

# Viscoelasticiteit van kunststoffen in de glas-, rubber en vloeibare fase

## Contents

1	Wat is viscoelasticiteit?	5
2	Over polymeermoleculen	6
2.1	Veel herhalingseenheden vormen een macromolecuul	6
2.2	Conformeren en conformatie	6
2.3	Kuhn segment	6
2.4	Vorm en grootte van het molecuul	7
2.5	Verstrengelingen en blobs	7
3	Polymeer structuur	9
3.1	Wanordelijke structuur	9
3.2	Verstrengelingen en netwerkdichtheid	9
3.2.1	Invloed van verstrengelingen op mechanische eigenschappen	10
3.3	Vrije volumefractie	11
4	Vervormingsopties van polymeermoleculen	13
4.1	Buigen van ketendelen	13
4.2	Rotatie van ketendelen	13
4.3	Reptatie van polymeermoleculen	14
4.4	Rotatietijd van Kuhn-segmenten	14
4.4.1	Rotatie boven de glasovergangstemperatuur	14
4.5	Keten repetatietijd	17
4.5.1	Algemeen	17
4.5.2	Glijden van macromoleculen door buisvormige openingen	18
4.5.3	Reptatietijd	18
5	Glas-, rubber- en smeltfase	20
5.1	Glasfase	20
5.1.1	Glasovergangstemperatuur	21
5.2	Rubberfase	21
5.3	Smeltfase	22
5.4	Glas-rubber en rubber-smelt overgangstemperatuur	23
5.5	Amorfe en kristallijne polymeren	23
5.6	Kristallijne naar vloeistof faseovergang in het kort	25
6	Spanning en vervorming	26
6.1	Kleine en grote vervormingen	26
6.2	Neo-Hookeans model voor grote vervormingen	27
6.3	Voorbeeld: afschuiving in rubber	28
6.4	Voorbeeld: Eenassige rekvervorming	29
7	Invloed van spanning op rotatie- en reptatietijd	31
7.1	Invloed van spanning op de rotatietijd van het Kuhn-segment	31
7.1.1	Vergelijkingen voor de relaxatietijd van glas	32
7.2	Invloed van spanning op de reptatietijd	33
7.2.1	Vergelijkingen voor de relaxatietijd van rubberspanning	34
7.3	Implicaties	35
8	Relaxatie van de spanning	36
8.1	Spanningsrelaxatie in de glasfase	36
8.2	Spanningsrelaxatie in de rubber- en smeltfase	38
8.3	Totale vervorming en totale spanning	40
8.4	Samenvatting	40

9	Vloeigrens (glasfase) .....	42
9.1	Beschrijving .....	42
9.2	Wat zorgt ervoor dat een polymeer vloeit? .....	43
9.3	Hoe bereken je de vloeispanning uit de differentiaalvergelijking.....	43
9.4	Wiskundige afleiding van de vloeispanning .....	44
10	Viscositeit (smeltfase) .....	46
10.1	Definitie van viscositeit .....	46
10.2	Hoe bereken je de viscositeit uit de differentiaalvergelijking.....	47
10.3	Wiskundige afleiding van viscositeit versus afschuifspanning en afschuifsnelheid .....	48
10.4	Het machtswetmodel .....	51
11	Gedrag van polymeren onder cyclische belasting.....	53
11.1	Test onder cyclische belasting.....	53
11.2	Dynamische mechanische analyse .....	53
11.3	Opslagmodulus en verliesmodulus .....	55
11.4	Wiskundige analyse van de respons op cyclische vervorming.....	57
12	Spanningsontspanning na een stapdeformatie .....	59
12.1	Het relaxatieproces .....	59
12.2	Wiskundige analyse van spanningsontspanning na stapdeformatie .....	59
12.2.1	Onder de glasovergangstemperatuur .....	60
12.2.2	Boven de glasovergangstemperatuur .....	60
13	Herstel van een vervormd plastic lichaam .....	62
13.1	Het herstelproces .....	62
13.2	Wiskundige analyse van herstel na schuifvervorming .....	62
14	Fysieke veroudering .....	65
14.1	Introductie.....	65
14.2	Afwijking van de evenwichtstoestand.....	66
14.3	Langzame, zelfvertragende terugkeer naar de evenwichtstoestand.....	66
14.4	Fysische eigenschappen veranderen met de tijd.....	67
14.5	Wiskundige beschrijving van fysieke veroudering .....	68
14.6	Activatie-energie voor Kuhn-segmentrotatie en fysieke veroudering.....	70
14.7	Fysiek veroudering en vloeigrens.....	71
14.8	Het verwijderen van fysieke veroudering .....	72
14.8.1	Effect van mechanische verjonging op de resultaten van de trektest.....	72
15	Kruip van polymeren .....	73
15.1	Beschrijving van het kruipproces .....	73
15.2	Kruip- of plastische vloeit? .....	74
15.3	Kruip en fysieke veroudering.....	75
15.4	Wiskundige beschrijving van het kruipproces.....	76
16	Mechanisch analoog voor spanning in polymeren .....	78
16.1	Modelbeschrijving .....	78
16.2	Enkele voorbeelden.....	79
16.2.1	Glasfase .....	79
16.2.2	Rubberfase .....	79
16.2.3	Smeltfase.....	79
16.2.4	Viskeuze vloeit van smelt.....	79
16.2.5	Kruip .....	80
16.2.6	Vloeispanning .....	81
16.3	Wiskundige beschrijving van het veer – demper-model.....	81

17 Enkele fysische eigenschappen van polymeren ..... 82

## 1 WAT IS VISCOELASTICITEIT?

---

Vaste stoffen, vloeistoffen en gassen. We zijn eraan gewend in ons dagelijks leven. We ademen de lucht in, drinken het water en eten de appel. We weten dat water onder 0 graden Celsius bevriest tot ijs. Bij kamertemperatuur is water een vloeistof en boven 100 graden Celsius verdampt het. We leven met het idee dat materie óf een gas, óf een vloeistof, óf een vaste stof is.

Toch zijn er veel materialen die niet zo eenvoudig te classificeren zijn. Deze materialen kunnen zich gedragen als een vloeistof maar ook als een elastische vaste stof. Dat geeft ze eigenschappen die verbluffend zijn. We noemen deze materialen viscoelastische materialen omdat ze tegelijkertijd zowel vloeibare (viskeuze) eigenschappen als elastische eigenschappen hebben.

Waardoor ontstaan deze viscoelastische eigenschappen? Het antwoord is verbazingwekkend eenvoudig: elk materiaal dat bestaat uit lange, flexibele, vezelachtige deeltjes is van nature viscoelastisch. Door hun vorm kunnen de deeltjes tijdelijk met elkaar verbonden raken, wat de elastische eigenschappen veroorzaakt. Aan de andere kant zullen ze, door hun flexibiliteit, gemakkelijk langs elkaar schuiven, wat de vloeibare eigenschappen veroorzaakt.



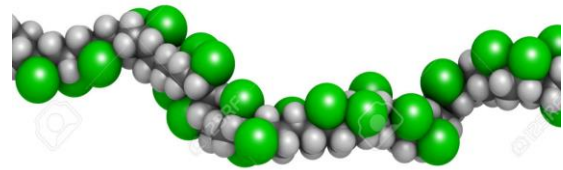
*Figuur 1: Spaghetti is een viscoelastisch materiaal.*

Typische voorbeelden van viscoelastische materialen zijn spaghetti, tabak, een hoop wormen die door elkaar heen bewegen en (natuurlijk) polymeren. Polymeren zijn altijd viscoelastisch omdat ze bestaan uit lange moleculen die verward kunnen raken met hun burens.

## 2 OVER POLYMEERMOLECULEN

### 2.1 VEEL HERHALINGSEENHEDEN VORMEN EEN MACROMOLECUUL

Polymeermoleculen zijn lange ketens die zijn opgebouwd uit vele kleine identieke herhalingseenheden, ook wel monomeren genoemd. Zo bestaat polyvinylchloride (PVC) uit vele vinylchloride-herhalingseenheden (-CH<sub>2</sub>-CHCl-). En polyethyleen (PE) bestaat uit vele ethyleen-herhalingseenheden (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). Het aantal herhalingseenheden in een macromolecuul kan zeer groot zijn: tot 10000 of meer.

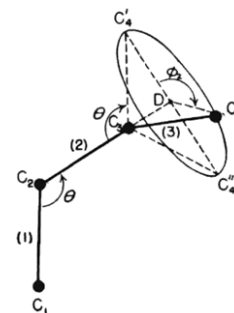


Figuur 2: Model van een PVC-macromolecuul (www.shutterstock.com).

### 2.2 CONFORMEREN EN CONFORMATIE

Elke herhalingseenheid heeft één of meer bindingen die rotatie toestaan. Zulke bindingen worden conformeren genoemd. Ze maken het mogelijk dat de vorm van de herhalingseenheid verandert en daarmee ook de vorm van het polymeermolecuul.

Stel dat een herhalingseenheid drie conformeren heeft en dat elke conformer twee stabiele richtingen heeft. Zo'n herhalingseenheid zou dan  $2^3 = 8$  verschillende vormen of conformaties kunnen aannemen. Een macromolecuul dat uit  $N$  van zulke herhalingseenheden bestaat, zou dan  $2^{3N}$  verschillende conformaties kunnen hebben.



Figuur 3: Beperking in mogelijke conformaties door vaste valentiehoek.

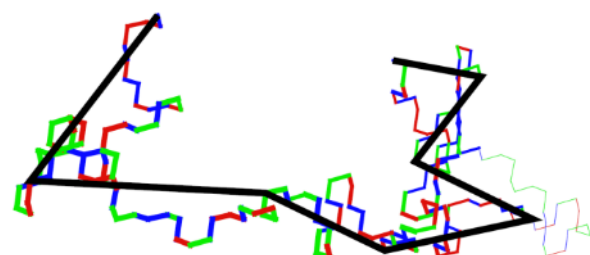
### 2.3 KUHN SEGMENT

Elke herhalingseenheid wordt in zijn bewegingsvrijheid gehinderd door naburige herhalingseenheden en door valentiehoeken. De mogelijkheid om van richting te veranderen is beperkt. Er zijn meerdere herhalingseenheden achter elkaar nodig om willekeurig elke richting te kunnen aannemen.

Zo'n groep herhalingseenheden wordt een

**Kuhn-segment** genoemd. Het aantal

herhalingseenheden in een Kuhn-segment heeft voor elke polymeer een vaste waarde. Dit wordt de karakteristieke ratio  $C_\infty$  genoemd. Enkele voorbeelden van deze ratio en de grootte van de Kuhn-segmenten staan in de onderstaande tabel.



Figuur 4: Schematic representation of the macromolecule (coloured lines) and the Kuhn segments (black lines)..

Karakteristieke ratio en Kuhn-lengte voor verschillende polymeren							
	PB	PP	PE	PVC	PMMA	PS	PC
$C_\infty$	5.5	6.0	8.3	6.8	8.2	9.5	1.3
$l_k$ (Å)	10	11	15	26	15	18	2.9

Laten we aannemen dat een polymereemolecuul  $N$  herhalingsseenheden bevat. Dan kan het aantal Kuhn-segmenten  $N_K$  in het macromolecuul worden berekend met:

Vergelijking 1

$$N_K = \frac{N}{C_\infty}$$

## 2.4 VORM EN GROOTTE VAN HET MOLECUUL

Macromoleculen zijn nooit volledig uitgerekt. Elk Kuhn-segment kan willekeurig elke richting in de ruimte aannemen. De vorm van het macromolecuul volgt daarom een willekeurig pad (statistische kluwen configuratie).

De statistiek voorspelt nu voor deze configuratie dat het kwadraat van de gemiddelde eind-tot-eind-afstand van zo'n keten ( $\langle r^2 \rangle$ ), bestaande uit  $N_K$  ketensegmenten met een segmentlengte  $l_K$ , gelijk is aan:

Vergelijking 2

$$\langle r_0^2 \rangle = l_K^2 N_K$$

## 2.5 VERSTRENGELINGEN EN BLOBS

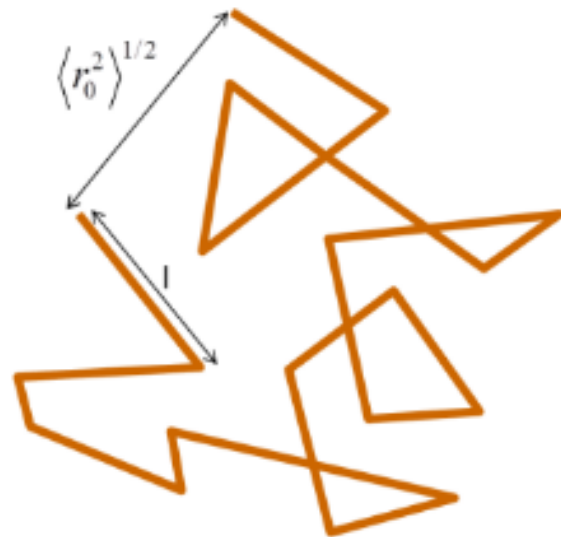
Het macromolecuul wordt in de kunststof omringd door vele andere macromoleculen. Daardoor zullen ze elkaar voortdurend beïnvloeden. Elk macromolecuul raakt verward (verstrengeld) met verschillende andere macromoleculen. Bij elke verstrengeling worden de mogelijke bewegingen van de Kuhn-segmenten sterk beperkt.

Tussen twee verstrengelingen zullen de Kuhn-segmenten een willekeurig pad volgen. Dit deel van het macromolecuul wordt een **blob** genoemd. Als er gemiddeld  $N_e$  Kuhn-segmenten in een blob zitten, dan is de gemiddelde straal van de blobs ( $r_{\text{blob}}$ ):

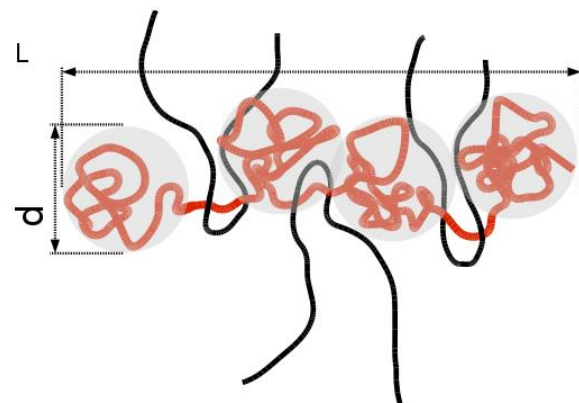
Vergelijking 3

$$\langle r_{\text{blob}}^2 \rangle = l_K^2 N_e$$

Ons macromolecuul bevat  $N_K/N_e$  blobs. Ook de blobs volgen een willekeurig pad in de ruimte. Daarom zal de eind-tot-eind-afstand  $\langle r_0^2 \rangle$  van het macromolecuul zijn:



Figuur 5: Schematische weergave van een vrij gekoppelde keten.



Figuur 6: Macromolecuul met verstrengelingen. Er ontstaan blobs tussen de verstrengelingen.

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

*Vergelijking 4*

$$\langle r_0^2 \rangle = \langle r_{\text{blob}}^2 \rangle \frac{N_K}{N_e} = l_K^2 N_K$$

Dit is dezelfde grootte als die van een macromolecuul zonder blobs. De grootte van het macromolecuul is dus onafhankelijk van het aantal verstrengelingen (of blobs).

Het totale aantal blobs in het macromolecuul is:

*Vergelijking 5*

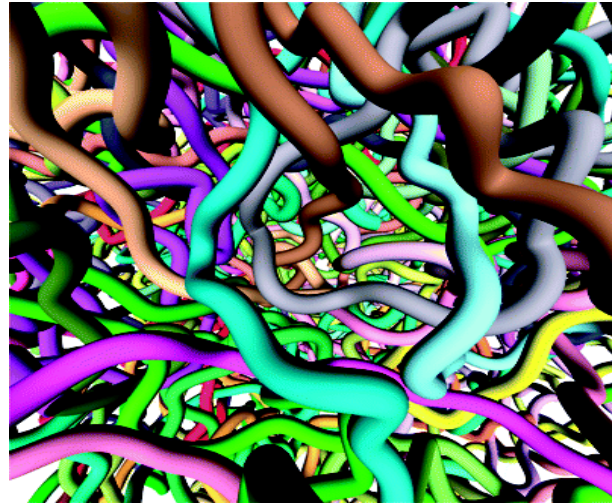
$$N_{\text{blob}} = \frac{N_K}{N_e}$$

### 3 POLYMEER STRUCTUUR

#### 3.1 WANORDELIJKE STRUCTUUR

Een polymeermateriaal is opgebouwd uit veel willekeurig opgerolde polymeermoleculen die sterk met elkaar verstrengeld zijn. Dit resulteert in een soort netwerk dat alle polymeermoleculen met elkaar verbindt (Figuur 7.).

Door deze verstrengelingen is de interactie tussen de moleculen zeer sterk. Elk afzonderlijk molecuul zal veel andere moleculen kruisen. De polymeerstructuur is het best te visualiseren met bijvoorbeeld een hoop wormen of een pan met spaghetti.

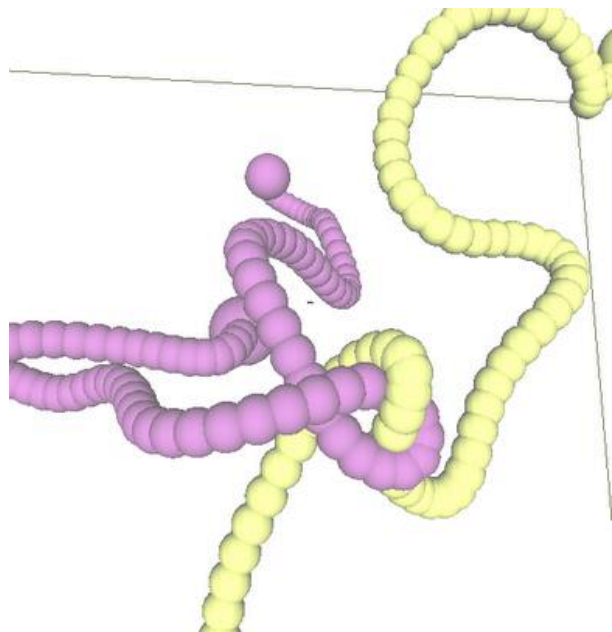


Figuur 7: In een polymeer zijn de lange moleculen allemaal met elkaar verstrengeld ([scitation.aip.org](http://scitation.aip.org)).

#### 3.2 VERSTRENGELINGEN EN NETWERKDICHTHEID

Alle polymeermoleculen zijn met elkaar verbonden door fysieke verstrengelingen of chemische kruisverbindingen. Een verstrengeling kan worden gezien als een verbinding tussen twee moleculen veroorzaakt door een knik of knoop, zoals weergegeven in Figuur 8.

In de glasfase hebben de macromoleculen beperkte mobiliteit. Ze kunnen hun vorm licht veranderen door ketensegmenten te draaien, maar ze kunnen niet naar een andere positie bewegen. Daarom is het aantal verstrengelingen in de glasfase constant en gelijk aan de verstrengelingsdichtheid bij de glas-rubber overgang.



Figuur 8: Fysieke verstrengeling tussen twee naburige polymeermoleculen ([go-entangle.blogspot.ca](http://go-entangle.blogspot.ca)).

In de smeltfase heeft zo'n verstrengeling een eindige levensduur: de moleculen kunnen zich van elkaar losmaken door simpelweg naar een andere positie te bewegen (reptatie). Dit gebeurt bij hogere temperaturen. Polymeren die dit soort bindingen vertonen, worden thermoplasten genoemd.

De netwerkdichtheid of verstrengelingsdichtheid wordt gedefinieerd als het aantal verstrengelingen per volume-eenheid ( $\text{m}^3$ ). Typische waarden voor de verstrengelingsdichtheid variëren van  $3 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  voor PS tot  $3,9 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$  voor PC. Enkele waarden van de netwerkdichtheid worden weergegeven in Table 1.

Polymeer	Network dichtheid (m <sup>-3</sup> )
PVC	1,00 x 10 <sup>26</sup>
PC	3,90 x 10 <sup>26</sup>
PS	3,00 x 10 <sup>25</sup>
PMMA	8,00 x 10 <sup>25</sup>
PE100	2,80 x 10 <sup>26</sup>
PE80	2,80 x 10 <sup>26</sup>

De netwerkdichtheid  $\nu_c$  is direct gerelateerd aan het aantal verstrengelde Kuhn-segmenten  $N_e$  via:

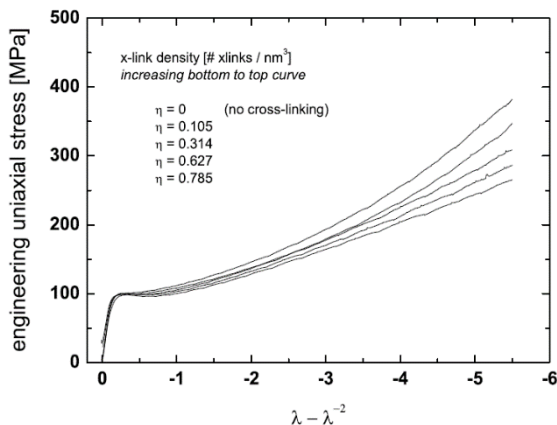
Vergelijking 6

$$\nu_c = \frac{\rho}{m_K N_e}$$

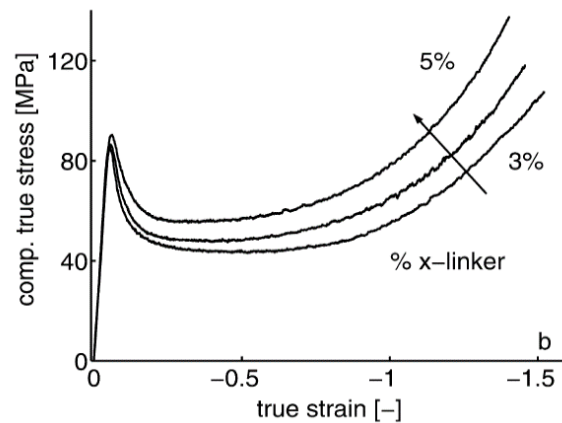
### 3.2.1 Invloed van verstrengelingen op mechanische eigenschappen

Het aantal verstrengelingen per volume (de verstrengingsdichtheid of de netwerkdichtheid  $\nu_e$ ) heeft een uitgesproken invloed op de mechanische eigenschappen van de glasfase, de rubberfase en de smeltfase. Polymeren met een hoge verstrengingsdichtheid zijn taaier dan polymeren met een lage verstrengingsdichtheid. Dit wordt bijvoorbeeld weerspiegeld in een sterk verminderde groei van scheuren in polymeren met een hoge netwerkdichtheid. Dergelijke polymeren vertonen een verhoogde weerstand tegen brose breuk.

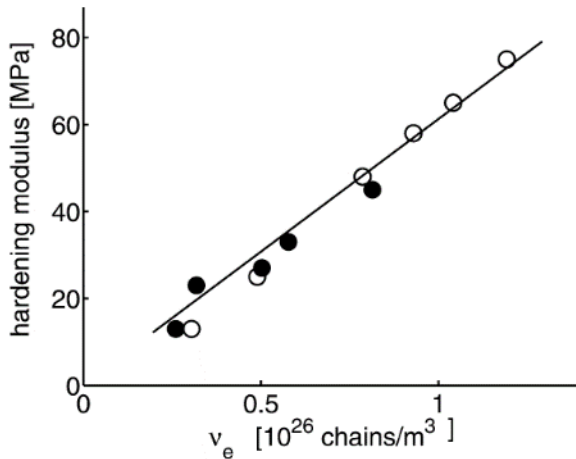
In de glasfase beïnvloedt de verstrengingsdichtheid de verstevigingsmodulus van het polymeer tijdens de trektest en het langdurige taaie en brose falen van het polymeer. Met toenemende verstrengingsdichtheid neemt de verstevigingsmodulus lineair toe en nemen de lange termijn faaltijden exponentieel toe. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 11 en Figuur 12.



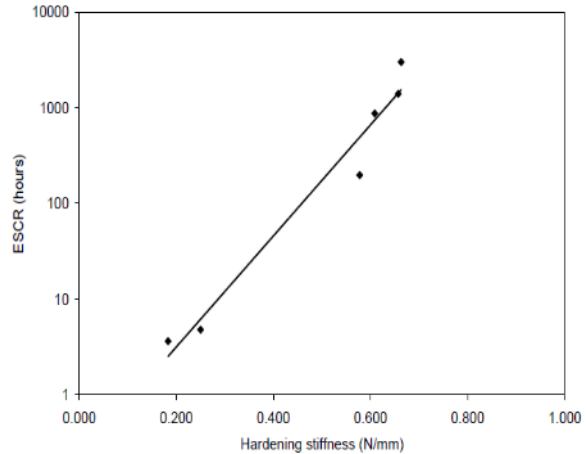
Figuur 9: Trektestresultaten van PMMA met verschillende netwerkdichtheden.



Figuur 10: Trektestresultaten van PS met verschillende netwerkdichtheden.



Figuur 11: Spanningshardingsmodulus versus netwerkdichtheid voor meerdere PS/PPO-mengsels en gecrosslinked PS.



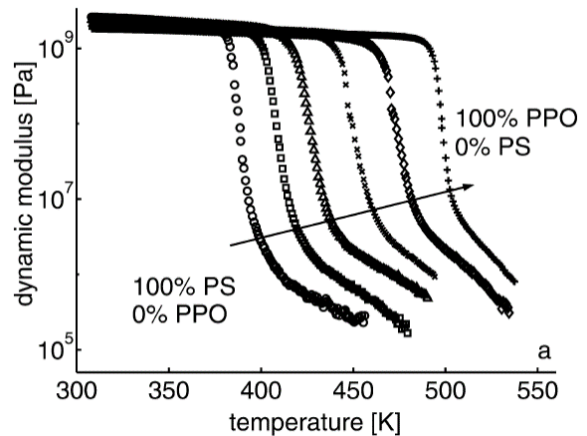
Figuur 12: Weerstand tegen versteving van scheuren door omgevingsstress versus verhardingsmodulus voor verschillende HDPE-typen.

In de rubber- en smeltfase is de netwerkdichtheid direct gerelateerd aan de rubberafschuifmodulus. Uit de elasticiteitstheorie voor rubber volgt dat de afschuifmodulus in de rubberfase lineair afhankelijk is van de netwerkdichtheid en de temperatuur:

Vergelijking 7

$$G_{rub} = \nu_c kT$$

Dat zou impliceren dat de afschuifmodulus langzaam zou toenemen met de temperatuur boven de glasovergangstemperatuur  $T_g$ . Voor chemisch gecrosslinkte polymeren is dat inderdaad het geval, maar niet voor verstrengelde polymeren. Deze polymeren vertonen meestal een afname van de rubberafschuifmodulus bij toenemende temperatuur. Een voorbeeld is gegeven in Figuur 13 dat de dynamische modulus van PS-PPO-mengsels toont. De rubbermodulus neemt af met de temperatuur.



Figuur 13: Dynamische modulus van PS-PPO-mengsels. De rubbermodulus neemt exponentieel af met de temperatuur.

Het netwerk in deze polymeren wordt opgebouwd door verstrengelingen die fungeren als tijdelijke fysieke kruisverbindingen. Bij het verhogen van de temperatuur neemt het vrije volume tussen de moleculen toe en worden geleidelijk veel van de aangrenzende en gehaakte verstrengelingen in het polymeer verwijderd.

### 3.3 VRIJE VOLUMEFRACTIE

Door hun ongeordende structuur passen de moleculen niet perfect in elkaar. Dit creëert een lege ruimte tussen de moleculen die vrije volume wordt genoemd. Dit vrije volume neemt ongeveer 5 tot 10% in beslag van het totale volume van een polymeerstructuur. Met stijgende temperaturen neemt het vrije volume toe en bij lagere temperaturen neemt het vrije volume af.

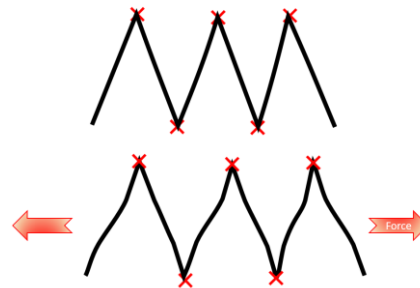


## 4 VERVORMINGSOPTIES VAN POLYMEERMOLECULEN

Polymeermoleculen kunnen worden beschouwd als ketens van flexibele segmenten (Kuhn-segmenten) die met elkaar verstrengeld zijn. Ze hebben drie manieren om te vervormen: buigen van de ketendelen, rotatie van de ketendelen en reptatie van het hele molecuul.

### 4.1 BUIGEN VAN KETENDELEN

De ketensegmenten (Kuhn-segmenten) in een polymeermolecuul zullen een beetje buigen wanneer er een belasting wordt uitgeoefend. Dit resulteert in een kleine vervorming van het polymeermolecuul. Het polymeer voelt stijf aan en de elasticiteitsmodulus is hoog.



Figuur 15: Het buigen van ketensegmenten resulteert in een kleine vervorming. De relatieve positie van de moleculen verandert niet.

### 4.2 ROTATIE VAN KETENDELEN

Door de thermische trillingen van de atomen kunnen de ketensegmenten (Kuhn-segmenten) in een polymeermolecuul in elke richting draaien. Dit stelt het molecuul in staat zijn vorm te veranderen onder belasting. De rotaties van de kettingsegmenten maken een polymeer flexibel. Het polymeer voelt elastisch aan en de elasticiteitsmodulus is laag.



Figuur 16: De rotatie van ketensegmenten resulteert in een grote vervorming. De relatieve positie van de moleculen verandert niet.

De tijd die nodig is voor deze rotaties, de **rotatietijd**, is sterk temperatuurafhankelijk. Bij lage temperaturen is de rotatietijd lang en bij hoge temperaturen is de rotatietijd kort. Bij voldoende hoge temperatuur hebben de Kuhn-segmenten bijvoorbeeld een rotatietijd van 0,001 seconde. Nu veranderen de polymeermoleculen gemakkelijk van vorm onder een kracht. Het polymeer is nu flexibel. Aan de andere kant kan de rotatietijd bij lage temperatuur wel 1 miljoen seconden bedragen. Het polymeer gedraagt zich nu als een stijve (stijve) vaste stof.

Wij mensen ervaren het polymeer als flexibel wanneer de rotatietijd minder dan 1 seconde is. Het polymeer voelt als een rubberachtige substantie. We ervaren het polymeer als stijf wanneer de rotatiefrequentie veel hoger is dan 1 seconde. Het polymeer voelt nu als een stijf, glasachtig materiaal. De temperatuur waarbij de rotatietijd 1 seconde is, is de **glasovergangstemperatuur**.

De rotatie van de ketensegmenten maakt grote



Figuur 17: Onder de glasovergangstemperatuur kan een polymeer worden vervormd, maar het zal zijn oorspronkelijke vorm niet vergeten.

