

MASTER

Beïnvloeding van de mechanische eigenschappen van polystyreen door vulstoffen

van Swaay, C.F.P.M.

Award date:
1986

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

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

C.F.P.M. VAN SWAAY

BEÏNVLOEDING VAN DE MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN

VAN POLYSTYREEN DOOR VULSTOFFEN.

TH EINDHOVEN

APRIL 1986

Onderwerp : Beïnvloeding van de mechanische eigenschappen van polystyreen door vulstoffen.

Hoogleraar : Prof. dr. D. Heikens.

Laboratorium : Kunststofftechnologie

Datum : 16 april 1986

Samenvatting :

Het doel van het onderzoek was het verkrijgen van een beter inzicht in de invloed van de vorm, de grootte en de vulgraad van vulstofdeeltjes op de mechanische eigenschappen van PS-composieten. Onderscheid werd gemaakt tussen niet-hechtende en hechtende deeltjes.

Het onderzoek werd verricht aan drie soorten glasbollen en aan drie soorten krijtdeeltjes. De gemiddelde boldiameters van de glasbollen waren $2\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ en $100\mu\text{m}$; van de krijtdeeltjes $3.5\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ en $130\mu\text{m}$. De niet-hechtende deeltjes werden niet behandeld; de hechtende werden behandeld met vinylbenzyltrimethoxysilaan (VBS).

Er werden drie soorten onderzoek uitgevoerd: trekproeven, lichtmicroscopisch onderzoek en variatie van de hoeveelheid VBS. Uit de trekproeven blijkt dat de elasticiteitsmodulus (E-modulus) stijgt met een toenemende volumefractie vulstof. In de gevallen van niet-hechtende glasbollen en krijtdeeltjes is een afhankelijkheid van de E-modulus van de deeltjesgrootte waargenomen; bij gelijke vulfrakties was de E-modulus groter naarmate de deeltjes kleiner waren. In het geval van goede hechting tussen PS en glasbollen is de E-modulus onafhankelijk van de deeltjesgrootte gebleken.

De afhankelijkheid van de E-modulus van de deeltjesgrootte wordt verklaard door het optreden van stollingsverschijnselen aan vulstofdeeltjes tijdens afkoelen van het gesmolten composiet. De stollingsverschijnselen leiden tot het ontstaan van laagjes gestold PS met een hogere E-modulus rond de vulstofdeeltjes. De laagdikte is onafhankelijk van de deeltjesgrootte. Aangezien bij gelijke volumefrakties de vulstofdeeltjes met de kleinste diameter het grootste aantal deeltjes bevatten

zal bij deze het aantal stollingsgebiedjes het grootst zijn.

In het geval van hechtende glasbollen voorkomt de VBS hechtlaag de vorming van stollingsgebiedjes aan de bollen.

Uit de trekproeven kwam verder naar voren dat de vorm van de kracht-rekkromme van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=2\mu\text{m}$ enerzijds en glasbollen $\bar{d}=30\mu\text{m}$ en $\bar{d}=100\mu\text{m}$ anderzijds verschillen. In de laatste gevallen is een discontinuïteit in de kracht-rekkromme gesignaleerd. Lichtmicroscopisch onderzoek toonde aan dat deze door dewetting veroorzaakt is. Berekeningen bevestigen dat dewetting aan glasbollen $\bar{d}=2\mu\text{m}$ niet kan optreden omdat de spanning die hiervoor nodig is groter is dan de breukspanning van het composiet.

Uit het onderzoek waarbij de hoeveelheid VBS werd gevarieerd is gebleken dat de dikte van de hechtlaag invloed heeft op de mechanische eigenschappen van een composiet. De toegepaste procedure tijdens het onderzoek bleek optimaal te zijn voor glasbollen van $30\mu\text{m}$.

Tenslotte kan opgemerkt worden dat verder onderzoek naar het ontstaan van stollingslaagjes om vulstofdeeltjes gewenst is.

INHOUD.

	blz.
<u>1. INLEIDING.</u>	
1.1 Algemene inleiding.	1
1.2 Doelstelling.	1
1.3 Aanpak.	2
<u>2. THEORETISCHE ASPECTEN EN PRAKTISCHE BEVINDINGEN VAN POLYMEREN MET HARDE VULSTOFFEN.</u>	
2.1 Bespreking van de gebruikte systemen.	3
2.2 Spanningsconcentraties rond starre bollen in een polymere matrix bij eenzijdige belasting.	7
2.2.1 De gemiddelde vrije weglengte tussen bollen λ .	7
2.2.2 Spanningsconcentraties in een elastische matrix met starre bollen.	8
2.3 Modellen voor de beschrijving van de mechanische eigenschappen van polymeren met vulstoffen.	9
2.3.1 Algemeen.	9
2.3.2 De E-modulus.	10
2.3.3 Niet-elastische deformatieverschijnselen aan vulstofdeeltjes in polymeren.	16
2.3.4 De spanning en de rek bij breuk.	17
2.4 Deformatieverschijnselen van PS-composieten.	18
<u>3. UITVOERING.</u>	
3.1 Inleiding bij de uitvoering.	23
3.2 Procedure voor het maken van trekstaafjes volgens de ASTM-norm.	23
3.3 Procedure voor het aanbrengen van een VBS-hechtlaag rond glasbollen en krijtdéeltjes.	24

3.3.1	Standaard hechtprocedure.	24
3.3.2	Gewijzigde hechtprocedure.	25
<u>4.</u>	<u>RESULTATEN EN BEVINDINGEN.</u>	27
4.1	Trekproeven.	27
4.2	Lichtmicroscopisch onderzoek.	32
4.3	Variatie van de hoeveelheid VBS.	34
4.3.1	Inleiding.	34
4.3.2	Bepaling van de overmaat en de hoeveelheid fysisch gebonden VBS.	34
4.3.3	Resultaten trekproeven van PS-glas composieten met verschillende hoeveelheden VBS.	35
<u>5.</u>	<u>DISCUSSIE.</u>	37
5.1	De E-modulus.	37
5.2	De breukspanning.	42
5.3	De breukrek.	43
5.4	Variatie van de hoeveelheid VBS.	44
<u>6.</u>	<u>CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK.</u>	45
6.1	Conclusies.	45
6.2	Aanbevelingen.	46
	<u>LITERATUUR.</u>	47
	<u>BIJLAGE 1.</u>	49
	<u>BIJLAGE 2.</u>	51
	<u>BIJLAGE 3.</u>	55
	<u>BIJLAGE 4.</u>	60

1. INLEIDING.

1.1 Algemene inleiding.

Tegenwoordig vindt een brede toepassing van kunststoffen plaats. Ten opzichte van de meer traditionele materialen bieden kunststoffen de voordelen van een lage prijs, gemakkelijke verwerking, laag gewicht en meestal een goede corrosiebestendigheid.

Door de brede toepassing is de markt voor kunststoffen groot. Door het grote aanbod is de concurrentie flink. Om een goede concurrentiepositie te verwerven of te behouden streeft de industrie voortdurend naar een verlaging van de kostprijs en of een verbetering van de materiaaleigenschappen. Een van de methoden om dit te bereiken is het inmengen van goedkope vulstoffen in de polymere matrix waarbij zogenaamde composieten worden verkregen.

Een kunststof die veel in laboratoria wordt gebruikt is polystyreen (PS). Omdat PS bij trekproeven maar één niet-elastisch deformatieverschijnsel dat tot breuk leidt, crazing, vertoont is zij een geschikte modelstof. Daarnaast is PS door de doorzichtigheid van het materiaal goed te gebruiken voor lichtmicroscopisch onderzoek.

Aan de THE wordt in het laboratorium voor kunststoftechnologie onderzoek verricht aan composieten. Een gedeelte van dit onderzoek spitst zich toe op PS-composieten waarbij met name glasbollen en krijtdeeltjes als vulstof worden toegepast. Hierbij is het van belang de invloed van de vulstof op de mechanische eigenschappen van het composiet te leren kennen.

1.2 Doelstelling.

Het doel van het onderzoek was het verkrijgen van een beter inzicht in de invloed van de vorm, de grootte en de vulgraad van de vulstofdeeltjes op de

mechanische eigenschappen van PS-composieten. Onderscheid werd gemaakt tussen niet-hechtende en hechtende deeltjes.

1.3 Aanpak.

- A: Trekproeven bij constante treksnelheid; hierbij werden de elasticiteitsmodulus (E), de spanning bij breuk (σ_b) en de rek bij breuk (ϵ_b) bepaald.
- B: Lichtmicroscopisch onderzoek van staafjes onder trekcondities.
- C: Variatie van de hoeveelheid hechtmiddel (VBS) die rond de vulstofdeeltjes wordt aan gebracht.

2. THEORETISCHE ASPECTEN EN PRAKTISCHE BEVINDINGEN VAN POLYMEREN MET HARDE VULSTOFFEN.

2.1 Bespreking van de gebruikte systemen.

Als matrixmateriaal voor de composieten werd steeds polystyreen (PS) genomen. De gebruikte PS was Polystyron 634 van DOW; een amorf polymeer.

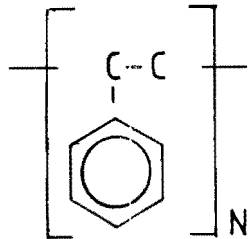


Fig. 2.1.1. : Structuurformule van PS.

In tabel 2.1.1. worden de belangrijkste gegevens over de gebruikte PS vermeld.

Tabel 2.1.1. : Enkele gegevens over Polystyron 634.

Molekulegewicht M_n (kg kmol^{-1})	: 10^5
Dichtheid (kg.m^{-3})	: 1040
E-modulus (MPa)	: 3450
Breukspanning (MPa)	: 37.00
Relatieve breukrek (%)	: 1.20

Als vulstoffen zijn glasbollen en krijtdeeltjes (CaCO_3) genomen. Het gebruikte glas had gemiddelde boldiameters van $2\ \mu\text{m}$. ($0.5\text{-}20\ \mu\text{m}$), $30\ \mu\text{m}$. ($10\text{-}50\ \mu\text{m}$) en $100\ \mu\text{m}$. ($80\text{-}110\ \mu\text{m}$). Het gebruikte krijt had gemiddelde deeltjesdiameters

van $3.5\ \mu\text{m}$. ($0.3\text{--}15\ \mu\text{m}$.), $30\ \mu\text{m}$. ($1\text{--}150\ \mu\text{m}$.) en $130\ \mu\text{m}$. ($40\text{--}300\ \mu\text{m}$.)

Tabel 2.1.2. : Enkele gegevens over glasbollen.

Gemiddelde deeltjesdiameter (μm .) :	2	30	100
Spreiding deeltjesgrootte (μm .) :	0.5-20	10-50	80-110
Dichtheid ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) :	2480	2520	2520
E-modulus (MPa) :	76000	76000	76000

Tabel 2.1.3. : Enkele gegevens over krijtdeeltjes.

Gemiddelde deeltjesdiameter (μm .) :	3.5	30	130
Spreiding deeltjesgrootte (μm .) :	0.3-15	1-150	40-300
Dichtheid ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) :	2700	2700	2700

Uit de lichtmicroscopopnamen in de figuren 2.1.2. en 2.1.3. blijken de grote verschillen in geometrie tussen glasbollen en krijtdeeltjes.

Indien men de vulstofdeeltjes zonder verdere toevoegingen in het polymeer mengt is er geen chemische hechting tussen het polymeer en de vulstof.

Er is echter wel sprake van fysische hechting. Namelijk: de vulstofdeeltjes worden bij hoge temperatuur (190°C .) in het polymeer gemengd. Aangezien het polymeer een grotere temperatuuruitzettingscoëfficiënt heeft dan de vulstofdeeltjes zal de eerste bij afkoeling het sterkst krimpen. Dit heeft tot gevolg dat de vulstofdeeltjes onder een drukspanning komen te staan; zie figuur 2.1.4.,

Indien de vulstofdeeltjes met een hechtmiddel worden behandeld treedt wel chemische hechting op. Als hechtmiddel werd vinylbenzyltrimethoxysilaan (VBS) gebruikt. De formule van VBS is: $((\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH.HCl})$.



Figuur 2.1.2. : Lichtmicroscopopname van een glasbol $\bar{d}=100\mu\text{m}..$



Figuur 2.1.3. : Lichtmicroscopopname van een krijtdeeltje $\bar{d}=130\mu\text{m}..$

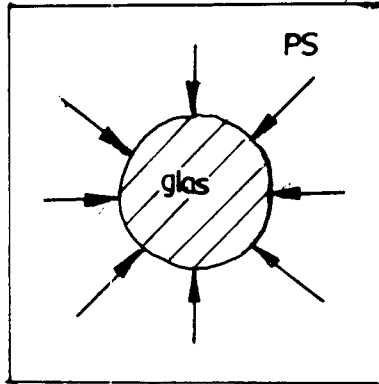


Fig 2.1.4. : Drukspanning door PS-matrix op een glasbol als gevolg van thermische krimp (1).

Volgens Ranney et. al. (2,3) worden de drie methoxy-groepen eerst gehydrolyseerd waarna reactie met vulstofoppervlak optreedt. Verder wordt aangenomen dat de lange restgroep van het silaan in de polymere matrix steekt en op actieve wijze de hechting beïnvloedt; zie figuur 2.1.5..

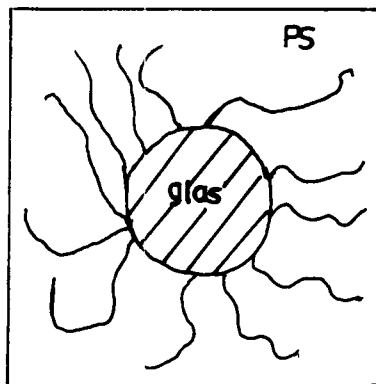


Fig 2.1.5. : Gehechte glasbol in PS-matrix.

2.2 Spanningsconcentraties rond starre bollen in een polymere matrix bij eenzijdige belasting (4).

2.2.1 De gemiddelde vrije weglengte tussen bollen λ .

Een vergelijking voor de gemiddelde vrije weglengte tussen de vulstofbollen λ zal worden afgeleid, daar zij van belang is voor het verloop van spanningsconcentraties rond starre bollen in een polymere matrix.

Uitgegaan wordt van een eenheidskubus bestaande uit een met bollen gevulde polymere matrix. Indien een rechte evenwijdig aan een van de ribben van de kubus getrokken wordt, dan snijdt deze lijn de bollen. De gemiddelde lengte van de stukken lijn tussen de bollen noemen we \bar{l} ; het aantal bollen dat doorsneden wordt N_1 . Indien N_v het aantal bollen per eenheidsvolume is en r de straal van de bollen, dan geldt de volgende relatie:

$$N_1 = N_v r^2 \tag{1}$$

Verder geldt voor de volumefractie bollen f de volgende relatie:

$$f = N_v \left(\frac{4}{3} \right) r^3 = N_1 \bar{l} \tag{2}$$

Voor de gemiddelde vrije weglengte tussen de bollen λ geldt dat zij gelijk is aan de fractie van de eenheidslijn niet door bollen doorsneden gedeeld door het aantal bollen dat wel door de eenheidslijn wordt doorsneden. Dus:

$$\lambda = (1-f)/N_1 \tag{3}$$

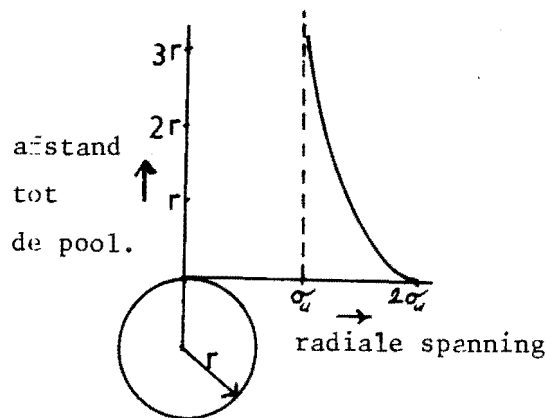
Door combinatie van de vergelijkingen 1,2 en 3 vindt men tenslotte:

$$\lambda = \frac{4}{3} r(1-f)/f \tag{4}$$

2.2.2 spanningsconcentraties in een elastische matrix met starre bollen.

Er wordt uitgegaan van een elastisch materiaal met daarin gedispergeerde starre bollen. Aangenomen wordt dat de hechting tussen matrix en bollen perfect is.

Bekijken we eerst het eenvoudigste geval: één starre bol in een oneindig uitgestrekte matrix. Indien de matrix wordt onderworpen aan een unidirectionale kracht dan zal het spanningsveld beperkt blijven tot de omgeving van de bol (figuur 2.2.1.).



Figuur 2.2.1. : Spanningsverloop als functie van de afstand tot de pool bij unidirectionale belasting van een elastische matrix met starre bollen (4).

Indien de afstand tussen de bollen groot genoeg is zal bovenstaande situatie ook gelden indien meerdere bollen zijn ingesloten. Uit figuur 2.2.1. blijkt dat deze afstand tenminste drie keer zo groot als de boldiameter moet zijn. Immers, bij een afstand van de pool van drie keer de straal van de bol is de spanning vrijwel gedaald tot de aangelegde spanning. Vullen we in vergelijking 4 voor $\lambda = 6r$ in dan vinden we een vulgraad van 18%. Boven deze vulgraad zal overlap van de spanningsconcentraties optreden (figuur 2.2.2.).

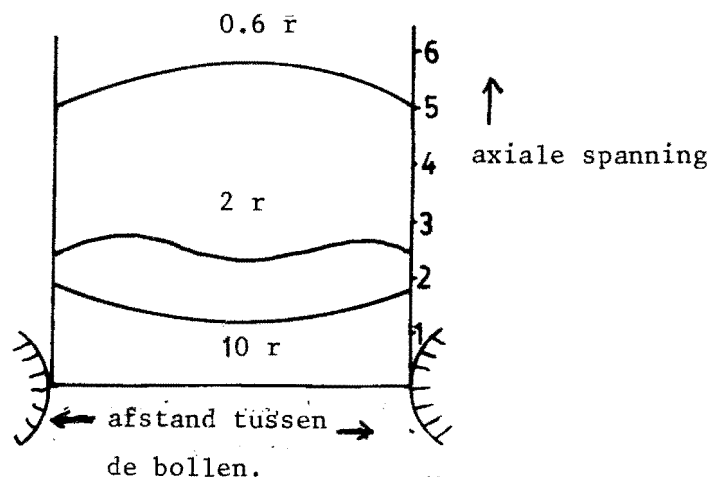


Fig 2.2.2. : Spanningsverloop als functie van de afstand tussen de bollen.(4).

2.3 Modellen voor de beschrijving van de mechanische eigenschappen van polymeren met vulstoffen.

2.3.1 Algemeen.

Alleen de mechanische eigenschappen die gemeten kunnen worden bij trek-experimenten bij constante treksnelheid worden behandeld. Bij deze proeven wordt de kracht nodig om de deformatie op te brengen als functie van de treksnelheid geregistreerd. Indien deze gegevens door een recorder getekend worden dan kan men kracht-rekkrommen als in figuur 2.3.1. verwachten.

Het kruis aan het eind van de curven geeft het breekpunt van het monster aan. De helling E geeft de E-modulus aan. Zolang de kromme niet van deze helling afwijkt is de deformatie lineair elastisch: indien men de kracht aflaat, keert het monster in zijn oorspronkelijke vorm terug. Bij afwijking van de initiële helling treedt plastische deformatie op: het materiaal keert niet meer geheel in zijn oorspronkelijke toestand terug indien de kracht wordt weggenomen. Het punt y in figuur 2.3.1.b. is het yieldpunt.

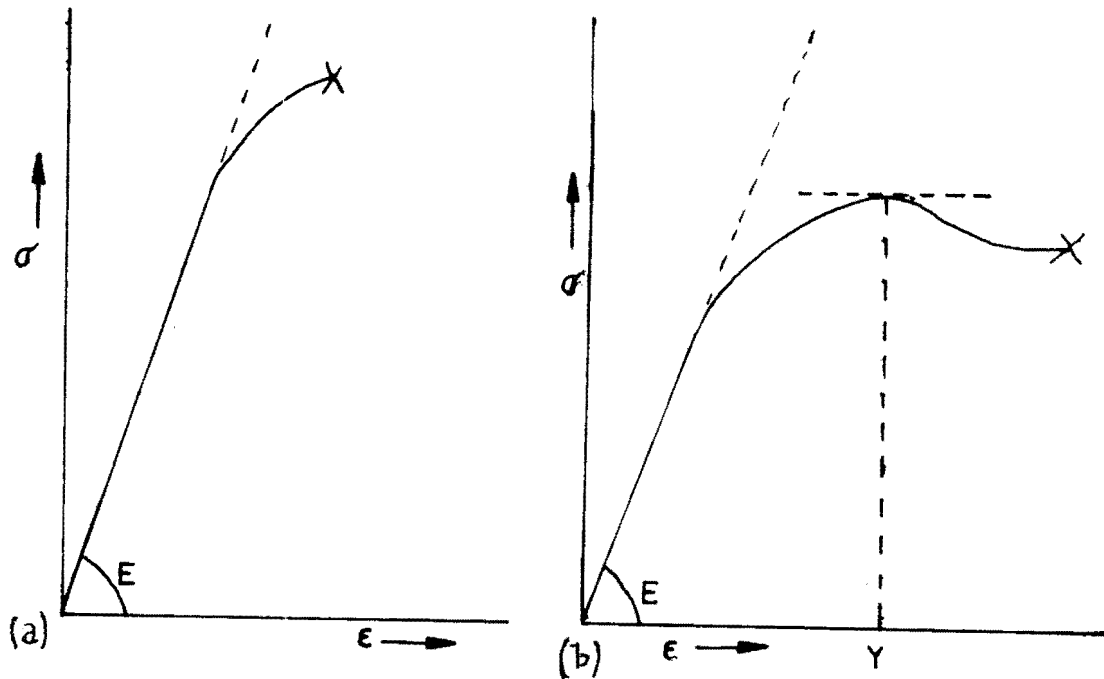


Fig 2.3.1.a,b. : Voorbeelden van kracht-rekkrommen bij constante treksnelheid.

De vorm van de kracht-rekkromme is afhankelijk van het materiaal, de temperatuur en de treksnelheid.

Uit de kracht-rekkromme kan men dus de E-modulus, de breukspanning, de breukrek en indien aanwezig de yieldspanning en de yildrek bepalen.

2.3.2 De E-modulus.

De E-modulus wordt bepaald door een raaklijn aan het begin van de kracht-rekkromme te trekken. De tangens van de hoek die de raaklijn met de x-as maakt is dan de E-modulus. Zij is hoger naarmate het materiaal stijver is.

