## STIJFHEID EN STERKTE VAN **COMPOSIETEN**

januari 1992

A.A. van Maanen



Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde

Technische Universiteit Delft

# STIJFHEID EN STERKTE VAN COMPOSIETEN

.

,

A.A. van Maanen

•

,

ç

Faculteit der scheikundige technologie en materiaalkunde Technische Universiteit Delft januari 1992

•

· .

•

•

-

•

#### SAMENVATTING

Om de stijfheid en sterkte van deeltjesgevulde composieten te kunnen verbeteren is het noodzakelijk om inzicht te hebben in de variabelen en fenomenen die deze eigenschappen beïnvloeden. Daarom worden er in deze literatuurscriptie een aantal modellen naast elkaar gezet. De klassieke relaties geven een ruwe benadering van het verloop van de mechanische eigenschappen maar negeren een aantal verschijnselen. Het mesofase model geeft een bruikbare voorspelling van de moduli van composieten door een tussenlaag te definiëren die zelf een bepaalde stijfheid heeft. Het interactie model onderzoekt de invloed van het specifieke oppervlak van de vulstof, de adhesiekracht tussen de fasen en de mate van agglomeratie van de deeltjes. Deze invloeden worden gekwantificeerd in een experimentele parameter. De adhesie tussen de fasen wordt gekarakteriseerd door de grensvlakenergieën en de zuur/base eigenschappen van de componenten. Tenslotte wordt besproken op welke manier coupling agents de eigenschappen van composieten kunnen veranderen. Er wordt geconcludeerd dat zij voor een grotere stijfheid een tussenlaag moeten induceren die stijver is dan de vulstof en voor een grotere sterkte de adhesie of de dispersiegraad moeten doen toenemen.

-

INHOUDSOPGAVE	
SAMENVATTING	1
INHOUDSOPGAVE	3
I INLEIDING	<i>"</i> 5
II STIJFHEID EN STERKTE VAN HOMOGENE MATERIALEN	7
<ul> <li>III STIJFHEID EN STERKTE VAN COMPOSIETEN; TWEE-FASEN MODELLEN</li></ul>	11 11 15 17 17 19
<ul> <li>IV STIJFHEID EN STERKTE VAN COMPOSIETEN; DRIE-FASEN MODELLEN</li></ul>	23 23 25 25 27 27 27 27 27 27 31 31 33 35 39 41
V COUPLING AGENTS	43 43 45
VI CONCLUSIES	47
LITERATUUR	49

#### I INLEIDING

Door bestaande materialen te combineren worden er steeds weer nieuwe composietmaterialen gevormd met vaak heel speciale combinaties van eigenschappen. Een belangrijke groep van deze samengestelde materialen wordt gevormd door gevulde polymeren, vaak kortweg composieten genoemd. Vroeger was de vulstof meestal een inert goedkoop materiaal dat slechts diende om de kostprijs te drukken. Tegenwoordig draagt de vulstof steeds vaker bij aan de gewenste eigenschappen van het composiet.

Een mooi voorbeeld is de ontwikkeling van een biodegradabel composiet voor orthopaedische toepassingen, waar op dit moment enkele onderzoeksgroepen mee bezig zijn. Natuurlijk is voor een materiaal dat toegepast wordt in het lichaam de keuze van de componenten beperkt. Daarom wordt er nu geprobeerd om van twee materialen die hun biocompatibiliteit redelijk hebben bewezen een geschikt composiet te maken.

De mechanische eigenschappen van de tot nu toe gesynthetiseerde materialen zijn nog niet voldoende om het composiet breed toepasbaar te maken. Deze scriptie is onderdeel van een onderzoek dat moet leiden tot een verbetering van de mechanische eigenschappen. Een eerste aanzet is gegeven in een scriptie van L. Goei en C. Joziasse, die aangeven dat het gebruik van een coupling agent tot verbeteringen zou kunnen leiden.