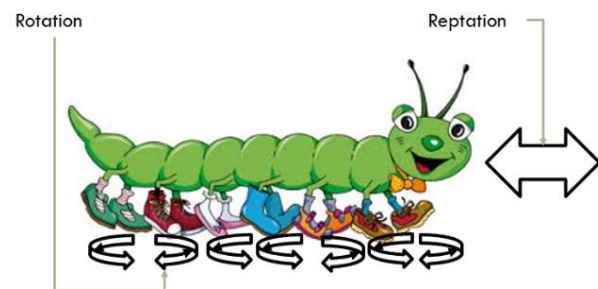
vervormingen in het polymeermolecuul mogelijk. De positie van elk polymeermolecuul ten opzichte van andere moleculen verandert echter niet. Hierdoor zal een door een kracht vervormd polymeer zijn oorspronkelijke vorm terugkrijgen wanneer het tot dicht bij de glasovergangstemperatuur wordt verhit.

### 4.3 REPTATIE VAN POLYMEERMOLECULEN

Door de kronkelende bewegingen van alle rotatiesegmenten van Kuhn kan het hele polymeermolecuul zijn positie iets verschuiven. De omliggende moleculen beperken deze verschuiving tot een verplaatsing langs de as van het molecuul. Andere verplaatsingen zijn niet mogelijk. Het polymeermolecuul beweegt als een slang langs zijn as door de andere moleculen. Deze manier van bewegen wordt **reptatie** genoemd.

In vergelijking met rotatie is de reptatie een relatief langzaam proces. Door de willekeurige aard van de rotaties die elkaar tegenwerken, kan een enkele verschuiving over de lengte van één Kuhn-segment zeer veel rotaties vereisen.

Na verloop van tijd heeft het polymeermolecuul door reptatie zich over zijn hele lengte verplaatst. Het is in een geheel nieuwe positie verschoven vergeleken met de omliggende moleculen. De tijd die dit proces kost, wordt de **reptatietijd** genoemd. Voor tijden die langer zijn dan de reptatietijd gedraagt het polymeer als een vloeistof omdat de positie van de moleculen continu verandert. In tegenstelling tot de rotatie van de Kuhn-segmenten zorgt de reptatie ervoor dat het polymeer zijn oorspronkelijke vorm vergeet.



Figuur 18: Reptatie wordt veroorzaakt door de willekeurige rotatie van de Kuhn-segmenten.

Wij mensen ervaren een polymeer als vloeistof wanneer de reptatietijd minder dan 1 seconde is. Als de reptatietijd langer is dan 1 seconde, ervaren we het polymeer als rubber. De temperatuur waarbij de reptatietijd 1 seconde is, is de **overgangstemperatuur tussen rubber en smelt**.

### 4.4 ROTATIETIJD VAN KUHN-SEGMENTEN

#### 4.4.1 Rotatie boven de glasovergangstemperatuur

Segmenten van de polymeermoleculen roteren met een bepaalde frequentie, waardoor de moleculen door elkaar heen glijden. De rotaties in de ketendelen vinden plaats op een tijdschaal dat wordt bepaald door thermische activatie. De energiebarrière  $E_{rot}$  die bij een rotatie moet worden overwonnen is afhankelijk van de temperatuur:

Vergelijking 9

$$\theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}(T)}{kT}\right)$$

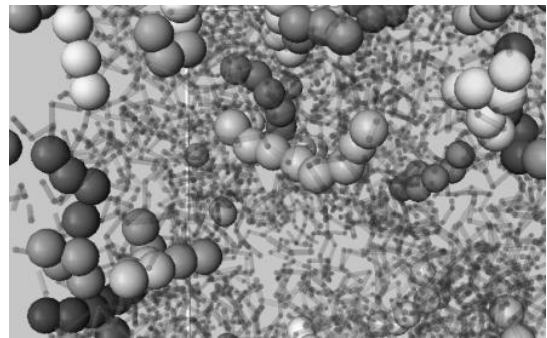
In Vergelijking 9 is  $\theta_{rot,0}$  de rotatietijd bij oneindig hoge temperaturen en zal het een orde van grootte  $10^{-13}$  s. hebben.

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Net als elk ander materiaal herschikken polymere moleculen zich ook in kristallijne structuren wanneer de temperatuur laag genoeg is. Door hun wanordelijke aard zullen polymere moleculen echter moeite hebben om zulke kristallijne structuren te vormen, als dat al mogelijk is. Sommige polymeren zoals polyethyleen zijn hooguit gedeeltelijk kristallijn onder de smelttemperatuur; veel polymeren vertonen helemaal geen kristalliniteit.

Toch hebben alle polymeren, of ze nu gedeeltelijk kristallijn zijn of niet, een aantrekkende potentieel om te kristalliseren. Dit veroorzaakt clusters van polymeersegmenten die gelijktijdig bewegen. Dergelijke clusters worden coöperatief herschikkende regio's (CRR's) genoemd. Het nettoresultaat is dat de segmentale rotatie van een molecuul door naburige moleculen wordt gekopieerd in een coöperatieve actie. Op deze manier worden lokale kristallijne structuren gevormd op submoleculaire schaal.

Bij verder afkoelen blijft het volume afnemen alsof het materiaal nog steeds vloeibaar is. Toch blijft het niveau van coöperatie toenemen. Steeds meer polymeersegmenten worden gekoppeld aan grotere groepen die op dezelfde manier samenwerken. De effectieve activeringsenergie ( $E_{\text{rot}}$ ) voor dergelijke gecoördineerde bewegingen neemt lineair toe met het aantal samenwerkende segmenten ( $z_0$ ).



*Figuur 19: Grafische illustratie van CRR's in het polymeer.*

*Vergelijking 10*

$$E_{\text{rot}} = z_0 E_0$$

$E_0$  kan worden beschouwd als de energiebarrière voor de rotatie van een enkele herhalingsseenheid. Een Kuhn-segment bestaat uit  $c_\infty$  herhalingsseenheden. Daarom is de minimale activeringsenergie voor de rotatie van een Kuhn-segment  $c_\infty E_0$ . Ook is het minimale niveau van het aantal samenwerkende segmenten  $z$  in een CRR  $c_\infty$ .

Het aandeel polymeersegmenten  $p_\beta$  dat een thermische energie hoger heeft dan de aantrekkingspotentiaal  $U$  wordt gegeven door:

*Vergelijking 11*

$$p_\beta = \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

Deze polymeerfractie is relatief flexibel omdat hun mobiliteit niet wordt belemmerd (niet coöperatief). We noemen deze fractie de  $\beta$ -fase en deze fase kan ook als een smelt worden beschouwd. De andere fractie bestaat uit samenwerkend bewegende polymeersegmenten die elkaar sterk belemmeren. We noemen deze fractie de  $\alpha$ -fase. Deze fase kan worden beschouwd als gevormd uit kristallieten op submoleculaire schaal.

Bij de kristallijne smelttemperatuur  $T_m$  is de kans dat een segment de CRR verlaat even groot als de kans om de CRR binnen te komen:  $p_\beta = 1/2$ . We vinden dan voor het aantrekkelijke potentieel  $U$ :

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 12

$$p_\beta = \exp\left(-\frac{U}{kT_m}\right) = \frac{1}{2} \Rightarrow U = kT_m \ln(2)$$

We vinden dan voor de fractie van de  $\beta$ -fase:

Vergelijking 13

$$p_\beta = 2^{-T_m/T}$$

De CRR's in de  $\alpha$ -fase worden van elkaar gescheiden door de flexibele  $\beta$ -fase met een dikte van ten minste één segment. De  $\alpha$ -fase en de  $\beta$ -fase bevinden zich bij een temperatuur boven de glasovergangstemperatuur in een dynamisch evenwicht met elkaar. Afhankelijk van de lokale thermische energiesegmenten in de  $\beta$ -fase kunnen overgaan in de  $\alpha$ -fase en omgekeerd.

Het aantal samenwerkende segmenten in een CRR wordt geschat aan de hand van volumeoverwegingen. Laten we aannemen dat de vorm van de CRR's ongeveer bolvormig is en dat elke CRR omgeven is door een laag van de  $\beta$ -fase met een dikte van een halve segment. Als het volume van één segment  $V_0$  is, kunnen we schrijven voor het volume van de  $\alpha$ -fase  $V_\alpha$  en de  $\beta$ -fase  $V_\beta$ :

Vergelijking 14

$$V_\alpha = z_0 V_0 \text{ and } V_\beta = \frac{3}{2} z_0^{2/3} V_0$$

De fractie van polymeersegmenten  $p_\beta$  in de  $\beta$ -fase is gelijk aan de volumefractie van de  $\beta$ -fase:

Vergelijking 15

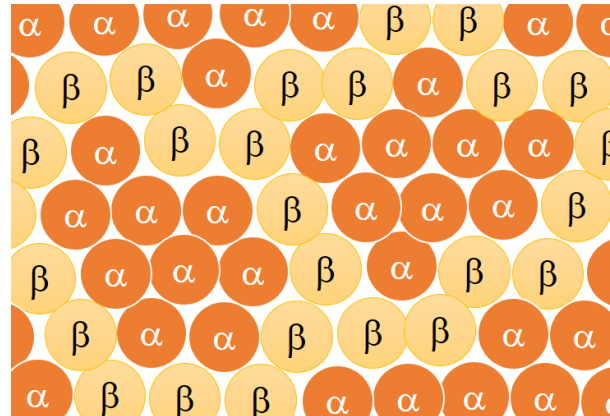
$$p_\beta = \frac{V_\beta}{V_\alpha + V_\beta} = \frac{1}{\frac{2}{3} z_0^{1/3} + 1}$$

Vervolgens volgt voor het aantal segmenten in een CRR:

Vergelijking 16

$$z_0 = \left(\frac{3-3p_\beta}{2p_\beta}\right)^3 \text{ met } p_\beta = 2^{-T_m/T}$$

Deze vergelijking geldt alleen voor  $z_0 \geq 2$  (of  $p_\beta \leq 0,54$ ) omdat een CRR ten minste twee gekoppelde segmenten moet hebben.



Figuur 20: Schematische weergave van de  $\alpha$ -fase en de  $\beta$ -fase. De CRR's in de  $\alpha$ -fase worden gescheiden door een één segment dikke laag  $\beta$ -fase.

De rotatietijd wordt nu beschreven als:

Vergelijking 17

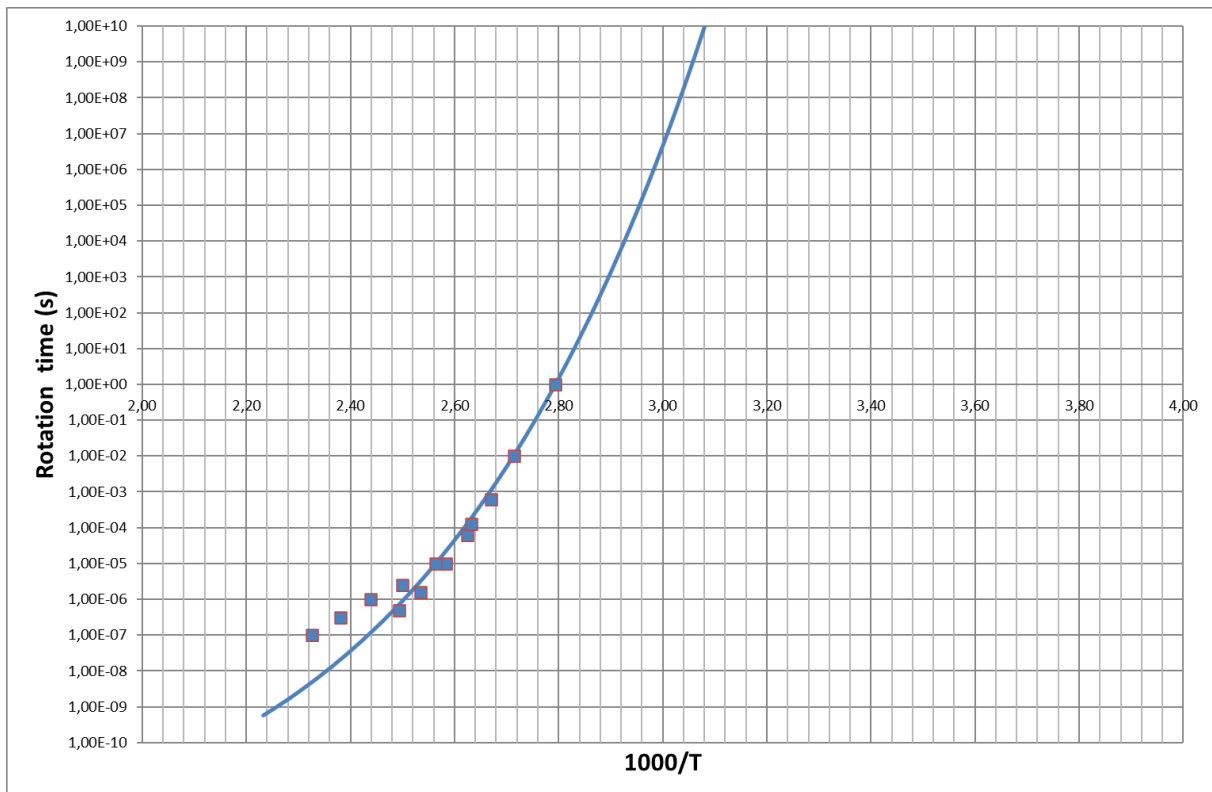
$$\theta_{\text{rot}} = \theta_{\text{rot},0} \exp\left(\frac{z_0 E_0}{kT}\right) \text{ met } z_0 = \left(\frac{3-3p_\beta}{2p_\beta}\right)^3 \text{ en } p_\beta = 2^{-T_m/T}$$

De waarde van  $E_0$  kan worden berekend uit de glasovergangstemperatuur. Bij  $T_g$  is de rotatietijd per definitie 1 s. Vervolgens volgt voor  $E_0$  met behulp van Vergelijking 17:

Vergelijking 18

$$E_0 = -\frac{kT_g \ln(\theta_{\text{rot},0})}{z_0(T_g)}$$

Een grafische weergave van Vergelijking 17 is te zien in Figuur 21 voor PVC met  $\theta_{\text{rot},0} = 10^{-13}$  s,  $T_m = 513$  K en  $T_g = 358$  K.  $E_0$  werd bepaald als  $8,9 \times 10^{-21}$  J.



Figuur 21: Segmentale rotatietijden voor PVC. Punten metingen. Lijn berekend volgens Vergelijking 17 met  $\theta_{\text{rot},0} = 10^{-13}$  s,  $T_m = 513$  K en  $T_g = 358$  K.  $E_0$  werd bepaald als  $8,9 \times 10^{-21}$  J.

## 4.5 KETEN REPETATIETIJD

### 4.5.1 Algemeen

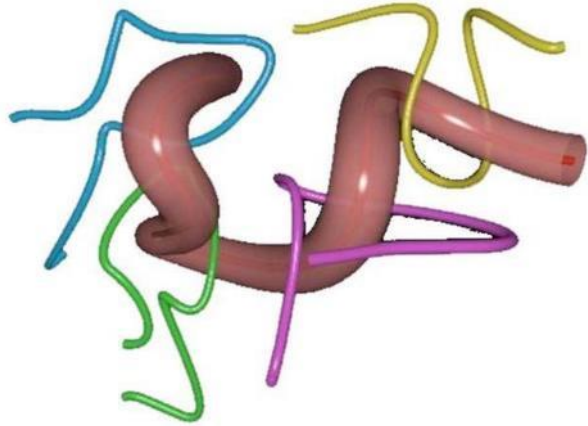
Keten reptatie, de axiale beweging van de polymere moleculen, vereist de gecombineerde beweging van vele ketensegmenten. Dat betekent dat reptatie vrijwel onmogelijk is bij temperaturen onder de glasovergangstemperatuur. Ook is reptatie in een beperkt gebied boven de

glasovergangstemperatuur, waar de frequentie van de segmentrotatie boven  $1 \text{ s}^{-1}$  ligt, nog steeds moeilijk.

In de smeltfase zijn de polymeermoleculen flexibel: hun ketensegmenten kunnen in korte tijd vele rotaties maken. De macromoleculen kunnen ook door middel van reptatie naar andere posities glijden. Dit maakt grote plastische vervormingen van het materiaal mogelijk: het is een vloeistof met elastische eigenschappen.

#### 4.5.2 Glijden van macromoleculen door buisvormige openingen

Door alle omliggende macromoleculen is het onmogelijk voor een enkel polymeermolecuul om vrij in welke richting dan ook te bewegen. Het macromolecuul moet langs zijn eigen as "glijden", in een soort buis gevormd door de andere moleculen. Aangedreven door thermische energie kan elke polymeerketen diffunderen via een slangachtige beweging die reptatie wordt genoemd. Het macromolecuul maakt willekeurige sprongen voorwaarts en achteruit. De beweging moet worden beschouwd als een eendimensionale willekeurige wandeling.



Figuur 22: Polymer chain diffuses through tube.

#### 4.5.3 Reptatietijd

De diffusie van het macromolecuul door de matrix wordt veroorzaakt door de niet-gecorrleerde verplaatsingen van de Kuhn-paren. De rotatie van een enkel Kuhn-paar tijdens tijd  $\theta_{rot}$  veroorzaakt een verplaatsing van een deel van het macromolecuul gelijk aan  $l_K\sqrt{2}$ . Het zal  $(N_K/2)^2$  stappen kosten voordat de lokale verplaatsing over de gehele lengte van het macromolecuul is gereisd. Het macromolecuul heeft nu effectief een afstand van  $l_K\sqrt{2}$  afgelegd in een tijd  $(N_K/2)^2\theta_{rot}$ . De reptatietijd  $\theta_{rep}$  is de tijd die het macromolecuul nodig heeft om zijn volledige lengte  $L_{mol}$  te doorkruisen:

Vergelijking 19

$$\theta_{rep} = \left(\frac{L_{mol}}{l_K\sqrt{2}}\right)^2 \left(\frac{N_K}{2}\right)^2 \theta_{rot} N_K^4 \theta_{rot}$$

Volgens Vergelijking 19 neemt de reptatietijd sterk toe met de temperatuur en is deze evenredig met de vierde macht van het aantal Kuhn-segmenten in het macromolecuul ( $N_K$ ) of het molecuulgewicht ( $m_w$ ). Onderzoeken hebben aangetoond dat de reptatietijd van polymeren in werkelijkheid toeneemt met het molecuulgewicht tot de macht 3,5. Deze afwijking tussen theorie en werkelijkheid kan worden toegeschreven aan het feit dat de beperkingen van het zich verplaatsende molecuul ook verdwijnen na de reptatietijd  $\theta_{rep} N_K^{3.5} \theta_{rot}$ .

De reptatietijd is dus recht evenredig met de rotatietijd. Alle temperatuurafhankelijke effecten van de rotatietijd worden in de reptatietijd gedupliceerd:

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 20

$$\theta_{rot} = N_K^{3.5} \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{z_0 E_0}{kT}\right) \text{ met } z_0 = \left(\frac{3-3p_\beta}{2p_\beta}\right)^3 \text{ en } p_\beta = 2^{-T_m/T}$$

## 5 GLAS-, RUBBER- EN SMELTFASE

We onderscheiden drie verschillende fasen in het polymeer: de glasfase, de rubberfase en de smeltfase. Daarbovenop kan het polymeer gedeeltelijk kristallijn en gedeeltelijk amorf zijn.

### 5.1 GLASFASE

Bij lage temperaturen is de rotatietijd van de Kuhn-segmenten veel meer dan 1 seconde. De macromoleculen zijn nu rigide. Het polymeer is moeilijk te vervormen: elke kracht verandert nauwelijks de vorm van de polymeermoleculen. De ketensegmenten kunnen maar een beetje buigen. Een uitgeoefende kracht zal slechts leiden tot een kleine vervorming van het plastic. Wanneer een polymeer zich in deze toestand bevindt, wordt gezegd dat het zich in de **glasfase** bevindt.

Veel plastic producten zoals buizen, speelgoed, bestek, enzovoort, moeten bij gebruik een zekere belasting kunnen opvangen. Dat betekent dat deze producten gemaakt zijn van kunststoffen die zich bij kamertemperatuur in glasfase bevinden.

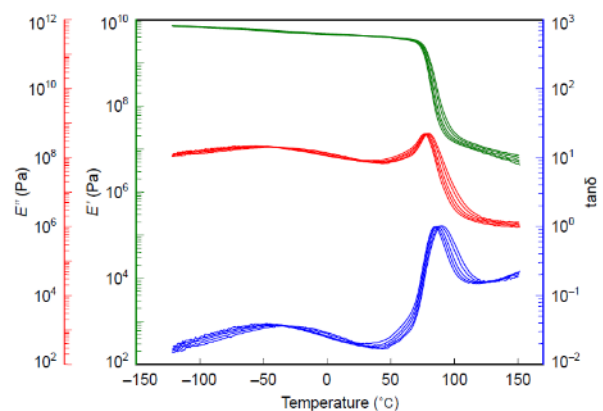
Hoewel het lang kan duren, is rotatie van de Kuhn-segmenten nog steeds mogelijk: we hoeven maar lang genoeg te wachten. Stel dat het gemiddeld 1 miljoen seconden duurt voordat een Kuhn-segment draait. Als we nu een kracht op het plastic zouden uitoefenen voor langer dan 1 miljoen seconden, dan hebben de Kuhn-segmenten voldoende tijd om te draaien en zal het plastic beginnen te vervormen. Deze vervorming verloopt natuurlijk heel langzaam en wordt het **kruipen** van het polymeer genoemd.

De resulterende elasticiteitsmodulus of Yong-modulus zal hoog zijn omdat deze voornamelijk wordt bepaald door het buigen van ketensegmenten. Dit wordt geïllustreerd in Figuur 24, die de opslagmodulus, de verliesmodulus en de verhouding verlies – opslagmodulus ( $\tan\delta$ ) voor PVC toont, gemeten met behulp van DMA.

Bij het verhogen van de temperatuur wordt de thermische energie groot genoeg om rotaties van de ketenuiteinden en zijgroepen op menselijke tijdschaal (1 s) mogelijk te maken. Bij PVC gebeurt dit bij een temperatuur van ongeveer  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . De polymeermoleculen staan echter zo dicht bij elkaar dat nabijgelegen



Figuur 23: Kunststof buizen gemaakt van PVC in de glasfase.

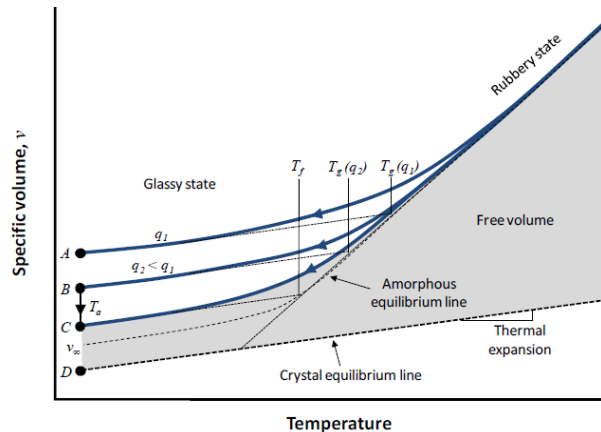


Figuur 24: Storage modulus ( $E'$ ), loss modulus ( $E''$ ) and  $\tan\delta$  as measured by dynamic mechanical analysis.

macromoleculen de segmentale rotatie sterk belemmeren. Er is niet genoeg vrij volume aanwezig tussen de macromoleculen. Alleen aan de ketenuiteinden is er voldoende vrij volume aanwezig om de eindsegmenten van de macromoleculen te laten roteren. Dit wordt aangetoond door de vrij zwakke piek bij -50 °C in de verliesmodulus en de  $\text{tg}(\delta)$ -kromme in Figuur 7. De macromoleculen zijn in dit gebied nog steeds onbeweeglijk omdat het grootste deel van de ketensegmenten niet kan draaien.

### 5.1.1 Glasovergangstemperatuur

Door de temperatuur verder te verhogen wordt de thermische energie hoog genoeg om lokaal wat vrij volume rond de ketensegmenten te creëren. Dit stelt de ketensegmenten van de macromoleculen in staat om sneller te gaan roteren. Bij de glasovergangstemperatuur is er voldoende thermische energie beschikbaar zodat alle ketensegmenten binnen ongeveer 1 seconde kunnen roteren. De macromoleculen veranderen in flexibele ketens. De stijfheid van het polymeer neemt nu sterk af (ongeveer 100 tot 1000 keer). Voor PVC gebeurt dit bij een temperatuur van ongeveer 85 °C, zoals weergegeven in Figuur 24. Voor een materiaal als HDPE gebeurt dit bij een temperatuur van -130 °C.



Figuur 25: Diagram van specifiek volume versus temperatuur. Bij de glasovergangstemperatuur  $T_g$  neemt de uitzettingscoëfficiënt plotseling toe.

## 5.2 RUBBERFASE

Met stijgende temperaturen zal de rotatietijd van de Kuhn-segmenten afnemen. De temperatuur waarbij de rotatietijd 1 seconde is, is de glas-rubber overgangstemperatuur. Boven deze temperatuur is de rotatietijd minder dan 1 seconde. In deze toestand zullen de polymeermoleculen gemakkelijk vervormen onder een uitgeoefende belasting door de roterende Kuhn-segmenten. Het polymeer bevindt zich nu in de **rubberfase**. Het is een flexibel materiaal.

Kunststoffen die zich bij kamertemperatuur in de rubberfase bevinden, worden gebruikt voor flexibele producten zoals autobanden en elastiekjes.

In de rubberfase kan reptatie van de macromoleculen worden verwaarloosd: het zou gewoon te lang duren voordat dat gebeurt. Voor reptatie over een bepaalde afstand zijn vele miljoenen Kuhn-segmentrotaties nodig. De vervorming van het plastic is volledig te wijten aan **moleculaire vervorming**.



Figuur 26: Elastic band made from a polymer in the rubber phase.

De vrijheidsgraad van de macromoleculen is toegenomen, wat zich weerspiegelt in een plotseling hogere thermische uitzetting en een hogere warmtecapaciteit van het polymeer boven de

glasovergangstemperatuur. Het gemiddelde vrije volume rond het macromolecuul neemt nu toe, waardoor de activatie-energie die nodig is voor segmentale rotatie afneemt.

De rubberfase wordt gedefinieerd als het gebied waar de rotatietijd minder dan 1 s is, maar reptatie nog steeds moeilijk is. De reptatietijden zijn veel langer dan 1 seconde. Het materiaal gedraagt zich als een elastisch vast materiaal met een lage stijfheid. In de rubberfase zijn grote vervormingen van het polymeer mogelijk, veroorzaakt door uitlijning van de roterende Kuhn-segmenten.

Bij toenemende temperaturen blijven de ketensegmenten met toenemende snelheden draaien. Er ontstaat meer vrij volume rond de macromoleculen door de thermische uitzetting. Het wordt mogelijk dat de macromoleculen heen en weer langs hun eigen as glijden (zoals een slang die zich door een hoop andere slangen kronkelt). Door **reptatie** kunnen macromoleculen zich in andere posities bewegen. Deze **moleculaire verplaatsing** zorgt ervoor dat het polymeer zich gedraagt als een soort vloeistof met sterke elastische eigenschappen.

De reptatie van de macromoleculen naar nieuwe posities stelt het polymeer in staat om opgelegde spanningen te laten verdwijnen. Naarmate de vervormde polymeermoleculen zich naar nieuwe locaties bewegen, verdwijnt de moleculaire vervorming (en dus de spanning). De tijd die nodig is om een spanning in het rubber aanzienlijk te verminderen (de **relaxatietijd van het rubber**) is hetzelfde als de **reptatietijd** van het polymeer.

We definiëren het begin van de smeltfase als de temperatuur waarbij spanningen op een menselijke tijdschaal ontspannen. Dit betekent een reptatietijd van ongeveer 1 s.

### 5.3 SMELTFASE

Omdat de rotatietijd van de Kuhn-segmenten steeds afneemt met toenemende temperatuur, zal de tijd voor de moleculen om zich in een nieuwe positie te verplaatsen afnemen. Bij temperaturen waarbij de reptatietijd 1 seconde of minder is, bewegen de macromoleculen gemakkelijk naar nieuwe posities. Het polymeer vergeet zijn vorm na korte tijd door moleculaire verplaatsing. Het polymeer is veranderd van **rubber** in **vloeistof**.

De smeltfase wordt doorgaans gebruikt om het polymeer zijn uiteindelijke vorm te geven voor gebruik. Zo worden buizen gemaakt door extrusie van polymeersmelt, plastic speelgoed door spuitgieten en flessen door blaasvormen.

De eigenschappen van het polymeer zijn nu veranderd van die van rubber naar die van een smelt. De smeltfase wordt gedefinieerd als het temperatuurgebied waar de reptatietijd minder dan 1 s. is. De macromoleculen kunnen zich op menselijke tijdschaal verplaatsen, waardoor spanningen binnen een seconde worden vrijgegeven. De relaxatietijden zijn teruggebracht tot minder dan een seconde.

Polymeren hebben normaal gesproken een hoge viscositeit in de smeltfase: in de orde van grootte  $10^4$  Pas of meer. Sommige elastische eigenschappen zijn nog aanwezig; ze worden bijvoorbeeld weerspiegeld in het zwellen van de matrijs tijdens de verwerking.

## 5.4 GLAS-RUBBER EN RUBBER-SMELT OVERGANGSTEMPERATUUR

In Tabel 2 zijn de rotatietijden van het kettingsegment en de reptatietijden van het polymeer samengevat. Bij de glas-rubber overgangstemperatuur is de rotatietijd 1 seconde en bij de rubber-smelt overgangstemperatuur is de reptatietijd 1 seconde.

	Rotatietijd	Reptatietijd
Glasfase	> 1 s	>> 1 s
Glas-rubber overgangstemperatuur	1 s	
Rubberfase	< 1 s	> 1 s
Rubber – smeltovergangstemperatuur		1 s
Smeltfase	<< 1 s	< 1 s

## 5.5 AMORFE EN KRISTALLIJNE POLYMEREN

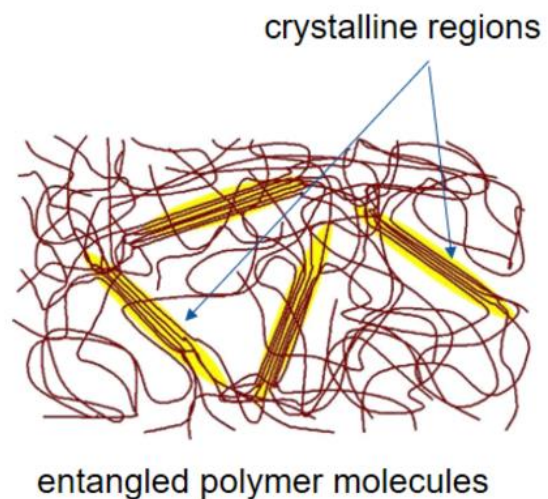
Door hun aard hebben polymeermoleculen graag een willekeurige vorm. In combinatie met andere macromoleculen vormen ze een wanordelijke structuur (amorf). Sommige polymeren kunnen echter hun macromoleculen met enige regelmaat ordenen met naburige macromoleculen. De nu gevormde regelmatige structuren worden kristallijne gebieden genoemd.

In een kristallijn gebied zijn de macromoleculen dichter op elkaar gepakt dan in een amorf gebied. Het vrije volume is kleiner, waardoor de macromoleculen sterk worden belemmerd in hun beweging. Ze zijn minder mobiel in een kristallijn gebied. Wanneer macromoleculen in een kristallijne structuur zijn gerangschikt, vormen ze een stijve en sterke kunststof, zelfs wanneer het amorphe deel van het polymeer zich in de rubberfase bevindt.