Voor de berekening van de E-modulus van composieten zijn een aantal modellen bekend. De meest eenvoudige zijn het parallelmodel (figuur 2.3.2.a) en het seriemodel (figuur 2.3.2.b) (1,5).

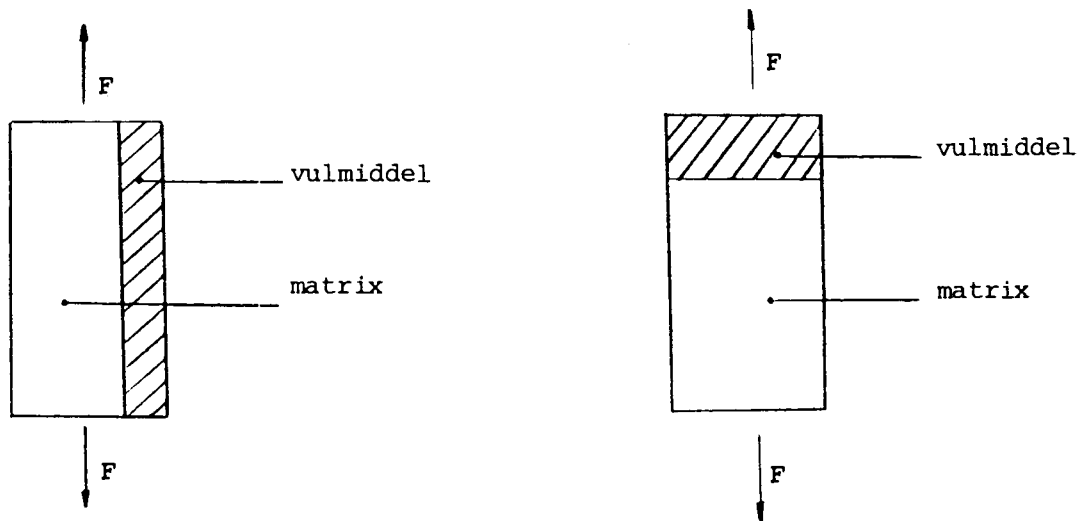


Fig 2.3.2. : Het parallelmodel (a) en het seriemodel (b) (6).

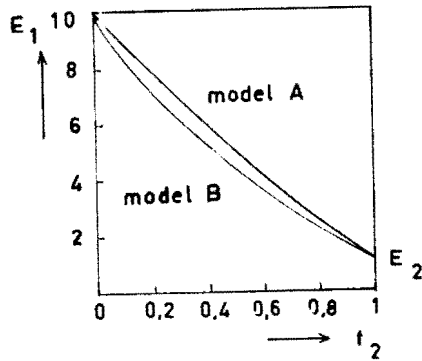
Indien f de vulgraad van component 1 is en E_1 , E_2 de E-moduli van component 1 respectievelijk component 2, dan geldt voor het parallelmodel:

$$E = fE_1 + (1-f)E_2 \quad (5)$$

en voor het seriemodel:

$$E = E_1 E_2 / (fE_1 + (1-f)E_2) \quad (6)$$

In figuur 2.3.3. ziet u het verloop van de E-modulus volgens het seriemodel en volgens het parallelmodel als functie van de vulgraad f . In de praktijk zijn het seriemodel en het parallelmodel de grenswaarden voor de gemeten E-modulus.



Figuur 2.3.3. : E-modulus volgens het serie- en parallelmodel (5).

Uit bovenstaande modellen leidde Takayanagi (7) een gedeeltelijk serie- en een gedeeltelijk parallelmodel af (figuur 2.3.4.a+b).

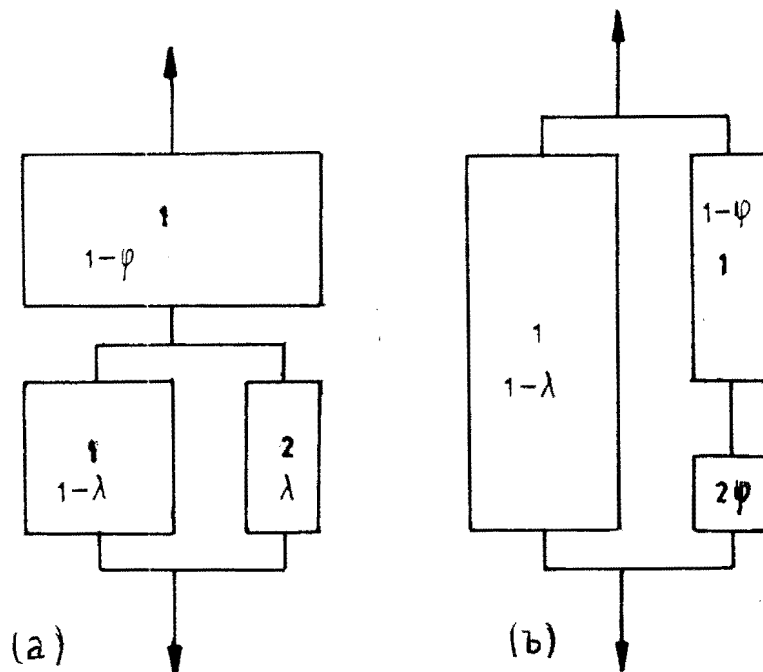


Fig 2.3.3. : Het gedeeltelijk parallelmodel (a) en het gedeeltelijk serie-model (b).

Voor het gedeeltelijk parallelmodel kan worden afgeleid:

$$E = (\psi / ((1-\lambda)E_1 + \psi E_2) + (1-\lambda)/E_1)^{-1} \quad (7)$$

En voor het gedeeltelijk seriemodel:

$$E = \lambda(\psi/E_2 + (1-\psi)/E_1)^{-1} + (1-\lambda)E_1 \quad (8)$$

De modellen van Takayanagi hebben betrekking op de fasenverdeling in een plat vlak en geven daardoor een sterke vereenvoudiging van de ruimtelijke opbouw van een polymeer-vulstof mengsel. Daarom leiden Nielsen en Barentsen (1,5) driedimensionale modellen af. Hierin is $R = E_1/E_2$.

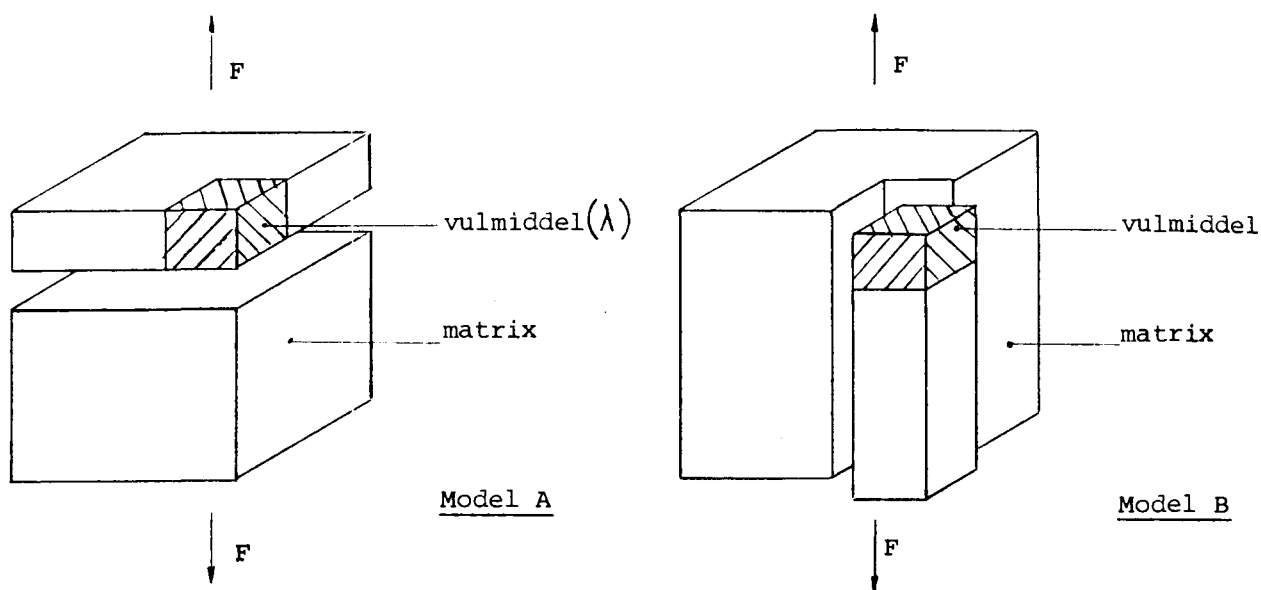


Fig 2.3.5. : Het driedimensionale gedeeltelijk parallelmodel (a) en gedeeltelijk seriemodel (b) volgens Nielsen en Barentsen (6).

Voor het driedimensionale gedeeltelijk parallelmodel kan worden afgeleid:

$$E = ((1 + (R-1)\lambda_1^2) / (1 + (R-1)\lambda_1^2(1 - \lambda_1))) E_2 \quad (9)$$

En voor het driedimensionale gedeeltelijk seriemodel:

$$E = (1 + (R-1)(1 - \lambda_1(1 - \lambda_1^2))) / (1 + (R-1)(1 - \lambda_1)) E_2 \quad (10)$$

Kerner (1,8,9,10) ontwikkelde een drietal modellen voor de E-modulus. Het eerste model gaat uit van deeltjes die omringd worden door een matrix. Op enige afstand begint materiaal van gemiddelde samenstelling. Het model houdt rekening met de spanningsverdeling rond de deeltjes en tevens dat zij een andere E-modulus en Poissonconstante ν hebben dan de matrix en de gemiddelde omgeving. Het model gaat echter alleen voor verdunde systemen op.

Het tweede model van Kerner staat meer gedispergeerde materialen toe die mogen samenklonteren. Indien ν_1, ν_2 de Poissonconstanten voor respectievelijk de materialen 1 en 2 zijn, E_1 en E_2 de respectievelijke E-moduli en f_2 de vulfractie van materiaal 2 voorstelt, dan geldt:

$$E = (1 + ABf_2) / (1 - Bf_2) E_1 \quad (11)$$

waarin

$$A = (7 - 5\nu_1) / (8 - 10\nu_2) \quad (12)$$

$$B = (((1 + \nu_1)E_2) / ((1 + \nu_2)E_1 - 1)) / (((1 + \nu_1)E_2) / ((1 + \nu_2)E_1) + A)$$

Het derde model van Kerner wordt ook wel het gemodificeerde Kernermodel genoemd. Hier wordt rekening gehouden met de maximale pakkingsgraad. Vergelijking (11) wordt dan:

$$E = ((1 + ABf_2) / (1 - B\psi f_2)) E_1 \quad (13)$$

waarin

$$\psi f_2 = 1 - \exp((-f_2) / (1 - (f_2 / f_m))) \quad (14)$$

Hierin is f_m de maximale pakkingsgraad. Vergelijking 14 is de eenvoudigste oplossing van ψf_2 .

In alle bovengenoemde modellen is de aanname gedaan dat de hechting tussen matrix en vulmiddel perfect is. Verder wordt aangenomen dat de deeltjesgrootte en vorm geen invloed hebben op de E-modulus.

Dekkers (11) vond geen verschillen in E-modulus tussen PS met niet-hechtende glasbollen en PS met hechtende glasbollen. Zijn resultaten lagen boven het tweede model van Kerner maar kwamen goed overeen met diens gemodificeerde model.

Alter (12) vindt een afname van de E-modulus met toenemende deeltjesgrootte voor verschillende vulstoffen in PE. Nielsen en Lewis (10) vonden dit voor glasbollen in een epoxymatrix. Hierbij dient te worden opgemerkt dat zij dynamische proeven uitvoerden waarbij de G-modulus bepaald werd. Tussen de E-modulus en de G-modulus geldt de volgende relatie:

$$E = 2(1 + \nu)G \quad (15)$$

Volgens Nielsen en Lee (13) is de gemeten E-modulus van polymeren met harde vulstoffen lager dan de werkelijke E-modulus. Zij kwamen tot de volgende redenatie: bij fabricage van de monsters kunnen geen vulstofdeeltjes (gedeeltelijk) buiten het matrixmateriaal liggen. Hierdoor is een grenslaag met een lagere vulstofconcentratie aanwezig. Deze grenslaag zal een dikte hebben die ongeveer overeen komt met de deeltjesstraal. Indien nu E de werkelijke,

E_a de gemeten en E_1 de E-modulus van het polymeer zijn dan zou volgens Nielsen en Lee de volgende relatie gelden:

$$E = (ED^3 / ((E - E_1)(D - d)^3 + E_1D^3)) E_a \quad (16)$$

Hierin zijn D de monsterdikte en d de deeltjesdiameter.

2.3.3 Niet-elastische deformatieverschijnselen aan vulstofdeeltjes in polymeren.

Indien in een materiaal een kerf met lengte a aanwezig is, dan zal bij een bepaalde spanning σ de kerf groeien, wat tenslotte tot breuk van het materiaal zal leiden. Indien E de E-modulus is, γ de breukenergie en c een constante dan geldt de volgende relatie:

$$\sigma = c \sqrt{E\gamma/a} \quad (17)$$

Bekijken wij een bol in een polymere matrix. Bij een bepaalde spanning zal dewetting, het loslaten van het matrixmateriaal aan de bol, optreden. Indien men voor γ de dewettingenergie en voor a de boldiameter invult dan geldt relatie 17 voor de spanning waarbij dewetting optreedt. Deze spanning is omgekeerd evenredig met de boldiameter tot de macht een half. Dus: bij kleinere bollen treedt dewetting bij een hogere spanning op.

Het is mogelijk dat de spanning voor dewetting zo hoog is dat zij spanningen overschrijdt waarbij andere processen, zoals bijvoorbeeld crazing, kunnen optreden. Deze processen zullen dan bij deze lagere spanningen plaatsvinden. Of dewetting nog optreedt hangt dan van de verdere spanningsontwikkeling af.

2.3.4 De spanning en de rek bij breuk (5).

Indien men aanneemt dat de materialen viscoelastisch zijn dan gelden volgens het parallelmodel de volgende relaties:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= \sigma_{b1} (1 - f_2 (1 - (E_2/E_1))) \\ \epsilon_b &= \epsilon_{b1}\end{aligned}\tag{18}$$

Hierin zijn σ_b , σ_{b1} de breukspanningen voor respectievelijk het composiet en voor materiaal 1. Voor het seriemodel geldt:

$$\begin{aligned}\sigma_b &= \sigma_{b2} \\ \epsilon_b &= \epsilon_{b2} (1 - f_1 (1 - (E_2/E_1)))\end{aligned}\tag{19}$$

Hierbij is aangenomen dat materiaal 1 een hogere E-modulus en breukspanning en een lagere breukrek heeft dan materiaal 2.

Nielsen (14) bespreekt een model dat gelijk is aan het tot drie dimensies uitgebreide model van Takayanagi. Hij gaat uit van een matrix voorgesteld door een kubus en een disperse fase voorgesteld door een kleinere centraal geplaatste kubus. Indien f_2 de vulfractie van de disperse fase 2 is en als men lineaire elasticiteit tot breuk aanneemt, dan vindt Nielsen:

$$\begin{aligned}\epsilon_b &= \epsilon_{b1} (1 - f_2) \\ \sigma_b &= \sigma_{b1} (1 - f_2^{1/3} + f_2)\end{aligned}\tag{20}$$

Dit geldt indien de hechting tussen matrix en disperse fase goed is.

In het geval van slechte hechting geldt:

$$\sigma_b = \sigma_{b1} (1 - f_2^{2/3})$$

$$\epsilon_b = \epsilon_{b1}$$
(21)

Bij de aanname van de lineaire viscoelasticiteit gebruikte Nielsen de E-modulus berekend volgens het gemodificeerde model van Kerner.

Dekkers (11) deed enkele experimenten met niet-hechtende en hechtende glasbollen in PS. Hij vond bij een toenemende vulgraad een sterke afname van de breukspanning voor het niet-hechtende systeem. In dat geval neemt de breukrek geleidelijk af met een toenemende volumefractie vulstof.

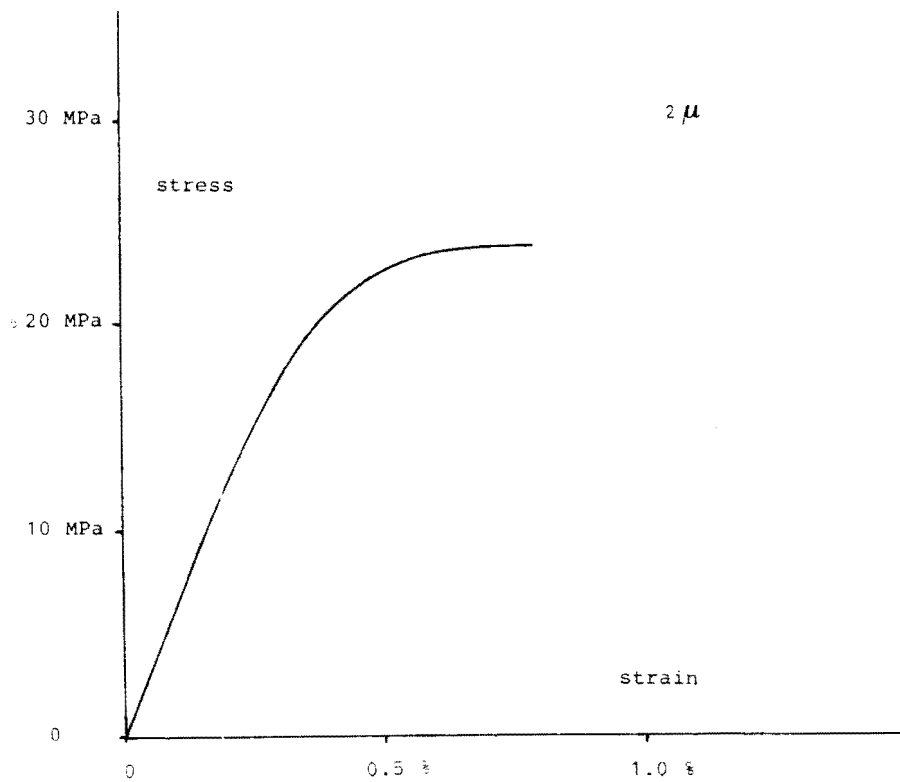
In het geval van het hechtende systeem bleef de breukrek tot een vulgraad van 10% gelijk aan de breukrek van zuiver PS. Hogere vulfrakties vertoonden een sterke afname met toenemend glasgehalte.

Alter (12) vond voor PE met verschillende vulstoffen bij een vulfractie van 15% een afnemende breukspanning met een toenemende deeltjesgrootte. Bij een vulgraad van 10% bleek de deeltjesgrootte niet van invloed te zijn. De breukrek bleek af te nemen met afnemende deeltjesgrootte.

2.4 Deformatieverschijnselen van PS-composieten.

Uitgezonderd het theoretisch model dat dewettingverschijnselen aan vulstofdeeltjes beschrijft, gaan alle in 2.3 beschreven theoretische modellen uit van lineair elastisch gedrag. In het geval van de E-modulus is deze aanname natuurlijk juist. Echter indien andere deformatieverschijnselen een rol gaan spelen kan men deze aanname niet meer staande houden.

In figuur 2.4.1. staat een kracht-rekkromme van PS met niet-hechtende glasbollen met een gemiddelde boldiameter $\bar{d} = 2 \mu\text{m}$. Bij een bepaalde kracht wijkt de kromme af van de raaklijn die de E-modulus aangeeft. Op dit punt ontstaan



Figuur 2.4.1. : Kracht-rekkromme van PS met niet-hechtend glas $\bar{d}=2\mu\text{m.}$

er in het materiaal crazes. Dit zijn lensvormige holten. In de holten bevindt zich nog matrixmateriaal in de vorm van fibrillen (figuur 2.4.2.). Bij een bepaalde kritische spanning en craze lengte zal craze-groei optreden. Dit zal tenslotte tot breuk van het materiaal leiden.

Indien vulstoffen in het polymeer worden gemengd zullen er spanningsconcentraties rond de vulstofdeeltjes optreden. Aan de pool van de deeltjes zal de spanning tweemaal de opgelegde spanning zijn(4).

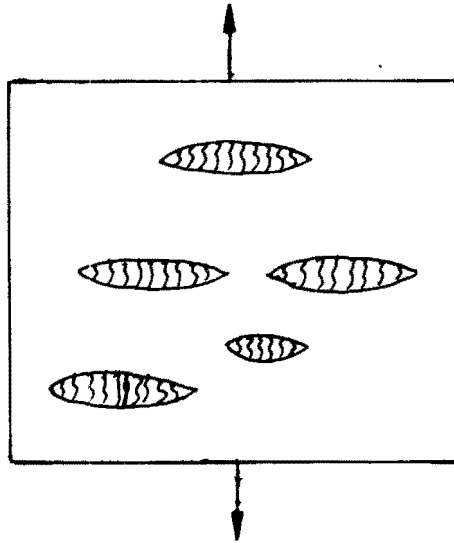


Fig 2.4.2. : Crazes.

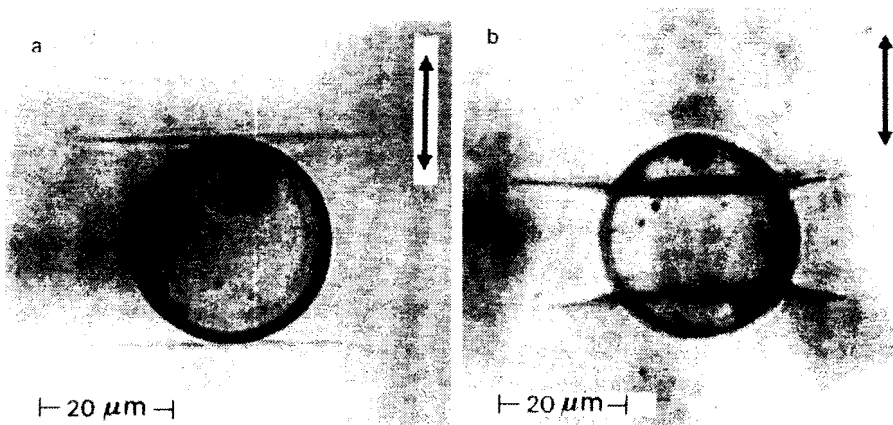
In het geval van niet-hechtende deeltjes zal eerst dewetting aan deze deeltjes optreden. Onder de microscoop wordt dit verschijnsel zichtbaar als een schaduw aan de polen van de deeltjes. Hierbij ontstaan op 60° van de pool crazes (figuur 2.4.3.)

