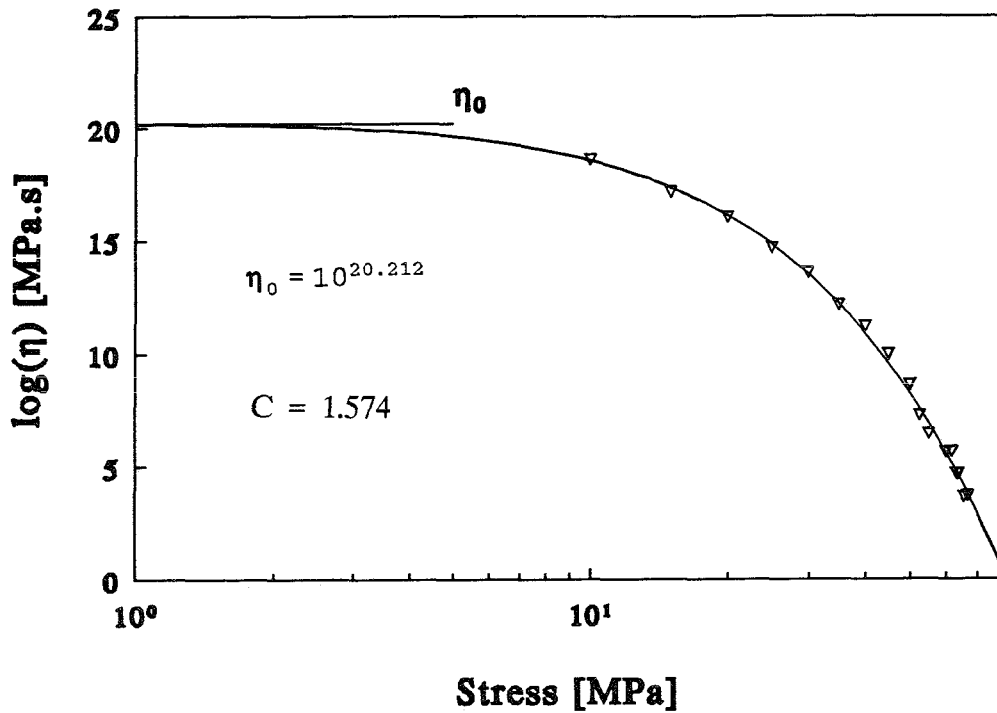


Figuur 4.4 Sherby-Dorn plot voor $\sigma = 55$ MPa.

Omdat geldt dat $\eta(\sigma) = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}}$ kunnen we dus de viscositeit bij deze spanning bepalen. Om nog meerdere meetpunten te verkrijgen zijn trekproeven uitgevoerd voor drie verschillende reksnelheden. Ook deze gegevens zijn verwerkt. De verkregen punten werden vervolgens 'gefit' met behulp van de Eyring-functie:

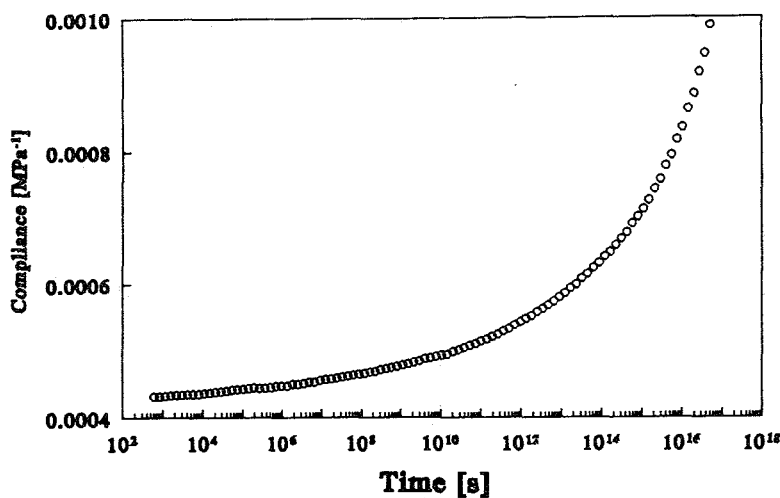
$$\eta(\sigma) = \eta_0 \frac{\frac{\sigma}{C}}{\sinh\left(\frac{\sigma}{C}\right)} \quad (4.1)$$

Hierdoor kunnen we het verdere verloop van de kromme voor lagere spanningswaarden benaderen. Het resultaat ziet u in figuur 4.5.



Figuur 4.5 Log η tegen $\log(\sigma)$.