Polymeren worden meestal ingedeeld in amorphe polymeren en kristallijne polymeren. Amorphe polymeren bevatten een aandeel kristallijn materiaal dat meestal minder dan 10% is. Kristallijne polymeren hebben een kristallijne fractie die groter is dan 50%. Typische voorbeelden van amorphe polymeren zijn polycarbonaat (PC), polystyreen (PS) en polyvinylchloride (PVC). Typische voorbeelden van kristallijne polymeren zijn polyethyleen (PE) en polyethyleentereftalaat (PET).

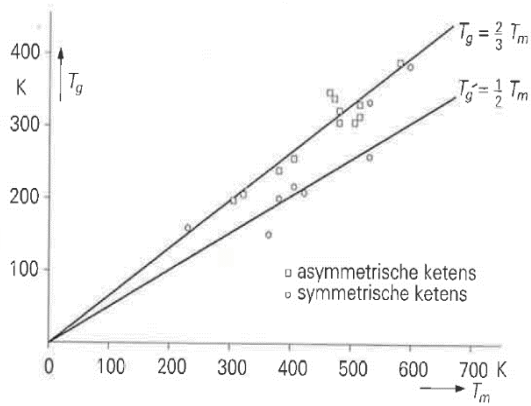
Bij een temperatuur die hoog genoeg is zal het kristallijne gebied smelten. Dit is het kristallijne smeltpunt. Het kristallijne smeltpunt is altijd hoger dan de glas-rubber overgangstemperatuur.

In het geval van een kristallijn polymeer zoals HDPE zal er een kristallijne fase aanwezig zijn, zowel in de glasfase als in de rubberfase. In de glasfase zal de stijfheid van het amorphe deel zo hoog zijn dat de invloed van de kristallijne fase kan worden verwaarloosd. Dit is echter niet het geval in de rubberfase.

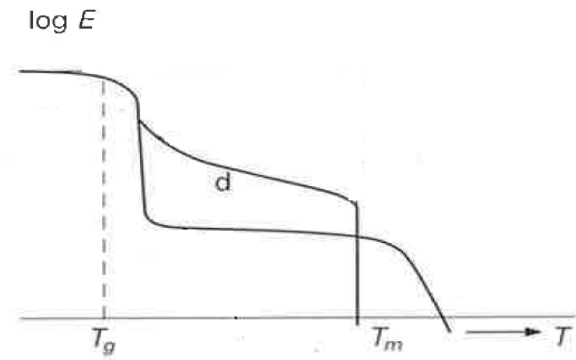


Figuur 27: Regelmatige kristallijne gebieden in een amorphe matrix.

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen



Figuur 28: Glasovergangstemperatuur en kristallijn smeltpunt van meerdere polymeren.

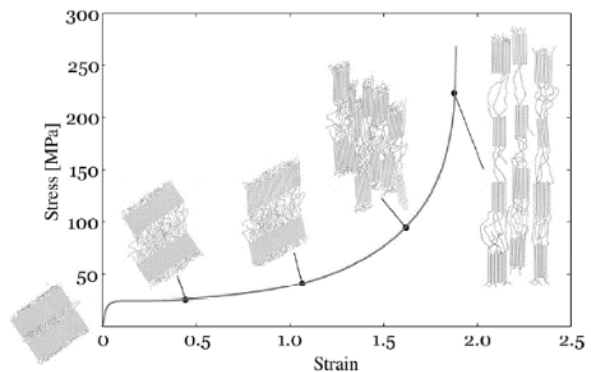


Figuur 29: De kristallijne fase (d) verhoogt effectief de stijfheid van het polymeer.

In alle polymeren is de kristallijne smeltpunt hoger dan de glasovergangstemperatuur. Dit wordt aangegeven in Figuur 28. Dat impliceert dat in een kristallijn polymeer de kristallijne fase altijd de eigenschappen van de rubberfase zal wijzigen.

De kristallijne gebieden (sferulieten) vertragen de rotatie van de polymeersegmenten, althans in of nabij de lamellen. Dit zal de stijfheid van de rubberfase aanzienlijk vergroten, zoals aangegeven in Figuur 29. Grote vervormingen van het polymeer zijn alleen mogelijk door de polymeerketens uit de kristallijne gebieden te scheuren (zie Figuur 30).

In kristallijne polymeren is het niveau van kristallen dat onder het smeltpunt wordt gevormd zo hoog dat ketenreptatie direct ernstig wordt belemmerd. Onder het kristallijne smeltpunt heeft reptatie een extra energiebarrière om te passeren: de smeltenergie. De frequentie van de reptatie daalt plotseling met meerdere ordes van grootte, waardoor de reptatie stopt. De rubberfase wordt nu verlengd van de glasovergangstemperatuur tot aan de kristallijne smeltpunt.



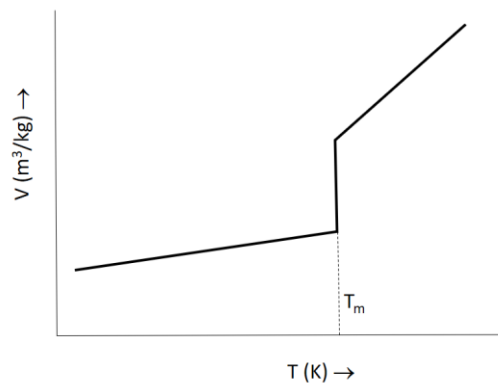
Figuur 30: Vervorming van een kristallijn polymeer. De polymeerketens worden uit de kristallen getrokken.

Tabel 3: Rotatie- en reptatietijden in de amorf en kristallijne fasen van het polymeer			
	Kristalhelder materiaal?	Rotatietijd	Reptatietijd
Glasfase	Amorf gebied	> 1 s	>> 1 s
Glasfase	Kristallijn gebied	$\infty$	$\infty$
Rubberfase	Amorf gebied	< 1 s	>> 1 s
Rubberfase	Kristallijn gebied	>> 1 s	$\infty$
Smeltfase		<< 1 s	< 1 s

## 5.6 KRISTALLIJNE NAAR VLOEISTOF FASEOVERGANG IN HET KORT

In een kristallijn materiaal hebben de atomen of moleculen zich op een zeer regelmatige manier gerangschikt. Ze trekken elkaar aan door hun intermoleculaire krachten. Elke molecule wordt "gevangen" door de andere naburige moleculen. Dit wordt de kristallijne fase genoemd.

Naast de reguliere kristallijne structuur kunnen moleculen ook een wanordelijke structuur hebben waarin ze zich kunnen bewegen. Dit wordt de vloeistoffase genoemd. In de vloeistoffase hebben de moleculen een verhoogde thermische energie door de toegenomen wanorde (entropie  $\Delta S$ ), wat hen meer vrijheidsgraden geeft. Door de toegenomen wanorde neemt elk molecuul meer volume in beslag en zal de dichtheid van de vloeistof dus lager zijn dan die van het kristal.



*Figuur 31: Volumetemperatuurdiagram van een kristallijn materiaal.*

Figuur 31 toont een schematisch diagram van het specifieke volume versus de temperatuur van een kristallijn materiaal. Onder het smeltpunt  $T_m$  neemt het volume toe door thermische uitzetting met de temperatuur tot aan het smeltpunt. Bij het smeltpunt verandert de fase van kristallijn naar vloeibaar en neemt het volume plotseling toe. Boven het smeltpunt is de thermische expansie toegenomen door de toegenomen wanorde van het materiaal.

Om één van de moleculen uit de kristalstructuur in de vloeistof te bevrijden, is een bepaalde hoeveelheid energie nodig. Dit is de smeltwarmte ( $\Delta U$ ). En wanneer een molecuul van de vloeistof terug naar het kristal gaat, wordt deze smeltwarmte weer vrijgegeven.

Er is altijd een uitwisseling van moleculen tussen de kristallijne fase en de vloeistoffase. Bij smelttemperatuur ( $T_m$ ) is het aantal moleculen dat de kristallijne fase verlaat gelijk aan het aantal moleculen dat de vloeistoffase verlaat. Onder de smelttemperatuur komen er meer moleculen in de kristallijne fase dan die die de kristallijne fase verlaten. Alles wordt stevig. Boven de smelttemperatuur verlaten meer moleculen de kristallijne fase dan die die de kristallijne fase binnengaan. Alles wordt vloeibaar.

De smelttemperatuur hangt af van de smeltwarmte ( $\Delta U$ ) en de verandering van thermische energie van de moleculen wanneer ze de kristallijne fase verlaten of binnengaan. Deze verandering van thermische energie is simpelweg de verandering van wanorde (configuratie entropie  $\Delta S_c$ ) maal de temperatuur ( $T$ ). Bij smelttemperatuur ( $T_m$ ) is de smeltwarmte gelijk aan de verandering van de thermische energie van het molecuul. Hieruit volgt dat:

*Vergelijking 21*

$$\Delta U = T_m \Delta S_c \text{ or } T_m = \frac{\Delta U}{\Delta S_c}$$

## 6 SPANNING EN VERVORMING

### 6.1 KLEINE EN GROTE VERVORMINGEN

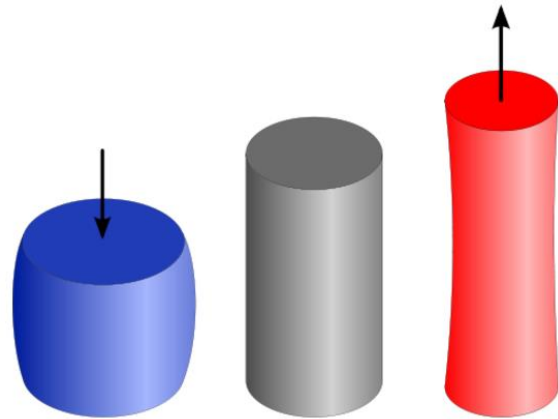
Wanneer een kracht op een lichaam wordt uitgeoefend, wordt dat lichaam vervormd. Dit geldt voor elk materiaal, inclusief polymeren. Figuur 32 toont een staaf die vervormd is door een compressiekracht (links) en door een trekkracht (rechts). De originele, niet-vervormde staaf is in het midden te zien.

We definiëren de vervorming of rek ( $\varepsilon$ ) als de verandering van lengte van het lichaam ( $\Delta l$ ) gedeeld door de oorspronkelijke lengte van het lichaam ( $l_0$ ):

*Vergelijking 22*

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Voorbeeld: Wanneer een lichaam met een lengte van 100 mm met 2 mm wordt uitgerekt, is de rek  $2 / 100 = 0,02$ .



*Figuur 32: A body subjected to a force will be deformed (commons.wikimedia.org).*

In plaats van de kracht ( $F$ ) is het gebruikelijk om spanning te gebruiken ( $\sigma$ ), wat de kracht per oppervlakte-eenheid ( $A$ ) in het lichaam is:

*Vergelijking 23*

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Voorbeeld: Een kracht van 100 N op een lichaam met een oppervlak van  $1000 \text{ cm}^2 (= 0,1 \text{ m}^2)$  veroorzaakt een spanning van  $100 / 0,1 = 1000 \text{ N/m}^2$ , wat gelijk is aan  $1000 \text{ Pa}$ .

Bij een kleine vervorming is de spanning evenredig met de vervorming. Dit feit staat bekend als de wet van Hooke. Het zegt dat de spanning ( $\sigma$ ) gelijk is aan de vervorming ( $\varepsilon$ ) maal de modulus van de Young ( $Y$ ):

*Vergelijking 24*

$$\sigma = Y\varepsilon$$

De Young's modulus is een materiaaleigenschap. Voorbeeld: Staal heeft een modulus van  $210.000 \text{ MPa}$  ( $1 \text{ MPa} = 106 \text{ N/m}^2$ ). Om een rek van  $0,01$  in de bar te creëren, is een spanning nodig van  $210.000 \times 0,01 = 2.100 \text{ MPa}$ .

Met deze set vergelijkingen worden de spanningen en rekken in veel situaties goed beschreven zolang de rek klein is: niet meer dan iets van  $0,03$ . Wanneer een lichaam meer dan een paar procent is vervormd, is de wet van Hooke niet meer geldig.

De meeste polymeren kunnen veel meer dan een paar procent vervormd worden, vooral wanneer ze zich in de rubberfase bevinden. Denk aan een elastiek die vijf tot tien keer uitgerekt kan worden voordat hij breekt. Daarom hebben we een andere manier nodig om de relatie tussen spanning en vervorming in polymeren te beschrijven. Het is gebruikelijk om de vervorming van het polymeer te specificeren door de rekverhouding ( $\lambda$ ), wat de nieuwe lengte ( $l$ ) gedeeld door de oorspronkelijke lengte ( $l_0$ ) is:

Vergelijking 25

$$\lambda = \frac{l}{l_0}$$

Voorbeeld: Een lichaam heeft een oorspronkelijke lengte van 10 cm. Als het lichaam tot een lengte van 15 cm wordt uitgerekt, is de rekverhouding  $15 / 10 = 1,5$ . Als datzelfde lichaam tot 5 cm was samengedrukt, dan is de rekverhouding  $5 / 10 = 0,5$ .

In het geval van grote vervormingen, waarbij de wet van Hooke niet geldig is, is de relatie tussen spanning en rekverhouding als volgt:

Vergelijking 26

$$\sigma = G \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

In deze vergelijking is  $G$  de schuifmodulus van het lichaam. Net als de Young's modulus is het een materiaaleigenschap. Gewoonlijk is de schuifmodulus ongeveer 1/3 van de Young-modulus ( $G = Y/3$ ).

Voorbeeld: Rubber heeft een schuifmodulus van ongeveer 10 MPa. Als het rubber twee keer wordt uitgerekt, is de spanning in het rubber  $10 \times (2^2 - 1/2) = 35$  MPa. In het geval van onvervormd rubber is de rekverhouding 1 en is de spanning  $10 \times (1 - 1) = 0$  MPa.

## 6.2 NEO-HOOKEAANS MODEL VOOR GROTE VERVORMINGEN

Om het gedrag van een rubber te beschrijven gebruiken we het "**Neo-Hookeaanse model**". Dit model is een uitbreiding van de wet van Hooke voor het geval van grote vervormingen. Het model van neo-Hookeaanse vaste stof is bruikbaar voor kunststoffen en rubberachtige stoffen. Aangezien vervormingen (rekingen) en de resulterende werkelijke spanningen afhankelijk zijn van de richting, wordt in dit hoofdstuk tensornotatie gebruikt.

De spanningstensor  $\sigma$  is gerelateerd aan de schuifmodulus  $G$  van het polymeer, de deformatiegradiënttensor  $\mathbf{F}$  en de druk  $p$  als volgt:

Vergelijking 27

$$\sigma = G \mathbf{F} \mathbf{F}^T - p \mathbf{F} \mathbf{F}^{-1} \text{ (or written in index notation: } \sigma_{ij} = G \sum_{k=1}^3 F_{ik} F_{jk} - p \sum_{k=1}^3 F_{ik} F_{kj}^{-1} \text{)}$$

$\sigma$  is de spanningstensor die de normale spanningen en de schuifspanningen in het polymeer beschrijft:

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 28

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \text{with } \sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

De indices 1, 2 en 3 verwijzen naar de as in een driedimensionale ruimte. Bijvoorbeeld, 1 kan de x-as zijn, 2 de y-as en 3 de z-as. De eerste index definieert het vlak waarop de kracht werkt: 1 betekent het vlak loodrecht op de x-as, 2 het vlak loodrecht op de y-as en 3 het vlak loodrecht op de z-as. De tweede index definieert de richting van de kracht: 1 in de richting van de x-as, enzovoort.  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  en  $\sigma_{33}$  zijn de normale stresspunten;  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{13}$  en  $\sigma_{23}$  zijn de schuifbelastingen.

De deformatiegradiëntentensor  $\mathbf{F}$  beschrijft alle schuif- en rekvervormingen in het rubbermateriaal. Het is de verhouding tussen de gedeformeerde toestand ( $x$ ) en de niet-gevormde toestand ( $X$ ):

Vergelijking 29

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j}$$

In het geval van een eenvoudige afschuiving $\gamma = \gamma_{12}$ op vlak 1 in asrichting 2 <b>wordt F</b> :	In het geval van uniaxiale extensie $\lambda = \lambda_{11} = L_{\text{new}} / L_{\text{old}}$ op vlak 1 in asrichting 1 <b>wordt F</b> :
$F = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$F = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 1\sqrt{\lambda} \end{bmatrix}$

$F^T$  is de getransponeerde vervormingstensor. Deze tensor wordt eenvoudig gegenereerd door de rijen te vervangen door kolommen ( $F_{ij} \leftrightarrow F_{ji}$ ).

In case of a simple shear:	In case of uniaxial extension:
$F^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$F^T = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 1\sqrt{\lambda} \end{bmatrix}$

$F^{-1}$  is de inverse van de deformatietensor. Volgens de definitie:  $\mathbf{F}\mathbf{F}^{-1} = \mathbf{I}$ , waarbij  $\mathbf{I}$  de eenheidstensor is met  $I_{ij} = 1$  voor  $i=j$  en  $I_{ij} = 0$  voor  $i \neq j$ .

In het geval van een eenvoudige afschuiving:	In het geval van uniaxiale rek:
$F^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$F^{-1} = \begin{bmatrix} 1\lambda & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\lambda} \end{bmatrix}$

### 6.3 VOORBEELD: AFSCHUIVING IN RUBBER

Laten we het geval beschouwen dat een rubber alleen wordt afgeschoven op vlak 1 in de asrichting 2 met een hoeveelheid van  $\gamma$ . Nu Vergelijking 2727:

Vergelijking 30

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \left( G \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \gamma & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - p \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right) = \begin{bmatrix} G - p + G\gamma^2 & p\gamma + (G - p)\gamma & 0 \\ G\gamma & G - p & 0 \\ 0 & 0 & G - p \end{bmatrix}$$

Omdat de vervormingstensor symmetrisch is ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) volgt daaruit dat  $p = G$  en we vinden nu voor de spanningstensor:

Vergelijking 31

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G\gamma^2 & G\gamma & 0 \\ G\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$\sigma_{12}$  is de schuifspanning  $\tau$ . Deze neemt lineair toe met de schuifvervorming  $\gamma$ . Dit is net als de bekende relatie tussen schuifrek en schuifspanning in een elastische vaste stof volgens de wet van Hooke voor kleine vervormingen.

$\sigma_{11}$  is de normaalspanning die in het rubber wordt opgeroepen door de afschuifvervorming. Het wordt ook vaak aangeduid als het eerste normaalspanningsverschil ( $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ ). De normaalspanning neemt kwadratisch toe met de schuifvervorming  $\gamma$ .

## 6.4 VOORBEELD: EENASSIGE REKVERVORMING

Laten we nu een rubber beschouwen waarvan vlak 1 is uitgerekt in de 1-richting. De rekverhouding  $\lambda = L_{\text{new}} / L_{\text{oud}}$ . Nu Vergelijking 2727:

Vergelijking 32

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 1\sqrt{\lambda} \end{bmatrix} \left( G \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1\sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & 1\sqrt{\lambda} \end{bmatrix} - p \begin{bmatrix} 1\lambda & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\lambda} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\lambda} \end{bmatrix} \right)$$

$$\begin{bmatrix} G\lambda^2 - p & 0 & 0 \\ 0 & \frac{G}{\lambda} - p & 0 \\ 0 & 0 & \frac{G}{\lambda} - p \end{bmatrix}$$

Bij uniaxiale rek is de spanning in de 11-richting  $\sigma$  en de spanning in alle andere richtingen 0. Hieruit volgt dat  $p = G/\lambda$  en we vinden voor de spanningstensor:

Vergelijking 33

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

De rekverhouding  $\lambda$  kan ook worden uitgedrukt in rek  $\varepsilon$  als  $\lambda = e^\varepsilon$ , wat resulteert in:

Vergelijking 34

Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

$$\sigma = G(e^{2\varepsilon} - e^{-\varepsilon})$$

Voor kleine waarden van de rek ( $\varepsilon \ll 1$ ) volgt dan dat  $\sigma = 3G\varepsilon$  en voor niet-samendrukbare materialen de Young-modulus  $Y = 3G$ . Dus voor kleine vervormingen vinden we opnieuw de wet van Hooke:

*Vergelijking 35*

$$\sigma = Y\varepsilon \text{ (for } \varepsilon \ll 1\text{)}$$

## 7 INVLOED VAN SPANNING OP ROTATIE- EN REPTATIETIJD

Zoals eerder besproken, hebben polymeermoleculen twee manieren van bewegen: de ketensegmenten (Kuhn-segmenten) kunnen draaien en het hele molecuul kan langs zijn eigen as glijden (reptatie).

We hebben geleerd dat zowel de rotatietijd van het Kuhn-segment als de reptatietijd sterk temperatuurafhankelijk zijn. Temperatuur is in feite hetzelfde als de beweging van de atomen en moleculen. Stijgende temperaturen zorgen dus voor een grotere mobiliteit van atomen en moleculen en daardoor kortere relaxatietijden.

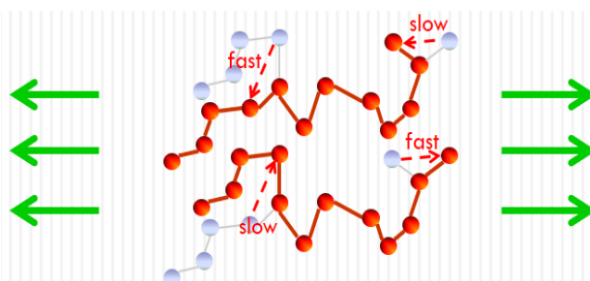
Een heel belangrijk fenomeen dat we tot nu toe niet hebben besproken, is het feit dat zowel de rotatietijd als de reptatietijd ook sterk afhankelijk zijn van de aanwezige spanning.

### 7.1 INVLOED VAN SPANNING OP DE ROTATIE TIJD VAN HET KUHN-SEGMENT

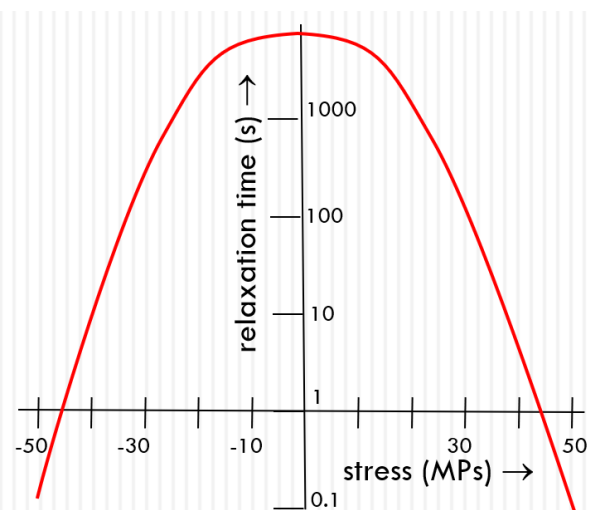
De rotaties van de Kuhn-segmenten zullen normaal gesproken willekeurig voor- en achteruit zijn in afwezigheid van spanning. Wanneer er echter een spanning aanwezig is, kan rotatie in de ene richting de spanning verhogen en rotatie in de andere richting kan de spanning verminderen.

Rotaties die de spanning verminderen worden geprefereerd: de spanning helpt het Kuhn-segment te roteren. De rotaties die de spanning verminderen, zullen daarom versnellen. De tijd die nodig is voor rotaties die de spanning verminderen, zal sterk afnemen. Dit zorgt er ook voor dat de relaxatietijd van de spanning van het glas sterk afneemt.

Voor rotaties die de spanning verhogen is de situatie andersom: de spanning werkt deze rotaties tegen. De rotaties die de stress verhogen, zullen daardoor vertragen. De tijd die nodig is voor zulke rotaties zal sterk toenemen. Hun bijdrage aan de ontspanningstijd van de glasstress zal afnemen. Gemiddeld zal elke spanning ervoor zorgen dat de relaxatietijd van het glas sterk afneemt.



Figuur 33: Rotaties die de stress verminderen worden geprefereerd.



Figuur 34: De gemiddelde relaxatietijd neemt sterk af bij toenemende spanning.

Als voorbeeld is een schets van de invloed ervan te zien in Figuur 34. De horizontale as toont de spanning en de verticale as de relaxatietijd. Wanneer de spanning nul is, is de relaxatietijd maximaal op een niveau (in dit voorbeeld) van ongeveer 1000 seconden. Positieve trekspanningen of negatieve compressiespanningen zullen de relaxatietijd sterk verkorten. Bij een spanning van ongeveer 20 MPa is de ontspanningstijd al 1000 keer korter.

### 7.1.1 Vergelijkingen voor de relaxatietijd van glas

Wanneer het polymeer wordt vervormd, wordt elastische energie opgeslagen in de macromoleculen. De macromoleculen zullen proberen de opgeslagen energie te verminderen door middel van rotatie van hun ketensegmenten. Op deze manier gaat de opgeslagen elastische energie verloren in de energie die nodig is om de keten te laten draaien en wordt deze effectief omgezet in warmte.

De rotaties kunnen in elke richting plaatsvinden. Rotaties die een vervorming veroorzaken die tegengesteld is aan de opgelegde vervorming, zullen een verhoogde energiebarrière ervaren; hun rotatietijd wordt verlengd. Rotaties die een vervorming veroorzaken in de richting van de opgelegde vervorming zullen een verminderde energiebarrière ervaren; hun rotatietijd wordt verkort. De energie per blob die door de plastische vervorming wordt gedissipeerd is  $\Delta u_{\text{plas}}$ . Deze energie wordt gebruikt om een Kuhn-paar in elke blob te laten draaien. De energiebarrière die voor deze rotatie moet worden overwonnen, verandert met dezelfde hoeveelheid. De rotatietijd wordt dan:

*Vergelijking 36*

$$\theta_{\text{rot}}(\Delta u_{\text{plas}}) = \theta_{\text{rot},0} \exp\left(\frac{E_{\text{rot}} + \Delta u_{\text{plas}}}{kT}\right)$$

Omdat de rotaties van de Kuhn-segmenten plastische vervormingen in willekeurige richtingen veroorzaken, zullen ze variaties ondervinden in de energiebarrière tussen  $-\Delta u_{\text{plas}}$  en  $+\Delta u_{\text{plas}}$ . Sommige rotatietijden nemen toe; andere zullen verminderen. De effectieve rotatietijd is de inverse van het gemiddelde aantal rotaties per seconde:

*Vergelijking 37*

$$\theta_{\text{rot}} = \left[ \frac{1}{\theta_{\text{av}}} \right]^{-1} = \left[ \frac{1}{2\Delta u_{\text{plas}}} \int_{-\Delta u_{\text{plas}}}^{\Delta u_{\text{plas}}} \frac{d\Delta u_{\text{plas}}}{\theta_{\text{rot}}(\Delta u_{\text{plas}})} \right]^{-1} = \theta_{\text{rot},0} \exp\left(\frac{E_{\text{rot}}}{kT}\right) \frac{\Delta u_{\text{plas}}}{kT} / \sinh\left(\frac{\Delta u_{\text{plas}}}{kT}\right)$$

De energie die wordt verbruikt tijdens de plastische vervorming van het polymeer wordt gebruikt om een Kuhn-paar in alle blobs van het polymeer te laten roteren. Tijdens plastische vervorming blijft de spanning  $\sigma_{\text{gla}}$  min of meer constant. Daarom is de energie die wordt verbruikt tijdens plastische vervorming in elke blob:

*Vergelijking 38*

$$\Delta u_{\text{plas}} = \frac{1}{v_c} \int_0^\varepsilon \sigma_{\text{gla}} d\varepsilon \approx \frac{\Delta\varepsilon}{v_c} \sigma_{\text{gla}} = V_{\text{rot}} \sigma_{\text{gla}}$$

De rotatietijd wordt dan:

Vergelijking 39

$$\theta_{\text{rot}} = \theta_{\text{rot},0} \exp\left(\frac{E_{\text{rot}}}{kT}\right) \frac{V_{\text{rot}} \sigma_{\text{gla}}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{\text{rot}} \sigma_{\text{gla}}}{kT}\right)$$

Uit Vergelijking 39 kunnen we concluderen dat de relaxatietijd waarmee de glasspanning afneemt sterk wordt beïnvloed door **temperatuur en spanning**. Toenemende spanningen en stijgende temperaturen zorgen ervoor dat de relaxatietijd voor rotatie afneemt.

$V_{\text{rot}}$  is als het activeringsvolume voor rotatie en wordt gegeven door:

Vergelijking 40

$$V_{\text{rot}} = \frac{\Delta\varepsilon}{\nu_c}$$

In de bovenstaande vergelijking is  $\nu_c$  de verstrengingsdichtheid van het polymeer. Het is direct gerelateerd aan het aantal verstrengelde Kuhn-segmenten  $N_e$ , de massa van een Kuhn-segment  $m_K$  en de dichtheid van het polymeer  $\rho$ :

Vergelijking 41

$$\nu_c = \frac{\rho}{m_K N_e}$$

Het gemiddelde aantal Kuhn-segmenten aanwezig in één blob (het aantal verstrengelde Kuhn-segmenten) is  $N_e$ . Aangezien de grootte van één blob  $b\sqrt{N_e}$  is en de lengteverandering door de rotatie van het Kuhn-paar  $2b$  is, zal de geïnduceerde rek in de blob  $\Delta\varepsilon$  zijn:

Vergelijking 42

$$\Delta\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{N_e}}$$

We vinden nu voor het activatievolume voor Kuhn-rotatie:

Vergelijking 43

$$V_{\text{rot}} = \frac{2m_K\sqrt{N_e}}{\rho} \text{ or } V_{\text{rot}} = \sqrt{\frac{4m_K}{\rho\nu_c}}$$

## 7.2 INVLOED VAN SPANNING OP DE REPTATIETIJD

In de rubberfase kunnen de Kuhn-segmenten vrij roteren, wat de macromoleculen een grote flexibiliteit geeft. Ze zijn gemakkelijk te vervormen. Elke vervorming die aan het polymeer wordt opgelegd, veroorzaakt een rubberspanning in het materiaal.

In de rubberfase is reptatie van de macromoleculen mogelijk. Zonder spanning bewegen ze willekeurig langs hun eigen as, voor- en achteruit, als de spanning nul is. Dit verandert echter wanneer er wel spanning aanwezig is.

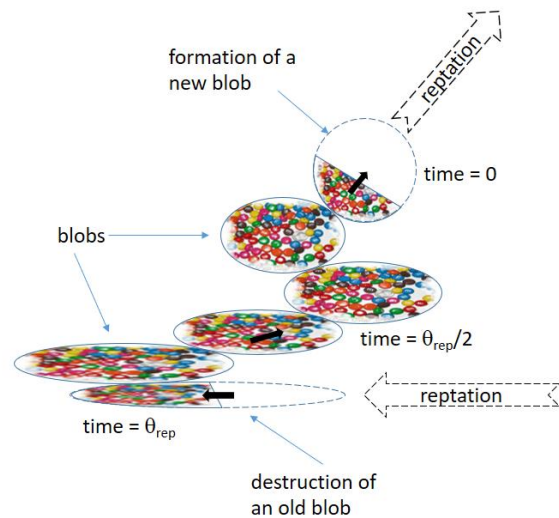
De vervorming van het polymeer heeft ook de individuele macromoleculen vervormd. Hun normale bolvorm is veranderd in bijvoorbeeld een ellipsoïde. Als de macromoleculen nu een stap in een nieuwe positie plaatsen, verandert de gemiddelde vervorming van het molecuul:

- De verandering kan resulteren in een vermindering van de vervorming van het macromolecuul. Hierdoor zal de lokale spanning in het macromolecuul afnemen.
- De verandering kan resulteren in een toename van de vervorming van het macromolecuul. Hierdoor neemt de lokale spanning in het macromolecuul toe.