Om een experimenteel onderzoek voor te bereiden wordt in deze literatuurscriptie theoretisch onderzocht welke fenomenen van invloed zijn op de stijfheid en sterkte van met stijve deeltjes gevulde polymeren. Eerst wordt er kort aandacht besteedt aan de klassieke theorieën die dergelijke materialen als twee-fasen systemen beschouwen waarna er meer uitgebreid wordt ingegaan op die theorieën die een derde fase definiëren tussen de componenten in. Met een beter begrip van de verschijnselen die hierbij een rol spelen zullen de experimenten doelgerichter kunnen worden opgezet.



figuur 1: Materiaal onder uniaxiale belasting.



figuur 2: Materiaal onder afschuifbelasting.



figuur 3: Materiaal onder alzijdige belasting.

· · · ·

· ·

#### II STIJFHEID EN STERKTE VAN HOMOGENE MATERIALEN

Krachten die aan het oppervlak van een lichaam aangrijpen noemen we contactkrachten. Dit in tegenstelling tot krachten die op alle deeltjes van het lichaam aangrijpen, zoals traagheid en zwaartekracht. Het effect van contactkrachten wordt in het lichaam doorgegeven via chemische en fysische bindingen tussen de deeltjes waaruit het is opgebouwd. Hoewel de respons van een materiaal een gevolg is van verplaatsing van de deeltjes ten opzichte van elkaar wordt het lichaam meestal macroscopisch bekeken en als een continuum gezien.

De stijfheid van een materiaal is de weerstand tegen vervorming onder invloed van een bepaalde opgelegde spanning. Zij wordt uitgedrukt in de elasticiteitsmoduli. We onderscheiden de Young modulus E voor de stijfheid onder uniaxiale belasting, de afschuifmodulus G voor afschuifspanningen en de bulk- of compressiemodulus K in het geval van alzijdige compressie. Binnen het geldigheidsgebied van de wet van Hooke zijn de verschillende moduli gelijk aan de opgelegde spanning gedeeld door de relatieve vervorming van het materiaal. De spanning, relatieve deformatie en moduli zijn in de drie gevallen als volgt gedefinieerd:

trekbelasting: 
$$\sigma = F/A$$
,  $\varepsilon = \Delta L/L_{o}$ ,  $E = \sigma/e$  (1)

afschuiving: 
$$\sigma = F/A$$
,  $\gamma = \tan \alpha$ ,  $G = \sigma/\gamma$  (2)

compressie: 
$$P = F/A$$
,  $\varepsilon_v = -\Delta V/V_{o}$ ,  $K = -P/\varepsilon_v$  (3)

Zie voor verklaring van de symbolen figuren 1-3.

Trekproeven geven, naast de elasticiteitsmodulus, nog een andere grootheid. De Poisson verhouding v is de verhouding tussen de relatieve dwarscontractie en de relatieve verlenging van een materiaal onder trekbelasting [Lit 1]:

$$\mathbf{v} = -\mathbf{e}_D / \mathbf{e} \tag{4}$$

Hierin staat het subscript D voor de richting dwars op de trekrichting. Bij een Poisson verhouding van 0.5 verandert het totale volume van een materiaal niet tijdens het uitrekken. Voor isotrope, homogene materialen zijn de drie moduli in elkaar om te rekenen [Lit 2]:

$$E=2G(1+\nu), \quad E=3K(1-2\nu), \quad K=\frac{2}{3}G\frac{1+\nu}{1-2\nu}$$
(5)

De sterkte van een materiaal is de spanning waarbij het materiaal bezwijkt. Als het materiaal bij toenemende belasting en vervorming plotseling sterk deformeert terwijl de spanning afneemt spreekt men van zwichten en de bijbehorende spanning heet dan zwichtspanning. Als het materiaal breekt spreekt men van sterkte en breukrek. Deze breukrek is de relatieve vervorming waarbij het materiaal breekt.

Polymeren gedragen zich slechts zelden ideaal en bovenstaande formules zullen beperkt toepasbaar zijn. Daarnaast zijn zij zeer gevoelig voor veranderingen in temperatuur en tijdschaal (kruip!) van experimenten waardoor het noodzakelijk is bij meetwaarden altijd nauwkeurig de meetomstandigheden en methoden te vermelden.



figuur 4: Trek (tension) druk (compression) en buig (flexural) proeven.



figuur 5: Spannings-deformatie curve.