In het geval van hechtende deeltjes treden andere verschijnselen op. De crazes worden gevormd aan de polen van de deeltjes. In lichtmicroscop- en SEM-opnamen heeft Dekkers (11) de verschillen duidelijk laten zien. Uit de SEM-opname van het breukvlak van een monster van PS met hechtende glasbollen blijkt aan het glasoppervlak nog matrixmateriaal te zitten. De SEM-opname van PS met niet-hechtende glasbollen laat kale glasbollen die boven het breukvlak uitsteken zien (figuren 2.4.4. en 2.4.5.).

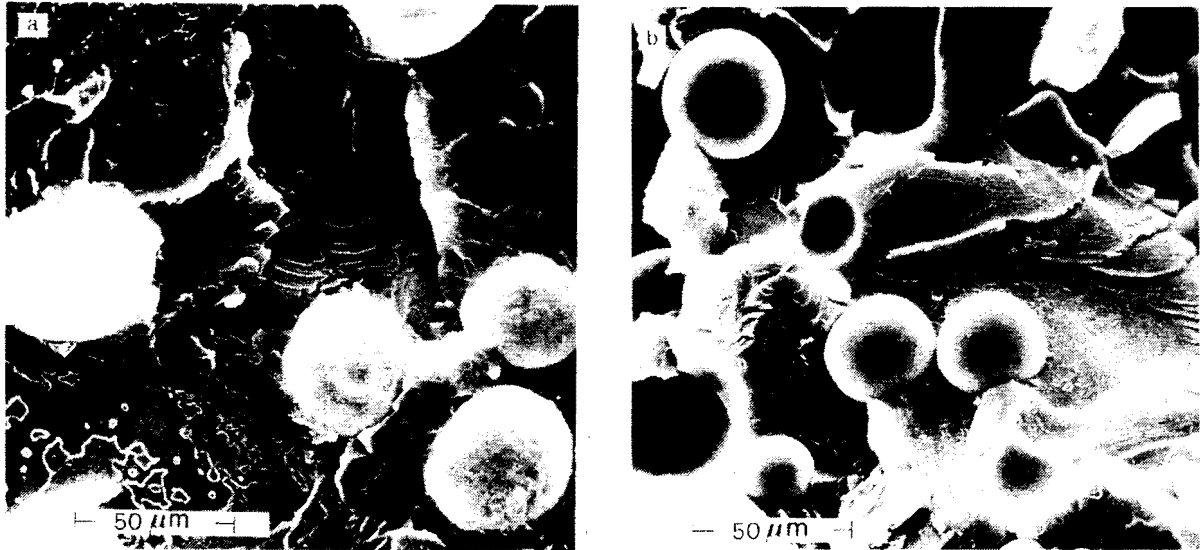
Sanders (15) bespreekt enkele auteurs (16,17) die het deformatieproces van niet-hechtende glasbollen in polymeren beschrijven. Zij vonden in de kracht-rekkromme van PS met glasbollen een discontinuïteit: bij een bepaalde



Figuur 2.4.3. : Lichtmicroscopopname van dewetting en crazevorming aan een niet-hechtende glasbol $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. in PS (11).



Figuur 2.4.4. : Lichtmicroscopopname van een hechtende glasbol (a) en een niet-hechtende glasbol (b) in PS (11).



Figuur 2.4.5. : SEM-opnamen van breukvlakken van PS met 10% glasbollen $\bar{d}=30\mu\text{m}$.; (a) hechting tussen glas en PS; (b) geen hechting tussen PS en glas.

rek week de kracht-rekkromme af van de raaklijn die de E-modulus bepaalt. Het verdere verloop was lineair tot in de buurt van het breekpunt. De raaklijn aan het tweede stuk maakt een scherpere hoek met de x-as dan de raaklijn die de E-modulus bepaalt.

In 1971 veronderstelden Narkis en Nicolais (16) dat de discontinuïteit veroorzaakt werd door inwendige spanningen in het materiaal. Twee jaar hierna denken dezelfde auteurs tesamen met Lavengood (17) dat de discontinuïteit het gevolg is van dewetting of crazing (11).

3. UITVOERING.

3.1 Inleiding bij de uitvoering.

In hoofdstuk 2 zijn enkele theoretische en praktische modellen voor de invloed van vulstoffen op de mechanische eigenschappen van polymeren gegeven. Tevens zijn de bevindingen van enkele auteurs vermeld.

Het praktische gedeelte van het onderzoek bestond uit het bestuderen van de invloed van de vorm, de grootte en de vulgraad van de vulstofdeeltjes op de mechanische eigenschappen van PS. Deze invloed werd onder andere getest door middel van trekproeven aan kunststofstaafjes die vulstoffen bevatten. De voorbereidende handelingen zullen in de hierop volgende paragrafen worden behandeld.

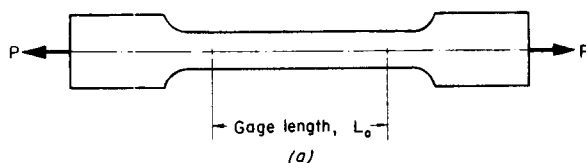
3.2 Procedure voor het maken van trekstaafjes volgens de ASTM-norm.

De trekstaafjes werden gemaakt volgens de ASTM D 638 111 methode.

Eerst werd PS op een Swabenthan wals gesmolten. Dit gebeurt bij een temperatuur van 190°C .. De voorste rol van de wals draaide 30 toeren per minuut, de achterste 10. De smelttijd bedroeg 3 minuten. Vervolgens werd gedurende 5 minuten de vulstof in het gesmolten PS gemengd. Het walsvel werd gedurende 5 minuten 5 maal gekeerd om orientatie door de eenzijdige bewegingsrichting te voorkomen.

Na het walsen werd het walsvel bij 190°C . tot een vlakke plaat geperst. Het walsvel werd gedurende 5 minuten bij een druk van 0-5 ton gesmolten. Hierna werd de druk stapsgewijs opgevoerd tot 30 ton. Na iedere stap werd de druk afgelaten om luchtbellen te laten ontsnappen. Het persen bij een druk van 30 ton duurde 5 minuten. Vervolgens werd gedurende 5 minuten in een watergekoelde pers bij een druk van 30 ton gekoeld.

Het verkregen plaatje werd gezaagd. De zaagstukken werden in de vorm volgens de ASTM-norm gefreesd (figuur 3.1.1.).



Figuur 3.1.1. : Proefstaafje voor trekproeven volgens de ASTM-norm (18).

De dikte van de staafjes was bij benadering 3 mm., de breedte 12.5 mm.. De ingeklemde lengte (gagelength) bedroeg 10 cm..

De gefabriceerde proefstaafjes werden gedurende 24 uur bij 80°C. getemperd. Vervolgens werden ze tenminste 48 uur geacclimatiseerd bij 20°C. en 55% relatieve vochtigheid. De reden voor deze procedure is tweeledig. Ten eerste: door het zagen en frezen ontstaan deformaties. Tijdens de ovenbehandeling verdwijnen deze weer.

Ten tweede: bij het walsen en persen treden kleine verschillen in tijdsduur en temperatuur tussen de verschillende plaatjes op. Door de relatief langdurige ovenbehandeling heeft ieder staafje dezelfde thermische historie.

3.3 Procedure voor het aanbrengen van een VBS-hechtlaag rond glasbollen en krijtdeeltjes.

3.3.1 Standaard hechtprocedure.

Alvorens de vulstofdeeltjes met VBS te behandelen werden ze gereinigd. Dit gebeurde door 250 g. deeltjes in 250 ml. isopropanol gedurende 3 uur te refluxen. Hierna werd de isopropanol gedecanteerd. De vulstofdeeltjes werden gedurende 1 uur aan de lucht en vervolgens gedurende 1 uur onder vacuum bij 130°C.

gedroogd.

Aan 75 g. gereinigde vulstofdeeltjes werden 10 ml. geconcentreerd zoutzuur, 21 ml. z-6032 (VBS) en 104 ml. methanol toegevoegd. Het geheel werd gedurende 1 uur geroerd. Hierna werd het vloeistofmengsel gedecanteerd. De vulstofdeeltjes werden 1 uur aan de lucht en vervolgens 1 uur onder vacuum bij 130°C. gedroogd. Hierna werden de vulstofdeeltjes in een mortier gemalen. Na malen waren de krijtdeeltjes van 3.5 μ m. niet fijn genoeg. Daarom werd een door Weterings (19) beproefde methode gebruikt: 75 g. krijt werd gedurende 15 minuten in 130 ml. methanol geroerd. De methanol werd gedecanteerd en het krijt werd gedurende één nacht aan de lucht gedroogd. Hierna werden de krijtdeeltjes weer gemalen.

Met behulp van een Sedigraph zijn deeltjesgrootte-verdelingen bepaald. In bijlage 1 vindt u de verdelingen van krijt $\bar{d}=3.5 \mu$ m. zonder voorbehandeling en na de hechtprocedure met VBS. Duidelijk is dat na de procedure de verdeling nauwer wordt: een gedeelte van de deeltjes gaat verloren.

3.3.2 Gewijzigde hechtprocedure.

Een gedeelte van het onderzoek bestond uit de variatie van de hoeveelheid z-6032 gebruikt bij de hechtprocedure. De hechtprocedure werd uitgevoerd met 5, 10, 15, 21 ml. VBS per 75 g. vulstof. Steeds werd 10 ml. geconcentreerd zoutzuur toegevoegd. Verder werd zoveel methanol toegevoegd dat het totale mengsel 200 ml. vloeistof bevatte.

Omdat het van belang was de hoeveelheid fysisch aan glasbollen gehechte VBS te kennen werd de hechtprocedure aangepast. Verwacht werd dat de fysisch gebonden VBS verwijderd kon worden door spoelen met methanol. Daarom werd nadat het VBS-mengsel gedecanteerd was 130 ml. methanol aan de 75 g. glas toegevoegd. Het geheel werd 15 minuten geroerd. De methanol werd gedecanteerd en bewaard voor latere analyse. Het glas werd 1 uur aan de lucht en vervolgens 1 uur

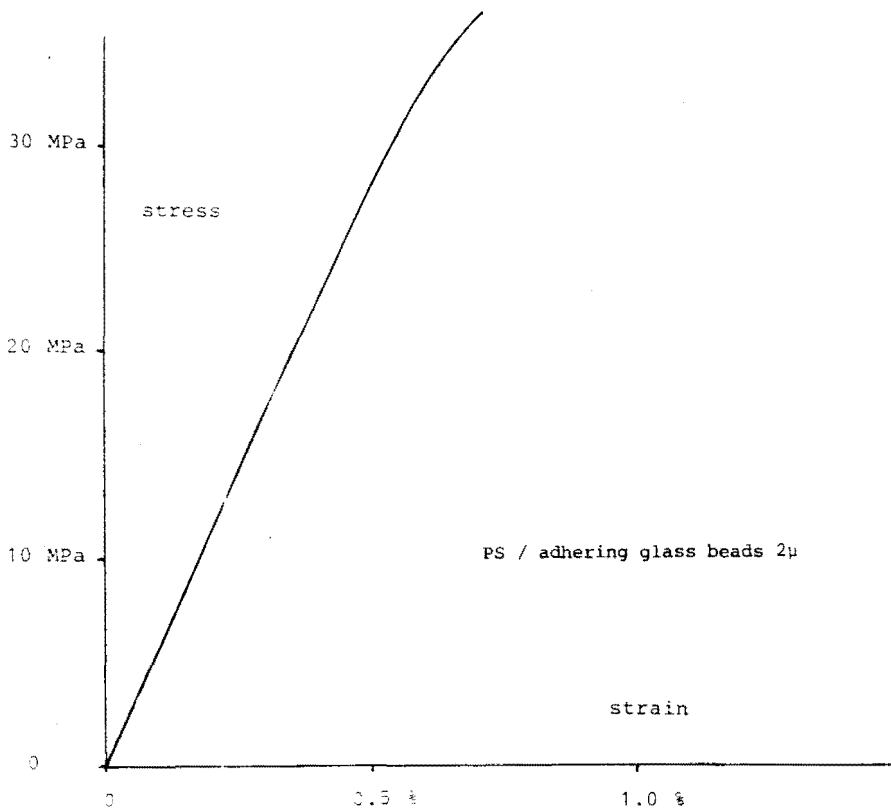
onder vacuum bij 130°C . gedroogd. Hierna werd het glas in een mortier gemalen. Om goede bezinking te krijgen werd na het roeren 15 minuten gewacht alvorens te decanteren.

4. RESULTATEN EN BEVINDINGEN.

4.1 Trekproeven.

De trekproeven werden op een Instron trekbank uitgevoerd. De treksnelheid was constant: 2 mm. per minuut. Bepaald zijn de E-modulus, de breukspanning en de breukrek.

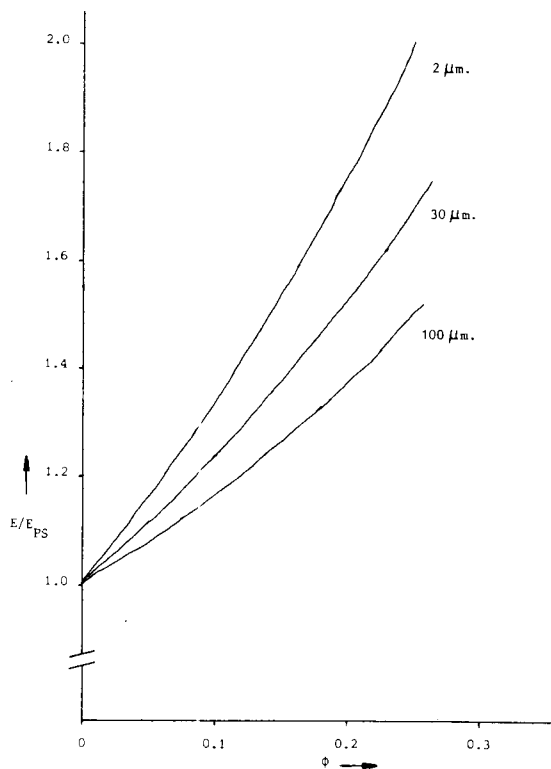
In bijlage 2 zijn voorbeelden van kracht-rekkrommen van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=2\mu\text{m.}$, $\bar{d}=30\mu\text{m.}$ en $\bar{d}=100\mu\text{m.}$. Tevens een voorbeeld van PS met hechtende glasbollen $\bar{d}=2\mu\text{m.}$ (zie ook figuur 4.1.1.).



Figuur 4.1.1. : Kracht-rekkromme van PS met hechtende glasbollen $\bar{d}=2\mu\text{m.}$.

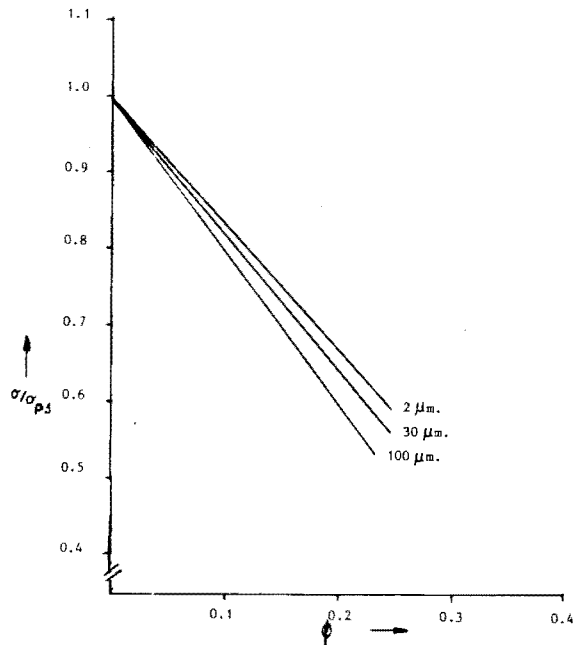
De gevonden resultaten staan in tabel vorm in bijlage 3. In deze bijlage staan ook de resultaten van trekproeven van een speciale PS (xz86609.02) met niet-hechtende glasbollen. Deze PS bevat geen minerale oliën en laagmoleculaire materialen die de normaal gebruikte PS (634) wel bevat.

In bijlage 4 staan de resultaten uit bijlage 3 in grafische vorm (zie ook figuren 4.1.2., 4.1.3. en 4.1.4.)

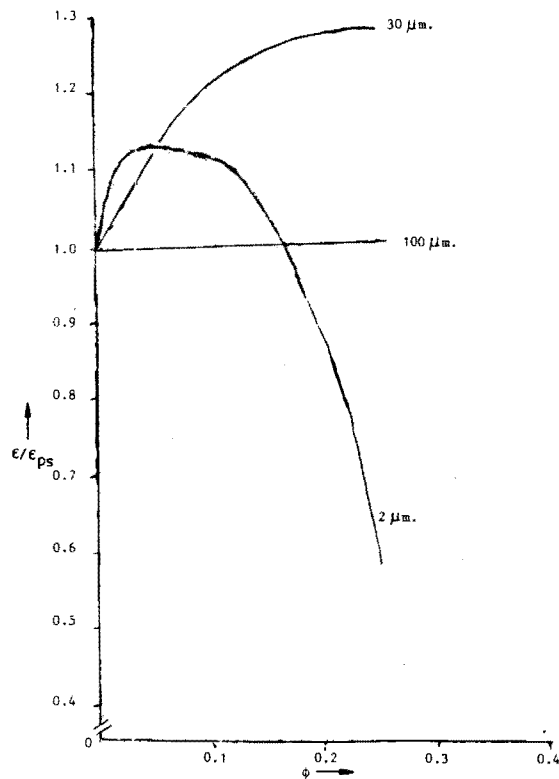


Figuur 4.1.2. : E-moduli PS met niet-hechtende glasbollen.

Uit de grafieken in bijlage 4 vallen een aantal zaken op. In het geval van niet-hechtende glasbollen met PS neemt de E-modulus zoals verwacht met een toenemende volume fractie vulmiddel toe. Er is echter een duidelijke afhankelijkheid van de toename van de E-moduli van de deeltjesgrootte. De toe-



Figuur 4.1.3. : Breukspanningen PS met niet-hechtende glasbollen.



Figuur 4.1.4. : Breukrek PS met niet-hechtende glasbollen.

name is groter naarmate de deeltjes kleiner zijn. In het geval van hechtende glasbollen is geen afhankelijkheid van de E-modulus van de deeltjesgrootte waargenomen. Het verloop van de E-modulus als functie van de volumefractie glas kwam overeen met het verloop dat voor PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. is gevonden. Dit verloop van de E-modulus komt goed overeen met de gemodificeerde Kernervergelijking indien men 64% als maximale vulgraad aanhoudt. Dit heeft Dekkers (11) ook gevonden.

De breukspanning van PS met niet-hechtende glasbollen blijkt af te nemen met een toenemende vulgraad. De afname is het grootst als de boldiameter het grootst is. Dekkers (11) vond voor niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. ook een afname van de breukspanning met een toenemende vulfractie.

De breukspanning voor hechtende glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. is onafhankelijk van de vulgraad en gelijk aan de breukspanning van zuiver PS. Voor glasbollen $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. neemt de breukspanning enigzins af met toenemende vulgraad.

Dekkers (11) vond voor PS met hechtende glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. een afname van de breukspanning met een toenemende vulgraad.

De breukrek van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. blijft tot een vulgraad van 15% constant. De gevonden rek is groter dan die van zuiver PS. Boven vulfrakties van 15% daalt de breukrek snel met toenemende vulgraad. In het geval van glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. blijft de breukrek constant tot een vulfractie van 25%.

Dekkers (11) vond voor PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. tot een vulgraad van 10% een breukrek die gelijk was aan die van zuiver PS. Boven deze vulgraad nam de breukrek sterk af.

In het geval van PS met hechtende glasbollen blijkt de breukrek voor alle drie de boldiameters sterk af te nemen met een toenemende vulgraad. Dit komt overeen

met wat Dekkers (11) gevonden heeft.

Bekijkt men de kracht-rekkromme van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=2\ \mu\text{m}$, enerzijds en $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$, en $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$, anderzijds dan blijkt er een verschil in de vorm van de krommen te zijn. In het tweede geval komt een knik in de kromme voor die gelijkenis vertoont met de door Sanders (15) besproken discontinuïteit. In het eerste geval is dit niet gesignaleerd. De kracht-rekkrommen van PS met hechtende glasbollen vertonen natuurlijk ook geen discontinuïteit.

In het geval van niet-hechtende krijtdeeltjes blijkt dat ook hier dat de toename van de E-modulus met een toenemende vulgraad groter is naarmate de deeltjesdiameters kleiner zijn.

De E-modulus van hechtende krijtdeeltjes vertoont een vreemd gedrag. De E-modulus van PS met krijt $\bar{d}=3.5\ \mu\text{m}$, neemt minder toe met de vulgraad dan PS met niet-hechtend krijt $\bar{d}=130\ \mu\text{m}$. De E-modulus van PS met hechtende krijtdeeltjes $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$, is ongeveer gelijk aan die van zuiver PS al lijkt zij voor vulgraden boven 25% iets hoger te liggen. Voor PS met hechtende krijtdeeltjes $\bar{d}=130\ \mu\text{m}$, lijkt de E-modulus tot een vulgraad van 20% gelijk te zijn aan die van zuiver PS. Boven deze vulfractie is de E-modulus onafhankelijk van de vulgraad maar hoger dan die van zuiver PS.

Ook voor de breukspanning gaat de analogie tussen PS met niet-hechtende glasbollen en niet-hechtende krijtdeeltjes op: de afname van de breukspanning met een toenemende vulgraad is ook hier sterker naarmate de deeltjes groter zijn. Het verschil tussen krijt $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$, en $\bar{d}=130\ \mu\text{m}$, is echter niet zo groot.

De breukspanning van PS met hechtend krijt $\bar{d}=3.5\ \mu\text{m}$, vertoont een sterkere afname met een toenemende vulgraad dan PS met niet-hechtend krijt $\bar{d}=3.5\ \mu\text{m}$. De afname van de breukspanning van PS met hechtend krijt $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$, komt overeen met die van hechtend krijt $\bar{d}=130\ \mu\text{m}$.

De breukrek van niet-hechtende PS-krijt composieten blijkt sterk af te nemen met een toenemende vulgraad. Ook hier is het gedrag afhankelijk van de deeltjesdiameter: kleine deeltjes vertonen de sterkste afname.