Reptatie in een richting die de spanning vermindert wordt bevoordeeld omdat de spanning dan het molecuul "helpt" om in die positie te bewegen. Het is alsof het meebeweegt met de wind in de rug. Daarom zal de tijd die het macromolecuul in deze richting kan repteren aanzienlijk korter worden.

Op dezelfde manier wordt de tijd om in een positie te komen die de spanning verhoogt vergroot. Nu lijkt het alsof het molecuul tegen de wind in beweegt. De tijd die nodig is om in die posities te komen zal sterk toenemen. Deze reptaties dragen niet meer bij aan de totale ontspanning van het molecuul.

Daardoor zal de gemiddelde relaxatietijd van alle vervormde polymeermoleculen sterk afnemen onder spanning. De spanning helpt de moleculen simpelweg om naar nieuwe posities te bewegen waar hun vervorming nul wordt. Het nettoresultaat is een rubberrelaxatietijd die maximaal is bij nul spanning en die sterk afneemt met druk- of trekspanningen. Net zoals de relaxatietijd van de glasspanning dat doet.



*Figuur 35: Reptation causes the deformation of the macromolecule to be reduced.*

De Kuhn-elementen in een blob kunnen vrijelijk draaien. Beperkingen voor reptatie worden veroorzaakt door de verstrengelingen tussen de blobs. Voor reptatie is het noodzakelijk dat een Kuhn-element de verstrengeling passeert. We gaan ervan uit dat dit alleen kan gebeuren tijdens een rotatie van dat Kuhn-element. De elastische energie die in de andere Kuhn-elementen in de blob is opgeslagen, helpt het Kuhn-element bij de blob om door te gaan.

### 7.2.1 Vergelijkingen voor de relaxatietijd van rubberspanning

De reptatietijd is direct gerelateerd aan de rotatietijd en de grootte van het macromolecuul, zoals getoond in hoofdstuk 4. Dat impliceert dat de spanning de reptatietijd op dezelfde manier beïnvloedt als de rotatietijd:

*Vergelijking 44*

$$\theta_{rep} = N_K^{3.5} \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep} \sigma}{kT} \left/ \sinh\left(\frac{V_{rep} \sigma}{kT}\right)\right.$$

Aangezien de rotatie van de Kuhn-segmenten de drijvende kracht is voor reptatie, is de activatie-energie voor reptatie gelijk aan de activatie-energie voor rotatie. Het activatievolume voor reptatie zal echter groter zijn dan de activeringsenergie voor rotatie. Dit komt doordat de opgeslagen elastische energie in alle blobs in het polymeer de reptatie van het polymeer stimuleert. Het betekent dat:

*Vergelijking 45*

$$V_{rep} = N_{blob} V_{rot}$$

De enige belangrijke spanning in de rubber- en smeltfase is de rubberspanning  $\sigma_{rub}$ . De glasspanning  $\sigma_{gla}$  zal tot nul zijn verminderd. We kunnen dan de vergelijking voor de reptatietijd ook als volgt schrijven.:

*Vergelijking 46*

$$\theta_{rep} = N_K^{3.5} \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{N_e V_{rot} \sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{N_e V_{rot} \sigma_{rub}}{kT}\right) = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep} \sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep} \sigma_{rub}}{kT}\right)$$

### 7.3 IMPLICATIES

We hebben gezien dat de tijd waarin spanning verdwijnt in de tijd (relaxatie) sterk afhankelijk is van het daadwerkelijke niveau van de spanning. Dit heeft bepaalde gevolgen voor het gedrag van de polymeren wanneer er spanning wordt uitgeoefend. We zullen kort drie voorbeelden bespreken:

1. **Meerdere relaxatietijden.** Een kunststofstaaf wordt plotseling vervormd en deze vervorming blijft constant. In het begin is de spanning hoog. Door de hoge spanning zal de relaxatietijd kort zijn. Na verloop van tijd neemt de spanning af en dit zorgt ervoor dat de relaxatietijd toeneemt. Dit gaat door totdat de spanning na lange tijd dicht bij nul is en de relaxatietijd daalt tot het niveau dat door de temperatuur wordt bepaald. Dit betekent dat de spanning aanvankelijk vrij snel afneemt, maar dat deze afnamesnelheid na langere tijd afneemt. In feite wordt dit proces beheerst door een spectrum van ontspanningstijden.
2. **Vloeispanning.** Een polymeer in de glasfase heeft een bepaalde vloeispanning. Onder de vloeispanning is de vervorming van het polymeer relatief klein en herstelbaar. Bij de vloeigrens begint het polymeer plotseling plastisch te vervormen totdat het breekt. De bereikte vervorming bij de breuk kan tot 500% of meer bedragen. Dit gedrag is te wijten aan de invloed van de spanning op de relaxatietijd. Bij lage spanning zal de relaxatietijd voor de rotatie van het Kuhn-segment in de glasfase zeer hoog zijn: in de orde van een paar jaar of langer. Wanneer de spanning toeneemt, zal de relaxatietijd voor rotatie sterk afnemen. Uiteindelijk wordt een spanning bereikt waarbij de relaxatietijd voor de rotatie van het Kuhn-segment in de orde van enkele seconden ligt. Op dat moment zullen de Kuhn-segmenten snel beginnen te draaien en zal het polymeer enorm vervormen door de aangelegde spanning. Dit is de vloeigrens.
3. **Viscositeit.** Het is een bekend fenomeen dat de viscositeit van een polymeer afneemt met de afschuifsnellheid. Dit wordt veroorzaakt door de hogere schuifspanning bij hogere afschuifsnellheden. De verhoogde spanning vermindert de rubber relaxatietijd (reptatietijd), wat de viscositeit zal verlagen.

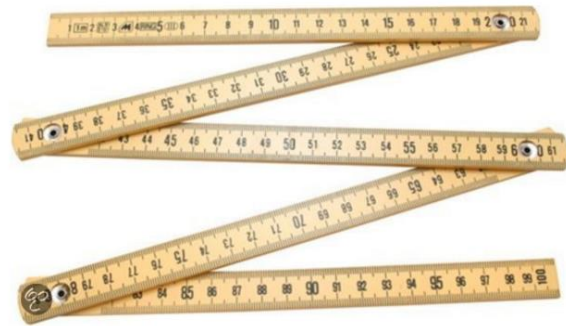
## 8 RELAXATIE VAN DE SPANNING

In hoofdstuk 6 hebben we geleerd hoe een vervorming van het polymeer een spanning in het polymeer veroorzaakt. We hebben ook in hoofdstuk 4 geleerd dat de polymerelementen mobiel zijn: de Kuhn-segmenten van het macromolecuul roteren en de hele moleculen repten. Door deze mobiliteit zal de spanning met de tijd afnemen. Dit wordt **spanningsrelaxatie** genoemd.

### 8.1 SPANNINGSRELAXATIE IN DE GLASFASE

In de glasfase zijn de polymerelementen niet erg mobiel. Rotatie van de Kuhn-segmenten is mogelijk, maar met een zeer lage frequentie. Bij de glasovergangstemperatuur is de rotatietijd 1 seconde. Bij lagere temperaturen kan één enkele omwenteling een tijd van wel een miljoen seconden of langer vereisen.

Toch zijn het juist deze rotaties die ervoor zorgen dat de spanning verdwijnt. Laten we het polymeermolecuul met zijn Kuhn-segmenten visualiseren als een vouwliniaal. De roterende delen van de liniaal zijn de Kuhn-segmenten.

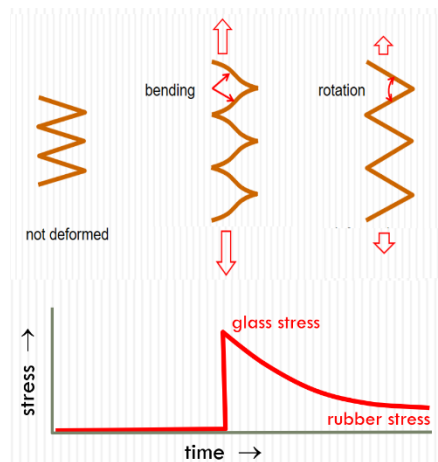


Figuur 36: A macromolecule in the glass phase can be visualized as a folding ruler.

Laten we nu aannemen dat de scharnieren tussen de roterende delen van de vouwliniaal roestig zijn; het is moeilijk ze te draaien. Als we de liniaal een beetje zouden vervormen, zouden de delen van de vouwliniaal eerst een beetje buigen, zoals te zien is in Figuur 37 aan de linkerkant.

Na verloop van tijd zal echter één of meer van de scharnieren begeven en zullen sommige delen van de vouwliniaal draaien. Dit vermindert effectief de buiging van de onderdelen en vermindert daarmee de spanning. Dit is te zien op de afbeelding hierboven aan de rechterkant. De spanning is ontspannend door de rotatie van de onderdelen.

Op dezelfde manier zal de spanning in een polymeer in de glasfase (de glasspanning) afnemen door de rotatie van de Kuhn-segmenten. Zodra voldoende Kuhn-segmenten zijn gedraaid, is alle buiging verdwenen. De stress is dan aanzienlijk verminderd. De glasspanning, veroorzaakt door het buigen van de kettingssegmenten, is vervangen door de rubberspanning die voortkomt uit de rotatie van de Kuhn-segmenten. De ontspanningstijd van spanningen in de glasfase is identiek aan de rotatietijd van het Kuhn-segment.



Figuur 37: A deformation causes the Kuhn elements to bend. This creates the glass stress. Due to rotation the bending disappears and the stress reduces.

Vergelijking 47

$$\theta_{\text{gla}} = \theta_{\text{rot}}$$

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

De typische tijd voor deze spanningsvermindering (de **glasontspanningstijd**) is gelijk aan de tijd die de Kuhn-segmenten nodig hebben om één rotatie te maken. Bij de glasovergangstemperatuur, waarbij de Kuhn-segmenten 1 seconde nodig hebben voor een rotatie, is de relaxatietijd altijd 1 seconde. Bij een temperatuur ver onder de glasovergangstemperatuur kan de relaxatietijd toenemen tot vele miljoenen seconden.

De verandering van de glasspanning in de tijd door relaxatie kan wiskundig worden beschreven met behulp van een **differentiaalvergelijking**. Als er geen andere invloed op de glasspanning is dan het glasrelaxatieproces, ziet de verandering van spanning in de tijd er als volgt uit:

$$[\text{verandering van glasspanning per tijdseenheid}] = - [\text{glasspanning}] / [\text{glasrelaxatietijd}]$$

De hierboven genoemde differentiaalvergelijking beschrijft een situatie waarin glasspanning alleen kan verdwijnen door relaxatie. Het stressniveau zal geleidelijk afnemen tot nul na verloop van tijd. Dit is een heel bijzondere situatie. Vaker komt het voor dat een polymeer continu vervormd is. In zo'n geval bestaat de "verandering van de glasspanning per tijdseenheid" uit twee delen:

1. Een toename van de spanning door de vervorming
2. Een vermindering van de spanning door de ontspanning: "-glasspanning / glasrelaxatietijd"

De differentiaalvergelijking ziet er nu als volgt uit:

$$[\text{verandering van glasspanning per tijdseenheid}] = + [\text{verandering van glasspanning door vervorming per tijdseenheid}] - [\text{glasspanning}] / [\text{glasrelaxatietijd}]$$

In wiskundige representatie:

*Vergelijking 48*

$$\frac{d\sigma_{\text{gla}}}{dt} = \frac{d\sigma_{\text{gla}}}{d\varepsilon_{\text{ben}}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{\text{gla}}}{\theta_{\text{rot}}}$$

De term  $d\sigma_{\text{gla}}/d\varepsilon_{\text{ben}}$  relateert de verandering in glasspanning aan de verandering in vervorming door buigen. Bij kleine rek tijdens uniaxiale elongatie is dit de Young-modulus van glas ( $Y_{\text{gla}}$ ). In het geval van afschuiving is het de glasafschuifmodulus ( $G_{\text{gla}} = Y_{\text{gla}}/3$ ).

In sommige gevallen is de modulus  $d\sigma_{\text{gla}}/d\varepsilon_{\text{ben}}$  constant (onafhankelijk van de rek). Dat gebeurt bijvoorbeeld wanneer de spanningen klein zijn. Dan is de glasspanning direct gerelateerd aan de vervorming door buigen:

*Vergelijking 49*

$$\sigma_{\text{gla}} = \frac{d\sigma_{\text{gla}}}{d\varepsilon_{\text{ben}}} \varepsilon_{\text{ben}}$$

Door Vergelijking 48Vergelijking 48Vergelijking 49Vergelijking 49 vinden we een eenvoudige differentiaalvergelijking voor de momentaire vervorming door rotatie:

*Vergelijking 50*

$$\frac{d\varepsilon_{\text{ben}}}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\varepsilon_{\text{ben}}}{\theta_{\text{rot}}}$$

Het is belangrijk te beseffen dat de oorspronkelijke buigvervorming door rotatie van de Kuhn segmenten wordt omgezet in rotatievervorming. Hierdoor wordt de oorspronkelijke glasspanning omgezet in een veel lagere rubberspanning. De totale vervorming verandert niet.

Vergelijking 51

$$\varepsilon_{\text{ben}} + \varepsilon_{\text{rot}} = \text{constant} \rightarrow d\varepsilon_{\text{rot}} = -d\varepsilon_{\text{ben}}$$

## 8.2 SPANNINGSRELAXATIE IN DE RUBBER- EN SMELTFASE

In de rubberfase is de tijd die de Kuhn-segmenten nodig hebben om te draaien veel minder dan 1 seconde. Dat betekent dat elke glasspanning vrijwel onmiddellijk tot nul verdwijnt. Glasspanning is niet relevant in de rubberfase.

De snel roterende Kuhn-segmenten zullen de macromoleculen in een willekeurige vorm vervormen. Dit wordt de **willekeurige kluwenconfiguratie** genoemd en dat is de natuurlijke vorm van de macromoleculen. Als we nu een vervorming op het polymeer zouden toepassen, wordt de willekeurige kluwenconfiguratie verstoord. De vorm van de macromoleculen verandert van een bol in een ellipsoïde. De macromoleculen reageren op deze vervorming door een spanning te creëren die hun vorm weer terugbrengt naar die van een bol. Deze spanning wordt de **rubberspanning genoemd**.

We kunnen deze rubberspanning visualiseren door middel van een roterend springtouw. Door het roterende touw worden de uiteinden van het touw naar elkaar toe getrokken. En hoe sneller het touw draait, hoe meer kracht er op de uiteinden van het touw ontstaat. Op dezelfde manier neemt de rubberspanning toe met de temperatuur!

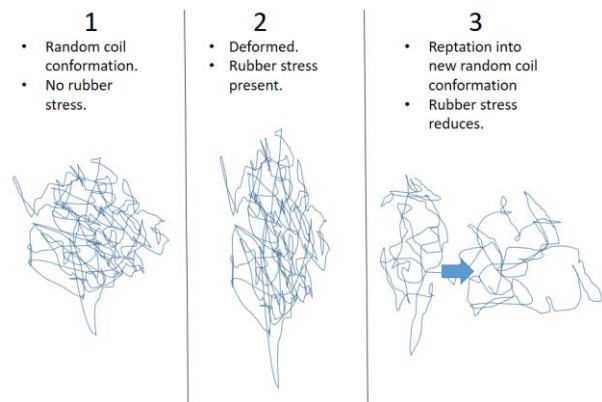
In de rubberfase kunnen de macromoleculen langzaam van positie veranderen door reptatie. Dit geeft de macromoleculen de mogelijkheid zichzelf te hervormen naar hun gewenste willekeurige kluwenconfiguratie. Daardoor zal de rubberspanning na verloop van tijd verdwijnen. De tijdschaal waarop dit gebeurt is simpelweg de reptatietijd. Daarom is de rubberrelaxatietijd gelijk aan de reptatietijd.

Vergelijking 52

$$\theta_{\text{rub}} = \theta_{\text{rep}}$$

De verandering van de rubberspanning in de tijd door relaxatie kan wiskundig worden beschreven met behulp van een differentiaalvergelijking die sterk lijkt op die voor de glasspanning. Als er geen andere invloed op de rubberspanning is dan het relaxatieproces, ziet de verandering van spanning in de tijd er als volgt uit:

$$[\text{verandering van rubberspanning per tijdseenheid}] = -[\text{rubberspanning}] / [\text{rubberrelaxatietijd}]$$



Figuur 38: A deformation in the rubber or melt phase reduces by reptation.

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

De hierboven genoemde differentiaalvergelijking beschrijft een situatie waarin rubberspanning alleen kan verdwijnen door relaxatie. Het stressniveau zal geleidelijk afnemen tot nul na verloop van tijd. Dit is een heel bijzondere situatie. Vaker komt het voor dat een polymeer continu vervormd is. In zo'n geval bestaat de "verandering van de rubberspanning per tijdseenheid" uit twee delen:

- Een toename van de spanning door de vervorming
- Een vermindering van de spanning door de ontspanning: "-rubberspanning / rubberrelaxatietijd"

*[verandering van rubberspanning per tijdseenheid] = + [verandering van rubberspanning door vervorming per tijdseenheid] – [rubberspanning] / [rubberrelaxatietijd]*

In wiskundige representatie:

*Vergelijking 53*

$$\frac{d\sigma_{\text{rub}}}{dt} = \frac{d\sigma_{\text{rub}}}{d\varepsilon_{\text{rot}}} \frac{d\varepsilon_{\text{ben}}}{d\sigma_{\text{gla}}} \frac{\sigma_{\text{gla}}}{\theta_{\text{rot}}} - \frac{\sigma_{\text{rub}}}{\theta_{\text{rep}}}$$

De term  $d\sigma_{\text{gla}}/d\varepsilon_{\text{ben}}$  relateert de verandering in rubberspanning aan de verandering in vervorming door rotatie. Bij kleine rek tijdens eenassige rek is het de rubber-Young-modulus ( $Y_{\text{gla}}$ ). In het geval van afschuiving is het de rubberen afschuifmodulus ( $G_{\text{gla}} = Y_{\text{gla}}/3$ ).

De term  $(d\varepsilon_{\text{ben}}/d\sigma_{\text{gla}})(\sigma_{\text{gla}}/\theta_{\text{rot}})$  is de verandering van de rubbervervorming ( $d\varepsilon_{\text{rot}}/dt$ ) door de rotatie van de Kuhn-segmenten (glasspanningsontspanning). Vervorming door buigen wordt omgezet in vervorming door rotatie.

In sommige gevallen is de modulus  $d\sigma_{\text{rub}}/d\varepsilon_{\text{rot}}$  constant (onafhankelijk van de rek). Dat gebeurt bijvoorbeeld wanneer de spanningen klein zijn. Dan is de rubberspanning direct gerelateerd aan de vervorming door rotatie:

*Vergelijking 54*

$$\sigma_{\text{rub}} = \frac{d\sigma_{\text{rub}}}{d\varepsilon_{\text{rot}}} \varepsilon_{\text{rot}}$$

Door Vergelijking 53Vergelijking 53Vergelijking 54Vergelijking 54 vinden we een eenvoudige differentiaalvergelijking voor de momentaire vervorming door rotatie:

*Vergelijking 55*

$$\frac{d\varepsilon_{\text{rot}}}{dt} = \frac{\varepsilon_{\text{ben}}}{\theta_{\text{rot}}} - \frac{\varepsilon_{\text{rot}}}{\theta_{\text{rep}}}$$

Bij een temperatuur meer dan 10 tot 20 graden boven de glasovergangstemperatuur is de rotatierelexatietijd zeer kort. Hieruit volgt dat de glasspanning en de verandering van glasspanning met de tijd altijd dicht bij nul liggen en Vergelijking 52 geeft dan:

*Vergelijking 56*

$$\frac{\sigma_{\text{gla}}}{\theta_{\text{rot}}} = \frac{d\sigma_{\text{gla}}}{d\varepsilon_{\text{ben}}} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Door Vergelijking 53Vergelijking 53Vergelijking 56Vergelijking 56 ontstaat een vereenvoudigde differentiaalvergelijking voor de rubber- en smeltfase:

*Vergelijking 57*

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}}$$

De polymeermoleculen zijn zeer flexibel. De rotatie van het Kuhn-segment is snel en de voorkeursconformatie van de macromoleculen is een kluwen. Elke vervorming van het polymeer in de rubber- en smeltfase zal resulteren in een vervorming van de kluwen. De spanning die met deze vervorming verbonden is, is de rubberspanning.

Stressontspanning wordt nu gedomineerd door reptatie. Door reptatie verlaat het aanvankelijk vervormde macromolecuul zijn positie en creëert een nieuwe willekeurige kluwenconformatie op een nabijgelegen locatie. De rubberspanning verdwijnt door dit proces.

Met stijgende temperaturen neemt de reptatietijd af. Bij de rubber-smelt overgangstemperatuur is de reptatietijd 1 seconde en de rubberrelaxatietijd ook 1 seconde. Boven deze temperatuur verdwijnt de rubberspanning zo snel dat het niet meer relevant is. Het polymeer bevindt zich nu in de smeltfase.

We zullen later laten zien hoe de hierboven genoemde differentiaalvergelijking kan worden gebruikt om de viscositeit van het polymeer te berekenen.

### 8.3 TOTALE VERVORMING EN TOTALE SPANNING

In de voorgaande hoofdstukken hebben we vervorming door buigen ( $\varepsilon_{ben}$ ) en glasspanning ( $\sigma_{gla}$ ) in de glasfase besproken, en vervorming door rotatie ( $\varepsilon_{rot}$ ) van kettingsegmenten en rubberspanning ( $\sigma_{rub}$ ) in de rubberfase. Beide soorten vervorming en beide soorten spanning komen altijd gelijktijdig voor. Dat betekent dat de totale vervorming de som is van vervorming door buiging en vervorming door rotatie en de totale spanning de som is van glasspanning en rubberspanning:

*Vergelijking 58*

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot} \\ \sigma &= \sigma_{gla} + \sigma_{rub}\end{aligned}$$

### 8.4 SAMENVATTING

Er is aangetoond dat het viscoelastische gedrag van de glas-, rubber- en smeltfase kan worden beschreven met twee gekoppelde differentiaalvergelijkingen, waarvan één voor de glasspanning als gevolg van buiging van de kettingsegmenten ( $\sigma_{gla}$ ) en één voor de rubberspanning door willekeurige rotatie van de Kuhn-segmenten ( $\sigma_{rub}$ ).

#### Glasspanning:

*Vergelijking 59*

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \text{ met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

### Rubberspanning:

Vergelijking 60

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \text{ met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

### Totale spanning:

Vergelijking 61

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

### Totale vervorming:

Vergelijking 62

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

In het geval dat de moduli  $d\sigma_{gla}/d\varepsilon_{ben}$  en  $d\sigma_{rub}/d\varepsilon_{rot}$  onafhankelijk zijn van rek, dan kunnen Vergelijking 59 en Vergelijking 60 ook worden weergegeven als differentiaalvergelijkingen voor de vervorming door buiging en de vervorming door rotatie:

Vergelijking 63

### Vervorming door buigen:

$$\frac{d\varepsilon_{ben}}{dt} = \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\varepsilon_{ben}}{\theta_{rot}} \text{ met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

Vergelijking 64

### Vervorming door rotatie:

$$\frac{d\varepsilon_{rot}}{dt} = \frac{\varepsilon_{ben}}{\theta_{rot}} - \frac{\varepsilon_{rot}}{\theta_{rep}} \text{ met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

Relaxatie van de glasspanning wordt veroorzaakt door rotatie van de Kuhn-segmenten. Deze actie veroorzaakt dat vervorming door buiging van de ketensegmenten wordt omgezet in vervorming door rotatie van de Kuhn-segmenten. De rotatie van de Kuhn-segmenten zorgt ervoor dat de glasspanning afneemt en de rubberspanning toeneemt. De relaxatietijd voor dit proces wordt bepaald door de tijd die de Kuhn-segmenten nodig hebben om te roteren ( $\theta_{rot}$ ). Bij de **glasovergangstemperatuur** is deze relaxatietijd 1 seconde.

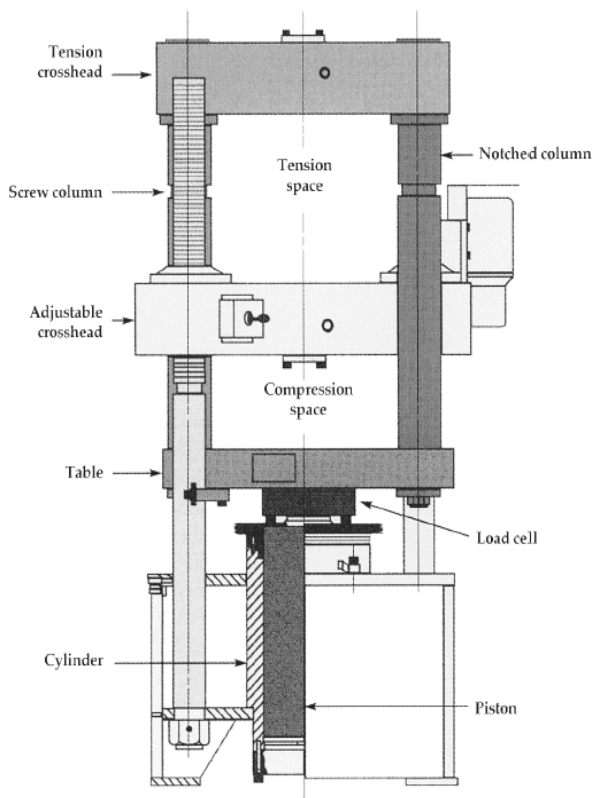
Ontspanning van de rubberspanning wordt veroorzaakt door het terugkeren van de polymere moleculen naar nieuwe posities. Op deze manier verliezen de macromoleculen hun vervorming. Alle opgeslagen elastische energie wordt omgezet in warmte. Deze ontspanningstijd is gelijk aan de reptatietijd. Bij de **rubber-smelt overgangstemperatuur** is deze relaxatietijd 1 seconde.

## 9 VLOEIGRENS (GLASFASE)

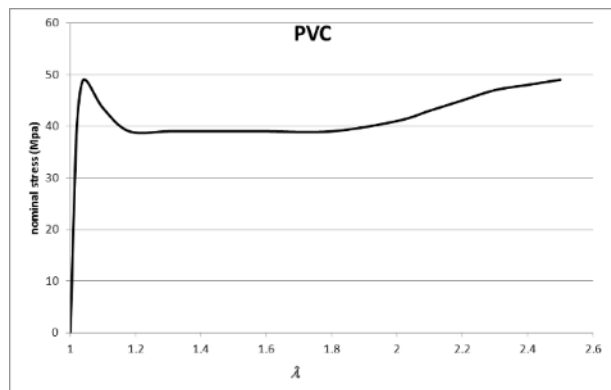
### 9.1 BESCHRIJVING

In een trektester wordt een monster van het te testen polymeer uitgerekt totdat het breekt. De test wordt meestal op kamertemperatuur uitgevoerd. Tijdens deze test worden de vervorming van het monster en de kracht die voor de verlenging wordt gebruikt, gemeten. De snelheid van de vervorming (of reksnelheid) wordt normaal gesproken constant gehouden. Een voorbeeld van een spanning-rekdiagram dat zo uit PVC is verkregen, wordt in de figuur weergegeven. De werkelijke spanning in het monster wordt berekend door de gemeten kracht te delen door het oppervlak van het monster.

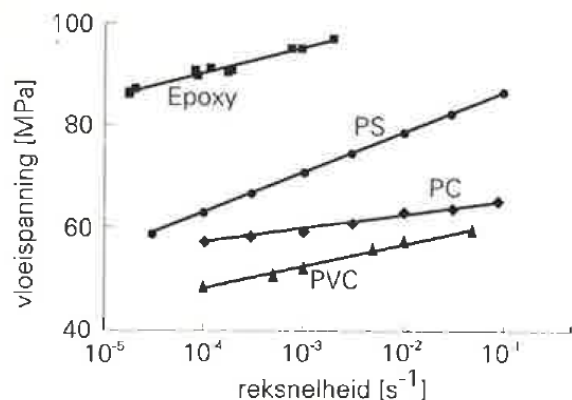
Aan het begin van de test, wanneer de vervorming nog klein is, stijgt de spanning eerst snel totdat een maximum is bereikt. Dit maximum wordt de **vloeispanning genoemd**. Bij verdere vervorming vermindert de gemeten spanning met ongeveer 10 tot 20 % en stijgt daarna weer.



Figuur 1: Trekttestapparaat.



Figuur 2: Nominal stress of PVC versus stretch ratio  $\lambda$ .



Figuur 3: Relatie-vloeispanning en reksnelheid.

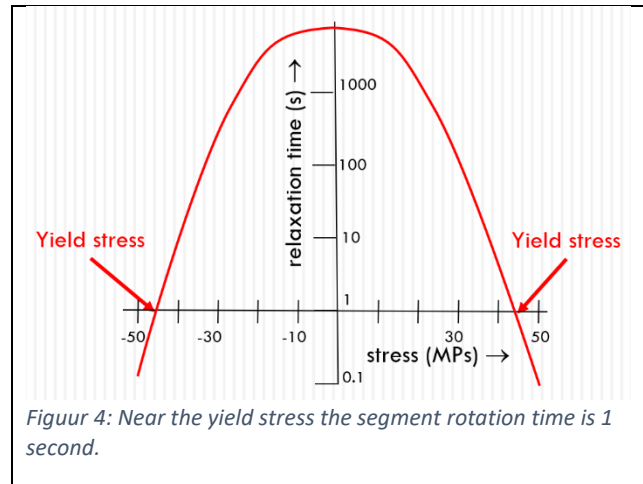
The yield stress gives an indication of the strength of the polymer. As long as the stress is below the yield stress then the polymer behaves like an elastic solid. Close to the yield stress however the polymer starts to deform plastically.

De trektest kan worden uitgevoerd bij verschillende rekingsnelheden van het monster. Het wordt vaak waargenomen dat de vloeispanning logaritmisch toeneemt met de reksnelheid, zoals weergegeven in Figuur 3.

## 9.2 WAT ZORGT ERVOOR DAT EEN POLYMEER VLOEIT?

In de glasfase is de rotatietijd van het Kuhn-segment zeer lang. Wanneer er een kleine spanning wordt uitgeoefend, kunnen de polymeerketens slechts een beetje buigen. Dit geeft het polymeer een stijf gedrag.