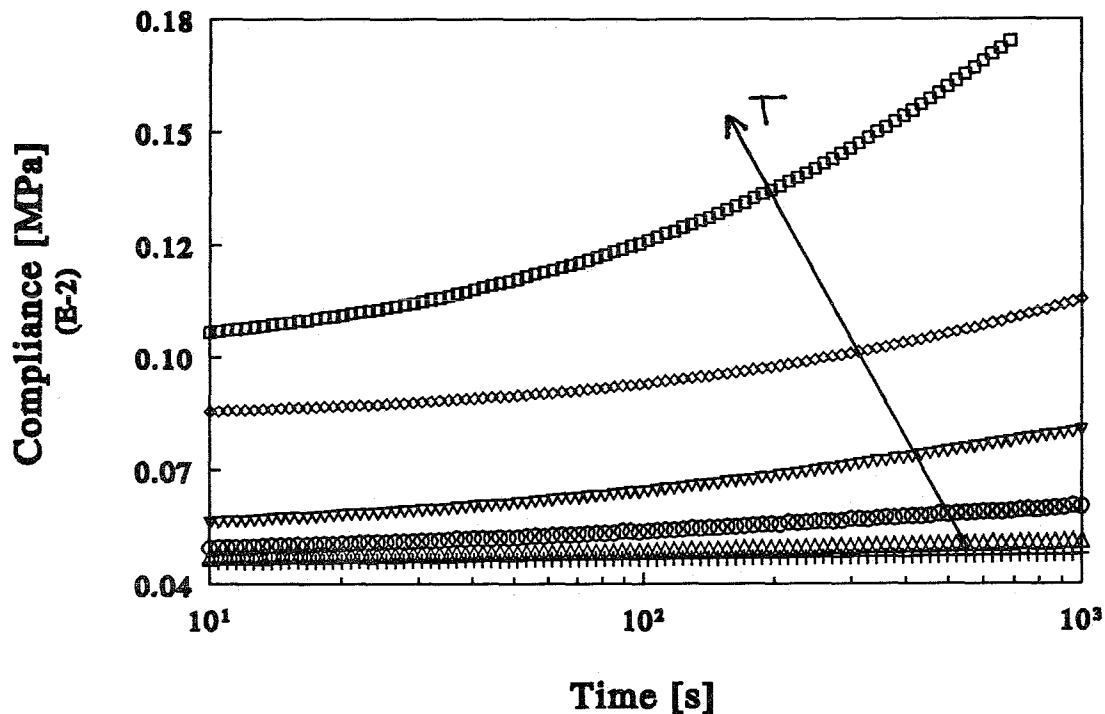
Met behulp van deze kromme is het mogelijk geworden om voor iedere $D(t)$ -kromme behorende bij een bepaalde σ , de verschuivingsfactor $f(\sigma)$ te bepalen ten opzichte van het lineaire gebied. Het is nu mogelijk om door middel van 'fitten' de parameters te bepalen die ik nodig heb bij het uitvoeren van simulaties. In figuur 4.6 ziet u dezelfde kromme als in figuur 4.2, echter nu is de gehele kromme naar rechts geschoven omdat nú de verschuivingsfactor $f(\sigma)$ ten opzichte van het lineaire gebied gebruikt is.



Figuur 4.6 $D(t)$ tegen $\log t$, voor het lineaire gebied.

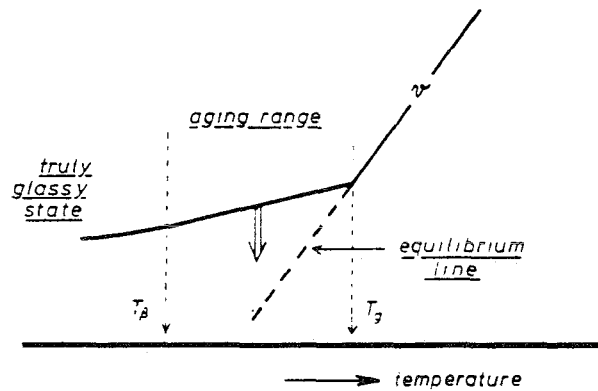
4.2 Resultaten van de kruipproeven bij hogere temperaturen

Het is te verwachten dat verhoging van de temperatuur een soortgelijk effect heeft als verhoging van de spanning. Er zou ook weer een multi-mode model op te stellen moeten zijn. Echter de resultaten zijn niet in overeenstemming met hetgeen verwacht werd. Hieronder vindt u in figuur 4.7 $D(t)$ uitgezet tegen de logaritme van de tijd voor verschillende temperaturen. De metingen zijn allen gedaan bij een spanning $\sigma = 25$ MPa.



Figuur 4.7 $D(t)$ tegen $\log t$ voor verschillende temperaturen.

Het blijkt dat de krommen wel de goede tendens vertonen, maar niet op elkaar 'passen' na verschuiving in horizontale richting. Één reden hiervoor is dat bij dit soort metingen het verschijnsel 'aging' [2] mogelijk een rol gaat spelen. Alle metingen zijn namelijk gedaan onder de glastemperatuur en onder deze temperatuur bevindt een polymeer zich niet in thermodynamisch evenwicht. Dat betekent dat onder de glastemperatuur de materiaaleigenschappen niet in staat zijn om veranderingen in temperatuur snel genoeg te volgen. Dit alles wordt geïllustreerd in figuur 4.8.[1].



Figuur 4.8 'Aging' van een polymeer.

Verhoging van de temperaturen kan volgens L.C.E.Struik leiden tot verjonging van het materiaal, hetgeen in overeenstemming is met de resultaten in figuur 4.7. Daarnaast werd er geconstateerd bij het instellen van de parameters tijdens de kruipproeven, dat we niet σ op een constant niveau hadden moeten houden, maar $\frac{\sigma}{T}$.

Dit volgt uit de Eyring functie [1]: $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma V}{RT}\right)$ (4.2)

Hierin komt namelijk de parameter $\frac{\sigma}{T}$ voor. Ook dit resulteert in een ogenschijnlijke 'verjonging' van het materiaal.

5 Conclusies.

Wat betreft het multi-mode model ondersteunen de meetresultaten het feit dat dit model goed voldoet. Echter de exacte ligging van het lineaire gebied (< 1 MPa) blijkt niet te bepalen met behulp van de beschikbare apparatuur. Er zijn dus geavanceerdere technieken nodig dan op dat moment beschikbaar waren. Het tijdtemperatuur superpositie effect volgt niet uit de metingen. Eerder genoemde redenen zijn 'aging' en het feit dat de parameters niet juist gekozen zijn.

Referenties.

1. Young, R.J., Introduction to polymers, Chapman and Hall, London (1981).
2. Struik, L.C.E., Physical aging in amorphous polymers, Elsevier, Amsterdam (1978).
3. van der Vegt, A.K., Polymeren van keten tot kunststof, Delftse Uitgevers Maatschappij, Delft (1991).