De breukrek van PS met hechtende krijtdeeltjes vertoont een afname met toenemende vulgraad die kleiner is dan de afname in het geval van PS met niet-hechtende krijtdeeltjes. De afname is het sterkst in het geval van krijt $\bar{d}=3.5 \mu\text{m.}$, gevolgd door krijt $\bar{d}=130 \mu\text{m.}$

De afname van de E-modulus met een toenemende deeltjesgrootte in het geval dat geen hechting aanwezig is, is ook gevonden door Nielsen en Lewis (10) voor glasbollen in een epoxy-matrix en door Alter (12) voor PS met verschillende vulstoffen.

4.2 Lichtmicroscopisch onderzoek.

Dit onderzoek werd uitgevoerd met een Zeiss lichtmicroscop. Op de microscoop werd een trekbankje bevestigd. Omdat het trekbankje met de hand bediend werd en omdat observaties werden gedaan, was de treksnelheid niet constant en soms zelfs nul. Voor deze proeven werden speciale rechthoekige staafjes met een dikte van 1 mm. en een breedte van 1 cm. vervaardigd.

Tabel 4.2.1. : Resultaten lichtmicroscopische observaties van PS met glas zonder hechtmiddel; vulgraad is 0.5%.

\bar{d} ($\mu\text{m.}$) :	2	30	100
ϵ_d (%) [*] :	-	-	0.5 ± 0.1
ϵ_c (%) ^{**} :	0.8 ± 0.2	0.6 ± 0.2	0.9 ± 0.1
ϵ_b (%) ^{***} :	1.6 ± 0.3	1.8 ± 0.2	1.4 ± 0.3

* ϵ_d = rek bij dewetting; ** ϵ_c = rek bij crazing; *** ϵ_b = rek bij breuk.

In de gevallen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. is geen dewetting gesignaleerd.

Tabel 4.2.2. : Resultaten lichtmicroscopische observaties van PS met glas zonder hechtmiddel; vulgraad is 5%.

$\bar{d} (\mu\text{m.}) :$	30	100	450
$\epsilon_d (\%) :$	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1
$\epsilon_c (\%) :$	1.1 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.2
$\epsilon_b (\%) :$	1.9 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.2

In de gevallen $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=450 \mu\text{m}$. ging crazing onmiddellijk met breuk gepaard.

Bij de resultaten van de tabellen 4.2.1. en 4.2.2. kan het volgende opgemerkt worden:

- In het geval van de glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. ontstaan de crazes waarschijnlijk alleen aan de grootste bollen, heterogeniteiten en in het matrixmateriaal: Met zekerheid is dit niet te zeggen vanwege de kleine afmetingen.
- In de gevallen van de glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. beginnen de crazes meestal aan de grootste bollen of aan heterogeniteiten.
- De crazes ontstaan aan of dicht onder het oppervlak van het matrixmateriaal.
- Voor de glasbollen $\bar{d}=450 \mu\text{m}$. is de tweede opmerking moeilijk op juistheid na te gaan vanwege het kleine aantal bollen bij deze vulgraad.

4.3 Variatie van de hoeveelheid VBS.

4.3.1 Inleiding.

De vulstofdeeltjes werden met VBS behandeld om de hechting met de polymere matrix te verbeteren. Onafhankelijk van de deeltjesgrootte werd steeds voor een bepaalde hoeveelheid vulstof dezelfde hoeveelheid VBS genomen. Nu is het totale vulstofoppervlak omgekeerd evenredig met de deeltjesdiameter. Voor kleine vulstofdeeltjes is dus relatief minder VBS gebruikt dan voor grote.

Na de hechtprocedure bleek steeds dat de vloeistof die gedecanteerd werd nog de gele kleur had die op de aanwezigheid van VBS duidde. Verwacht werd dat bij iedere deeltjesgrootte een overmaat VBS aanwezig was.

In geval van een overmaat VBS is het mogelijk dat een gedeelte van de overmaat via adhesie en cohesie krachten fysisch aan de vulstofdeeltjes en aan de chemisch met de vulstofdeeltjes gebonden VBS gehecht is. Dit zou dan een laagje om de vulstofdeeltjes kunnen vormen. Onbekend is hoe de mechanische eigenschappen van het composiet hierdoor beïnvloed worden.

Om meer duidelijkheid over bovenstaande vragen te krijgen zijn een aantal series glas $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. met verschillende hoeveelheden VBS volgens de in 3.2.2 beschreven gewijzigde hechtprocedure behandeld.

4.3.2 Bepaling van de overmaat en de hoeveelheid fysisch gebonden VBS.

De bepaling werd eerst met behulp van UV-spectroscopie gedaan. Dit bleek geen bevredigend resultaat te geven: de spreiding in de meetwaarden van een monster waren groter dan het verschil in meetwaarden tussen de verschillende monsters.

Vervolgens werd getracht de hoeveelheid VBS te bepalen door dichtheidmetingen met een pyknometer. VBS heeft een grotere dichtheid dan methanol; aan de hand

van de dichtheid kan dus de concentratie bepaald worden.

De resultaten waren ook nu niet bevredigend. Mengsels waaruit de hoeveelheid fysisch gebonden VBS bepaald moesten worden bleken een hogere dichtheid te hebben dan het methanol-VBS mengsel dat voor de hechtprocedure gebruikt werd. Als oorzaak hiervan wordt gedacht aan zeer kleine glasbollen in het vloeistofmengsel. Tevens zouden deze kleine deeltjes de UV-metingen hebben kunnen verstoren.

Omdat men deze deeltjes niet kan laten bezinken of affiltreren, is het onmogelijk de overmaat en de hoeveelheid fysisch gebonden VBS met een van bovenstaande technieken te bepalen.

4.3.3 Resultaten trekproeven van PS-glas composieten met verschillende hoeveelheden VBS.

Per 75 g. glas $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. zijn respectievelijk 5, 10, 15, 21 ml. VBS toegevoegd. De laatste hoeveelheid komt overeen met de hoeveelheid gebruikt bij de standaard procedure.

Tabel 4.3.1. : Invloed van de hoeveelheid VBS op de mechanische eigenschappen van PS met 10% glas $\bar{d}=30 \mu\text{m}$.

VBS (ml.)	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
5	3696 ± 125	30.85 ± 0.71	1.05 ± 0.05
10	4064 ± 373	34.45 ± 2.29	1.01 ± 0.17
15	3957 ± 270	34.61 ± 2.65	0.99 ± 0.11
21	4055 ± 194	32.98 ± 2.44	0.94 ± 0.09

Tabel 4.3.2. : Invloed van de hoeveelheid VBS op de mechanische eigenschappen van PS met 15% glas $\bar{d}=30\mu\text{m}.$

VBS (ml)	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
5	4391 ± 223	29.60 ± 1.37	0.90 ± 0.15
10	—	35.68 ± 1.19	0.88 ± 0.13
15	4450 ± 248	33.53 ± 2.19	0.87 ± 0.08
21	4717 ± 222	37.27 ± 1.16	0.94 ± 0.10

In tabel 4.3.1. (vulgraad 10%) valt op dat de E-modulus in het geval van 5 ml. VBS lager is dan bij grotere hoeveelheden VBS. In de gevallen van 10, 15 en 21 ml. VBS blijkt de E-modulus dezelfde waarde te hebben. Dit geldt ook voor de breukspanning: in het geval van 5 ml. VBS is zij lager dan in de overige gevallen. De breukrek wordt niet beïnvloed door de hoeveelheid VBS.

Tabel 4.3.2. (vulgraad 15%) toont aan dat ook hier de breukrek niet door de hoeveelheid VBS wordt beïnvloed. Ook voor de breukspanning gaat het zelfde verhaal op als bij de vulgraad 10%. De E-modulus vertoont een vertekend beeld omdat zij in het geval van 10 ml. VBS niet bepaald kon worden. Nu lijkt in het geval van 21 ml. VBS de E-modulus hoger te zijn dan in de rest van de gevallen.

Vergelijking van de waarden uit de tabellen 4.3.1. en 4.3.2. met de waarden van de PS-glas composieten in de vergelijkbare gevallen (30 $\mu\text{m}.$; 10%/15%) toont aan dat de E-moduli en breukspanningen in het eerste geval lager zijn. Bij een vulgraad van 10% blijkt de breukrek het zelfde te zijn; bij een vulgraad van 15% is zij in het eerste geval weer lager.

5. DISCUSSIE.

5.1 De E-modulus.

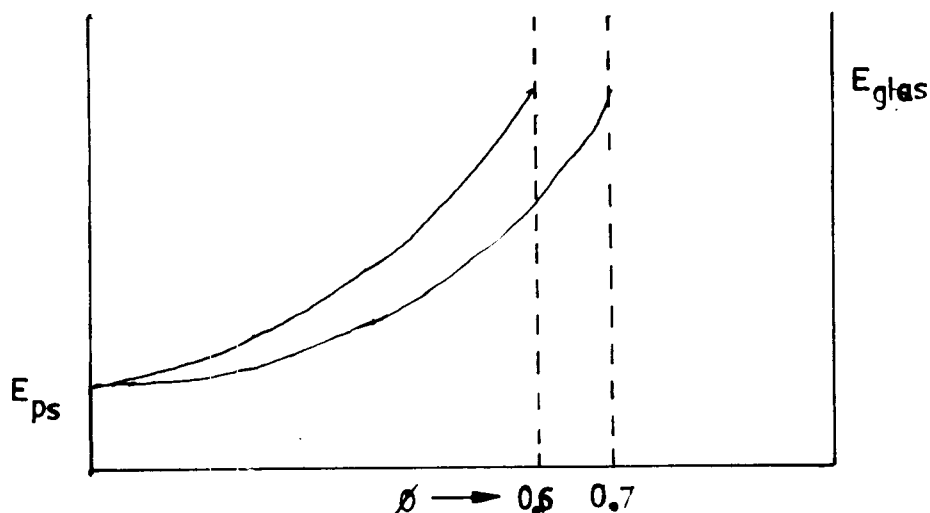
In het geval van PS met niet-hechtende glasbollen toont het verloop van de E-modulus als functie van de vulgraad een afhankelijkheid van de deeltjesgrootte. Deze afhankelijkheid treedt niet op bij PS met hechtende glasbollen. Hiervoor zijn een aantal mogelijke oorzaken aan te wijzen.

Ten eerste: in PS komen minerale oliën en laagmoleculaire materialen voor. Deze stoffen hebben een lagere E-modulus dan PS zelf. Indien wordt aangenomen dat de oliën en laagmoleculaire materialen aan de vulstofdeeltjes worden geabsorbeerd dan blijft een matrixmateriaal met een hogere E-modulus achter. Het specifiek oppervlak is omgekeerd evenredig met de bolstraal. Bij gelijke vulfrakties zullen kleine bollen meer contactoppervlak met het matrixmateriaal hebben dan grote bollen. Dus in het geval van PS met kleine glasbollen vindt bij een gelijke vulfractie meer absorptie plaats dan in het geval van PS met grote glasbollen. Daarom zal de E-modulus van het matrixmateriaal met kleine glasbollen groter zijn dan die van het matrixmateriaal met grote glasbollen.

Om dit te controleren zijn enkele proeven met de speciale PS (xz86609.02) zonder toevoegingen uitgevoerd. In bijlage 3 staan de resultaten verwerkt. Duidelijk blijkt dat de E-modulus van PS met glasbollen $\bar{d}=2\ \mu\text{m}$. nog steeds veel groter is dan van PS met glasbollen $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$.. Dit is een reden om aan te nemen dat deze verklaring niet klopt.

Ten tweede: de deeltjesgrootte-verdeling van glasbollen $\bar{d}=2\ \mu\text{m}$. is breder dan die van glasbollen $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$. die weer breder is dan die van glasbollen $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$.. Hierdoor zou de maximale pakkingsdichtheid van de kleinste glasbollen het grootst zijn. Uit figuur 5.1.1. blijkt echter dat uit deze redenatie zou volgen dat bij gelijke vulgraad de deeltjes met de hoogste maximale pakkings-

dichtheid de laagste E-modulus hebben.



Figuur 5.1.1. : Verloop van de E-modulus als functie van de vulgraad bij verschillende maximale pakkingsdichtheden.

Ten derde: aangenomen wordt dat dewetting van grote bollen bij een lagere spanning optreedt dan dewetting van kleine bollen. Bij het inklemmen van de proefstaafjes in de trekbank komen de staafjes onder spanning te staan. De spanning zou dan zodanig zijn dat bij glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. dewetting voor een deel heeft plaatsgevonden. Als gevolg daarvan zou de werkelijke E-modulus hoger zijn dan de gemeten E-modulus.

Hier zijn twee argumenten tegen in te brengen. Zoals uit bijlage 2 blijkt vertonen de kracht-rekkrommen van PS met niet-hechtend glas $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. een discontinuïteit. Deze discontinuïteit is volgens ons te wijten aan dewetting.

Het lichtmicroscopisch onderzoek bevestigt dat de discontinuïteit in de kracht-rekkromme wordt veroorzaakt door dewetting. Aan glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en

$\bar{d}=100 \mu\text{m}$ werd dewetting bij dezelfde rek ($\pm 0.5\%$) waargenomen als de discontinuïteit. Ook werd bij lichtmicroscopisch onderzoek van PS met glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. geen dewetting gesignaleerd. Vermeld moet worden dat de observatie door de geringe afmetingen van deze glasbollen bemoeilijkt werd.

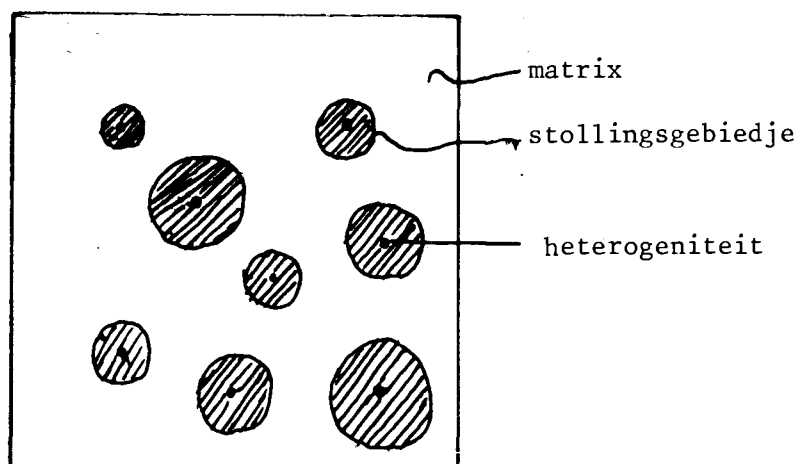
Als tweede argument tegen bovenstaande verklaring kan worden aangevoerd dat de E-modulus van PS met hechtende glasbollen voor elke boldiameter kleiner is dan de E-modulus van PS met glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. in het niet-hechtende geval. In het laatste geval zou de werkelijke E-modulus benaderd moeten worden omdat dewetting niet optreedt. Echter bij PS met hechtende glasbollen kan geen dewetting optreden. De gemeten E-modulus zou de werkelijke E-modulus zijn en dus minstens zo groot als de E-modulus van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$.. Aangezien dit niet het geval is, is bovenstaande verklaring niet juist.

Ten vierde: het door Nielsen en Lee (13) voorgestelde randeffekt. Berekening volgens vergelijking (15) levert echter niet zo'n correctie op dat de E-moduli van niet-hechtende glasbollen van $2 \mu\text{m}$., $30 \mu\text{m}$. en $100 \mu\text{m}$. aan elkaar gelijk worden. Het feit dat de E-moduli van PS met hechtende glasbollen wel gelijk aan elkaar zijn spreekt natuurlijk ook tegen de verklaring van Nielsen en Lee.

Ten vijfde: de morfologie van het polymeer. PS wordt in de vloeibare fase verwerkt. Tijdens het afkoelen treedt stolling op. Dit gebeurt aan heterogeniteiten die een gunstige energetische toestand creëren. In figuur 5.1.2. is de situatie geschetst die optreedt.

Indien glasbollen in het gesmolten PS zijn dan treden die op als initiatoren voor stolling. Hierbij is de dikte van het stollingslaagje onafhankelijk van de boldiameter maar afhankelijk van het polymeer. Deze stollingsgebiedjes hebben een hogere dichtheid en E-modulus dan het polymeer. Aangezien bij een zelfde vulfractie de glasbollen met de kleinste boldiameter het grootst in

in aantal zijn zal het aantal stollingsgebiedjes in het geval van PS met glasbollen $\bar{d}=2\ \mu\text{m}$. het grootst zijn.



Figuur 5.1.2. : Stollingsverschijnselen van PS bij afkoelen van de vloeibare fase.

In het geval van PS met hechtende glasbollen voorkomt de VBS-laag om de deeltjes dat stolling aan glasbollen kan beginnen. De stolling treedt nu weer aan heterogeniteiten op.

De bovenstaande redenering wordt gesteund door de volgende bevindingen: niet-hechtende PS-composieten werden gedurende verschillende tijdsduren bij 80°C . getemperd. Hierna werden trekproeven uitgevoerd. De resultaten staan in bijlage 5. Uit deze resultaten blijkt dat na langdurig temperen de E-moduli van PS met niet-hechtende glasbollen van $2\ \mu\text{m}$. en $100\ \mu\text{m}$. naar de E-modulus van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$. gaan. Deze E-modulus is gelijk aan de E-modulus van PS met hechtende glasbollen.

In tabel 5.1.1. staan berekeningen van de laag dikten. Hierbij is aangenomen dat de E-modulus van het stollingsgebiedje gelijk is aan de E-modulus van glas.

Verder wordt aangenomen dat de werkelijke E-modulus van het composiet gelijk is aan de E-modulus volgens het seriemodel berekend. Dit wordt gedaan omdat deze als enige onder de E-modulus van PS met niet-hechtend glas $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. ligt. De berekening geschiedt met behulp van de volgende vergelijking:

$$d=r((\phi^1/\phi) - 1) \quad (22)$$

met

$$\phi^1=(1/(E_2-E_1))((E_1E_2/E_s)-E_1) \quad (23)$$

Hierin zijn E_1 , E_2 en E_s de respektievelijke E-moduli van PS, glas en volgens het seriemodel. Deze laatste waarde is gelijk aan de gemeten waarde. Verder is ϕ de werkelijke vulgraad en ϕ^1 de vulgraad die nodig zou zijn om de gemeten E_s gelijk te laten zijn aan de berekende E-modulus.

Tabel 5.1.1. : Laagdixten van stollingsgebiedjes rond niet-hechtende glasbollen in PS.

ϕ (%)	d (μm)		
	2	30	100
5	0.90	6.03	5.78
10	0.78	5.37	5.32
15	0.68	4.76	4.76
20	0.59	4.21	4.21
25	0.52	3.70	3.72

Bij bovenstaande resultaten moet rekening gehouden worden met de grove aannamen die gedaan zijn. In rekening zou moeten worden gebracht dat de E-modulus van de stollingslaag niet gelijk is aan die van glas. Ondanks de grove aan-

namen blijkt de dikte van de stollingslaagjes voor glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. gelijk te zijn.

De redenering over de stollingslaagjes om niet-hechtende glasbollen kan door een aantal experimenten gecontroleerd worden. Men kan de invloed van temperen op de E-modulus van PS met hechtende glasbollen bekijken. Ook kan men met C^{13} NMR de verschillen tussen PS met hechtende en niet-hechtende glasbollen voor en na temperen bepalen.

Tenslotte kan men trekproeven verrichten aan PS met niet-hechtende glasbollen, die met vinylsilaan behandeld zijn. Vinylsilaan veroorzaakt geen hechting tussen glas en PS maar zou stolling van PS aan het glasoppervlak tijdens het afkoelen moeten voorkomen. De E-modulus van PS met glasbollen die met vinylsilaan zijn behandeld zou voor elke deeltjesgrootte gelijk moeten zijn aan de E-modulus van PS met hechtende glasbollen.

Voor PS met niet-hechtend krijt gaat de analogie met niet-hechtend glas op. Voor PS met hechtend krijt gaat de analogie met hechtend glas niet op. De resultaten van PS met hechtende krijtdeeltjes zijn over de hele lijn weinig zeggend. Daarom zullen deze resultaten als verloren worden beschouwd; verdere bespreking vindt niet plaats.

5.2 De breukspanning.

In het geval van niet-hechtende glasbollen blijkt de breukspanning af te nemen met een toenemende vulgraad. De afname is sterker naarmate de boldiameter toeneemt. De afname van de breukspanning is te verklaren door dewetting. Bij dewetting, het loslaten van het vulstofmateriaal door de matrix, wordt een holte gevormd waaruit crazes kunnen ontstaan. Zoals uit het lichtmicroscopisch onderzoek en uit de theorie blijkt treedt dewetting het gemakkelijkst op aan grote bollen. Aan glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. is dewetting niet gesignaleerd. Dit wordt verder bevestigd door de vorm van de kracht-rekkromme; alleen in de gevallen

van niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$. is een discontinuïteit in de curve gezien die op het optreden van dewetting wijst. De verklaring hiervoor is dat de spanning die nodig is voor het optreden van dewetting aan glasbollen hoger is dan de spanning waarbij andere deformatie verschijnselen optreden. Vergelijking 5 kan herschreven worden tot:

$$\sigma_d = \sigma_T + \sigma_{Gr} \quad (24)$$

Hierin is σ_d de spanning waarbij dewetting optreedt, σ_T is een maat voor de krimpspanning en is constant. Voor σ_{Gr} geldt weer relatie 5:

$$\sigma_{Gr} = (E\gamma/r)^{1/2}$$

In vergelijking 24 is σ_d uit de kracht-rekkrommen te bepalen. In vergelijking 5 is alleen c onbekend. Door nu in vergelijking 24 σ_d in te vullen voor $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$. krijgt men twee vergelijkingen met twee onbekenden. Hieruit zijn σ_T en c te bepalen. Met deze gegevens kan men σ_d voor glasbollen $\bar{d}=2\ \mu\text{m}$. bepalen. Deze spanning blijkt 40 MPa te zijn: veel groter dan de breukspanning. Dewetting kan onder deze omstandigheden niet aan glasbollen van $2\ \mu\text{m}$. optreden.

In het geval van PS met hechtende glasbollen treedt geen dewetting op. Het gevolg is dat de breukspanning van de composieten die van PS benaderen. Alleen in het geval van PS met glasbollen $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$. treedt een geringe afname van de breukspanning op.

Ook in het geval van PS met niet-hechtende krijtdeeltjes is een afname van de breukspanning met een toenemende vulgraad waargenomen.