Toch verandert er iets als de spanning hoog genoeg wordt. We hebben in hoofdstuk 7 gezien dat de spanning de rotatietijd van de Kuhn-segmenten sterk vermindert. Wanneer de spanning de vloeispanning heeft bereikt, is de rotatietijd teruggebracht tot enkele seconden. Dat is laag genoeg om het plastic op menselijke tijdschaal te laten vervormen. Het gedraagt zich nu rubberachtig.



Figuur 4: Near the yield stress the segment rotation time is 1 second.

## 9.3 HOE BEREKEN JE DE VLOEISPANNING UIT DE DIFFERENTIAALVERGELIJKING

In hoofdstuk 8 hebben we de algemene schets van de differentiaalvergelijking voor de glasfase getoond:

$$[\text{verandering van glasspanning per tijdseenheid}] = + [\text{verandering van glasspanning door vervorming per tijdseenheid}] - [\text{glasspanning}] / [\text{glasrelaxatietijd}]$$

Deze differentiaalvergelijking kan worden gebruikt voor de berekening van de vloeispanning uit de materiaaleigenschappen. Op het moment van vloeï verandert de spanning niet meer. Deze is constant en gelijk aan de vloeigrens. Dat betekent dat de verandering van glasspanning per tijdseenheid nul is. Nu ziet de differentiaalvergelijking er als volgt uit:

$$0 = + [\text{verandering van glasspanning door vervorming per tijdseenheid}] - [\text{vloeispanning}] / [\text{glasrelaxatietijd}]$$

Bij kleine vervormingen, wat het geval is vóór de vloeigrens, is de spanning evenredig met de vervorming. De proportionaliteitsfactor is de Young-modulus:

$$[\text{glasspanning}] = [\text{Young's modulus}] * [\text{vervorming}]$$

Hieruit volgt dat de verandering van glasspanning per tijdseenheid gelijk is aan de modulus van Young maal de vervormingssnelheid:

$$[\text{verandering van glasspanning door vervorming per tijdseenheid}] = [\text{Young's modulus}] * [\text{vervormingssnelheid}]$$

We kunnen deze vergelijking herschrijven om de glasspanning onder die specifieke omstandigheden te bepalen:

$$[\text{vloeigrens}] = [\text{Young's modulus}] * [\text{glasontspanningstijd}] * [\text{vervormingssnelheid}]$$

De vloeispanning wordt nu bepaald door de daadwerkelijke materiaaleigenschappen toe te passen in de bovenstaande vergelijking.

#### 9.4 WISKUNDIGE AFLEIDING VAN DE VLOEISPANNING

De viscoelastische relaties zijn:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \quad \text{with } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} \bigg/ \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \quad \text{with } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} \bigg/ \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Randvoorwaarden:

- De trektest wordt meestal uitgevoerd met een polymeer in glasfase. De rubberspanning is veel kleiner dan de glasspanning en kan worden verwaarloosd:

$$\sigma = \sigma_{gla}$$

- Voor de beschrijving van het viscoelastische gedrag gebruiken we daarom alleen de viscoelastische relatie voor de glasspanning:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}}$$

- De trektest is een typisch voorbeeld van uniaxiale vervorming. De relatie tussen glasspanning en vervorming wordt daarom beschreven door Vergelijking 34:

$$\sigma_{gla} = G(\exp(2\varepsilon_{ben}) - \exp(-\varepsilon_{ben}))$$

- Het materiaal levert bij relatief lage rek (0,1 tot 0,2) en dat resulteert in een eenvoudige relatie tussen spanning en rek:

$$\sigma_{gla} = 3G\varepsilon_{ben}$$

- Op het moment van vloeï is de spanning ( $\sigma_y$ ) constant en daarom is de afgeleide met tijd nul:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = 0$$

De viscoelastische vergelijkingen vereenvoudigen nu tot:

Vergelijking 65

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = 3G \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} = 0 \quad \text{of} \quad \sigma_{gla} = \sigma_y = 3G\theta_{rot} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Nu levert het combineren Vergelijking 65 met de vergelijking voor de relaxatietijd in de glasfase met  $\sigma_{gla} = \sigma_y$  de volgende vergelijking voor de vloeispanning:

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 66

$$\sigma_y = \frac{kT}{V_{rot}} \sinh^{-1} \left( \frac{3G_{gla} V_{rot}}{kT} \exp \left( \frac{E_{rot}}{kT} \right) \theta_{rot,0} \frac{d\varepsilon}{dt} \right)$$

Als het argument in de inverse hyperbolische sinusfunctie veel groter is dan 1, krijgen we:

Vergelijking 67

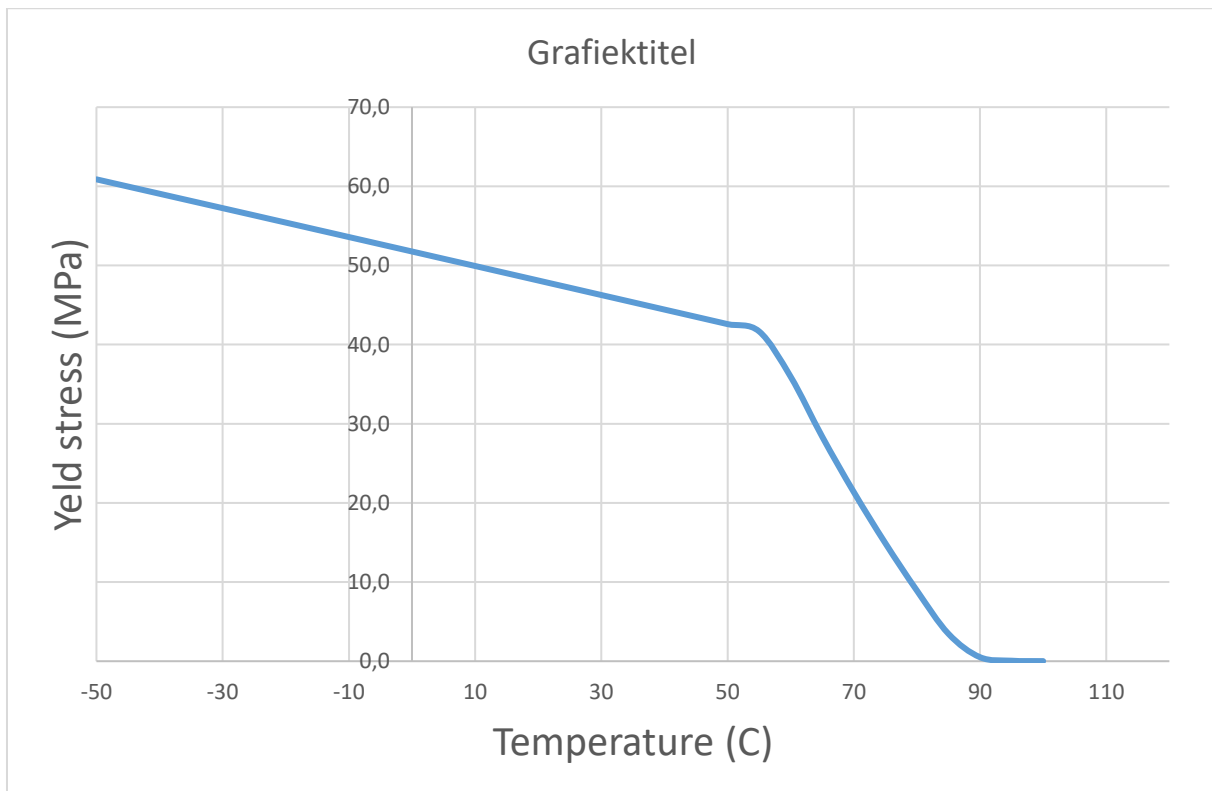
$$\sinh^{-1}(x) = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1}) \approx \ln(2x) \text{ voor } x \gg 1$$

En Vergelijking 66 kan worden vereenvoudigd tot:

Vergelijking 68

$$\sigma_y = \frac{E_{rot}}{V_{rot}} + \frac{kT}{V_{rot}} \ln \left( \frac{6G_{gla} V_{rot}}{kT} \right) + \frac{kT}{V_{rot}} \ln \left( \theta_{rot,0} \frac{d\varepsilon}{dt} \right)$$

Uit Vergelijking 68 leren we dat de vloeispanning tijdens de trektest toeneemt met de logaritme van de reksnelheid  $\varepsilon$ , wat in de praktijk wordt waargenomen. Voor PVC is de vloeigrens berekend met behulp van  $E_{rot} = 2,2 \times 10^{-19} \text{ J}$  (na 1 jaar veroudering bij 20 C),  $V_{rot} = 2,2 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ ,  $G_{gla} = 10^9 \text{ Pa}$ ,  $\theta_0 = 10^{-13} \text{ s}$  en  $d\varepsilon/dt = 1,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

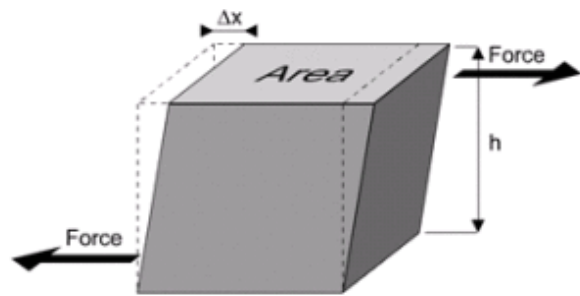


Figuur 5: Vloeigrens van PVC zoals berekend met behulp van Vergelijking 68.

## 10 VISCOSITEIT (SMELTFASE)

### 10.1 DEFINITIE VAN VISCOSITEIT

Stel je een kubus voor van elastisch materiaal, met ribben van lengte  $h$ . De kubus wordt aan een tafel vastgelijmd. Als we een kracht zouden uitoefenen op de bovenkant van de kubus parallel aan het oppervlak van de tafel, dan zal de bovenkant van de kubus over een afstand  $\Delta x$  worden verplaatst, zoals weergegeven in Figuur 39. Dit soort vervorming wordt **afschuifvervorming**



Figuur 39: Kubus vervormd door een schuifspanning.

genoemd. De hoogte ervan is de vervorming gedeeld door de hoogte:  $\Delta x/h$ . De kracht die op de kubus werkt, gedeeld door de oppervlakte van de kubus ( $F/h^2$ ), wordt de **afschuifspanning** genoemd.

De verhouding tussen de schuifspanning en de schuifvervorming wordt de **afschuifmodulus** genoemd. Het kan worden berekend uit:

$$[\text{afschuifmodulus}] = [\text{afschuifspanning}] / [\text{afschuifvervorming}] \quad \text{of} \quad [\text{afschuifspanning}] = [\text{afschuifmodulus}] * [\text{afschuifvervorming}]$$

Stel nu dat de kubus bestaat uit een vloeistof zoals water of gesmolten polymeer. Als er een afschuifspanning op deze kubus zou worden toegepast, zou de bovenkant van de kubus continu bewegen in de richting van de spanning met een bepaalde snelheid zolang de kracht bestaat. Deze continue vervorming wordt afschuifnelheid genoemd en wordt gedefinieerd als de snelheid van de bovenste laag  $v$  gedeeld door de hoogte  $h$ :  $v/h$ .

De verhouding tussen de afschuifspanning en de afschuifnelheid wordt de **viscositeit** genoemd. Het kan worden berekend uit:

$$[\text{viscositeit}] = [\text{afschuifspanning}] / [\text{afschuifnelheid}] \quad \text{of} \quad [\text{afschuifspanning}] = [\text{viscositeit}] * [\text{afschuifnelheid}]$$

In wiskundige vorm:

Vergelijking 69

$$\eta = \frac{\tau/d\gamma}{dt} \quad \text{or} \quad \tau = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

De viscositeit is een belangrijke materiaaleigenschap van een vloeistof. Met behulp van de viscositeit kan de afschuifspanning worden berekend wanneer de vloeistof wordt afgeschoven. Uiteindelijk geeft dit ons de mogelijkheid om de benodigde druk te berekenen om een vloeistof door een kanaal te bewegen.

## 10.2 HOE BEREKEN JE DE VISCOSITEIT UIT DE DIFFERENTIAALVERGELIJKING

In hoofdstuk 8 hebben we de algemene schets van de differentiaalvergelijking voor de rubber- en smeltfase getoond:

$$[\text{verandering van rubberspanning per tijdseenheid}] = + [\text{verandering van rubberspanning door vervorming per tijdseenheid}] - [\text{rubberspanning}] / [\text{rubberrelaxatietijd}]$$

Deze differentiaalvergelijking kan worden gebruikt voor de berekening van de viscositeit uit de materiaaleigenschappen. De rubberspanning is hetzelfde als de afschuifspanning. We gaan ervan uit dat na enige tijd van afschuiving de schuifspanning constant is geworden. We hebben dan een dynamisch evenwicht. Dat betekent dat de verandering van spanning nul is geworden:

$$0 = + [\text{verandering van rubberspanning door vervorming per tijdseenheid}] - [\text{afschuifspanning}] / [\text{rubberrelaxatietijd}]$$

De verandering van rubberspanning per tijdseenheid is de afschuifmodulus maal de afschuifsnelheid:  $[\text{verandering van rubberspanning door vervorming per tijdseenheid}] = [\text{afschuifmodulus}] * [\text{afschuifsnelheid}]$

Door deze twee vergelijkingen te combineren krijgen we:

$$0 = [\text{afschuifmodulus}] * [\text{afschuifsnelheid}] - [\text{afschuifspanning}] / [\text{rubberrelaxatietijd}]$$

Dit kan worden herschreven als:

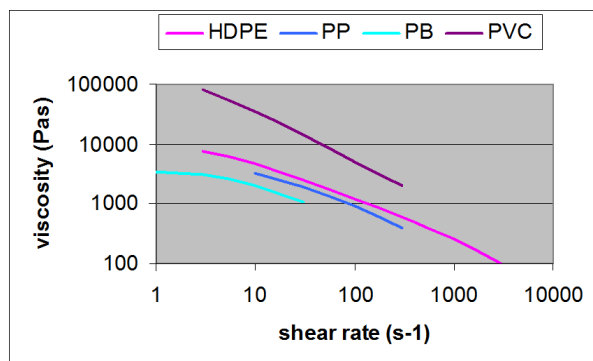
$$[\text{afschuifspanning}] = [\text{afschuifmodulus}] * [\text{rubberrelaxatietijd}] * [\text{afschuifsnelheid}]$$

Onthoud dat de viscositeit is gedefinieerd als:

$$[\text{viscositeit}] = [\text{afschuifspanning}] / [\text{afschuifsnelheid}]$$

Wat ons het volgende resultaat geeft voor de viscositeit:

$$[\text{viscositeit}] = [\text{afschuifmodulus}] * [\text{rubberrelaxatietijd}]$$



Figuur 40: De viscositeit van een polymeer neemt af met toenemende afschuifsnelheid of afschuifspanning.

Door gebruik te maken van een differentiaalvergelijking in een dynamisch evenwicht hebben we bewezen dat de viscositeit van een vloeistof gelijk is aan het product van de afschuifmodulus en de relaxatietijd. Aangezien de relaxatietijd van een polymeer sterk afneemt met de aangelegde spanning, volgt hieruit dat de viscositeit van een polymeer ook sterk afneemt bij toenemende afschuifspanning of afschuifsnelheid. Dit is een veel waargenomen fenomeen bij polymeren, zoals weergegeven in Figuur 40.

### 10.3 WISKUNDIGE AFLEIDING VAN VISCOSITEIT VERSUS AFSCHUIFSPANNING EN AFSCHUIFSNELHEID

De viscoelastische relaties zijn:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \text{ met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \text{ met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Randvoorwaarden:

1. Het polymeer staat onder een constante vervormingssnelheid ( $d\varepsilon/dt$ ) en de spanningen veranderen niet meer:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = 0 \text{ en } \frac{d\sigma_{rub}}{dt} = 0$$

De viscoelastische relatie voor de glasspanning wordt dan:

*Vergelijking 70*

$$\frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} = 0$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} = 0$$

Hieruit volgt:

*Vergelijking 71*

$$\sigma_{gla} = \theta_{rot} \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$\sigma_{rub} = \theta_{rep} \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Voor de totale spanning die door de vervormingssnelheid wordt veroorzaakt, vinden we:

*Vergelijking 72*

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub} = \theta_{rot} \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} + \theta_{rep} \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon}{dt}$$

We beschouwen het geval dat de vervorming van het polymeer een schuifvervorming is, meestal aangeduid met  $\gamma$ :

*Vergelijking 73*

$$\sigma_{gla} = G_{gla}\gamma_{ben}, \sigma_{rub} = G_{rub}\gamma_{rot} \text{ and } \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\gamma}{dt}$$

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Door Vergelijking 72 met Vergelijking 73 vinden we voor de relatie tussen de spanning en de reksnelheid:

Vergelijking 74

$$\sigma = (G_{gla}\theta_{rot} + G_{rub}\theta_{rep}) \frac{d\gamma}{dt}$$

De schuifviscositeit  $\eta_s$  van een polymeer wordt gedefinieerd als:

Vergelijking 75

$$\sigma = \eta_s \frac{d\gamma}{dt}$$

Vervolgens volgt voor de afschuifviscositeit van een polymeer:

Vergelijking 76

$$\eta_s = G_{gla}\theta_{rot} + G_{rub}\theta_{rep}$$

Afschuifviscositeit wordt meestal bepaald in de rubberfase. In dat geval is  $G_{rub}\theta_{rep}$  veel hoger dan  $G_{gla}\theta_{rot}$  ( $G_{rub}$  is 1000 keer lager dan  $G_{gla}$ , maar  $\theta_{rep}$  is  $10^6$  tot  $10^8$  keer hoger dan  $\theta_{rot}$ ). Daarom is de afschuifviscositeit van een rubber eenvoudigweg het product van de schuifmodulus en de relaxatietijd van het rubber:

Vergelijking 77

$$\eta_s = G_{rub}\theta_{rep}$$

Vergelijking 77 gecombineerd met de vergelijking voor de reptatierelaxatietijd geeft ons:

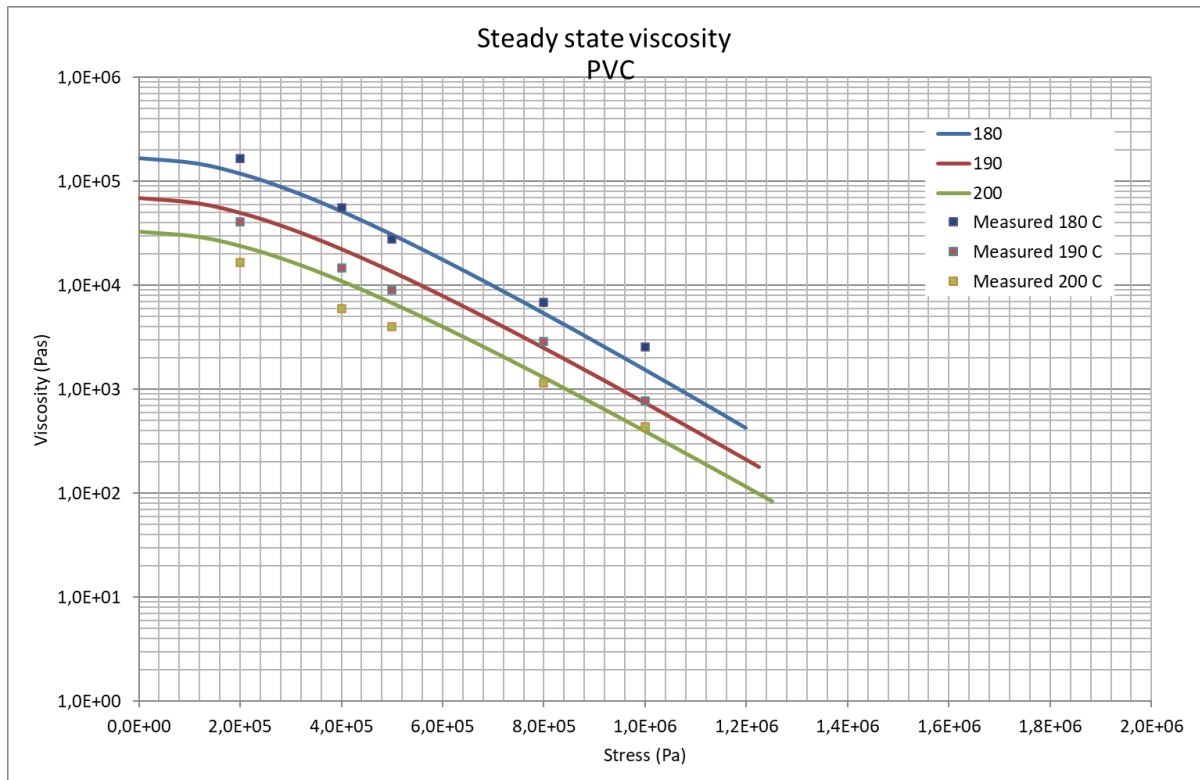
Vergelijking 78

$$\eta_s = G_{rub}\theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}}{\sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)} = \eta_{s,0} \frac{\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}}{\sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)}$$

In Vergelijking 78 hebben we de viscositeit bij spanning 0 ( $\eta_{s,0}$ ) gedefinieerd als:

Vergelijking 79

$$\eta_{s,0} = G_{rub}\theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right)$$



Figuur 41: Afschuifviscositeit van PVC K67 versus afschuifspanning.

In Figuur 41 is de viscositeit van PVC bij 180 tot 200 °C berekend met behulp van en Vergelijking 78 met de fysische constanten van PVC. De viscositeitsgegevens worden logaritmisch uitgezet ten opzichte van de afschuifspanning. Let op dat bij hogere spanningen de viscositeit  $\eta_s$  ongeveer exponentieel afneemt met de afschuifspanning  $\sigma_{pu\beta}$ .

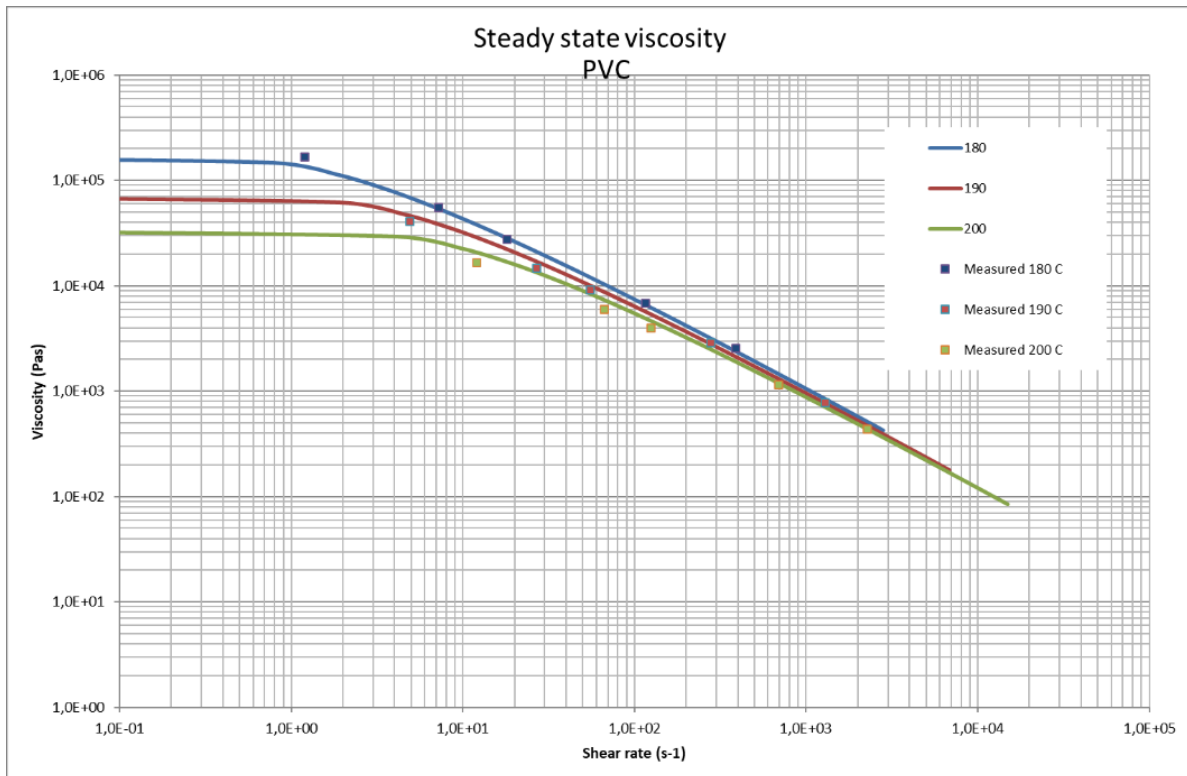
Het hierboven beschreven model de viscositeit wordt beschreven als een functie van de spanning. Vanuit fysisch oogpunt is dit logisch omdat het de afschuifspanning is die de polymeermoleculen ondervinden. Toenemende spanning verlaagt de viscositeit omdat dan de relaxatietijd van de rubberspanning afneemt.

In de praktijk wordt de viscositeit echter vaak weergegeven als een functie van de afschuifsnelheid. De vergelijking die de afhankelijkheid van de afschuifsnelheid van de viscositeit beschrijft, kan worden afgeleid uit Vergelijking 78:

Vergelijking 80

$$\eta_s = \frac{kT}{V_{rep}} \frac{1}{\frac{d\gamma}{dt}} \ln \left[ \left( \eta_{s,0} \frac{V_{rep}}{kT} \frac{d\gamma}{dt} \right) + \sqrt{1 + \left( \eta_{s,0} \frac{V_{rep}}{kT} \frac{d\gamma}{dt} \right)^2} \right]$$

Vergelijking 80 beschrijft de viscositeit als functie van de afschuifsnelheid. Het is uitgezet voor PVC op 180 tot 200 °C in Figuur 42.



Figuur 42: Afschuijviscositeit van PVC K67 versus afschuijfsnelheid. Bij schuijfsnelheid onder  $1 \text{ s}^{-1}$  is het gedrag Newtoniaans, boven  $10 \text{ s}^{-1}$  is het gedrag niet-Newtoniaans.

## 10.4 HET MACHTSWETMODEL

### Lage afschuijfsnelheden

Bij lage afschuijfsnelheid is de viscositeit van het polymeer onafhankelijk van de afschuijfsnelheid. Het polymeersmelt gedraagt zich **Newtoniaans**. Volgens Vergelijking 80 voor kleine schuijfsnelheid wordt de viscositeit gelijk aan de nul-afschuijviscositeit:

Vergelijking 81

$$\eta_s = \eta_{s,0}$$

Deze vergelijking geldt alleen voor schuijfsnelheden die laag genoeg zijn:

$$\frac{d\gamma}{dt} \ll \frac{kT}{V_{rep}\eta_{s,0}}$$

### Hoge afschuijfsnelheden

Bij hoge schuijfsnelheid ( $d\gamma/dt \gg kT/V_{rep}\eta_{s,0}$ ) benadert de viscositeit een macht van de afschuijfsnelheid. De polymeersmelt gedraagt zich **niet-Newtoniaans**. In dit gebied Vergelijking 80 tot:

Vergelijking 82

$$\eta_s = \frac{kT}{V_{rep}} \frac{1}{\frac{d\gamma}{dt}} \ln \left[ 2 \left( \eta_{s,0} \frac{V_{rep}}{kT} \frac{d\gamma}{dt} \right) \right]$$

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

In een logaritmische viscositeit–logaritmische afschuifsnelheids grafiek zoals Figuur 42 blijkt zo'n afhankelijkheid een bijna rechte lijn te zijn, met een helling tussen -0,5 en -1,0. Deze eigenschap wordt gebruikt om een eenvoudige beschrijving te maken van de viscositeit versus de schuifsnelheid. Het wordt de **machtswet** genoemd:

*Vergelijking 83*

$$\frac{\eta_s}{\eta} = \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)^{n-1}$$

In deze vergelijking wordt n de **machtswetindex** genoemd.  $\eta_*$  is de viscositeit bij een schuifsnelheid van  $1 \text{ s}^{-1}$ . Uit Vergelijking 80 kan de waarde van n worden afgeleid door te gebruiken:  $n - 1 = d\ln(\eta_s)/d\ln(d\gamma/dt)$

*Vergelijking 84*

$$n = \frac{kT}{V_{rep}\eta_{s,0} \frac{d\gamma}{dt}}$$

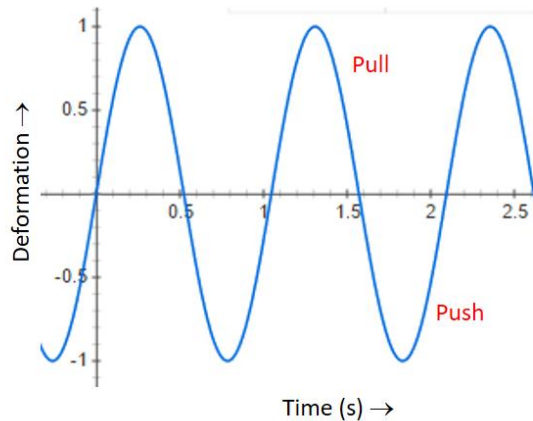
Bij voldoende hoge schuifsnelheid wordt de viscositeit omgekeerd evenredig met de schuifsnelheid omdat de machtswetindex n naar 0 neigt.

Let op dat vooral bij hogere afschuifsnelheden de viscositeiten van de verschillende temperaturen lijken samen te vallen. Bij gebruik van constante schuifsnelheid en stijgende temperaturen zal de spanning afnemen. Dit verhoogt de relaxatietijd en compenseert voor een deel de viscositeitsafname door temperatuurstijging.

## 11 GEDRAG VAN POLYMEREN ONDER CYCLISCHE BELASTING

### 11.1 TEST ONDER CYCLISCHE BELASTING

Een veelgebruikte manier om het gedrag van polymeren te onderzoeken is door ze aan een kleine cyclische vervorming bloot te stellen bij het meten van de resulterende spanning. Met een cyclische vervorming bedoelen we een soort duw-en-trekactie die (bijvoorbeeld) eens per seconde wordt uitgevoerd. Een grafische weergave van zo'n cyclische vervorming is te zien in Figuur 43. De vorm van de vervorming in de tijd wordt sinusvormig genoemd.



Figuur 43: Cyclische vervorming.

De cyclische vervormingstest kan bij variërende temperaturen worden uitgevoerd en geeft ons vervolgens informatie over de temperaturen waar faseovergangen optreden en over de stijfheid in de glas- en rubberfase. We zullen deze test in dit hoofdstuk uitgebreider bespreken.

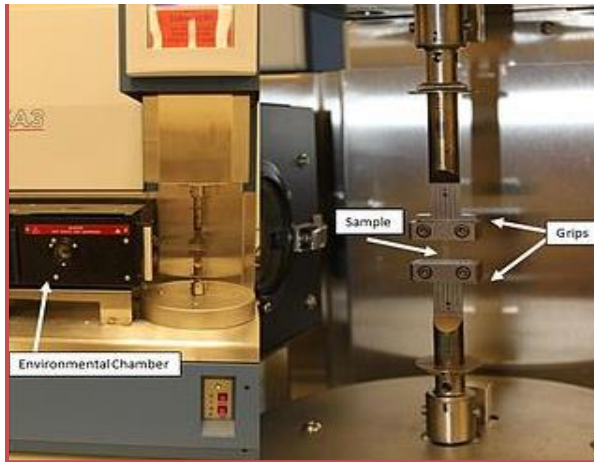
De cyclische vervormingstest kan ook bij een constante temperatuur gedurende langere tijd worden uitgevoerd voor vermoeiingstesten. De toegepaste vervorming wordt zo gekozen dat de resulterende spanning onder de vloeispanning ligt. De test wordt voortgezet totdat het monster breekt. Dit geeft ons informatie over de gevoeligheid van een polymeer voor bros falen. Details over deze test worden in een ander hoofdstuk besproken.

### 11.2 DYNAMISCHE MECHANISCHE ANALYSE

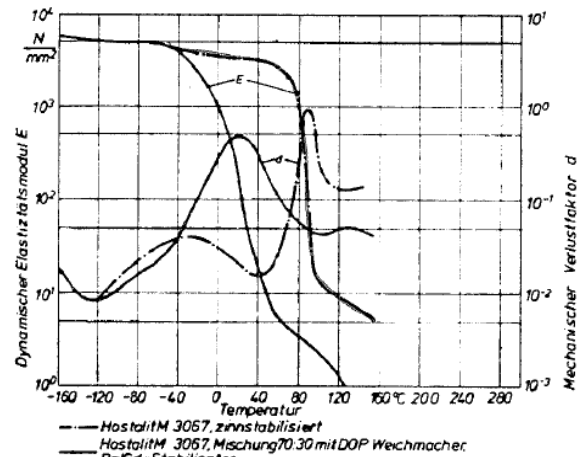
Dynamische mechanische analyse (DMA) is een techniek die wordt gebruikt om materialen te bestuderen en te karakteriseren. Er wordt een sinusvormige vervorming toegepast en de spanning in het materiaal wordt gemeten. De temperatuur van het monster of de cyclustijd van de vervorming kan worden gevarieerd. Vaak wordt een cyclustijd van ongeveer 1 seconde gekozen.

DMA maakt een snelle vergelijking van materiaaleigenschappen tussen twee materialen mogelijk. De techniek kan worden gebruikt om het lineaire viscoelastische gebied van viscoelastische materialen te bepalen.

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen



Figuur 44: Instrumentatie van dynamische mechanische analyse (DMA) (en.wikipedia.org).



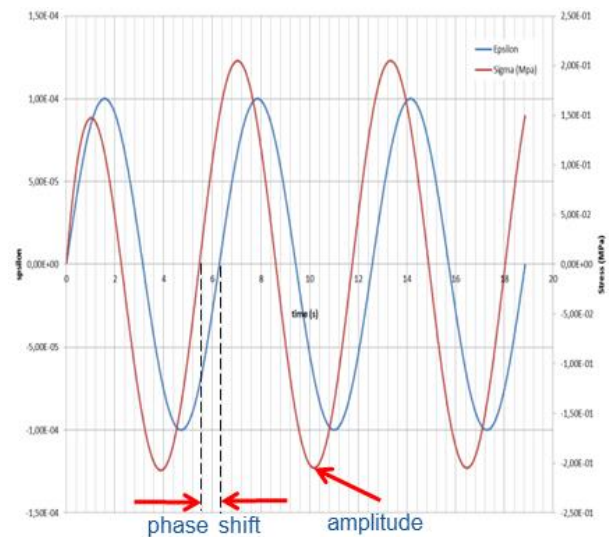
Figuur 45: DMA van uPVC en geplastificeerd PVC.

In de glasfase, waar het polymeer stijf is, volgt de spanning de toegepaste rek volgens de wet van Hook. De verhouding tussen spanning en rek is gelijk aan de elasticiteitsmodulus van het glas. De vervorming die op het polymeer wordt toegepast, resulteert in vervorming door het buigen van de kettindelen van de moleculen.

Bij de glasovergangstemperatuur is de rotatietijd van de Kuhn-segmenten 1 seconde. Dat betekent dat tijdens een cyclus van 1 seconde de spanning van de glasspanning naar de rubberspanning afneemt. Het nettoresultaat is dat de tijd van maximale spanning begint af te wijken ten opzichte van de tijd van maximale vervorming. De spanning-tijdcurve is nu verschoven ten opzichte van de rektijdcurve, zoals weergegeven in Figuur 46.

In de rubberfase is de rotatietijd van het Kuhn-segment veel minder dan 1 seconde. De vervorming die op het polymeer wordt toegepast, resulteert in een onmiddellijke vervorming door rotatie van de Kuhn-segmenten. De spanning volgt de toegepaste rek zonder enige verschuiving. De verhouding tussen spanning en rek in de rubberfase is de elasticiteitsmodulus van rubber.

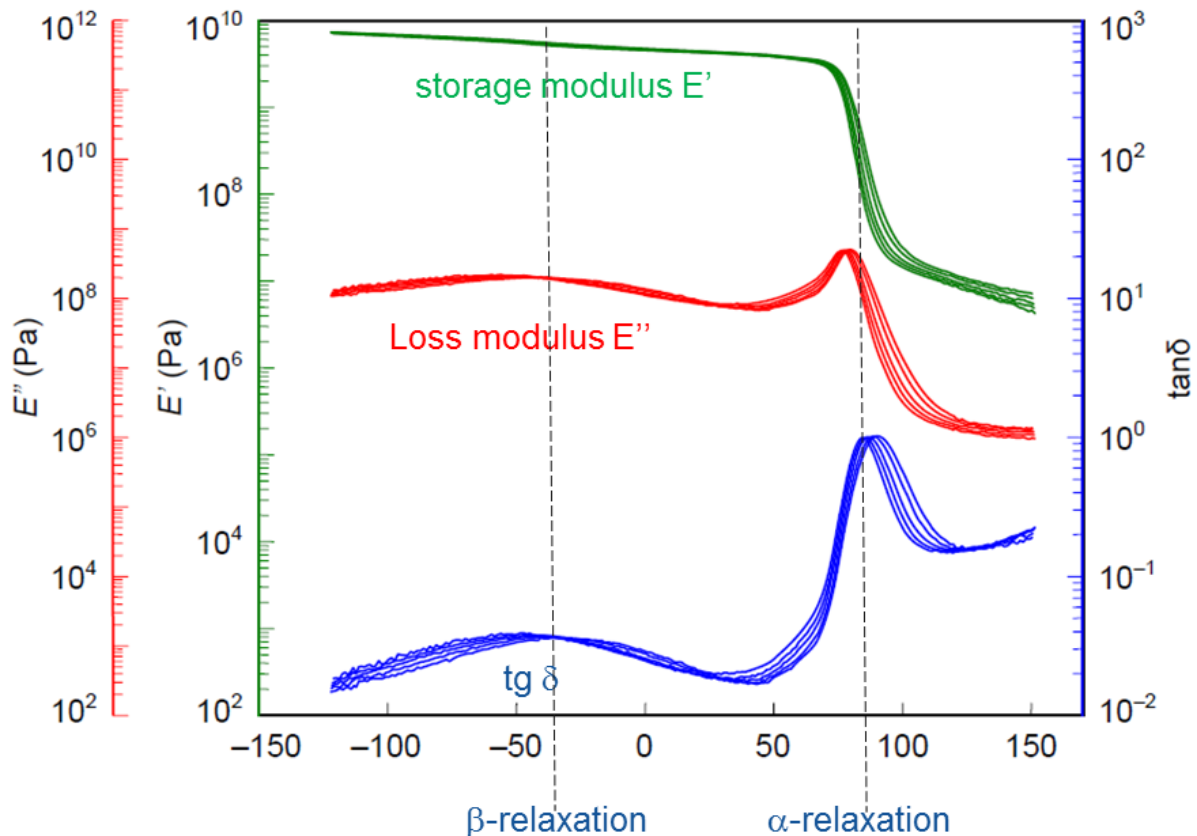
In de smeltfase is de reptatietijd minder dan 1 seconde. Tijdens een testcyclus van 1 seconde ontspant de rubberspanning door de reptatie van de moleculen. Dicht bij de glasovergangstemperatuur leidt dit tot een verschuiving in de tijd tussen spanning en rek. De minimale en maximale spanningen worden nu gevonden op het moment dat de vervormingssnelheid maximaal is, wat betekent dat de vervorming op dat moment nul is. De spanning is nul wanneer de vervormingssnelheid nul is, dus bij minimale of maximale vervorming.



Figuur 46: Vervorming (blauw) en de resulterende spanning (rood) tijdens DMA. De amplitude van de spanning en de faseverschuiving geven informatie over de opslag en de verliesmodulus.

De verhouding tussen spanning en vervorming en de tijdsverschuiving stelt ons in staat een opslagmodulus en een verliesmodulus te berekenen. De opslagmodulus geeft informatie over het elastische gedrag van het polymeer; de verliesmodulus geeft informatie over het viskeuze gedrag van het polymeer.

Voor een perfect elastische vaste stof zullen de resulterende rek en de spanning in fase zijn. Voor een puur viskeuze vloeistof is er een halve cyclus vertraging in spanning ten opzichte van de rek. Viscoelastische polymeren hebben de kenmerken ertussenin waarbij er tijdens DMA-tests enige tijdsverschuiving zal optreden. Een typische DMA-curve is weergegeven in Figuur 47.



Figuur 47: Voorbeeld van een DMA-curve. Groen = opslagmodulus, rood = verliesmodulus, blauw = raaklijn van verlieshoek ( $\text{tg}(\delta)$ ). Bij het glasovergangspunt  $T_g$  neemt de opslagmodulus plotseling af en bereikt de verliesmodulus een piek.

Beginnend bij hoge temperatuur en verlagen tot 0 K zullen er een aantal overgangen worden gevonden. Ze zijn gelabeld volgens het Griekse alfabet:

1. De eerste overgang heet alfa-overgang. Dit is meestal de glasovergangstemperatuur bij amorf polymeren of het kristallijne smeltpunt bij kristallijne polymeren.
2. De tweede wordt bèta-transitie genoemd. Deze overgang wordt meestal toegeschreven aan het eerste voorkomen van kettingrotatie bij amorf polymeren.
3. De derde wordt gamma-transitie genoemd.
4. Enzovoort.

### 11.3 OPSLAGMODULUS EN VERLIESMODULUS

Voor de met tijdsvariërende rek  $\epsilon(t)$  en spanning  $\sigma(t)$  kunnen we schrijven:

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 85

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Vergelijking 86

$$\sigma(t) = E_d(\omega) \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Waar:

$\omega$  = frequentie van rekoscillatie (rad/s)

t = tijd (s)

$\delta$  = verlieshoek

$E_d$  = dynamische modulus

De opslagmodulus meet de opgeslagen energie, die het elastische deel vertegenwoordigt, en de verliesmodulus meet de energie die als warmte wordt gedissipeerd, wat het viskeuze deel vertegenwoordigt. De trekopslag- en verliesmoduli worden als volgt gedefinieerd:

Vergelijking 87

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= E_d(\omega) \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) = \varepsilon_0 [E_d \cos(\delta) \sin(\omega t) + E_d \sin(\delta) \cos(\omega t)] \\ &= \varepsilon_0 [E' \sin(\omega t) + E'' \cos(\omega t)] \end{aligned}$$

We kunnen nu de opslagmodulus  $E'$  definiëren als:

Vergelijking 88

$$E' = E_d \cos(\delta)$$

En de verliesmodulus  $E''$  als:

Vergelijking 89

$$E'' = E_d \sin(\delta)$$

Hieruit volgt dat:

Vergelijking 90

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{E''}{E'} \text{ en } E_d = \sqrt{E'^2 + E''^2}$$

De hoeveelheid energie per volume  $W$  die tijdens één cyclus verloren gaat, wordt gegeven door:

Vergelijking 91

$$W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma d\varepsilon = \int_0^{2\pi/\omega} \varepsilon_0 [E' \sin(\omega t) + E'' \cos(\omega t)] d\varepsilon_0 \sin(\omega t) = \pi \varepsilon_0^2 E''$$

Dus de gedissipeerde energie is lineair evenredig met de verliesmodulus, wat de naam van deze modulus verklaart.

## 11.4 WISKUNDIGE ANALYSE VAN DE RESPONS OP CYCLISCHE VERVORMING

De viscoelastische relaties zijn:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \quad \text{met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \quad \text{met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Randvoorwaarden:

- De toegepaste vervorming  $\varepsilon$  is uniaxiaal en varieert sinusvormig met een kleine amplitude:

$$\sigma_{gla} = 3G_{gla}\varepsilon_{ben} \quad \text{en} \quad \sigma_{rub} = 3G_{rub}\varepsilon_{rot}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad \text{en} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \omega\varepsilon_0 \cos(\omega t)$$

- Tijdens de test zijn de spanningen zo klein dat ze de rotatietijd of de herhalingsijd niet verminderen. Dat betekent dat  $\theta_{rot}$  en  $\theta_{rep}$  enkel afhankelijk van de temperatuur zijn:

$$\theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \quad \text{en} \quad \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right)$$

Onder deze omstandigheden reduceren de viscoelastische relaties tot:

*Vergelijking 92*

$$\frac{d\varepsilon_{ben}}{dt} = \omega\varepsilon_0 \cos(\omega t) - \frac{\varepsilon_{ben}}{\theta_{rot}}$$

$$\frac{d\varepsilon_{rot}}{dt} = \frac{\varepsilon_{ben}}{\theta_{rot}} - \frac{\varepsilon_{rot}}{\theta_{rep}}$$

De differentiaalvergelijkingen kunnen analytisch worden opgelost en resulteren in:

*Vergelijking 93*

$$\varepsilon_{ben}(t) = \frac{\omega\theta_{rot}\varepsilon_0}{\omega^2\theta_{rot}^2 + 1} (\omega\theta_{rot}\sin\omega t + \cos\omega t)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\omega\theta_{rep}\varepsilon_0}{(\omega^2\theta_{rot}^2 + 1)(\omega^2\theta_{rep}^2 + 1)} [\omega(\theta_{rot} + \theta_{rep})\sin\omega t + (1 - \omega^2\theta_{rot}\theta_{rep})\cos\omega t]$$

Vervolgens volgt voor de resulterende spanning:

*Vergelijking 94*

$$\sigma(t) = 3G_{gla}\varepsilon_{ben}(t) + 3G_{rub}\varepsilon_{rot}(t) = \left( 3G_{gla}\varepsilon_0 \frac{\omega^2\theta_{rot}^2}{\omega^2\theta_{rot}^2 + 1} + 3G_{rub}\varepsilon_0 \frac{\omega^2\theta_{rep}(\theta_{rot} + \theta_{rep})}{(\omega^2\theta_{rot}^2 + 1)(\omega^2\theta_{rep}^2 + 1)} \right) \sin\omega t$$

$$+ \left( 3G_{gla}\varepsilon_0 \frac{\omega\theta_{rot}}{\omega^2\theta_{rot}^2 + 1} + 3G_{rub}\varepsilon_0 \frac{\omega\theta_{rep}(1 - \omega^2\theta_{rot}\theta_{rep})}{(\omega^2\theta_{rot}^2 + 1)(\omega^2\theta_{rep}^2 + 1)} \right) \cos\omega t$$

Met behulp van Vergelijking 93 bij Vervolgens volgt voor de resulterende spanning:

Vergelijking 94 vinden we nu voor de opslagmodulus  $E'$ , de verliesmodulus  $E''$  en de verlieshoek  $\delta$ :

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 95

$$E' = 3G_{\text{gla}} \frac{\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2}{\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1} + 3G_{\text{rub}} \frac{\omega^2 \theta_{\text{rep}} (\theta_{\text{rot}} + \theta_{\text{rep}})}{(\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1)(\omega^2 \theta_{\text{rep}}^2 + 1)}$$

Vergelijking 96

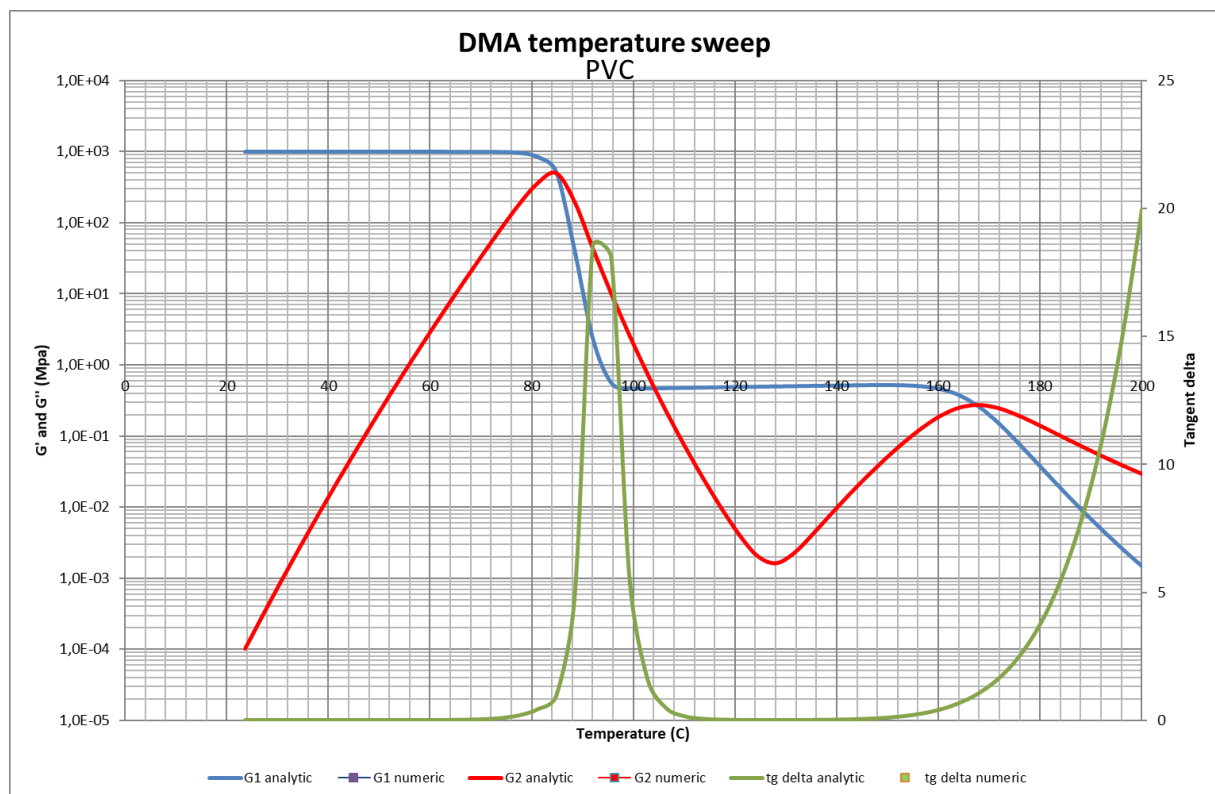
$$E'' = 3G_{\text{gla}} \frac{\omega \theta_{\text{rot}}}{\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1} + 3G_{\text{rub}} \frac{\omega \theta_{\text{rep}} (1 - \omega^2 \theta_{\text{rot}} \theta_{\text{rep}})}{(\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1)(\omega^2 \theta_{\text{rep}}^2 + 1)}$$

Vergelijking 97

$$\text{tg} \delta = \frac{E''}{E'}$$

$$= \left( \frac{G_{\text{gla}} \omega^2 \theta_{\text{rot}}^2}{\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1} + \frac{G_{\text{rub}} \omega^2 \theta_{\text{rep}} (\theta_{\text{rot}} + \theta_{\text{rep}})}{(\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1)(\omega^2 \theta_{\text{rep}}^2 + 1)} \right) / \left( \frac{G_{\text{gla}} \omega \theta_{\text{rot}}}{\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1} + \frac{G_{\text{rub}} \omega \theta_{\text{rep}} (1 - \omega^2 \theta_{\text{rot}} \theta_{\text{rep}})}{(\omega^2 \theta_{\text{rot}}^2 + 1)(\omega^2 \theta_{\text{rep}}^2 + 1)} \right)$$

Een grafiek van Vergelijking 95 tot Vergelijking 97 voor de opslagmodulus, de verliesmodulus en de raaklijn van de verlieshoek is weergegeven in Figuur 48 hieronder. Deze resultaten zijn berekend met de fysische constanten voor de viscoelasticiteit van PVC. De grafiek toont duidelijk de overgang van PVC naar glas bij ongeveer 85 °C en de overgang van rubber naar smelt rond 180 °C.

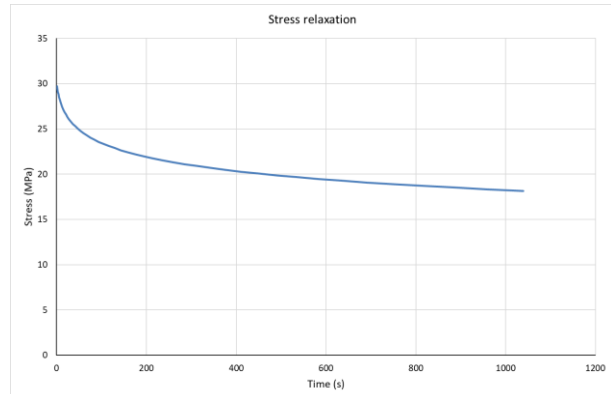


Figuur 48: Opslagmodulus (blauw), verliesmodulus (rood) en tangent delta (groen) voor PVC K67. Berekend met Vergelijking 95 tot Vergelijking 97 met  $E_{\text{rot}} = 1,85 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $V_{\text{rot}} = 1,5 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ ,  $G_{\text{gla}} = 10^9 \text{ Pa}$ ,  $\theta_0 = 10^{-13} \text{ s}$  en  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ . De rubbermodulus wordt berekend met de gegevens uit hoofdstuk 3.

## 12 SPANNINGSONTSPANNING NA EEN STAPDEFORMATIE

### 12.1 HET RELAXATIEPROCES

Wanneer een plastic lichaam plotseling vervormd wordt, ontstaat er spanning in het lichaam. De vervorming blijft constant. In het begin zal de spanning relatief hoog zijn, maar deze zal met de tijd continu afnemen. De snelheid van de spanningsvermindering is in het begin snel en vertraagt later, zoals weergegeven in Figuur 49.



Figuur 49: Vermindering van de spanning na een stapsgewijze vervorming.

De vermindering van spanning in de loop van de tijd wordt **spanningsrelaxatie** genoemd. Het komt zowel voor in de glasfase als in de rubberfase.

In de glasfase wordt de spanningsrelaxatie veroorzaakt door rotatie van ketensegmenten (Kuhn-segmenten). Het snelle verval in het begin is te wijten aan de hoge spanning die de segmentale rotatietijd verkort.

In de rubberfase wordt de spanningsrelaxatie veroorzaakt door het terugtrekken van de vervormde polymere moleculen naar nieuwe posities. Het snelle verval in het begin is opnieuw te wijten aan de hoge spanning die de relaxatietijd verkort.

### 12.2 WISKUNDIGE ANALYSE VAN SPANNINGSONTSPANNING NA STAPDEFORMATIE

De viscoelastische relaties zijn:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \text{ met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rep}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \text{ met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Randvoorwaarden:

- Op tijd  $t = 0$  wordt een schuifvervorming  $\gamma_0$  toegepast.
- Omdat de vervorming constant wordt gehouden, is de afschuifsnellheid nul:

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0$$

- Voor de glasafschuifspanning en de rubberafschuifspanning hebben we:

$$\sigma_{gla} = G_{gla}\gamma_{ben}, \sigma_{rub} = G_{rub}\gamma_{rot} \text{ en } \sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

De viscoelastische relaties worden:

Vergelijking 98

$$\frac{d\gamma_{ben}}{dt} = -\frac{\gamma_{ben}}{\theta_{rot}} \text{ en } \frac{d\gamma_{rot}}{dt} = \frac{\gamma_{ben}}{\theta_{rot}} - \frac{\gamma_{rot}}{\theta_{rep}}$$

Het stapdeformatie-experiment kan worden uitgevoerd onder de glasovergangstemperatuur en boven de glasovergangstemperatuur. We zullen beide situaties bespreken.

### 12.2.1 Onder de glasovergangstemperatuur

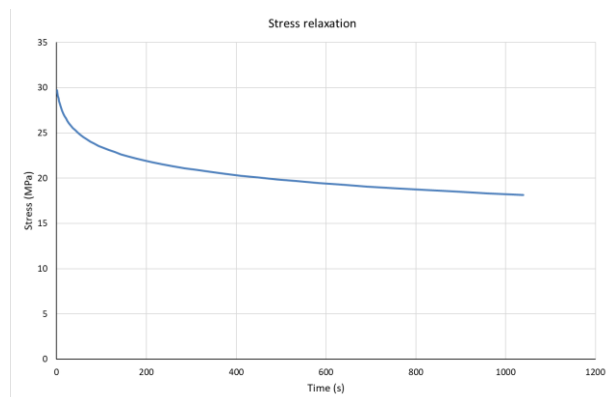
Onder de glasovergangstemperatuur is de reptatie-relaxatietijd  $\theta_{rep}$  oneindig hoog. De viscoelastische relaties worden:

Vergelijking 99

$$\frac{d\gamma_{ben}}{dt} = -\frac{\gamma_{ben}}{\theta_{rot}} \text{ en } \frac{d\gamma_{rot}}{dt} = \frac{\gamma_{ben}}{\theta_{rot}} = -\frac{d\gamma_{ben}}{dt}$$

Volgens deze vergelijkingen neemt de vervorming door buigen af met de tijd en wordt deze volledig omgezet in vervorming door rotatie. Dus neemt de vervorming door rotatie toe met de tijd.

Meestal zijn de betrokken spanningen hoog genoeg om de relaxatietijd van de ketenrotatie te beïnvloeden ( $\theta_{\rho\sigma}$ ). In dat geval kunnen de differentiaalvergelijkingen alleen numeriek worden opgelost. Een voorbeeld van zo'n numerieke oplossing voor PVC bij 30 °C met een beginspanning van 30 MPa is weergegeven in Figuur 50.



Figuur 50: Spanningsontspanning van PVC bij 30 °C met een initiële spanning van 30 MPa.

Als de spanningen erg klein zijn ( $\sigma_{gla} \ll kT/V_{rot}$ ), dan wordt de relaxatietijd niet beïnvloed door de spanning. Nu kunnen de differentiaalvergelijkingen analytisch worden opgelost. Het resultaat is:

Vergelijking 100

$$\begin{aligned} \gamma_{ben} &= \gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_{rot}}\right) \\ \gamma_{rot} &= \gamma_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_{rot}}\right)\right] \\ \sigma &= G_{gla}\gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_{rot}}\right) + G_{rub}\gamma_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_{rot}}\right)\right] \end{aligned}$$

### 12.2.2 Boven de glasovergangstemperatuur

Boven de glasovergangstemperatuur is de rotatielaxatietijd zeer kort en kan de vervorming door buigen worden genegeerd. De viscoelastische relaties worden nu:

Vergelijking 101

$$\frac{d\gamma_{rot}}{dt} = -\frac{\gamma_{rot}}{\theta_{rep}}$$

Nu wordt vervorming door buigen onmiddellijk omgezet in vervorming door rotatie en gaat de vervorming door rotatie verloren door reptatie. Als de rubberspanning hoog genoeg is om de reptatielaxatietijd te beïnvloeden, kan deze differentiaalvergelijking alleen numeriek worden

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

opgelost. Als de spanning klein genoeg is ( $\sigma_{wrijf} \ll kT/V_{rep}$ ), wordt de ontspanningstijd niet beïnvloed door de rubberspanning. De analytische oplossing is dan:

*Vergelijking 102*

$$\gamma_{rot} = \gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_{rep}}\right)$$

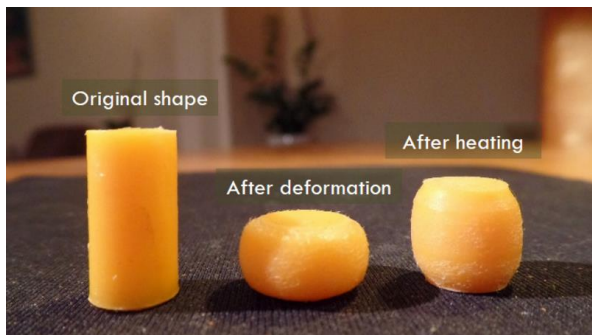
$$\sigma = G_{rub}\gamma_0 \exp\left(-\frac{t}{\theta_{rep}}\right)$$

## 13 HERSTEL VAN EEN VERVORMD PLASTIC LICHAAM

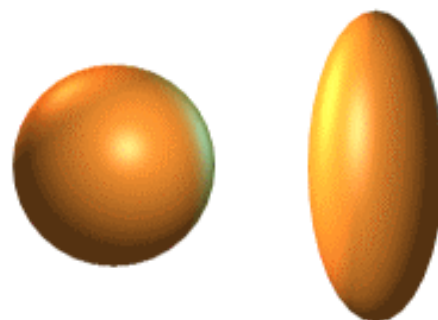
### 13.1 HET HERSTELPROCES

Bij voldoende hoge spanning zal elk polymeer vervormen, zelfs als de temperatuur ver onder de glasovergangstemperatuur ligt. Een goed voorbeeld is het vloeien van het polymeer bij de vloeispanning.

Zodra de spanning is verwijderd na het vervormen, lijkt het polymeer vervormd te blijven. In werkelijkheid zal het polymeer zeer langzaam terugkeren naar zijn oorspronkelijke afmetingen die het had vóór de vervorming. Dit heet het **herstelproces**.



Figuur 51: Onder de glas temperatuur kan een polymeer worden vervormd, maar het zal zijn oorspronkelijke vorm niet vergeten.



Figuur 52: Vloeien zorgt ervoor dat de bolvormige moleculen worden vervormd tot een ellipsoïdevorm.

Door het vloeien worden alle polymeermoleculen van een bolle vorm vervormd naar een ellipsoïdevorm. Dit veroorzaakt een rubberspanning in de moleculen. De rubberspanning zorgt ervoor dat Kuhn-segmenten in de moleculen zodanig draaien dat de bolvorm na verloop van tijd weer terugkeert.

Bij temperaturen rond de glasovergangsperiode duurt het temperatuurherstel enkele uren. Het is een langzaam proces. De hersteltijd neemt zeer snel toe bij lagere temperaturen. Bij voldoende lage temperatuur is herstel niet waarneembaar op menselijke tijdschaal.