5.3 De breukrek.

De breukrek van PS met niet-hechtende glasbollen is constant. Voor PS met

glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. is dit tot een vulgraad van 15%. Dit kan verklaard worden door de verschillen in deformatieprocessen die optreden. In het geval van PS met glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. treedt alleen crazing als plastisch deformatieproces naast breuk op. In de gevallen van glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. treedt daarnaast ook nog dewetting op.

De breukrek van PS met hechtende glasbollen neemt sterk af met een toenemende vulgraad. Dit kan als volgt verklaard worden: de breukspanning van hechtende glasbollen met PS is onafhankelijk van de vulgraad. De E-modulus echter neemt toe met de vulgraad. Hieruit volgt logisch dat bij hogere vulgraden de breukspanning eerder dus bij een kleinere rek bereikt wordt.

In het geval van PS met niet-hechtend krijt neemt de breukspanning sterk af met een toenemende vulgraad. De verklaring hiervan zou gezocht kunnen worden in de grilligheid van de deeltjes.

5.4 Variatie van de hoeveelheid VBS.

Uit de resultaten uit de grafieken 4.3.1. en 4.3.2. blijkt dat in het geval van $30 \mu\text{m}$. glasbollen de mechanische eigenschappen niet beïnvloed worden als tot de helft van de normaal gebruikte hoeveelheid VBS wordt gebruikt. De mechanische eigenschappen worden wel nadelig beïnvloed ten opzichte van het geval dat de hoeveelheid fysisch gebonden VBS niet verwijderd wordt.

6. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK.

6.1 Conclusies.

Het verschil in E-moduli tussen PS met niet-hechtende glasbollen met verschillende boldiameterverdelingen kan door stolling van een laagje met een hogere E-modulus om de glasbollen verklaard worden. Dit laagje ontstaat bij afkoeling van PS uit de gesmolten toestand. De dikte van het laagje om de glasbollen is alleen afhankelijk van het soort matrixmateriaal en onafhankelijk van de boldiameter.

In het geval van PS met hechtende glasbollen treedt geen verschil op tussen de E-moduli van glasbollen met verschillende boldiameters. De VBS-laag is een effectieve afscherming om stolling aan glasbollen te voorkomen.

De breukspanning van PS met niet-hechtende glasbollen neemt af met een toenemende vulgraad. Naarmate de boldiameter groter is, is de afname sterker. De afname wordt verklaard door het optreden van dewetting. In het geval van glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. zal dewetting slechts aan enkele grote bollen optreden. Dewetting is in dit geval ook niet aangetoond.

In het geval van PS met hechtende glasbollen treedt geen dewetting op: de breukspanning blijft vrijwel gelijk aan die van PS.

Dewetting is ook de oorzaak van de grote breukrek van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. en $\bar{d}=100 \mu\text{m}$. In het geval van PS met niet-hechtende glasbollen $\bar{d}=2 \mu\text{m}$. is wel een afname van de breukrek boven vulfrakties van 15% waargenomen.

In het geval van PS met hechtend glas is een afname van de breukrek met een toenemende vulgraad waargenomen. Dit wordt verklaard door het gelijk blijven van de breukrek met een toenemende vulgraad en het stijgen van de E-modulus met

toenemende vulgraad.

Bovenstaande bevindingen gaan gedeeltelijk op voor PS-krijt composieten. Dit is alleen in het niet-hechtende geval. PS met hechtende krijtdeeltjes geven resultaten met weinig informatie: de resultaten worden als verloren beschouwd. Het gedrag van de E-moduli van PS met niet-hechtend krijt is vergelijkbaar met dat van PS met niet-hechtend glas. Ook voor de breukspanning geldt er een analogie. De breukrek van PS met niet-hechtend krijt daalt echter met een toenemende vulgraad. De verklaring wordt gezocht in de grilligheid van de deeltjes.

Voor PS met glasbollen $\bar{d}=30 \mu\text{m}$. geldt dat indien de hoeveelheid fysisch gebonden VBS wordt verwijderd dat de mechanische eigenschappen van het composiet niet veranderen als men de helft van de normaal gebruikte hoeveelheid VBS gebruikt. Ten opzichte van het geval dat de hoeveelheid fysisch gebonden VBS niet verwijderd wordt gaan de mechanische eigenschappen wel achteruit.

6.2 Aanbevelingen.

Controle van de theorie van de stollingslaagjes van PS om niet-hechtende glasbollen. Dit kan bijvoorbeeld door C^{13} NMR van PS met hechtende en niet-hechtende glasbollen voor en na langdurig temperen. Ook kan men de invloed van temperen op PS met hechtende glasbollen bekijken. Verder de invloed van een vinylsilaanlaag om de glasbollen op de E-modulus. Hechting tussen glas en matrix treedt in dat geval niet op.

Meer duidelijkheid verschaffen in de invloed van de vorm van krijtdeeltjes op de mechanische eigenschappen van PS-krijt composieten.

Bestuderen van de verandering van de chemische structuur van krijt door de hechtprocedure.

LITERATUUR.

- (1) Heikens D., Mechanische eigenschappen van materialen I,II,III, diktaat THE, 1984.
- (2) Ranney M.W. et. al., Composite materials, 6, Plueddemann E.P..
- (3) Moolenaar H.J.W., Onderzoek aan kalk polypropreen composieten, afstudeerverslag THE.
- (4) van den Bosch M.C.F., Het gedrag van een mengsel van PE met glasbollen bij de trekproef, afstudeerverslag THE.
- (5) Barentsen W.M., Enkele mechanische eigenschappen van polymeermengsels, proefschrift THE.
- (6) Hermens M., Invloed van de morfologie op de eigenschappen van polypropreen-composieten, afstudeerverslag HTS Tilburg.
- (7) Takayanagi H., Okkamoto T., J. Polym. Sci., C 23, 597, 1968.
- (8) Kerner E.H., Proc. Phys. Soc. (B), 69, 808, 1956.
- (9) Tsaj S.W., AD 834851, 1958.
- (10) Lewis T.D., Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1449, 1970.
- (11) Dekkers M.E.J., The deformation behaviour of glass bead-filled glassy polymers, proefschrift THE.
- (12) Alter H., J. Appl. Pol. Sci., 10, 97, 1966.

- (13) Nielsen L.E., Lee B., J. Comp. Mater., 6, 139, 1972.
- (14) Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci., 10, 97, 1966.
- (15) Sanders G.T.C., Plastische deformatieprocessen in composieten, afstudeer-
verslag THE.
- (16) Nicolais R.E., Narkis M., Polym. Eng. Sci., 11, 194, 1971.
- (17) Nicolais R.E., Narkis M., Lavengood L., J. Appl. Polym. Sci., 17, 1173,
1973.
- (18) Schimtz John V., Testing of polymers, 1, 90.
- (19) Weterings W.P.J.M., Kalk-polypropeen composieten, practicumverslag THE.

SAMPLE IDENTIFICATION Krijt $\bar{d}=3.5\mu\text{m.}$, niet-hechtend

DATE 24-10-85

Density g/cc LIQUID

Density g/cc

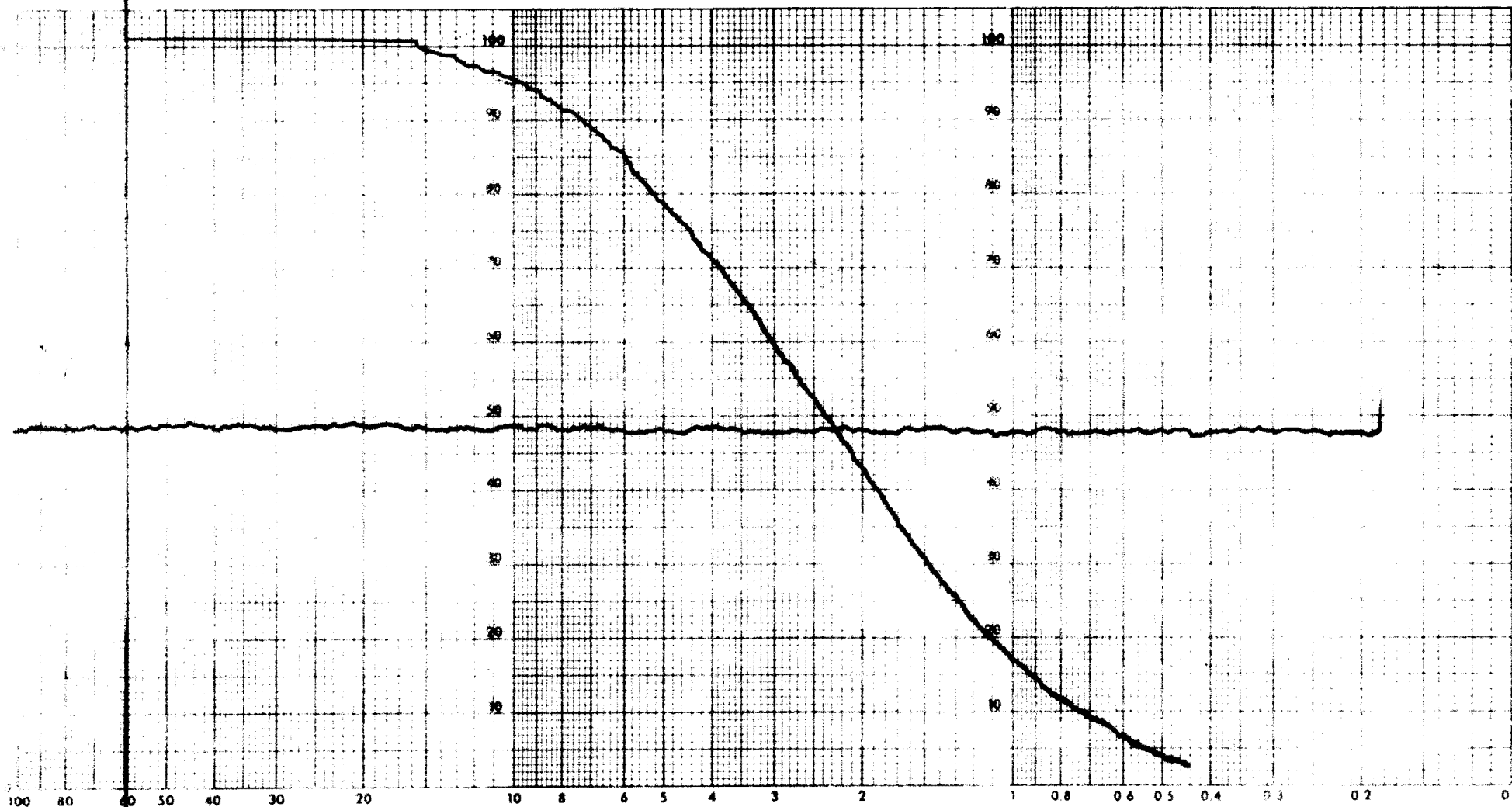
Viscosity cp

BY -

Preparation

TEMPERATURE °C

RATE START DIA. μm



EQUIVALENT SPHERICAL DIAMETER, μm

CHEMICAL LABORATORY INSTRUMENTS



AMBAALTESHAAI 7 5481 SM SCHIJNDEL
THE NETHERLANDS telephone 04114 74035 for quality and research
telex 50904



Bijlage 1.

SAMPLE IDENTIFICATION Krijt $\bar{d}=3.5\mu\text{m}$, hechtend.

DATE 24-10-85

Density ρ g/cc LIQUID

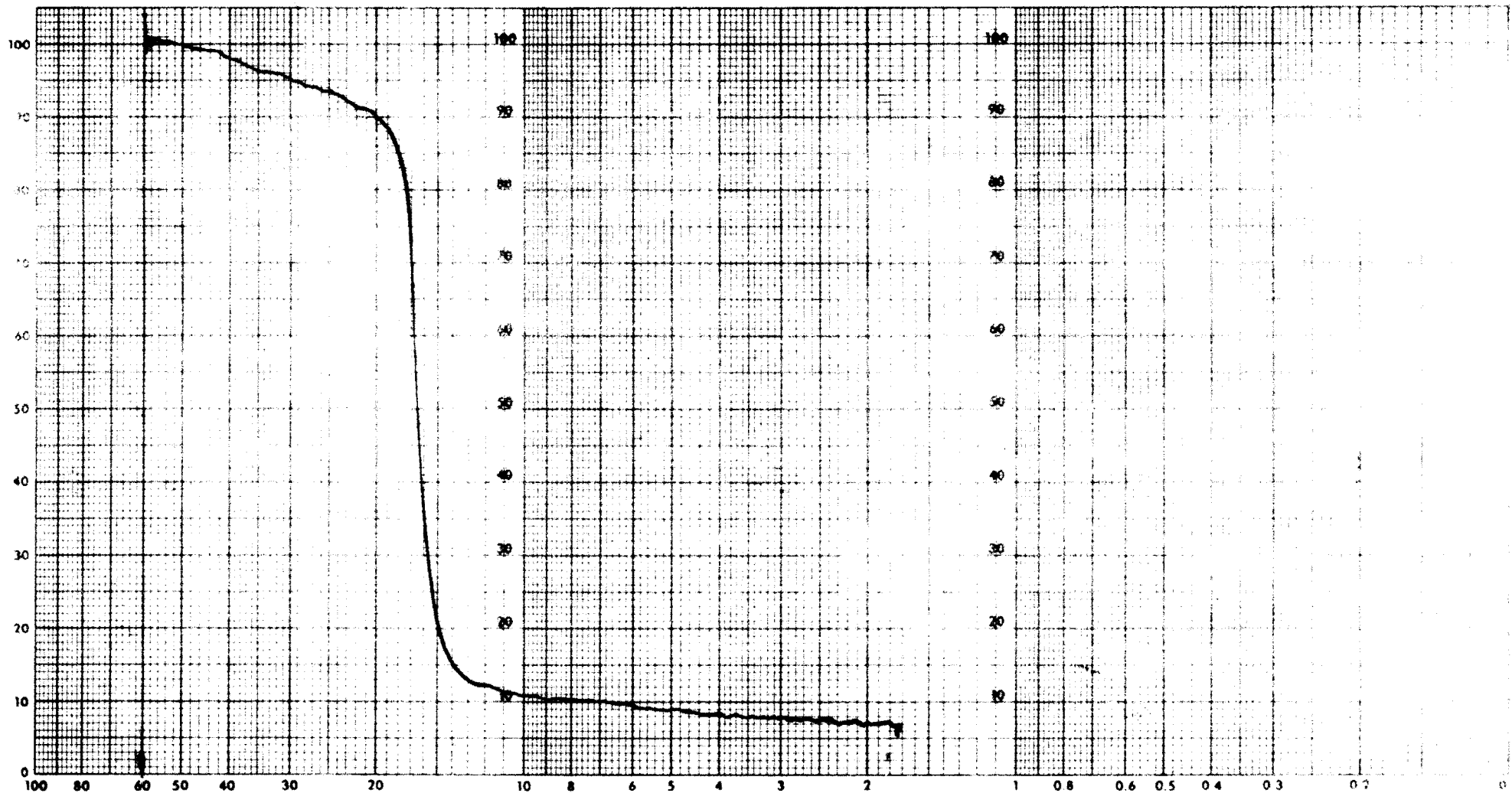
Density g/cc Viscosity cp

BY

Preparation

TEMPERATURE °C

RATE START DIA. μm



EQUIVALENT SPHERICAL DIAMETER, μm

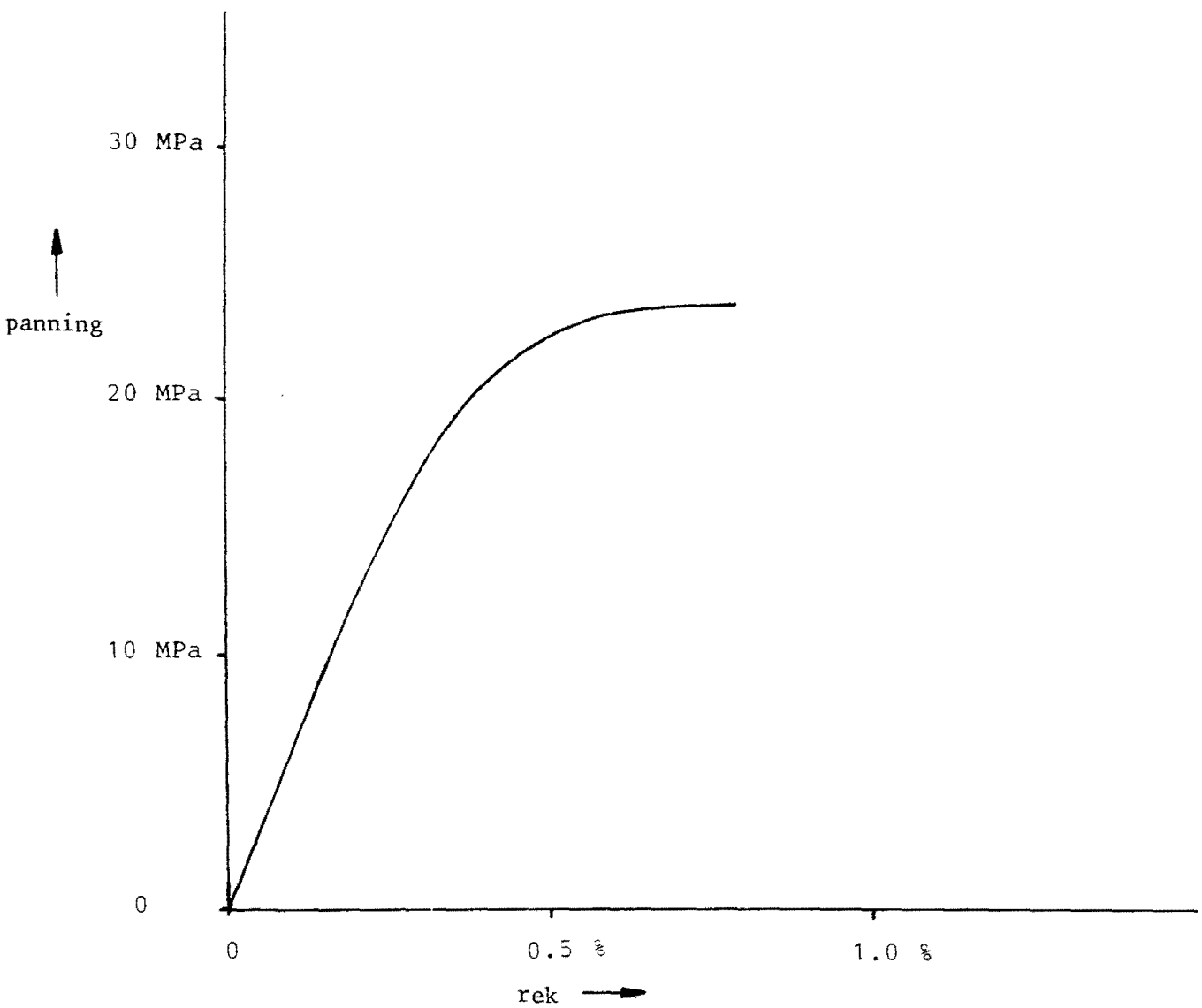


CHEMICAL LABORATORY INSTRUMENTS

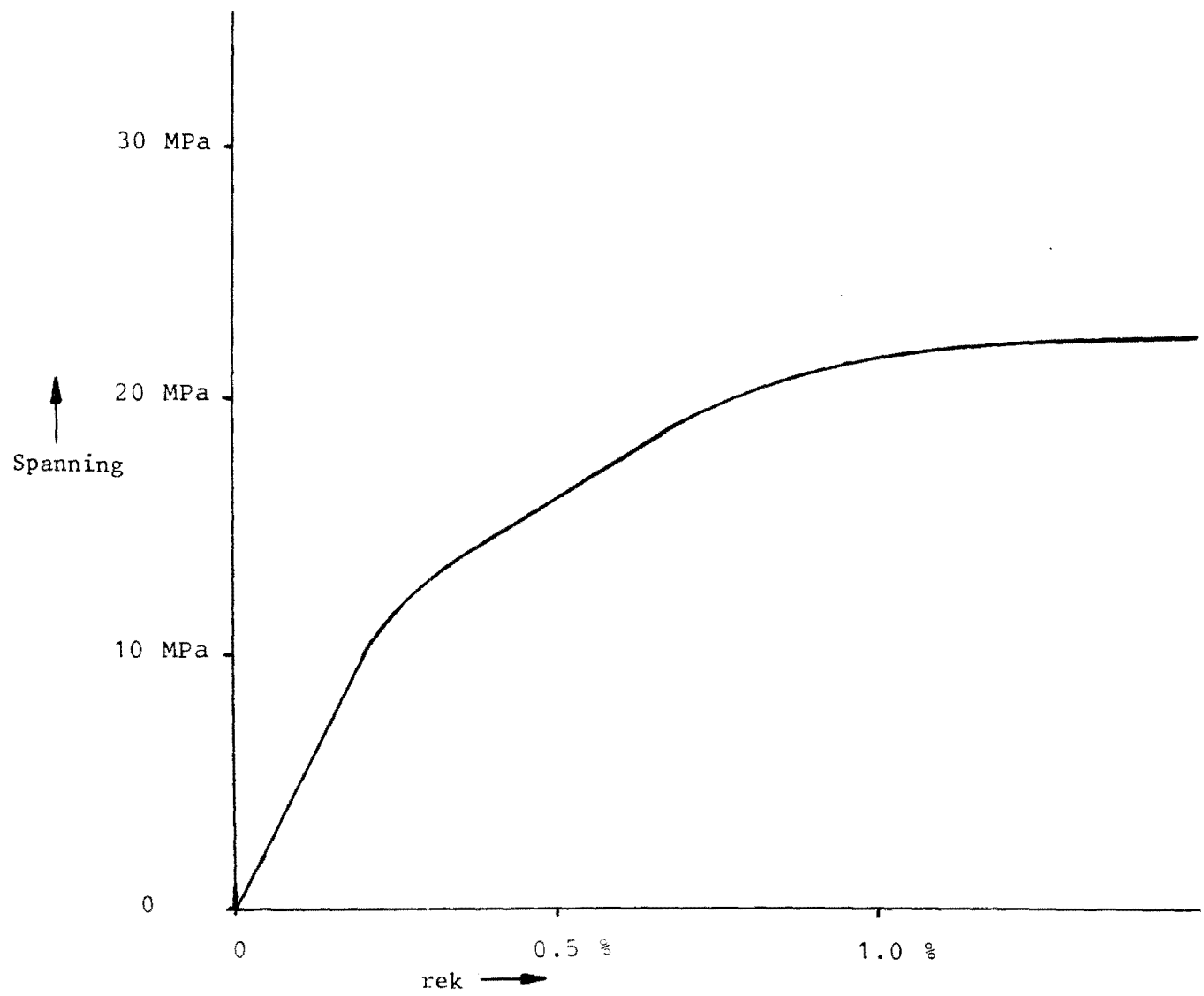


AMBACHTSTRAAT 7 5481 SM SCHEFFEN
THE NETHERLANDS telephone 04114 1400
telex 509004