### 13.2 WISKUNDIGE ANALYSE VAN HERSTEL NA SCHUIFFERVORMING

De viscoelastische relaties zijn:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \text{ met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \text{ met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Randvoorwaarden:

- De toegepaste vervorming is een afschuifvervorming. Voor de glas afschuifspanning en de rubber afschuifspanning hebben we:

$$\sigma_{gla} = G_{gla}\gamma_{ben} \text{ en } \sigma_{rub} = G_{rub}\gamma_{rot}$$

$$\frac{d\sigma_{gla}}{d\gamma_{ben}} = G_{gla} \text{ en } \frac{d\sigma_{rub}}{d\gamma_{rot}} = G_{rub}$$

- Het herstel vindt plaats onder de glasovergangstemperatuur. We kunnen dan veilig aannemen dat de reptatierelaxatietijd  $\theta_{rep}$  oneindig hoog is.
- Tijdens het herstelproces balanceren de glasspanning en de rubberspanning elkaar en is de totale spanning  $\sigma$  nul:

$$\sigma_{rub} = -\sigma_{gla} \text{ en } \frac{d\sigma_{rub}}{dt} = -\frac{d\sigma_{gla}}{dt}$$

De viscoelastische relaties worden nu:

Vergelijking 103

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{G_{gla} - G_{rub}}{G_{gla}} \frac{\gamma_{ben}}{\theta_{rot}}$$

Aangezien  $\sigma_{rub} = -\sigma_{gla}$  en  $\gamma = \gamma_{ben} + \gamma_{rot}$  volgt dat:

Vergelijking 104

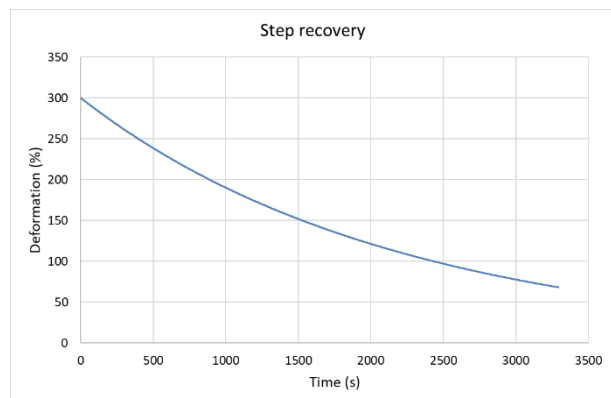
$$\gamma_{ben} = -\frac{G_{rub}}{G_{gla} - G_{rub}} \gamma$$

Ten slotte verkrijgen we, door combinatie van vergelijking 103 met Vergelijking 104 een zeer eenvoudige differentiaalvergelijking voor het herstel van een vervormd product:

Vergelijking 105

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{G_{rub}}{G_{gla}} \frac{\gamma}{\theta_{rot}}$$

Figuur 53 toont de numerieke oplossing van Vergelijking 105 voor PVC bij 85 °C na een initiële vervorming van 300%.



Figuur 53: Herstel van PVC bij 85 °C na een initiële vervorming van 300%.

De rubberspanning die de glasspanning balanceert is meestal relatief laag. Dat betekent dat de rotatierelaxatietijd niet wordt beïnvloed door de spanning. In dat geval kan de differentiaalvergelijking Vergelijking 105 wiskundig worden opgelost. Als de vervorming aan het begin van het herstelproces  $\gamma_{0\text{is}}$ , dan is de oplossing van deze differentiaalvergelijking:

Vergelijking 106

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{G_{rub}}{G_{gla}\theta_{rot}} t\right)$$

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Het herstelproces vindt plaats op een tijdschaal die  $(G_{\text{gla}}/G_{\text{rub}}) \approx 1000$  keer langer is dan de rotatielaxatietijd. Dat betekent dat zelfs bij de glasovergangstemperatuur, waar de rotatielaxatietijd slechts 1 seconde is, het herstel minstens 1000 seconden of langer duurt. Het is een heel langzaam proces.

## 14 FYSIEKE VEROUDERING

### 14.1 INTRODUCTIE

Wanneer een product van een polymeer wordt gemaakt, wordt het polymeer meestal eerst verhit tot het gesmolten is (de vloeistoffase), vervolgens in de juiste vorm gebracht en daarna afgekoeld tot het weer vast is (de glasfase). In de glasfase is de mobiliteit van de grote polymeermoleculen echter te traag om zich volledig aan te passen aan de snel veranderende temperatuur

Er is niet genoeg tijd voor de moleculen om in de juiste positie of vorm te bewegen die overeenkomt met de huidige temperatuur. Hierdoor "bevrozen" de polymeermoleculen in verre van optimale posities. Het volume van het polymeer is direct na het afkoelen te hoog. Er bestaat overtollig volume tussen de polymeermoleculen. De moleculen zullen later dichter bij elkaar komen.

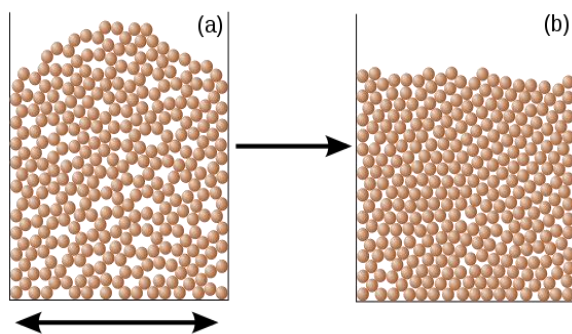
Na verloop van tijd zullen de moleculen zichzelf in gunstigere posities verplaatsen. Dit zorgt ervoor dat het volume van het polymeer afneemt. De tijdschaal van dit proces wordt bepaald door de segmentale rotatietijd van de Kuhn-segmenten. De vermindering van het volume zal de mobiliteit van de polymeermoleculen verder verminderen. Daardoor vertraagt het proces van het innemen van gunstigere posities nog meer. Het is een proces dat zichzelf vertraagt.

Na verloop van tijd wordt de polymeerstructuur meer verdicht, wat belangrijke eigenschappen zoals treksterkte en flexibiliteit zal beïnvloeden. Dit proces waarbij eigenschappen met de tijd veranderen, wordt "fysieke veroudering" genoemd.

Fysieke veroudering beperkt zich niet alleen tot polymeren. Veel materialen in de dagelijkse praktijk tonen verouderingseffecten. Een bekend voorbeeld is zand. Wanneer het zand eerst in een gat wordt gegoten, kan het gemakkelijk worden geroerd. Het oppervlak is te zacht om er iets bovenop te bouwen. De zandkorrels moeten eerst worden verdicht. Dit gebeurt na verloop van tijd door kleine trillingen, maar het kan worden versneld met een trilplaat.



Figuur 54: Een trilplaat verdicht het zand.



Figuur 55: Het effect van tijd of verdichting op de structuur van zand.

Het verouderen van polymeren is een langzaam en zelfvertragend proces. Het kan vele jaren duren voordat een definitief evenwicht wordt bereikt. Dat zorgt ervoor dat verschillende eigenschappen van het polymeer langzaam veranderen:

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

- De dichtheid van het polymeer neemt toe. Het volume van een product dat uit het polymeer is gemaakt, zal enigszins afnemen.
- De treksterkte van het polymeer neemt toe. Dat betekent dat een product gemaakt van het polymeer na verloop van tijd sterker wordt. Langzame vervorming van het product onder continue belasting (kruip) zal vertragen.
- De stijfheid van het polymeer neemt toe. Het wordt moeilijker om het plastic product te buigen of te vervormen.
- Het polymeer wordt brosser. Dat betekent dat een product gemaakt van het polymeer gemakkelijker kan breken als het valt.
- Het polymeer wordt minder bestand tegen vermoeiing. Een product dat onder fluctuerende belasting van het polymeer is gemaakt, heeft een kortere levensduur.

Het verouderen van polymeren kan behoorlijk dramatische effecten op ons leven hebben. Bijvoorbeeld een waterleidingbuis in de stad die plotseling uitvalt na een paar jaar diensttijd. Door de toenemende brosheid kan er snelle scheurgroei optreden, waardoor plotseling veel water in de straat vrijkomt.



Figuur 56: Veroudering kan ervoor zorgen dat een polymere pijp voor de watertoevoer plotseling breekt.

### 14.2 AFWIJKING VAN DE EVENWICHTSTOESTAND

Bij temperaturen boven de glasovergangstemperatuur  $T_G$  is de rotatietijd van het Kuhn-segment veel minder dan 1 seconde. Een evenwicht tussen de  $\alpha$  en  $\beta$ -fase zal vrijwel onmiddellijk worden bereikt. Onder de glasovergangstemperatuur neemt de rotatietijd van de Kuhn-segmenten echter zeer snel toe. Elke verandering in de conformatie van de structuur vereist een tijd gelijk aan deze rotatietijd.

Tijdens het afkoelen van het polymeer van boven naar onder de glasovergangstemperatuur "bevriest" de structuur van het polymeer nadat de glasovergangstemperatuur is gepasseerd. Daardoor wijkt de structuur van het polymeer direct na afkoeling tot onder de glasovergangstemperatuur af van de structuur die het bij deze temperatuur eigenlijk zou moeten hebben. Er is een afwijking van de evenwichtstoestand gecreëerd.

### 14.3 LANGZAME, ZELFVERTRAGENDE TERUGKEER NAAR DE EVENWICHTSTOESTAND

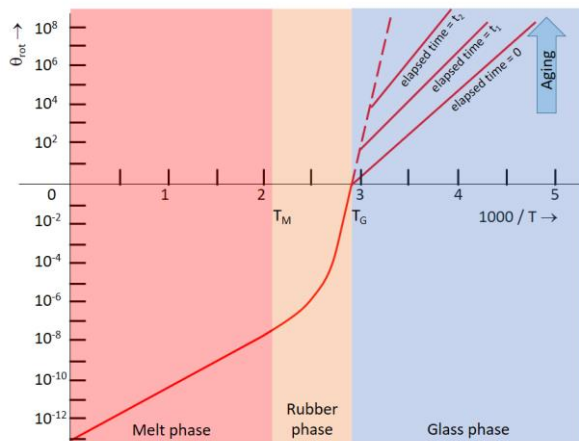
Bij het bereiken van de temperatuur  $T$  zal de werkelijke tijdsafhankelijke grootte van de coöperatieve herschikkingsregio's (CRR's) hetzelfde niveau hebben als bij de glasovergangstemperatuur:  $z_0(T_G)$ . De CRR's die de  $\alpha$ -fase vormen, zullen langzaam groeien ten koste van de  $\beta$ -fase. Uiteindelijk, na lange

tijd, zal de grootte van de CRR's het evenwichtsniveau  $z_0(T)$  bereiken. In de tussentijd zal het volume van het polymeer langzaam afnemen omdat de  $\alpha$ -fase minder volume inneemt dan de  $\beta$ -fase.

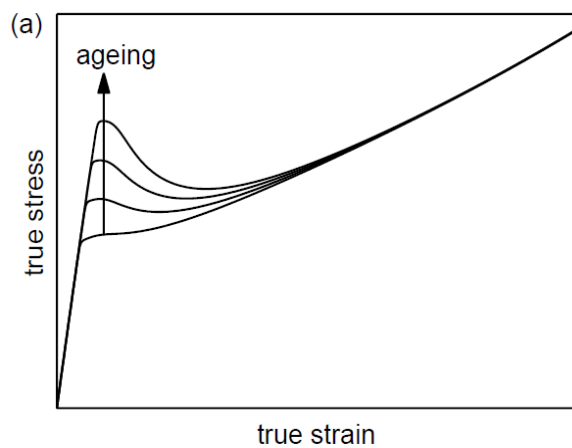
De structuur van de polymeerstructuur zal zich moeten aanpassen aan de nieuwe situatie. De tijdschaal voor dit proces is de rotatietijd  $\theta_{rot}$  van het Kuhn-segment. De rotatietijd van het Kuhn-segment zal echter sterk toenemen naarmate de CRR's groeien, omdat de activatie-energie voor segmentrotatie evenredig toeneemt met hun grootte ( $z$ ). Dit vertraagt het proces om het evenwicht continu te bereiken ( $E_{rot} = E_0 z$ ).

#### 14.4 FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VERANDEREN MET DE TIJD

Een kaart van de rotatietijden, gecorrigeerd voor het verouderingsproces van een amorf polymeer na het afkoelen door de glasovergangstemperatuur, is weergegeven in Figuur 57 hieronder. De frequentiekaart is tijdsafhankelijk geworden voor temperaturen onder de glasovergangstemperatuur.



Figuur 57: Frequentiekaart van rotatietijden in een amorf polymeer.



Figuur 58: Het effect van veroudering op de vloeigrens van een polymeer.

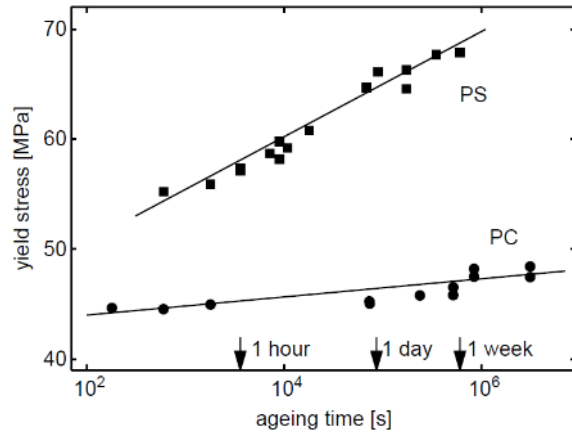
Onder de glasovergangstemperatuur zullen de fysische eigenschappen van het polymeer, die afhangen van de rotatietijd van de Kuhn-elementen, continu veranderen in de tijd. In veel gevallen wordt evenwicht nooit bereikt op menselijke tijdschaal. Voorbeelden van dergelijke eigenschappen zijn de stijfheid, de vloeigrens en de slagsterkte (Figuur 58).

Door fysieke veroudering neemt de mobiliteit van de keten na verloop van tijd af. De stijfheid en vloeigrens van het polymeer nemen toe. De kruip van het polymeer onder langdurige belasting zal afnemen.

Een voorbeeld voor PS en PC is te zien in Figuur 59. Door veroudering neemt de vloeigrens van beide polymeren logaritmic toe met het verstrijken van de tijd.

### 14.5 WISKUNDIGE BESCHRIJVING VAN FYSIEKE VEROUDERING

Zolang er enige mobiliteit is in de aanwezige macromoleculen, zal fysieke veroudering de mechanische eigenschappen van het amorphe polymeer langzaam blijven veranderen. Fysieke veroudering stopt wanneer alle mobiliteit verdwenen is.



Figuur 59: Toename van vloeigrens na veroudering van PS en PC.

Tijdens het verouderingsproces zullen de CRR's langzaam groeien. Deze groei houdt een vermindering in van het aandeel van de  $\beta$ -fase en een toename van het aandeel van de  $\alpha$ -fase. Delen van de CRR's moeten worden vrijgemaakt en herverdeeld. In de glasfase is de tijdsperiode van het verouderingsproces van het polymeer gelijk aan de rotatietijd van het Kuhn-segment van de polymeermoleculen:

Vergelijking 107

$$\theta_{aging} = \theta_{rot}$$

De huidige grootte van de CRR's op tijdstip  $t$  is  $z(t)$  en de uiteindelijke evenwichtsgrootte voor temperatuur  $T$  is  $z_{\infty}(T)$ . We kunnen dan schrijven voor de verandering van de grootte van de CRR's in de tijd:

Vergelijking 108

$$\frac{dz}{dt} = \frac{z_0 - z}{\theta_{rot}} \text{ with } \theta_{rot} = \theta_0 \exp\left(\frac{E_0 z}{kT}\right)$$

Tijdens het verouderingsproces is de werkelijke grootte van de  $z$  van de CRR kleiner dan de evenwichtsgrootte  $z_{\infty}$ . Daardoor zal de grootte van de CRR's toenemen met een relaxatietijd  $\theta_{rot}$ . Dit zorgt ervoor dat de relaxatietijd toeneemt, wat de groeisnelheid van de CRR's nog verder vermindert. Deze gebeurtenissen gaan eindeloos door met steeds lagere snelheden. Het is een proces dat zichzelf vertraagt.

Hieruit volgt voor de verandering van de relaxatietijd met verstreken tijd:

Vergelijking 109

$$\frac{d\theta_{rot}}{dt} = \frac{d\theta_{rot}}{dE_{rot}} \frac{dE_{rot}}{dz} \frac{dz}{dt} = \frac{E_0}{kT} (z_0 - z)$$

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Dit resulteert in de volgende differentiaalvergelijking voor de relaxatietijd tijdens veroudering:

Vergelijking 110

$$\frac{d\theta_{rot}}{dt} = \ln\left(\frac{\theta_{\infty}}{\theta_{rot}}\right)$$

De uiteindelijke relaxatietijd  $\theta_{\infty}$  wordt beschreven in hoofdstuk 4. *Mobiliteit van polymeermoleculen*:

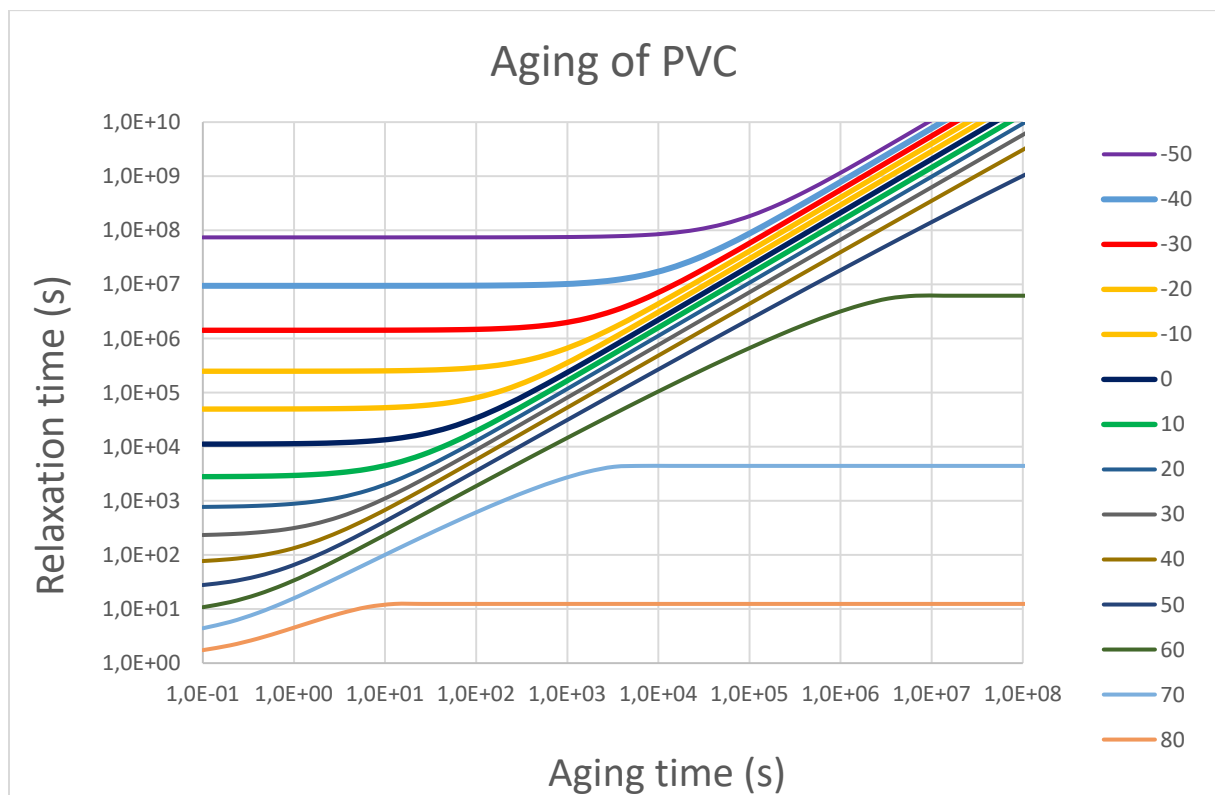
Vergelijking 111

$$\theta_{\infty} = \theta_0 \exp\left(\frac{E_0 z_0}{kT}\right) \text{ met } z_0 = \left(\frac{3-3p_{\beta}}{2p_{\beta}}\right)^3 p_{\beta} = 2^{-T_m/T}$$

Vergelijking 109 kan alleen numeriek worden opgelost. Meestal wordt het verouderingsproces gestart door het polymeer van boven naar onder de glasovergangstemperatuur af te koelen. Daarom zal de initiële grootte van de CRR's ( $z_{ini}$ ) de grootte zijn die ze hebben bij de glasovergangstemperatuur ( $T_G$ ):

$$z_{ini} = \left(\frac{3-3p_{ini}}{2p_{ini}}\right)^3 \text{ met } p_{ini} = 2^{-T_m/T_G}$$

Het resultaat van de numerieke oplossing voor PVC is weergegeven in Figuur 60 hieronder. De parameters voor PVC zijn:  $\theta_{rot,0} = 10^{-13}$  s,  $T_m = 513$  K,  $T_G = 358$  K en  $E_0 = 8,9 \times 10^{-21}$  J.



Figuur 60: Plot van de relaxatietijd als functie van de verouderingstijd en temperatuur.  $\theta_{rot,0} = 10^{-13}$  s,  $T_m = 513$  K,  $T_g = 358$  K en  $E_0 = 8,9 \times 10^{-21}$  J.

Veroudering begint wanneer de verstreken tijd ongeveer 1 tot 10% van de initiële relaxatietijd is. Bij PVC bij een temperatuur van  $-50\text{ °C}$  begint de veroudering na ongeveer  $10^6$  seconden, wat ongeveer 10 dagen is. Vanaf dat moment neemt de relaxatietijd lineair toe met de verstreken tijd totdat het evenwicht is bereikt. Dit gebeurt meestal na een zeer lange tijd.

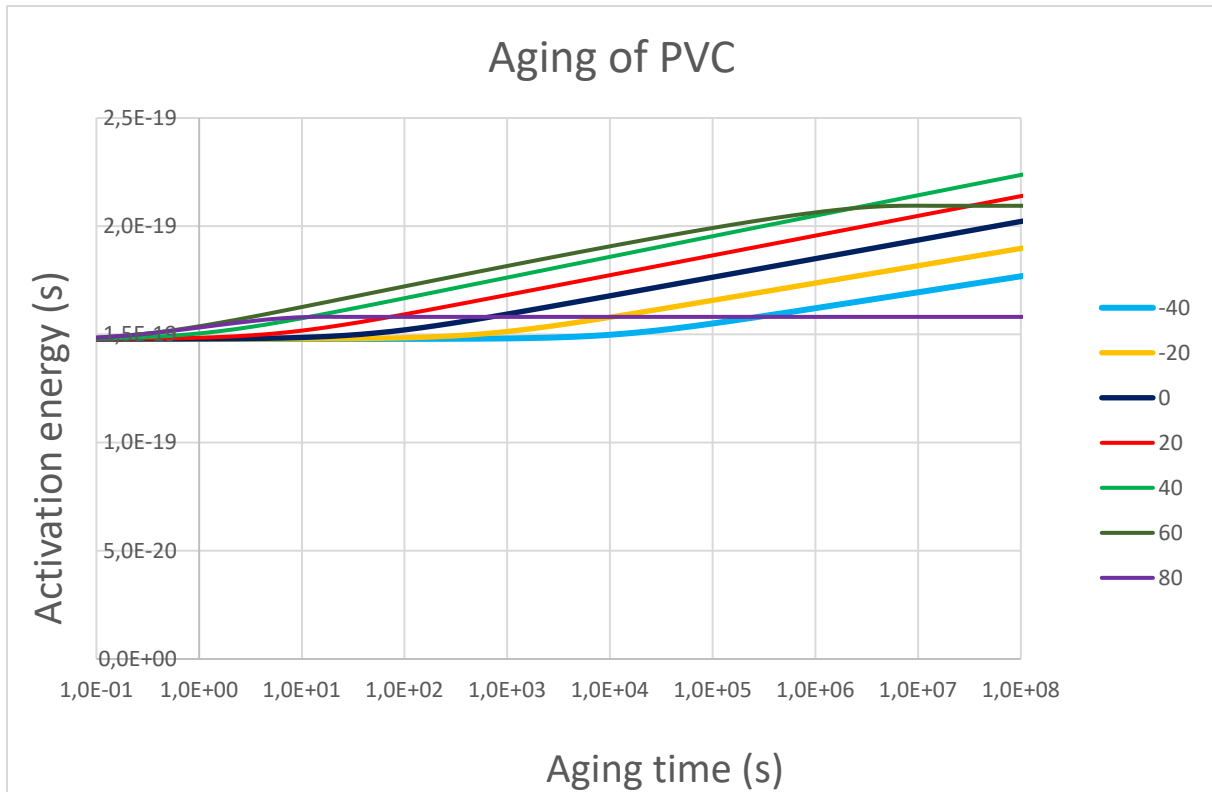
Veroudering stopt wanneer de grootte van de CRR's gelijk is geworden aan de evenwichtsgrootte, zoals gespecificeerd in Vergelijking 111. In de praktijk is dit alleen waar te nemen als de test dicht bij de glasovergangstemperatuur gedaan wordt. Bij lagere temperaturen is de tijd die nodig is om evenwicht te bereiken meestal veel langer dan de levensduur van de polymeerproducten, zoals aangegeven in de grafiek. Bijvoorbeeld, bij een temperatuur van  $50\text{ °C}$  is de tijd die nodig is om evenwicht te bereiken al  $10^{10}$  s, wat ongeveer 3000 jaar is!

In het verouderingsgebied neemt de relaxatietijd lineair toe met de verstreken tijd ( $\theta_{rot}$  is ongeveer 10 tot 100 keer de verstreken tijd). In het verouderingsgebied is de relaxatietijd ook afhankelijk van de temperatuur. Deze temperatuurafhankelijkheid is echter veel kleiner dan buiten het verouderingsgebied, zoals weergegeven in Figuur 60. Bij een temperatuurverandering van  $0\text{ °C}$  naar  $70\text{ °C}$  vermindert de relaxatietijd in het verouderingsgebied slechts 100 keer.

#### 14.6 ACTIVATIE-ENERGIE VOOR KUHN-SEGMENTROTATIE EN FYSIEKE VEROUDERING

Er is uitgelegd dat, nadat het polymeer is afgekoeld tot glasfase, de grootte van de CRR's langzaam toeneemt. Dit gaat door totdat de evenwichtsgrootte van de CRR's is bereikt. De groeiende CRR's verhogen de activatie-energie voor segmentale rotatie ( $E_{rot}$ ). Door deze toenemende activatie-energie veranderen veel eigenschappen van het polymeer in de loop van de tijd.

Het verouderingsproces en de veranderende activatie-energie zijn één en hetzelfde. Op elk moment kan de activatie-energie voor segmentale rotatie worden berekend uit  $E_{rot} = kT \ln(\theta_{rot}/\theta_0)$ . Door gebruik te maken van de relaxatietijden uit Figuur 60 verkrijgen we de veranderende activatie-energie voor segmentale rotatie van PVC bij verschillende temperaturen:



Figuur 61: Activeringsenergie voor de rotatie van het Kuhn-segment versus de verouderingstijd. Gegevens berekend uit Figuur 60 met  $E_{rot} = kT \ln(\theta_{rot}/\theta_0)$ .

Op korte tijden is de activatie-energie van PVC  $1,5 \times 10^{-19}$  J, wat de activatie-energie is bij de glasovergangstemperatuur. Na enige tijd begint de activatie-energie logaritmisches toe te nemen met de tijd ( $\theta_{rot} \ln(t)$ ). Andere interessante zaken zijn:

- Bij een vrij lage temperatuur van  $-40$  °C begint de activatie-energie na ongeveer  $10^5$  seconden (1 dag) toe te nemen. We kunnen zeggen dat veroudering bij deze temperatuur na ongeveer één dag invloed begint te hebben op de materiaaleigenschappen.
- Bij kamertemperatuur ( $20$  °C) begint de veroudering al na 10 seconden, en duurt tot minstens  $10^8$  seconden (3 jaar). Producten gemaakt van PVC zijn vrij flexibel direct na productie en worden na één dag merkbaar stijver.
- Het grootste effect van veroudering wordt gevonden bij een temperatuur ongeveer  $30$  °C onder de glasovergangstemperatuur.
- Dicht bij de glasovergangstemperatuur ( $80$  °C) is het verouderingseffect beperkt omdat de responstijd van de moleculen kort is en het evenwicht snel wordt bereikt.

## 14.7 FYSIEK VEROUDERING EN VLOEIGRENS

In hoofdstuk 9 is bewezen dat de vloeispanning van een polymeer onder andere afhankelijk is van de activeringsenergie voor segmentale rotatie:

Vergelijking 112

$$\sigma_y = \frac{E_{rot}}{V_{rot}} + \frac{kT}{V_{rot}} \ln\left(\frac{6G_{gla}V_{rot}}{kT}\right) + \frac{kT}{V_{rot}} \ln\left(\theta_{rot,0} \frac{d\varepsilon}{dt}\right)$$

Omdat veroudering ervoor zorgt dat de activatie-energie bijna logaritmisches toeneemt met de tijd, betekent dit ook dat veroudering de vloeispanning logaritmisches met de tijd verhoogt. Dit is geïllustreerd in Figuur 58 voor PS en PC.

## 14.8 HET VERWIJDEREN VAN FYSIEKE VEROUDERING

Fysieke veroudering kan op twee manieren worden ongedaan gemaakt:

- Door het plastic boven de glasovergangstemperatuur te verhitten, gevolgd door snel af te koelen tot kamertemperatuur. Dit proces wordt **thermische verjonging genoemd**
- Door mechanische vervorming van het polymeer boven het vloeipunt bij een temperatuur onder de glasovergangstemperatuur. Dit proces wordt **mechanische verjonging genoemd**.

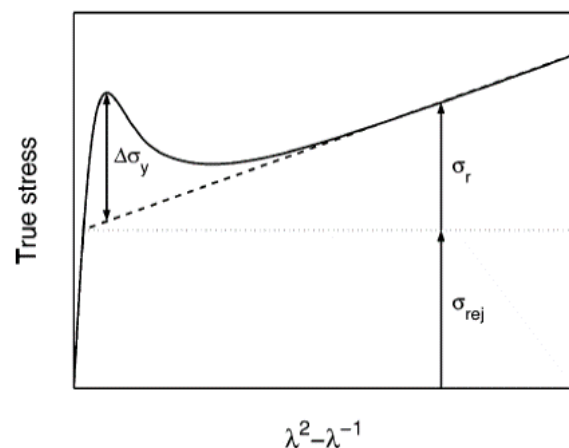
In beide gevallen wordt de grootte van de CRR's gereduceerd tot die van de glasovergangstemperatuur. De thermische verjonging resulteert simpelweg in een nieuw evenwicht met kleinere CRR's. De mechanische verjonging dwingt de ketensegmenten te draaien, wat het vrije volume vergroot en de grootte van de CRR's verkleint.

De verjonging zal niet lang duren. Na een paar uur (of dagen, afhankelijk van het polymeer) zal de fysieke veroudering het effect van verjonging terugdraaien.

### 14.8.1 Effect van mechanische verjonging op de resultaten van de trektest

Een bekend effect van fysieke veroudering en mechanische verjonging wordt waargenomen tijdens de trek- of compressietest. Bij vervorming van het polymeer zal de spanning eerst toenemen tot het vloeipunt. De spanning daalt plotseling naar een waarde van 10 tot 20 % lager, waarna deze weer begint toe te nemen (zie Figuur 62).

Aan het begin van de compressietest zijn de vervorming en de spanning klein. De ketensegmenten van de macromoleculen zullen slechts een beetje buigen. De activeringsenergie voor rotatie is relatief hoog van het verouderde polymeer. Zodra de spanningen hoog genoeg zijn om de ketensegmenten te laten draaien, begint het polymeer te vloeien. Op dat moment duwen de roterende kettingssegmenten de naburige moleculen opzij, waardoor de CRR's in kleinere stukken worden gebroken en de activeringsenergie voor verdere rotaties wordt verminderd. Dit zorgt ervoor dat de vloeispanning afneemt bij verdere vervorming. Bij grotere vervormingen worden de macromoleculen georiënteerd. Dit zal de spanning weer verhogen. Dit laatste effect wordt *rekversterking genoemd*.