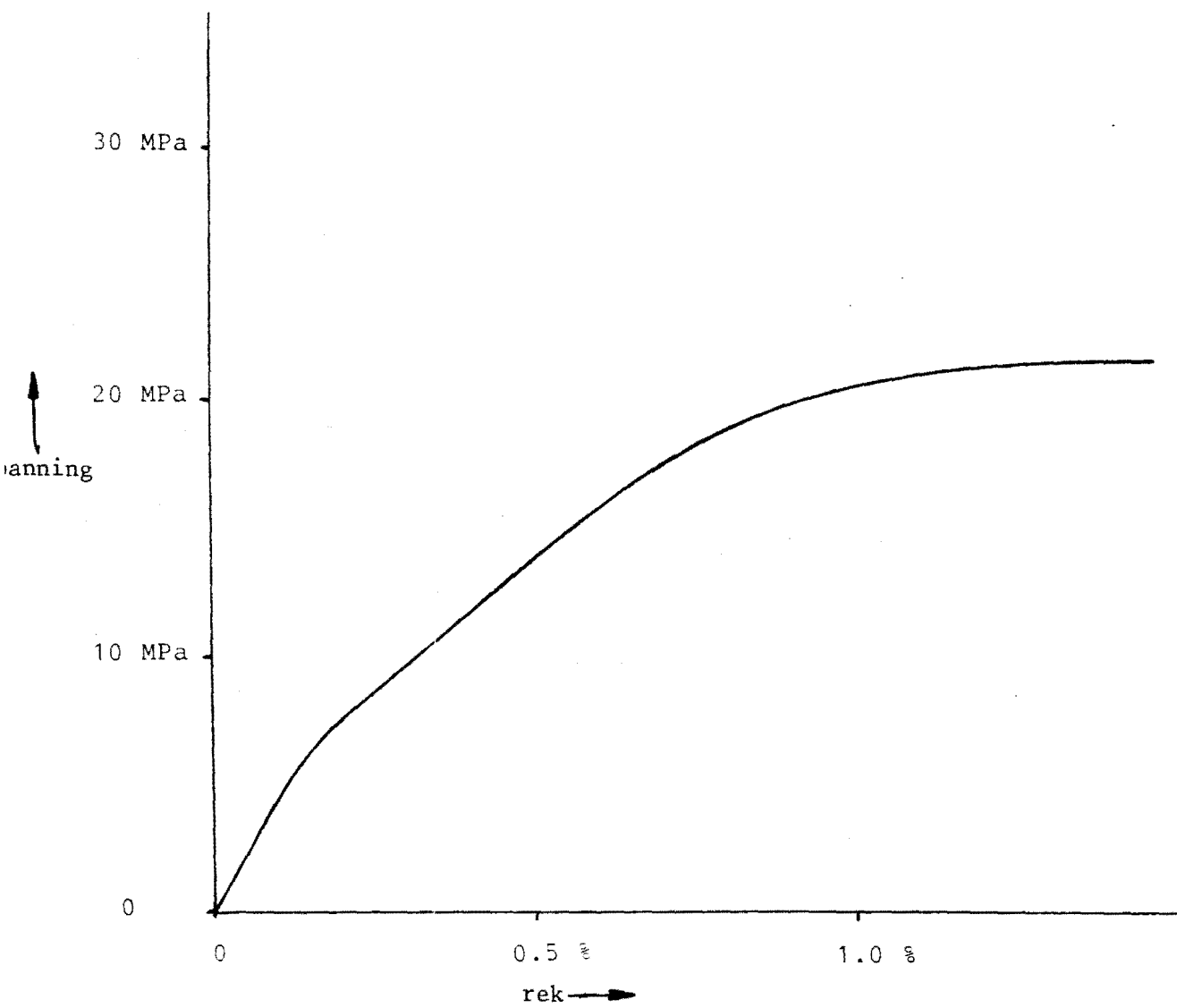
for quality and research

Bijlage 2.

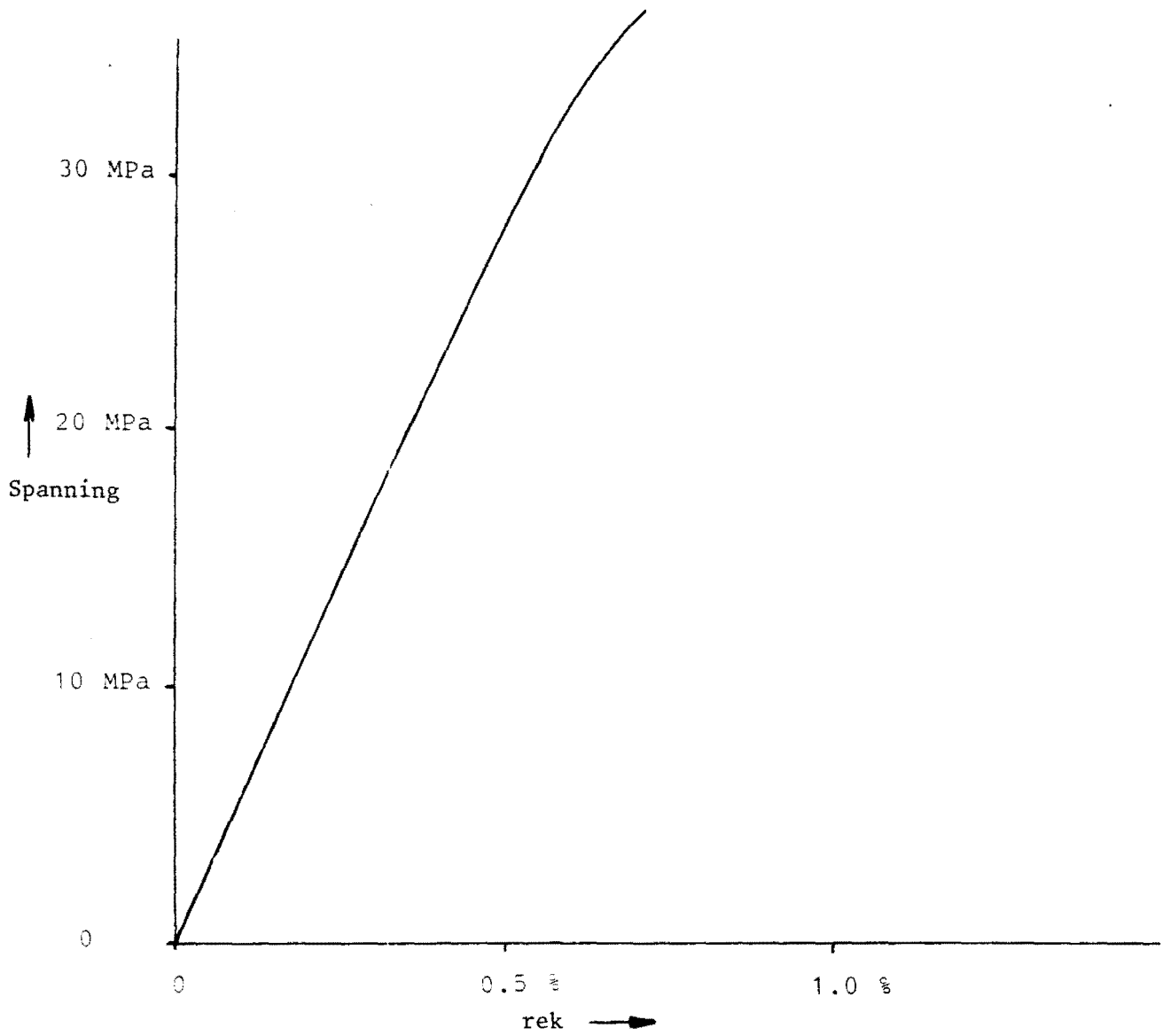
Figuur B2.1. : Kracht-rekkromme PS met glas $\bar{d} = 2 \mu\text{m}$, niet-hechtend.



Figuur B2.2. : Kracht-rekkromme van PS met glas $\bar{d}=30\mu\text{m}$, niet-hechtend.



Figuur B2.3. : Kracht-rekkromme van PS met glas $\bar{d}=100\mu\text{m}$., niet-hechtend.



Figuur B2.4. : Kracht-rekkromme van PS met glas $\bar{d} = 2 \mu\text{m}$, hechtend.

Bijlage 3.

Tabel B3.1.: Resultaten trekproeven PS met niet-hechtend glas $\bar{d}=2\ \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	4560 \pm 350	33.66 \pm 0.31	1.35 \pm 0.19
0.10	4630 \pm 330	29.76 \pm 0.27	1.29 \pm 0.16
0.15	5450 \pm 180	27.38 \pm 1.40	1.26 \pm 0.22
0.20	5620 \pm 360	23.76 \pm 0.71	1.03 \pm 0.32
0.25	6390 \pm 410	21.66 \pm 0.41	0.70 \pm 0.11

Tabel B3.2.: Resultaten trekproeven PS met niet-hechtend glas $\bar{d}=30\ \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3660 \pm 270	33.20 \pm 0.36	1.26 \pm 0.15
0.10	4020 \pm 320	28.82 \pm 0.89	1.31 \pm 0.28
0.15	4460 \pm 170	26.53 \pm 0.33	1.45 \pm 0.17
0.20	4910 \pm 320	23.70 \pm 0.23	1.56 \pm 0.24
0.25	5750 \pm 540	20.90 \pm 0.53	1.43 \pm 0.22

Tabel B3.3.: Resultaten trekproeven PS met niet-hechtend glas $\bar{d}=100\ \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3750 \pm 180	30.20 \pm 1.38	1.02 \pm 0.04
0.10	3820 \pm 250	29.26 \pm 0.25	1.31 \pm 0.07
0.15	4170 \pm 200	25.22 \pm 0.42	1.13 \pm 0.07
0.20	4430 \pm 480	22.41 \pm 1.74	1.19 \pm 0.21
0.25	4930 \pm 100	19.85 \pm 0.43	1.21 \pm 0.19

Tabel B3.4 : Resultaten trekproeven PS met hechtend glas $\bar{d}=2 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b	ϵ_b (%)
0.05	3650 \pm 110	35.87 \pm 0.80	1.07 \pm 0.05
0.10	4160 \pm 160	36.15 \pm 1.33	1.01 \pm 0.09
0.15	4950 \pm 400	35.52 \pm 2.44	0.83 \pm 0.09
0.20	5470 \pm 510	33.21 \pm 3.89	0.74 \pm 0.17
0.25	5810 \pm 500	35.22 \pm 2.41	0.60 \pm 0.11

Tabel B3.5 : Resultaten trekproeven PS met hechtend glas $\bar{d}=30 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	4030 \pm 290	38.50 \pm 0.49	1.20 \pm 0.06
0.10	4570 \pm 190	36.61 \pm 1.13	1.03 \pm 0.07
0.15	4730 \pm 230	37.35 \pm 0.24	1.11 \pm 0.04
0.20	5100 \pm 330	36.37 \pm 1.46	0.90 \pm 0.16
0.25	5780 \pm 660	34.89 \pm 3.70	0.83 \pm 0.13
0.30	6340 \pm 130	35.34 \pm 2.28	0.74 \pm 0.10
0.35	7490 \pm 350	35.85 \pm 1.26	0.72 \pm 0.06
0.40	7970 \pm 329	36.22 \pm 0.53	0.69 \pm 0.06

Tabel B3.6 : Resultaten trekproeven PS met hechtend glas $\bar{d}=100 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3790 \pm 260	35.62 \pm 1.57	1.19 \pm 0.08
0.10	4400 \pm 310	34.15 \pm 1.75	0.97 \pm 0.09
0.15	4760 \pm 400	33.08 \pm 1.98	0.88 \pm 0.10
0.20	5130 \pm 290	32.09 \pm 2.39	0.79 \pm 0.09
0.25	5660 \pm 240	31.63 \pm 1.63	0.71 \pm 0.10
0.30	6750 \pm 670	29.82 \pm 3.01	0.55 \pm 0.14
0.35	7020 \pm 390	30.30 \pm 1.54	0.49 \pm 0.02
0.40	7830 \pm 840	31.48 \pm 1.03	0.48 \pm 0.07

Tabel B3.7 : Resultaten trekproeven PS met niet-hechtend krijt $\bar{d}=3.5 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	4060 \pm 260	34.61 \pm 1.45	1.09 \pm 0.11
0.10	5160 \pm 270	32.32 \pm 2.56	0.91 \pm 0.13
0.15	5980 \pm 260	29.61 \pm 1.15	0.70 \pm 0.07
0.20	6450 \pm 340	28.82 \pm 3.21	0.62 \pm 0.10
0.25	7340 \pm 340	28.80 \pm 3.37	0.51 \pm 0.09

Tabel B3.8 : Resultaten trekproeven PS met niet-hechtend krijt $\bar{d}=30 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3910 \pm 350	33.66 \pm 0.73	1.18 \pm 0.09
0.10	4050 \pm 350	29.64 \pm 1.05	1.10 \pm 0.14
0.15	5600 \pm 210	26.70 \pm 1.59	0.96 \pm 0.23
0.20	5960 \pm 380	26.13 \pm 0.19	0.99 \pm 0.10
0.25	6470 \pm 230	23.41 \pm 0.69	0.70 \pm 0.09

Tabel B3.9 : Resultaten trekproeven PS met niet-hechtend krijt $\bar{d}=130 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3810 \pm 100	32.00 \pm 0.85	1.10 \pm 0.07
0.10	3990 \pm 190	28.82 \pm 1.45	1.02 \pm 0.11
0.15	4860 \pm 400	25.39 \pm 1.42	0.95 \pm 0.13
0.20	4860 \pm 120	23.60 \pm 0.68	0.94 \pm 0.07
0.25	5110 \pm 210	21.51 \pm 0.38	0.95 \pm 0.07

Tabel B3.10 : Resultaten trekproeven PS met hechtend krijt $\bar{d}=3.5 \mu\text{m}$.

ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3410 \pm 170	33.70 \pm 2.03	1.10 \pm 0.07
0.10	3939 \pm 300	30.35 \pm 0.95	0.90 \pm 0.04
0.15	4140 \pm 180	29.66 \pm 0.81	0.87 \pm 0.05
0.20	4700 \pm 260	25.23 \pm 1.71	0.69 \pm 0.09
0.25	4750 \pm 160	24.75 \pm 1.81	0.63 \pm 0.07

Tabel B3.11 : Resultaten trekproeven PS met hechtend krijt $\bar{d}=30 \mu\text{m}$.

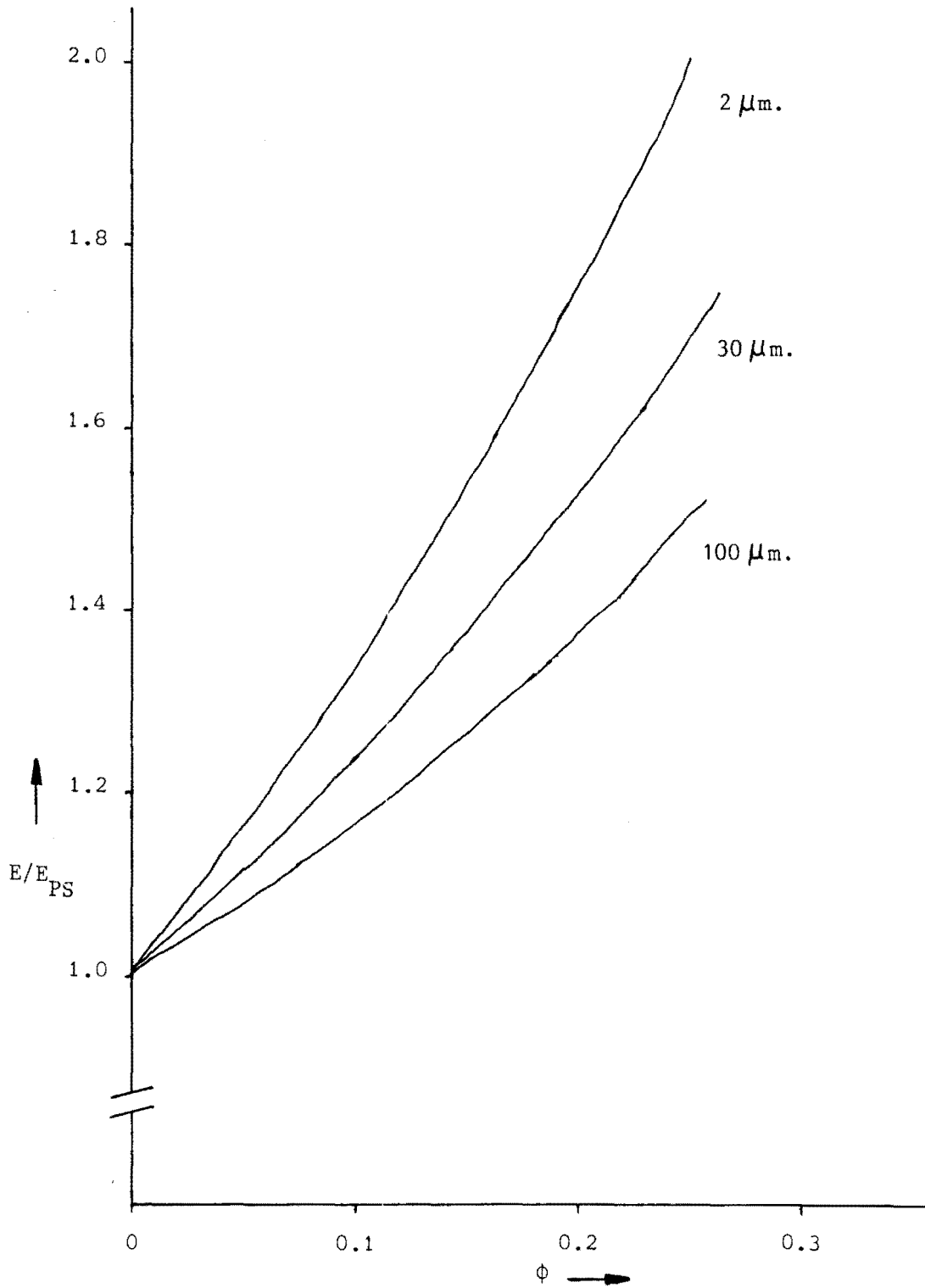
ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3370 \pm 170	32.60 \pm 1.12	1.31 \pm 0.07
0.10	3410 \pm 280	28.20 \pm 1.30	1.16 \pm 0.19
0.15	3220 \pm 150	27.45 \pm 0.77	1.30 \pm 0.11
0.20	3540 \pm 410	24.29 \pm 0.48	1.11 \pm 0.11
0.25	3530 \pm 590	21.65 \pm 0.32	1.15 \pm 0.04
0.30	3840 \pm 460	20.25 \pm 0.92	1.09 \pm 0.19
0.35	4130 \pm 460	16.98 \pm 0.64	0.82 \pm 0.13
0.40	3690 \pm 470	16.46 \pm 0.12	1.07 \pm 0.09

Tabel B3.12 : Resultaten trekproeven PS met hechtend krijt $\bar{d}=130\mu\text{m}$.

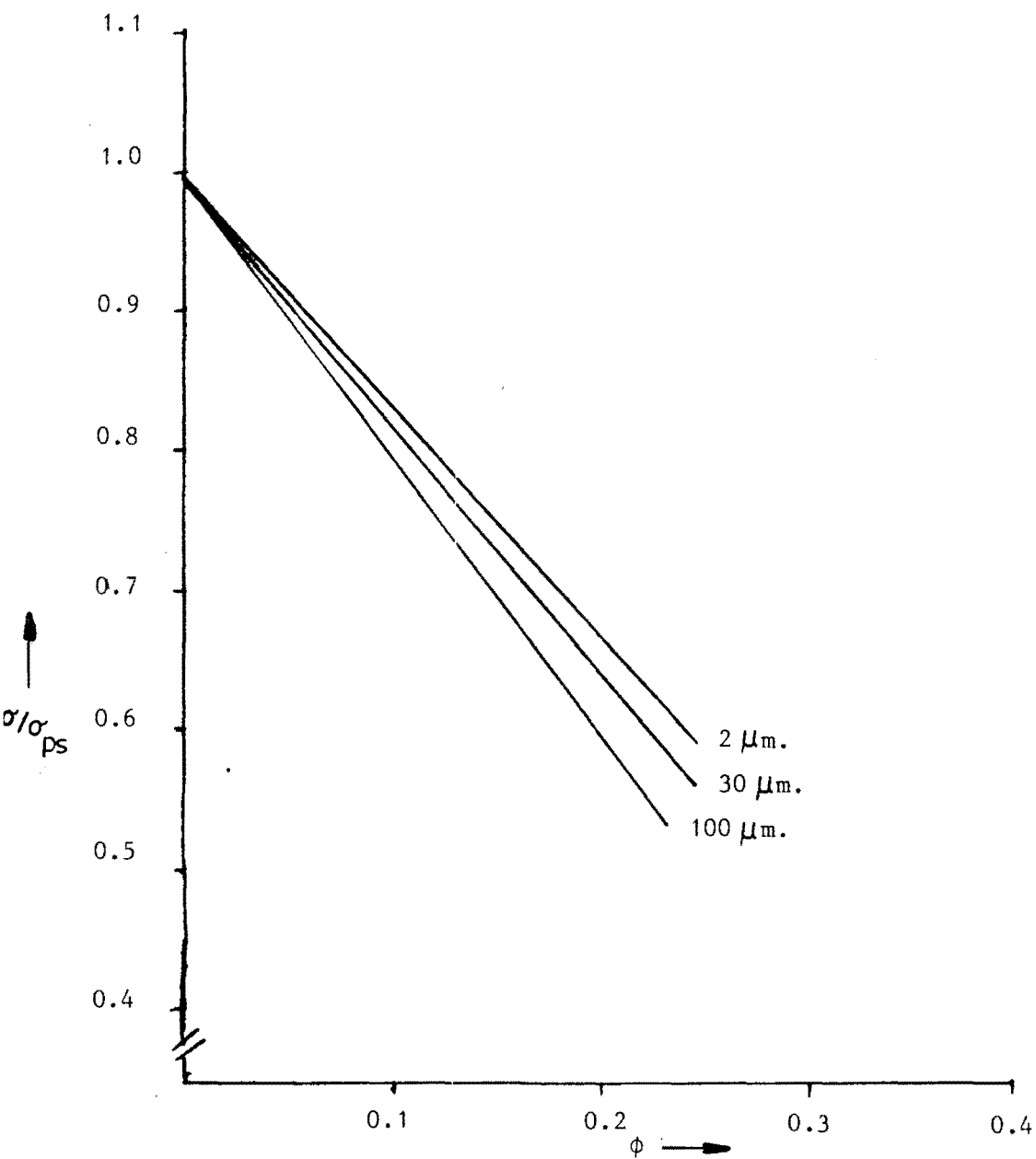
ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.05	3310 \pm 160	33.06 \pm 1.21	1.19 \pm 0.11
0.10	3140 \pm 140	29.20 \pm 0.90	1.17 \pm 0.12
0.15	3550 \pm 150	26.53 \pm 0.81	1.04 \pm 0.10
0.20	3730 \pm 180	24.51 \pm 0.82	1.02 \pm 0.12
0.25	4330 \pm 510	22.09 \pm 1.38	0.94 \pm 0.09
0.30	4590 \pm 340	20.96 \pm 1.45	0.96 \pm 0.15
0.35	4540 \pm 420	18.22 \pm 0.27	0.82 \pm 0.05
0.40	4570 \pm 370	16.69 \pm 0.31	1.00 \pm 0.11

Tabel B3.13 : Resultaten trekproeven PS (xz86609.02) met niet-hechtende glasbollen van verschillende afmetingen.

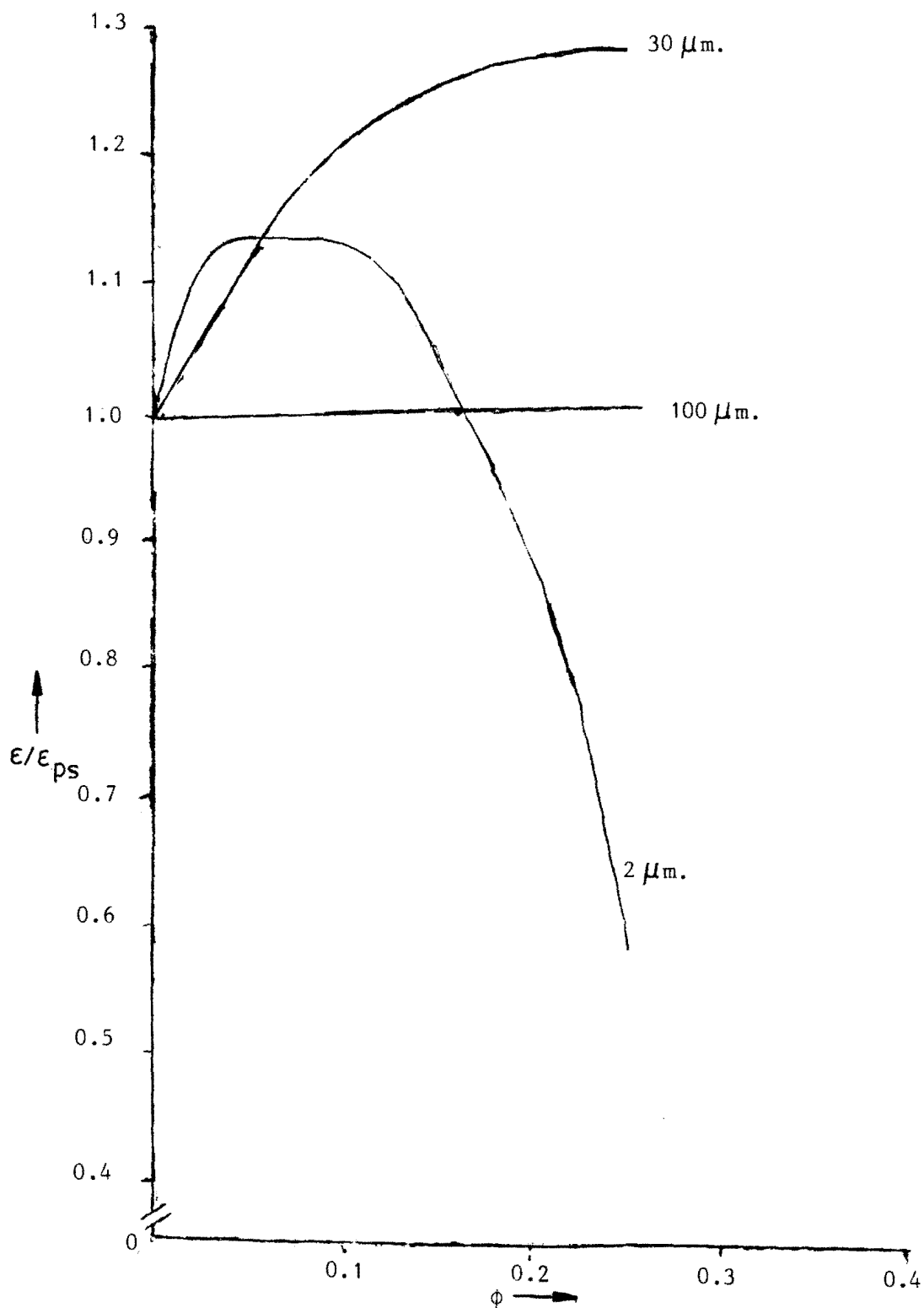
\bar{d} (μm .)	ϕ	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (MPa)
	0.00	3572 \pm 37	29.21 \pm 1.46	0.86 \pm 0.04
2	0.10	4746 \pm 154	29.21 \pm 1.87	0.81 \pm 0.09
2	0.20	5188 \pm 139	26.87 \pm 1.51	0.65 \pm 0.10
100	0.10	4002 \pm 134	21.31 \pm 1.79	0.71 \pm 0.10
100	0.20	4499 \pm 109	18.50 \pm 1.35	0.61 \pm 0.08

Bijlage 4.

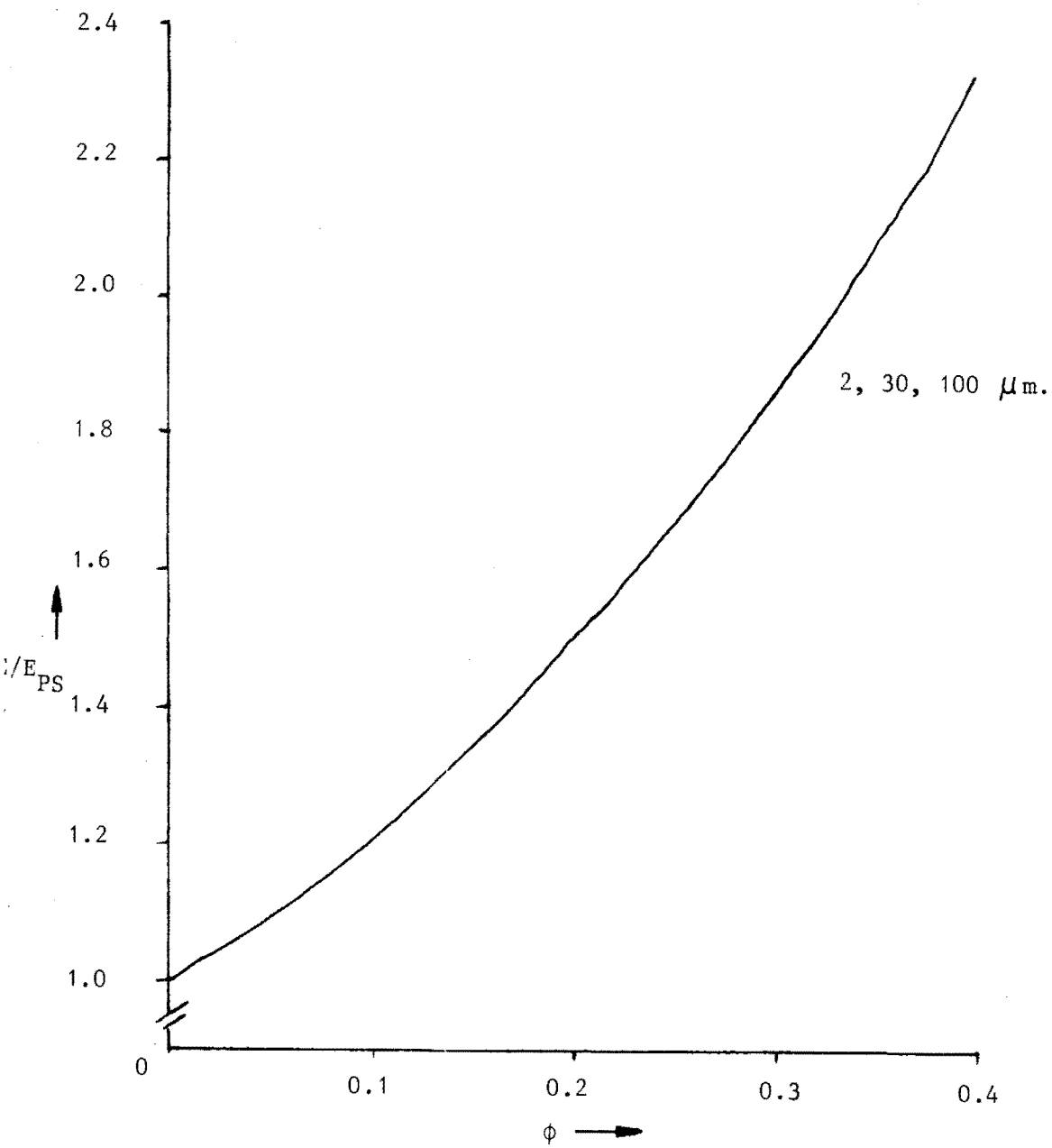
Figuur B4.1. : E/E_{PS} als functie van de vulgraad; PS met niet-hechtende glasbollen.



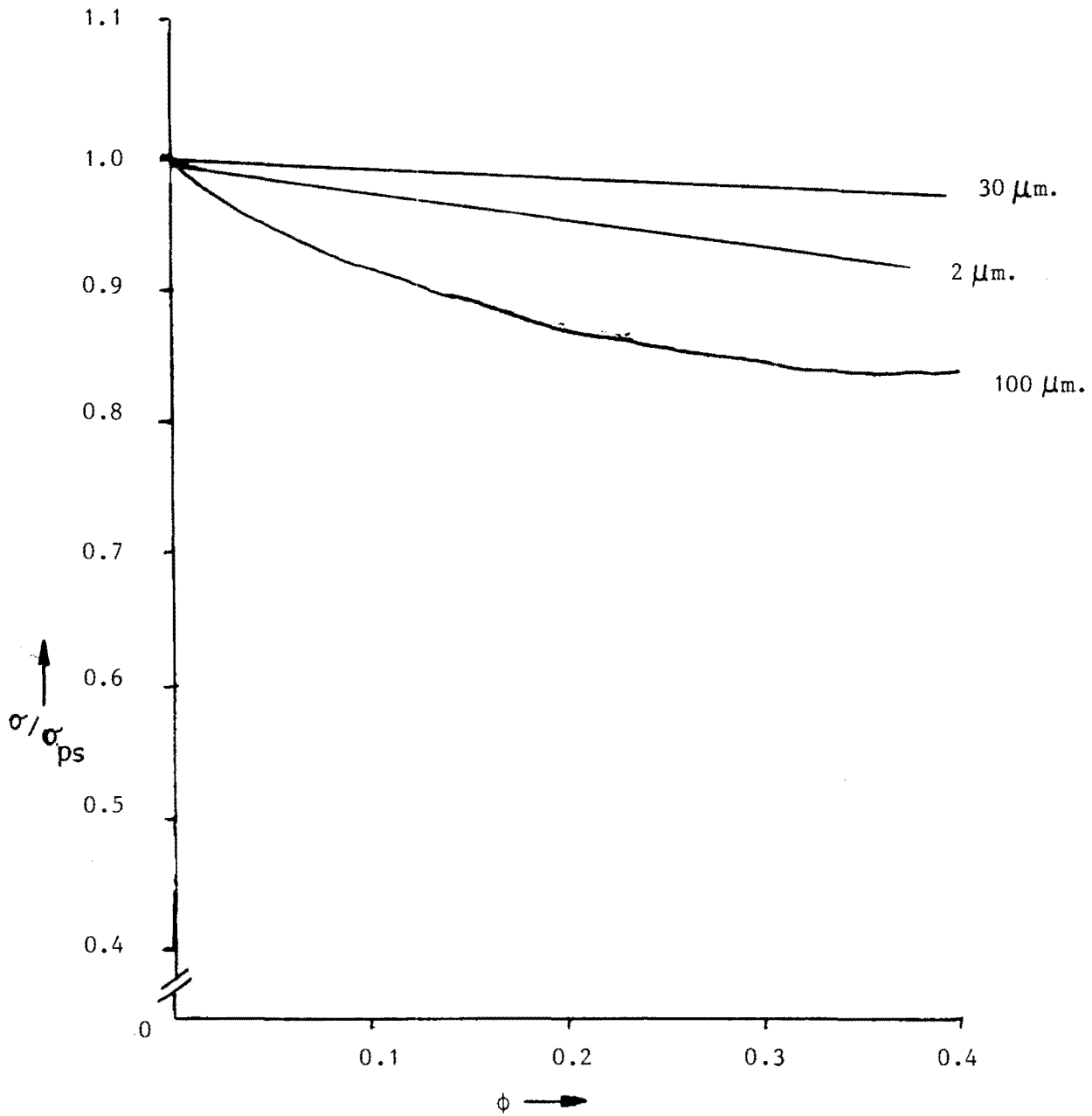
Figuur B4.2. : σ/σ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met niet-hechtende glasbollen.



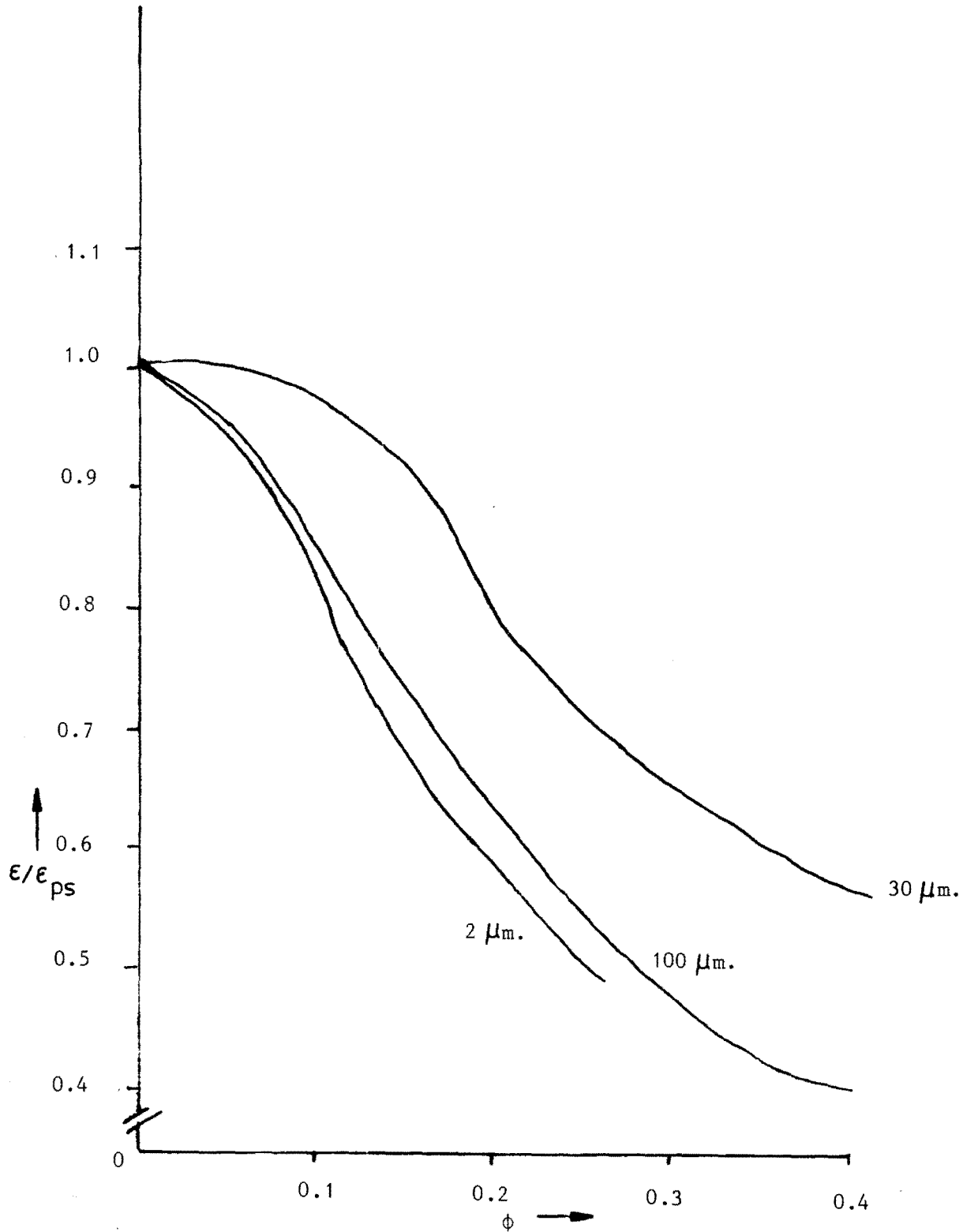
Figuur B4.3. : ϵ/ϵ_{ps} als functie van de vulgraad; PS met niet-hechtende glasbollen.



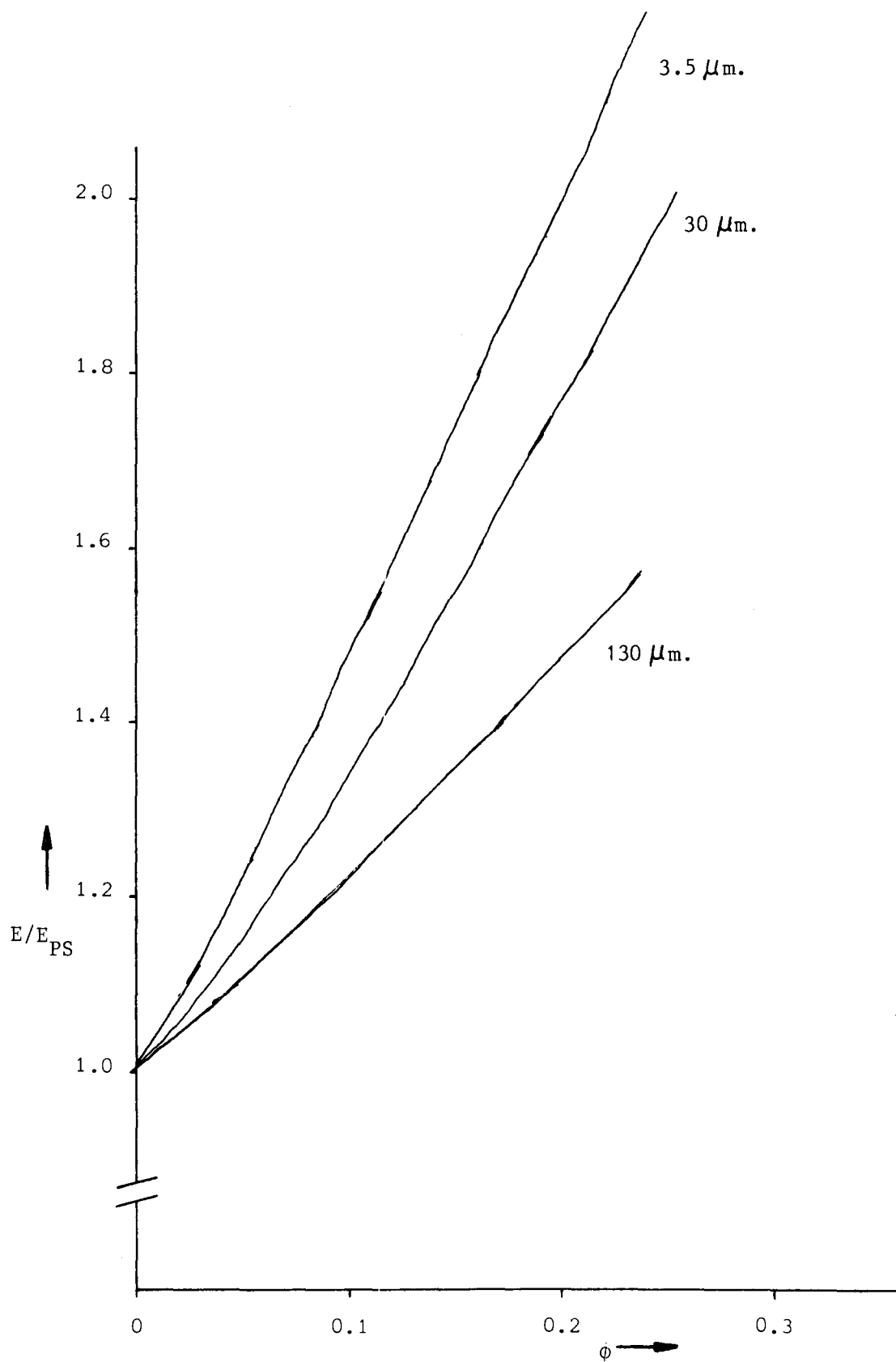
Figuur B4.4. : E/E_{PS} als functie van de vulgraad; PS met hechtende glasbollen.