Figuur 62: Spannings- en rekdiagram verkregen uit een compressietest. De daling van de spanning na het vloeipunt wordt veroorzaakt door mechanische verjonging.

## 15 KRUIP VAN POLYMEREN



*Figuur 63: Een gletsjer kruipt langzaam de zee in.*

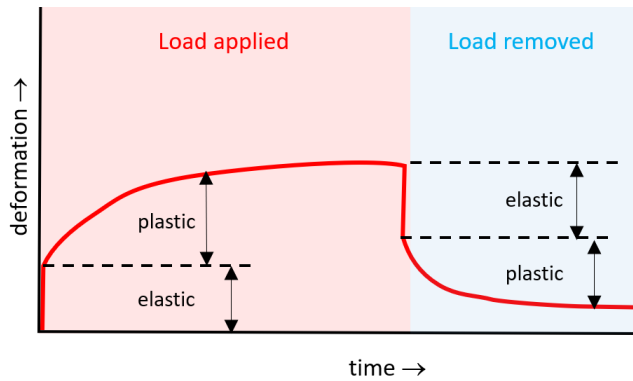
De meeste materialen onder continue belasting zullen langzaam vervormen. Typische voorbeelden zijn metalen, vensterglas, kunststoffen, ijs en steen. Oude glazen ramen in kerken zijn door de zwaartekracht zo vervormd dat het glas aan de onderkant dikker is geworden dan aan de bovenkant. Het ijs van de gletsjers stroomt langzaam naar beneden en de basaltgesteenten in een berg worden plastisch vervormd door de zwaartekracht. Plastic is dus slechts één van de vele materialen die langzame vervorming vertonen zodra ze langdurig aan een kracht worden blootgesteld. De gangbare naam voor deze langzame vervorming onder belasting is **kruip**.

### 15.1 BESCHRIJVING VAN HET KRUIPROCES

Wanneer er een last wordt uitgeoefend op een lichaam gemaakt van een polymeer, wordt het plastisch vervormd. Deze vervorming is tijdsafhankelijk, zoals getoond in Figuur 64 , en bestaat uit twee delen:

- Een elastische vervorming die onmiddellijk optreedt na het aanbrengen van de belasting.
- Een plastische vervorming die in de loop van de tijd groeit gedurende de duur van de belasting.

Na het verwijderen van de belasting verdwijnt de elastische vervorming onmiddellijk. De plastische vervorming zal echter slechts langzaam verdwijnen. Onder normale omstandigheden is de tijd te kort om alle plastische vervorming te verwijderen. Er blijft wat plastische vervorming achter in het product.



Figuur 64: De vervorming van een polymeerlichaam verandert in de tijd.

De belasting op het lichaam heeft de vorm van de polymeermoleculen veranderd door rotatie van de ketensegmenten. Een deel van deze vervorming zal na verloop van tijd verdwijnen. Dit komt door de rubberspanning die door de vervorming in het lichaam wordt veroorzaakt. Deze rubberspanning dwingt de polymeermoleculen terug te keren naar hun oorspronkelijke vorm. Dit herstelproces zal echter lang duren, omdat de rubberspanning relatief laag is (zie hoofdstuk 13 Herstel van een vervormd plastic lichaam).

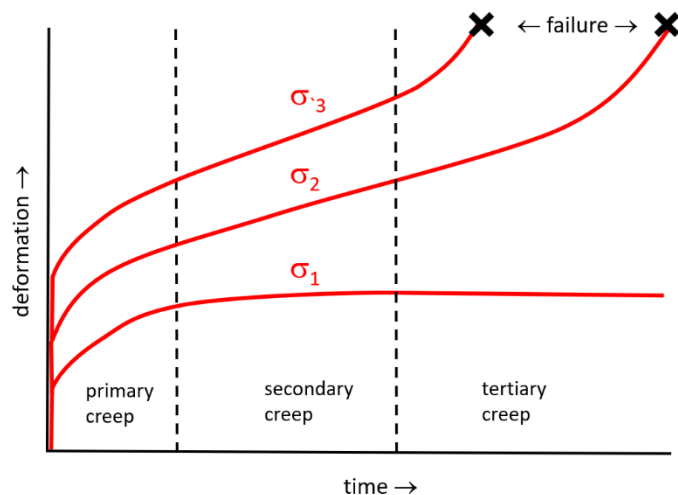
## 15.2 KRUIP- OF PLASTISCHE VLOEI?

De snelheid waarmee de afmetingen van het polymeerlichaam onder belasting veranderen (de reksnelheid) hangt sterk af van de hoogte van de belasting (spanning) en van de temperatuur van het lichaam. Toenemende belastingen en stijgende temperaturen zullen de snelheid van dit proces verhogen.

1. Bij lage spanningen kan het uren of dagen duren voordat merkbare afmetingsveranderingen zichtbaar zijn. Dit langzame proces van het veranderen van dimensie wordt **kruip genoemd**.
2. Bij hoge spanningen zijn merkbare afmetingsveranderingen al na seconden of minuten zichtbaar. Dit snelle proces van het veranderen van dimensie wordt **plastische vloeï** genoemd.

Hoewel de namen verschillen, is het onderliggende proces hetzelfde. In beide gevallen zijn de polymeermoleculen vervormd door de rotatie van de ketensegmenten onder belasting. Het belangrijkste verschil tussen de twee is de snelheid van het proces.

Figuur 65 toont een schematische weergave van de vervorming van een product onder spanning, veranderend met de tijd. Dit wordt een **kruipcurve** genoemd. In dit voorbeeld worden drie verschillende kruipcurves getoond voor drie verschillende spanningen ( $\sigma_1$  is de laagste en  $\sigma_3$  is de hoogste spanning op het lichaam).

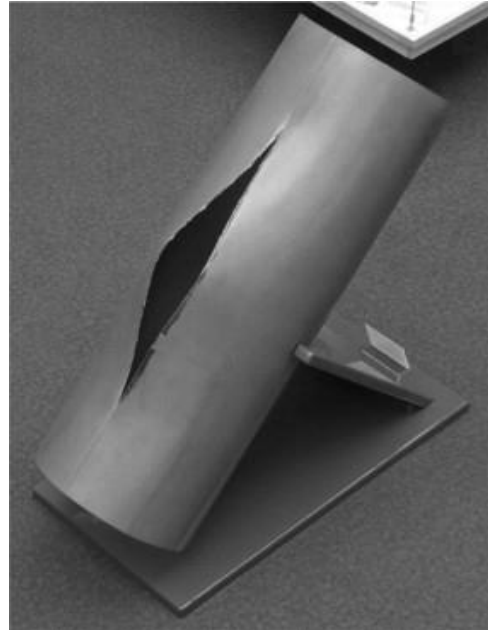


Figuur 65: De vervorming van een polymeerlichaam verandert in de loop van de tijd.

Bij de laagste spanning raakt de belasting (of spanning) in balans met de elastische rubberspanning veroorzaakt door vervorming van het lichaam. De afmetingen van het lichaam stoppen met veranderen. In het geval van de twee hogere spanningen wordt zo'n balans niet bereikt. In plaats daarvan neemt de snelheid van de vervorming toe totdat uiteindelijk het lichaam scheurt.

Falen wegens kruip treedt op zodra de vervorming een bepaalde limiet overschrijdt. Deze limiet is de rek waarbij het polymeer meegeeft in een trektest (zie hoofdstuk 9).

**Kruip is een belangrijk mechanisme voor falen van plastic producten onder langdurige belasting.** Een voorbeeld van zo'n breuk in een plastic buis is te zien in Figuur 66.



*Figuur 66: Falen van een plastic buis door kruip.*

### 15.3 KRUIP EN FYSIEKE VEROUDERING

De kruipcurve van een polymeer kan grofweg worden onderverdeeld in drie regio's: de primaire, de secundaire en de tertiaire regio.

#### **Aanvankelijk:**

Direct na het aanbrengen van de belasting vervormt het polymeer elastisch. De spanning-rekrelatie kan worden beschreven door de wet van Hooke ( $\sigma = E\varepsilon$ ). Er is nog geen kruip: de segmenten van de macromoleculen buigen alleen onder de aangelegde spanning.

#### **Primaire kruip:**

Na enige tijd zullen de ketensegmenten van het macromolecuul onder invloed van de spanning roteren. De conformatie van de macromoleculen verandert. Dit wordt weerspiegeld in een continue toename van de vervorming in de loop van de tijd. Hoewel de vervorming van het lichaam toeneemt, neemt de snelheid van de vervorming continu af.

De vermindering van de vervormingssnelheid is deels te wijten aan de toenemende rubberspanning die de netto belasting vermindert. Als de belasting op het lichaam klein genoeg is, zal de toenemende rubberspanning uiteindelijk de externe belasting overschrijden. De vervormingssnelheid daalt dan tot nul en het lichaam stopt met vervormen.

Belangrijker is echter de invloed van **fysieke veroudering**. Het kruipproces kost zoveel tijd dat fysieke veroudering de mobiliteit van de ketensegmenten kan verminderen terwijl het kruipen nog steeds doorgaat. De rotatietijd van de kettensegmenten neemt lineair toe met de verstrijkende tijd tijdens de veroudering. Daarom vermindert fysieke veroudering de snelheid van vervorming tijdens kruip, **omgekeerd evenredig met de verstreken tijd**.

**Secundaire kruip:**

Uiteindelijk is de vervorming van het polymeerlichaam groot genoeg om een begin van **mechanische verjonging** in het plastic te veroorzaken. De ruimte tussen de ketens wordt groter. Nu neemt de mobiliteit van de ketensegmenten toe. De snelheid van vervorming (reksnelheid) stopt met afnemen en blijft verder ongeveer constant.

**Tertiaire kruip:**

Na langere tijd bereikt de rek in het polymeer een niveau dat overeenkomt met de vloeigrens in een trekproef. Het plastic wordt volledig verjongd. Nu zullen de ketensegmenten van de polymeermoleculen gemakkelijk roteren onder spanning. De snelheid van vervorming van het polymeer neemt plotseling toe, gevolgd door een falen bij hogere rekken.

**15.4 WISKUNDIGE BESCHRIJVING VAN HET KRUIPROCES**

De viscoelastische relaties zijn:

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = \frac{d\sigma_{gla}}{d\varepsilon_{ben}} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \text{ met } \theta_{rot} = \theta_{rot,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rot}\sigma_{gla}}{kT}\right)$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \text{ met } \theta_{rep} = \theta_{rep,0} \exp\left(\frac{E_{rot}}{kT}\right) \frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT} / \sinh\left(\frac{V_{rep}\sigma_{rub}}{kT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Randvoorwaarden:

- Tijdens de kruptest is het plastic uniaxiaal vervormd. De relatie tussen glasspanning en vervorming wordt daarom beschreven door Vergelijking 34:
- Het materiaal geeft en faalt bij relatief lage rek (0,2 tot 0,3) en dat resulteert in een eenvoudige relatie tussen spanning en rek:
- De totale spanning op het plastic lichaam is constant:
- De kruptest wordt meestal uitgevoerd onder de glasovergangstemperatuur. Onder deze omstandigheden gaan we ervan uit dat de reptatietijd ( $\theta_{rep}$ ) oneindig is:

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{d\sigma_{rub}}{d\varepsilon_{rot}} \frac{d\varepsilon_{ben}}{d\sigma_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}}$$

De viscoelastische vergelijkingen vereenvoudigen nu tot:

Vergelijking 113

$$\frac{d\sigma_{gla}}{dt} = 3GG_{gla} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}}$$

$$\frac{d\sigma_{rub}}{dt} = \frac{G_{rub}}{G_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}}$$

$$\sigma = \sigma_{gla} + \sigma_{rub} = \sigma_{load}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{ben} + \varepsilon_{rot}$$

Na wat herschrijven vinden we voor de spanningsnelheid tijdens het kruipen:

## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Vergelijking 114

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_{load} - 3G_{rub}\varepsilon}{3G_{gla}\theta_{rot}}$$

De kruipsnelheid hangt af van de netto belasting en de rotatietijd van het ketensegment, die weer exponentieel afhankelijk is van de netto belasting.

Als de belasting op het lichaam laag genoeg is, zal de toenemende rubberspanning ( $3G_{rub}\varepsilon$ ) uiteindelijk de externe belasting in balans brengen. De kruipsnelheid  $d\varepsilon/dt$  wordt nul en de kruipvervorming stopt.

In de meeste gevallen zal het kruptempo echter afnemen door de effecten van fysieke veroudering. In hoofdstuk 14 zien we dat in het verouderingsgebied de relaxatietijd lineair toeneemt met de verstreken tijd ( $\theta_{rot}$  is ongeveer 10 tot 100 keer de verstreken tijd).

Vergelijking 115

$$\frac{d\theta_{rot}}{dt} = \ln\left(\frac{\theta_{\infty}}{\theta_{rot}}\right) \approx constant$$

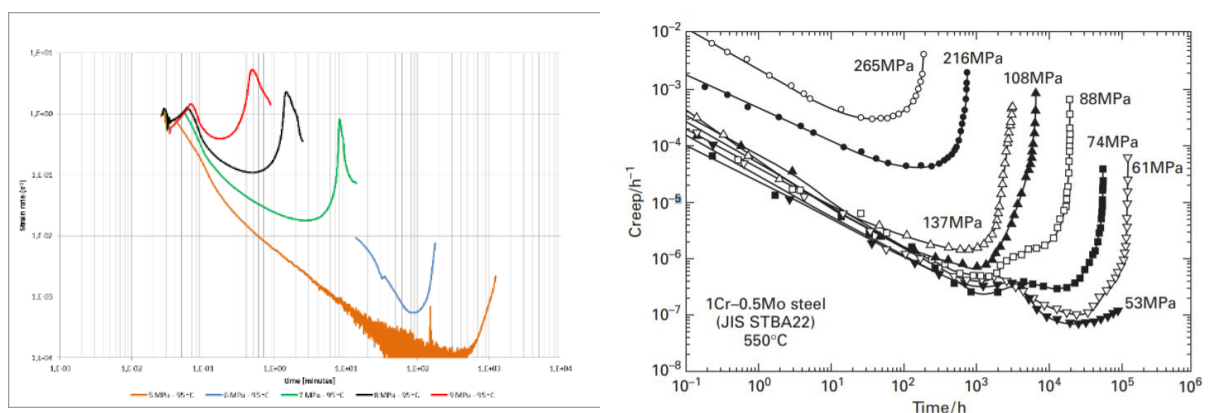
We vereenvoudigen dit door  $\theta_{rot} = At$  in Vergelijking 114 voegen:

Vergelijking 116

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_{load} - 3G_{rub}\varepsilon}{3G_{gla}At}$$

Volgens Vergelijking 116 zal de kruipsnelheid omgekeerd evenredig afnemen met de verstreken tijd, zolang fysiek veroudering actief is. In Figuur 67 worden voorbeelden van dit gedrag in een kunststof en in een metaallegering getoond.

Dit geldt alleen in het primaire gebied van creep. In het secundaire en tertiaire gebied wordt het verouderingseffect geneutraliseerd door mechanische verjonging.



Figuur 67: Kruipsnelheid versus tijd van een polymeer en een metaallegering.

## 16 MECHANISCH ANALOOG VOOR SPANNING IN POLYMEREN

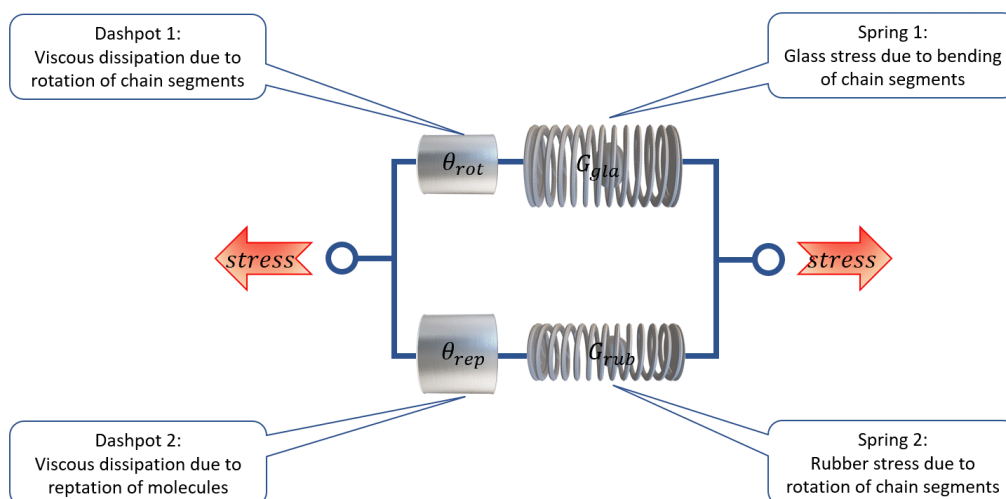
### 16.1 MODELBESCHRIJVING

Viscoelastische materialen, zoals kunststoffen, bestaan uit lange, vezelachtige deeltjes. In het geval van kunststoffen worden de vezels gevormd door de macromoleculen die met elkaar verstrengeld zijn. Door deze structuur kunnen plastics elastische energie opslaan, al is het maar tijdelijk.

Afhankelijk van de temperatuur kunnen deze macromoleculen stijf of flexibel zijn, waardoor het polymeer zich in de **glasfase** of in de **rubberfase** bevindt. Bij nog hogere temperaturen kunnen de macromoleculen zich in andere posities bewegen (repteren). Tegen die tijd gedraagt het plastic zich als een vloeistof. Het is in **de smeltfase**.

In de voorgaande hoofdstukken hebben we uitgelegd hoe het macroscopische gedrag van de plastics (glas, rubber en smeltfase, spanningsontspanning, kruip, enzovoort) samenhangt met de moleculaire eigenschappen. Dit is goed voor een fundamenteel begrip van de fysische eigenschappen van polymeren. Het kan echter moeilijk zijn om deze kennis te extrapoleren naar de dagelijkse praktijk van polymeerproducten.

Het is daarom gebruikelijk om het plastic te visualiseren als een combinatie van veren en dempers. De veren beschrijven het elastische gedrag van het plastic; De dempers beschrijven het viskeuze gedrag van het plastic. Zo'n veer-demperweergave van een polymeer wordt weergegeven in de onderstaande figuur.



Veer 1 is een veer met een hoge stijfheid. De veermodulus is de **glasmodulus ( $G_{gla}$ )**. Het geeft de glasspanning in het polymeer weer. Demper 1 verandert zijn lengte na relatief korte tijd: de **segmentale rotatietijd ( $\theta_{rot}$ )**. Het vertegenwoordigt de viskeuze dissipatie door rotatie van de ketensegmenten. Veer 2 is een veer met een lage stijfheid. De veermodulus is de **rubbermodulus ( $G_{rub}$ )**, die ongeveer 1000 keer lager is dan de glasmodulus. Het vertegenwoordigt de rubberspanning in het polymeer. Demper 2 verandert zijn lengte na relatief lange tijd: de **herhalingstijd ( $\theta_{rep}$ )**. Het vertegenwoordigt de viskeuze dissipatie door reptatie van de macromoleculen.

## 16.2 ENKELE VOORBEELDEN

### 16.2.1 Glasfase

Zowel de rotatietijd als de herhalingstijd zijn groot. Dempers 1 en 2 zijn volledig geblokkeerd. De stijfheid van het systeem is die van de som van beide veren. De stijfheid van veer 1, die de glasspanning weergeeft, is ongeveer 1000 keer hoger dan die van veer 2. Daarom is de glasspanning de belangrijkste spanning in de glasfase.

### 16.2.2 Rubberfase

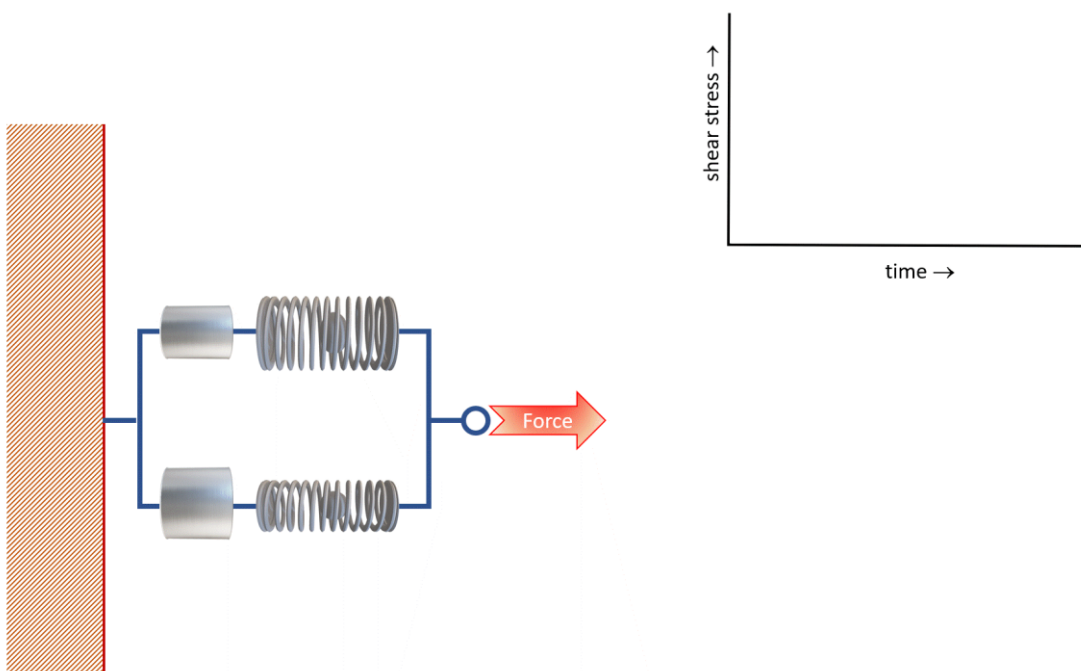
De rotatietijd is laag (minder dan 1 seconde), maar de reptatietijd is nog steeds groot. Dus demper 1 kan bewegen, maar demper 2 blijft geblokkeerd. Veer 1, die de glasspanning vertegenwoordigt, wordt niet belast. Bij vervorming wordt de spanning in het systeem weergegeven door die van veer 2: de rubberspanning.

### 16.2.3 Smeltfase

Zowel de rotatietijd als de reptatietijd zijn nu laag. Zowel demper 1 als 2 kunnen bewegen. Elke spanning die wordt veroorzaakt door vervorming van het systeem (veer 1 en veer 2) zal in de loop van de tijd afnemen door de bewegende dempers (**spanningsrelaxatie**). Omdat de segmentale rotatietijd veel korter is dan de reptatietijd, zal de spanning van veer 1 altijd nul zijn. De spanning in het systeem wordt geregeld door die van veer 2. De gebruikelijke tijd waarmee de spanning afneemt, wordt bepaald door demper 2 (reptatietijd).

### 16.2.4 Viskeuze vloeï van smelt

De snelheid van vervorming van het plastic is hoog. Door de hoge temperatuur in de plastic dempers zijn demper 1 en 2 niet geblokkeerd. Toch creëert demper 2 (reptatie) nog steeds enige weerstand zolang de vervormingssnelheid van het polymeer (veer 2) hoger is dan die van demper 2. De rubberspanning in het plastic zal toenemen. De segmentale rotatietijd (demper 1) is zo laag dat de glasspanning (veer 1) nul blijft.



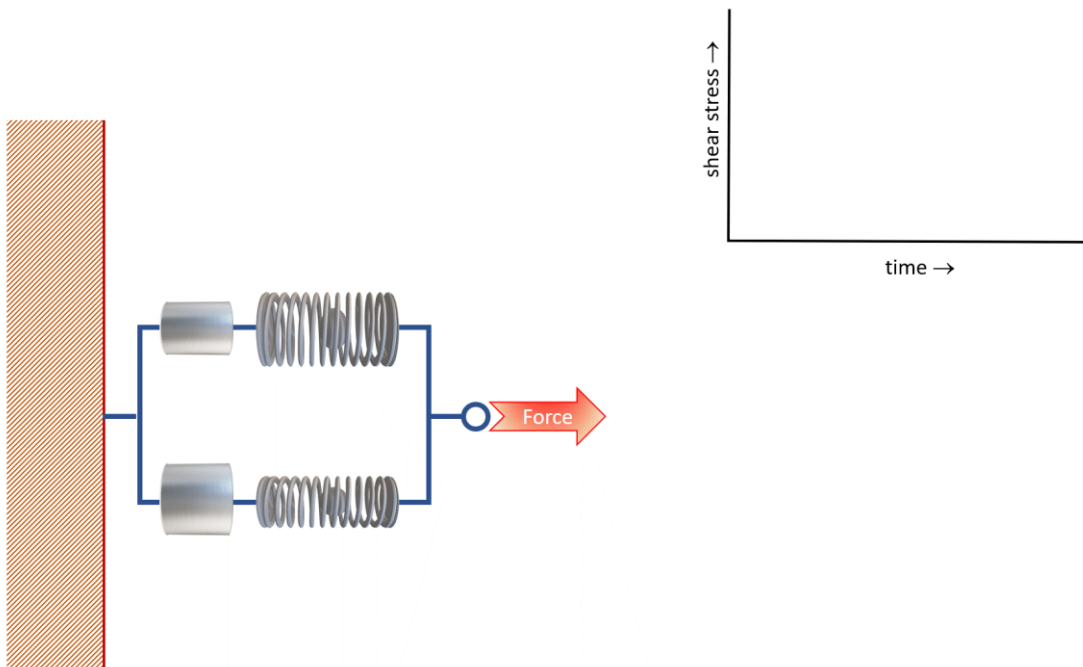
## Alles over viscoelasticiteit van kunststoffen

Bij voortdurende vervorming neemt de rubberspanning (veer 2) toe. Door de toenemende spanning vermindert de reptatietijd (demper 2). Het wordt steeds moeilijker om extra spanning te creëren. Uiteindelijk zal de snelheid van demper 2 gelijk zijn aan de snelheid van de vervorming. De spanning blijft nu constant tijdens de vervorming. De verhouding tussen spanning en vervormingsnelheid wordt viscositeit genoemd.

### 16.2.5 Kruip

De kruip van het polymeer wordt meestal gemeten in de glasfase. Er wordt een constante spanning op het product uitgeoefend. Demper 1 en 2 zijn volledig geblokkeerd op korte termijn. Direct na het aanbrengen van de spanning wordt veer 1 vervormd. De initiële vervorming is elastisch en volledig herstelbaar.

De segmentale rotatietijd (demper 1) is erg lang, maar niet oneindig. Dat betekent dat demper 1 heel langzaam kan bewegen als je lang genoeg wacht. De vervorming van het product neemt nu langzaam toe, wat kruip wordt genoemd.



Tijdens het kruipproces wordt veer 2, die de rubberspanning vertegenwoordigt, langzaam verlengd terwijl demper 2 (reptatie) volledig wordt geblokkeerd. Hierdoor zal de rubberspanning in het product (veer 2) langzaam toenemen, waardoor de extern aangelegde spanning wordt tegengegaan. Dit vertraagt de snelheid van het kruipproces.

Bij het verwijderen van de spanning springt veer 1 direct terug naar de vorm in onbelaste toestand. De totale vervorming wordt gedeeltelijk ongedaan gemaakt. Dit deel wordt elastisch herstel genoemd. Het plastic is nog steeds vervormd en de aanwezige rubberspanning (veer 2) zal de vervorming langzaam verminderen door segmentale rotatie te stimuleren (demper 1). Door het lage niveau van de rubberspanning is een volledig herstel binnen de beschikbare tijd onmogelijk.

### 16.2.6 Vloeispanning

De vloeigrens is meestal belangrijk voor het polymeer in de glasfase. Zowel de rotatietijd als de herhalingsstijd zijn groot. Demper 1 en 2 zijn volledig geblokkeerd. De vervorming van het product neemt continu toe. Bij het verhogen van de vervorming neemt de spanning in veer 1 toe. De spanning in veer 2 kan verwaarloosd worden. Door de toenemende spanning zal de segmentale rotatietijd afnemen. Zodra de segmentale rotatietijd minder dan 1 seconde is, beginnen de segmenten te draaien en begint demper 1 te bewegen. Vanaf dit moment kan veer 1 geen extra spanning meer veroorzaken. De spanning blijft constant en is gelijk aan de vloeispanning.

## 16.3 WISKUNDIGE BESCHRIJVING VAN HET VEER – DEMPER-MODEL

Het mechanische model dat voor polymeren wordt gepresenteerd, bestaat uit twee parallelle veer-dempercombinaties:

1. Een demper en veer voor de glasfase. De stijfheid van de veer komt overeen met de glasmodulus en de tijdsrespons van de demper komt overeen met segmentale rotatie.
2. Een demper en veer voor de rubberfase. De stijfheid van de veer komt overeen met de rubbermodulus en de tijdsrespons van de demper komt overeen met reptatie van de macromoleculen.

De wiskundige beschrijving van de spanningen in dit model wordt beschreven door:

*Vergelijking 117*

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_{gla}}{dt} &= G_{gla} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \\ \frac{d\sigma_{rub}}{dt} &= G_{rub} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \\ \sigma &= \sigma_{gla} + \sigma_{rub}\end{aligned}$$

Deze vergelijkingen zijn vrijwel identiek aan die van het oorspronkelijke moleculaire model dat eerder werd gepresenteerd:

*Vergelijking 118*

$$\begin{aligned}\frac{d\sigma_{gla}}{dt} &= G_{gla} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} \\ \frac{d\sigma_{rub}}{dt} &= \frac{G_{rub}}{G_{gla}} \frac{\sigma_{gla}}{\theta_{rot}} - \frac{\sigma_{rub}}{\theta_{rep}} \\ \sigma &= \sigma_{gla} + \sigma_{rub}\end{aligned}$$

In het oorspronkelijke moleculaire model wordt de glasspanning door het buigen van kettingsegmenten omgezet in rubberspanning door rotatie van kettingsegmenten. Dus vervorming veroorzaakt eerst glasspanning die na enige tijd wordt omgezet in rubberspanning. In het huidige mechanische model veroorzaakt vervorming tegelijkertijd zowel glas- als rubberspanning. Dit verschil in de modellen creëert het verschil in de vergelijkingen die de spanning beschrijven.

In de praktijk zullen de berekeningen met de vergelijkingen voor het moleculaire model en het mechanische model zeer dicht bij elkaar liggen. De reden hiervoor is dat voor alle polymeren de rubbermodulus ongeveer 1000 keer lager is dan die van glas. Dit vermindert de fout in het mechanische model tot minder dan 0,1%.

## 17 ENKELE FYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN POLYMEREN

Pol. naam	Mol. gewicht (g/mol)	Massa herh. eenheid (g/mol)	Char. ratio	Netw. dichtheid ( $m^{-3}$ )	Dichtheid ( $kg/m^3$ )	Glas afschuif modulus (MPa)	Glas overg. temp. (C)	Cryst. smelt temp. (C)
PVC	140000	62,5	6,5	$1.0 \times 10^{26}$	1380	1000	85	240
PC	21600	254,3	1,3	$3.9 \times 10^{26}$	1220	700	147	357
PS		104,1	6,4	$3.0 \times 10^{25}$	1050	1100	95	279
PMMA		100,1	8,2	$8.0 \times 10^{25}$	1180	1100	110	302