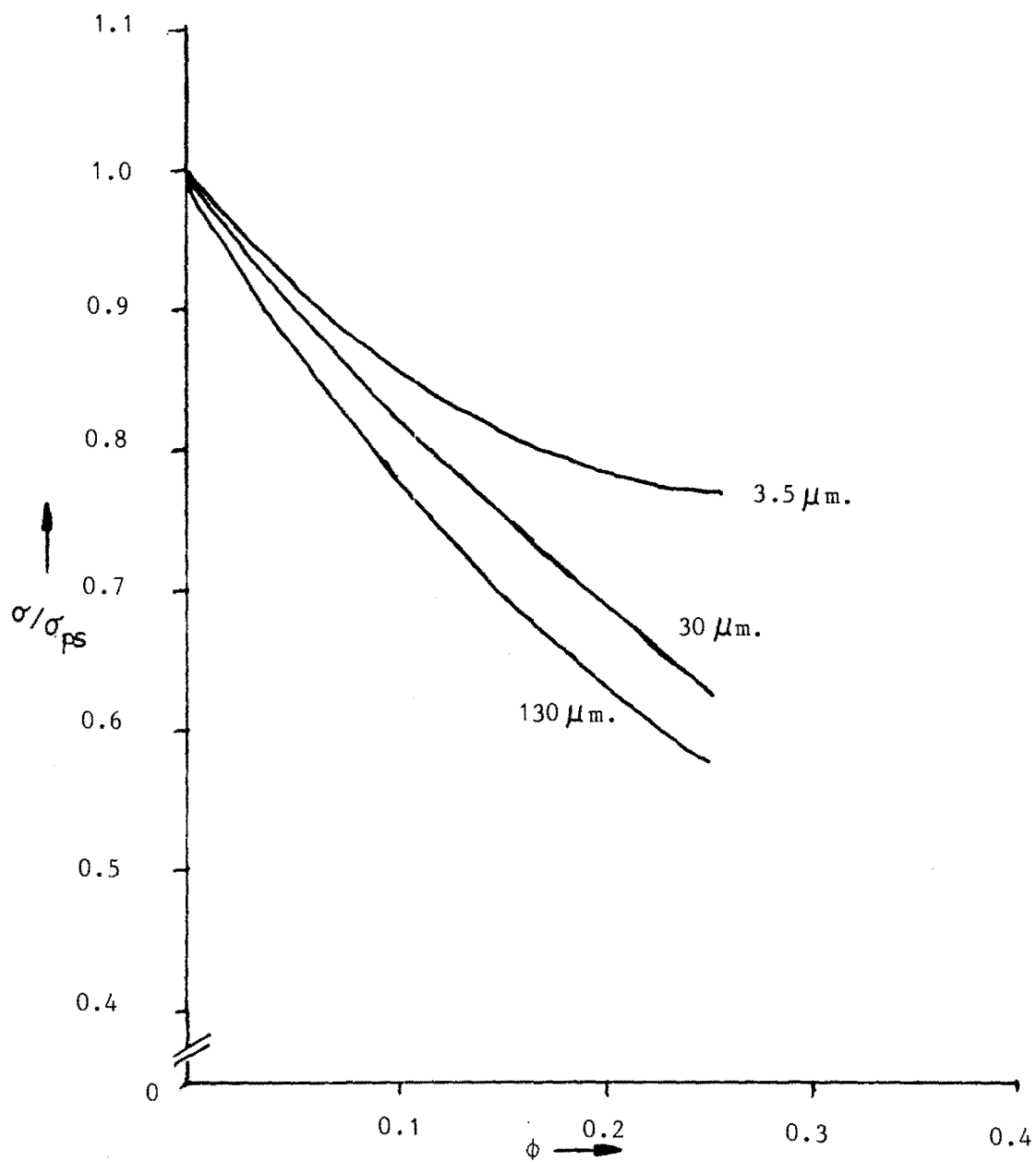
Figuur B4.5. : σ/σ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met hechtende glasbollen.



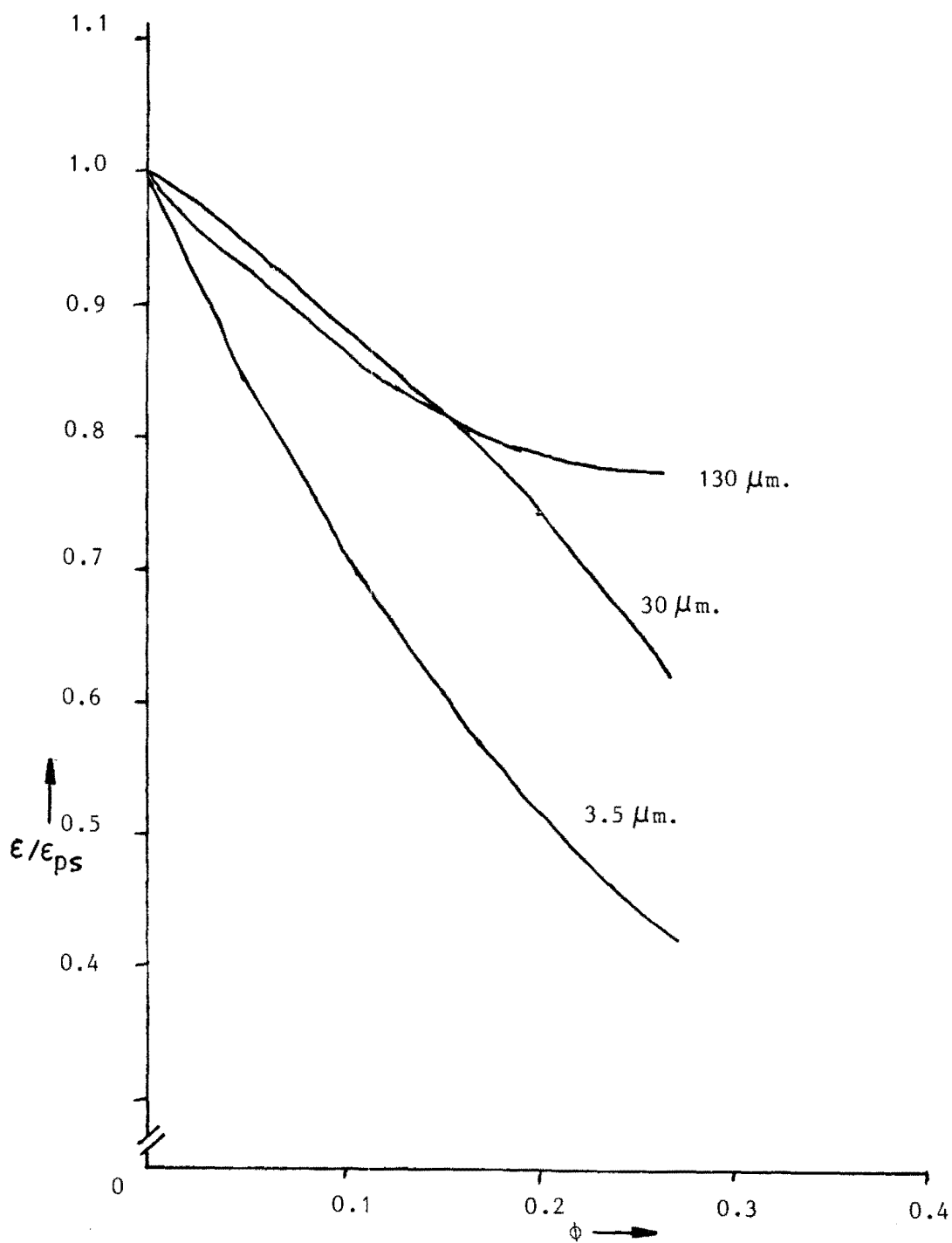
Figuur B4.6. : ϵ/ϵ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met hechtende glasbollen.



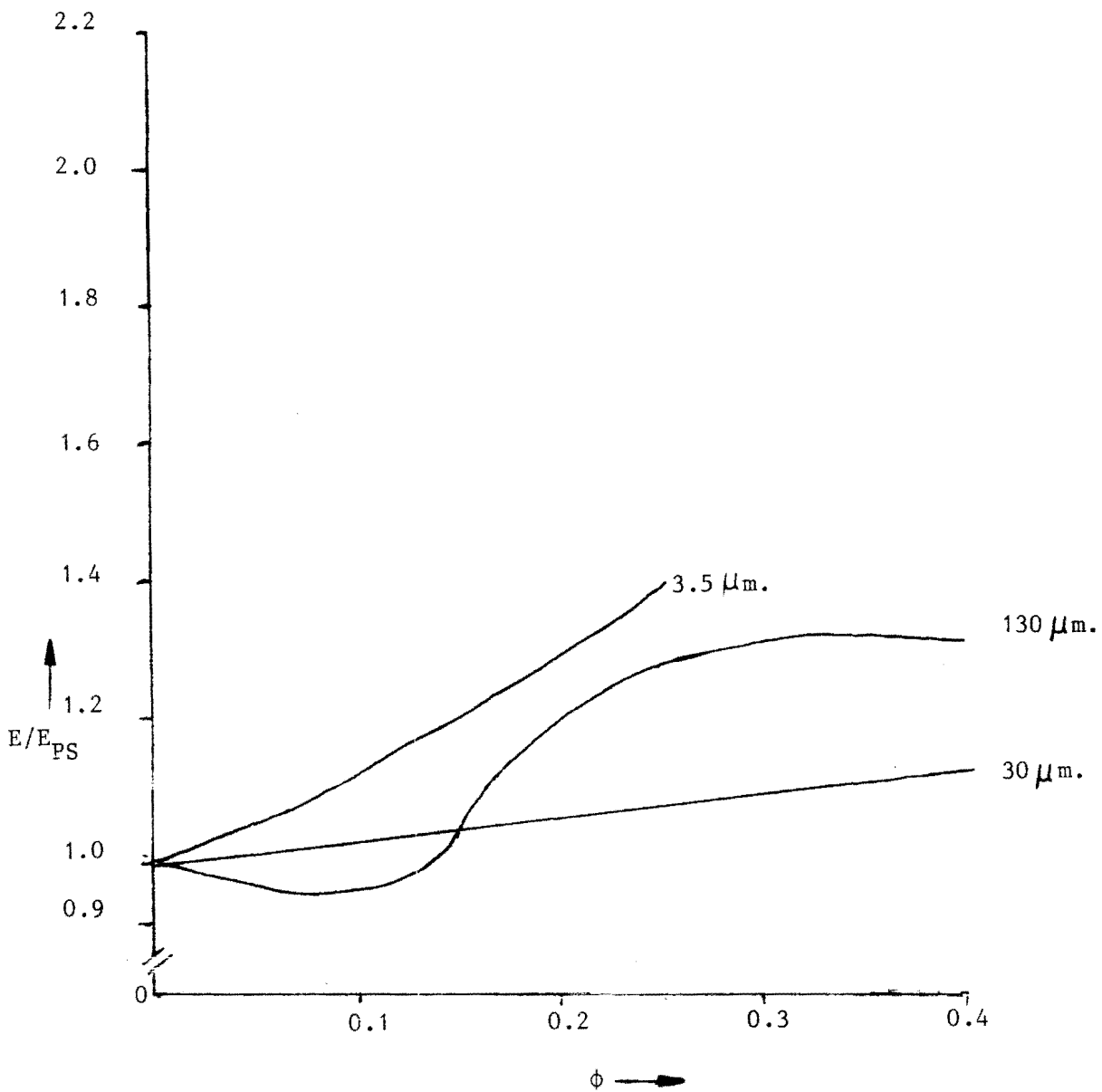
Figuur B4.7. : E/E_{PS} als functie van de vulgraad; PS met niet-hechtende krijtdeeltjes.



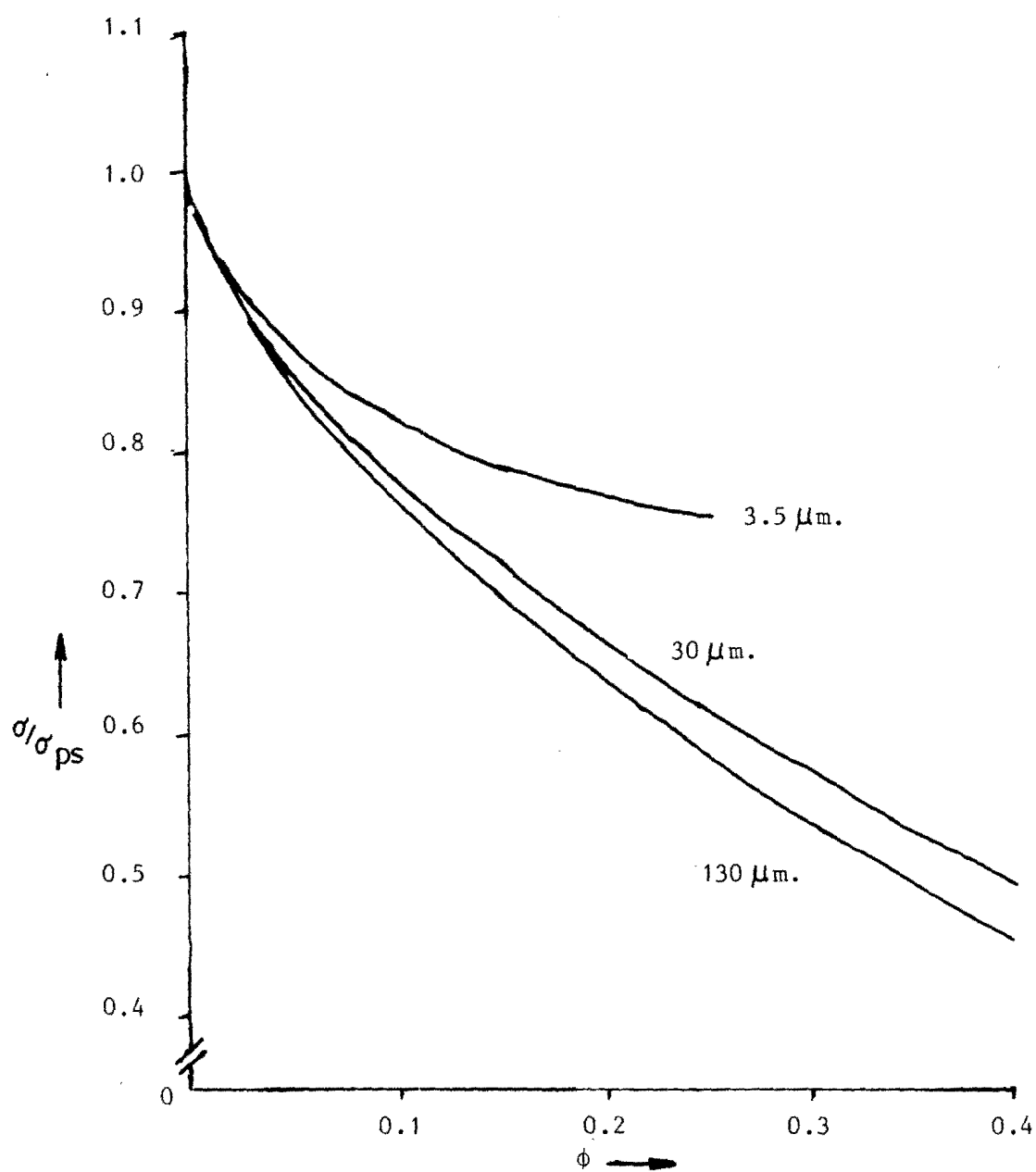
Figuur B4.8. : σ/σ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met niet-hechtende krijtdeeltjes.



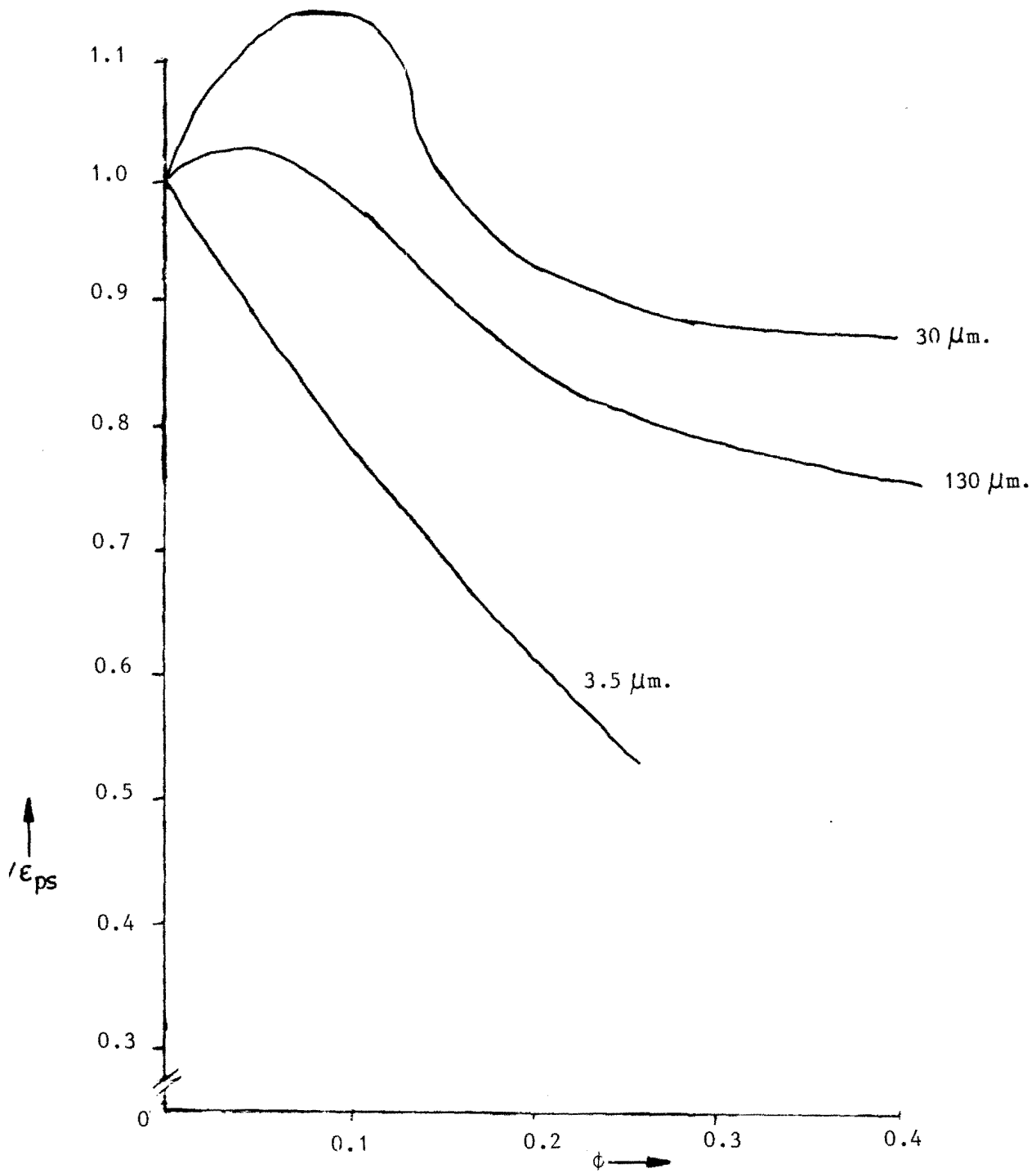
Figuur B4.9. : ϵ/ϵ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met niet-hechtende krijtdeeltjes.



Figuur B4.10. : E/E_{PS} als functie van de vulgraad; PS met hechtende krijtdeeltjes. krijtdeeltjes.

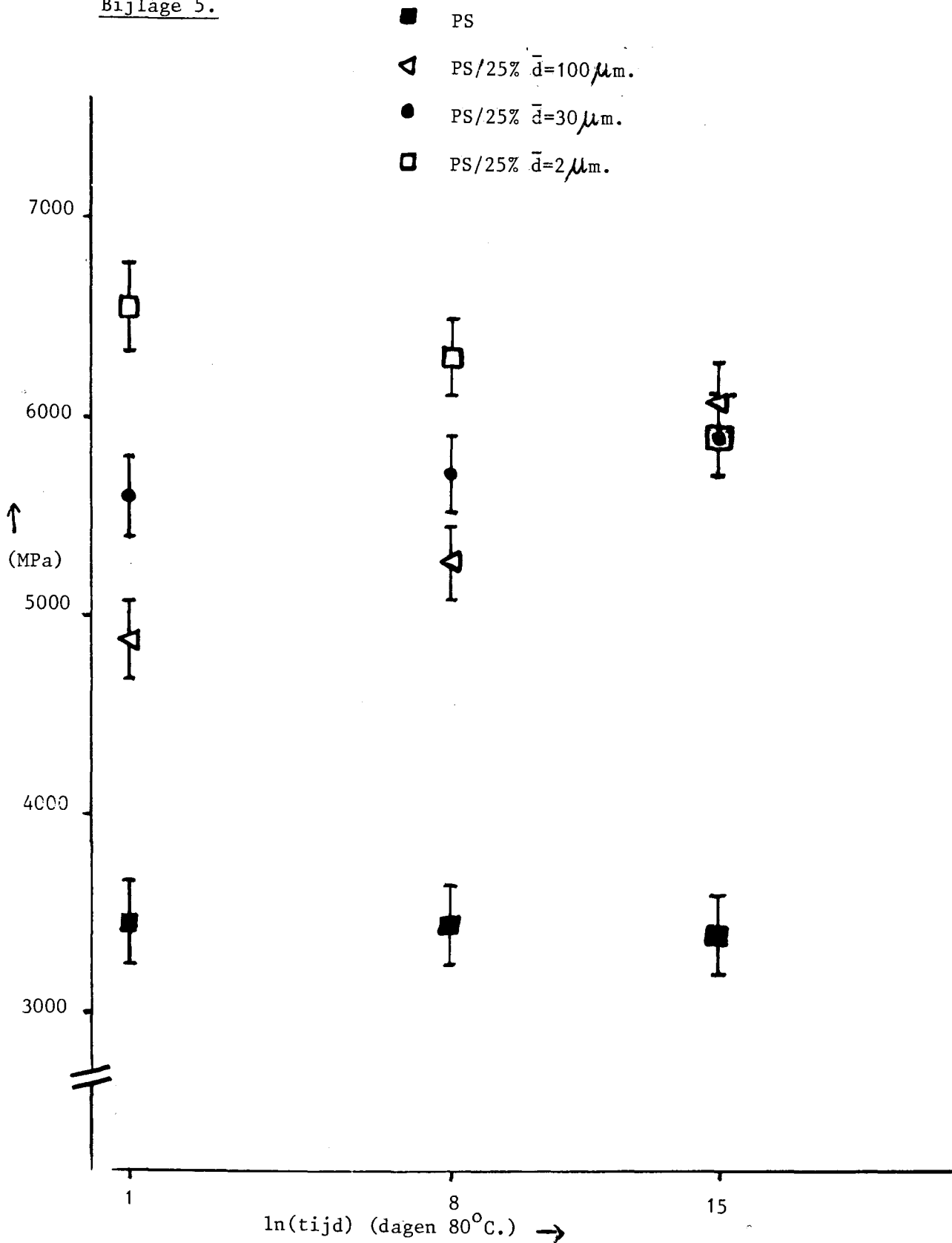


Figuur B4.11. : σ/σ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met hechtende krijtdeeltjes.



Figuur B4.12. : ϵ/ϵ_{PS} als functie van de vulgraad; PS met hechtende krijtdeeltjes.

Bijlage 5.



Figuur 5B.1. : Verloop E-modulus PS met niet-hechtend glas als functie van de tijdsduur van temperen.