De elasticiteitsmodulus en de sterkte van polymeren kunnen op verschillende manieren gemeten worden. De meest toegepaste methoden zijn trek, buig en drukproeven (zie figuur 4). Bij deze proeven wordt een spannings-deformatie curve gemeten. Een voorbeeld van zo'n curve is gegeven in figuur 5. Verticaal staat de spanning (stress) en langs de as zijn de zwichtspanning (yield stress) en sterkte (strength) gezet. De x-as geeft de deformatie (strain) met de zwichtrek (elongation at yield) en de breukrek (elongation at break).

De verschillende meetmethoden (buig, druk en trek) geven niet dezelfde waarden. Zelfs de eerste gedeelten van de curves, die worden bepaald door de elasticiteitsmodulus zijn verschillend. De moduli die in compressie zijn bepaald zijn over het algemeen hoger dan die in een trekproef zijn gemeten. Dit kan het gevolg zijn van aanwezige scheurtjes. Trekeigenschappen worden voor een groot gedeelte bepaald door aanwezige scheurtjes en fouten in het materiaal. Deze spelen niet zo'n belangrijke rol in compressie omdat ze worden dichtgedrukt. Daarom zijn drukproeven meer representatief voor het pure polymeer en trekproeven meer voor de fouten.

De buigsterkte is vaak groter dan de treksterkte. Dit is een gevolg van de niet-lineariteit van de spannings-deformatie curve en van het feit dat druksterkte groter is dan treksterkte. In buigproeven wordt een gedeelte van het materiaal op druk en een gedeelte op trek belast. Daarnaast zijn de klassieke vergelijkingen die worden gebruikt om buigsterkten te berekenen gebaseerd op een lineaire spannings-deformatie curve [Lit 3].

## 10 Stijfheid en sterkte van composieten

.

.

(6)

#### III STIJFHEID EN STERKTE VAN COMPOSIETEN; TWEE-FASEN MODELLEN

#### 3.1 Stijfheid

Er bestaan verschillende formules om de invloed van bolvormige deeltjes op de moduli van een composiet te berekenen. De meest simpele is de eenvoudige mengregel:

$$E = \phi E_v + (1 - \phi) E_c$$

Met: E =elasticiteitsmodulus composiet  $E_v$ =elasticiteitsmodulus vulstof  $E_c$ =elasticiteitsmodulus continue fase  $\phi$  =volumefractie vulstof

Overigens is de verhouding van moduli gelijk voor de afschuif-, elasticiteits- en compressiemodulus waardoor deze en onderstaande formules gelden voor de drie moduli. Een betere formule voor de invloed van gedispergeerde bollen is de formule van Kerner [Lit 4]:

$$\frac{E}{E_c} = \frac{1 + \phi A \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}{1 - \phi \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}$$
(7)

Met:  $\alpha = E_c / E_v$ 

Hierin is A een functie van de Poisson verhouding v van de continue fase:

$$A = \frac{(7-5\nu)}{(8-10\nu)}$$
(8)

De formule 7 geldt slechts tot  $\phi$  is 0.7 omdat dan de dichtste bolstapeling wordt bereikt. Voor vulstoffen die veel stijver zijn dan de polymere matrix kan de formule worden vereenvoudigd tot:

$$\frac{E}{E_c} = 1 + \frac{15(1 - v_c)}{8 - 10v_c} \cdot \frac{\Phi}{1 - \Phi}$$
(9)

Voor schuimmaterialen en rubber gevulde stijve polymeren (zoals slagvast polystyreen) wordt de Kerner formule:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E_c} \left[ 1 + \frac{15(1 - v_c)}{7 - v_c} \cdot \frac{\Phi}{1 - \Phi} \right]$$
(10)

Lewis en Nielsen lieten zien dat de Kerner formule nog algemener kan worden geschreven [Lit 3]:

$$\frac{E}{E_c} = \frac{1 + AB\phi}{1 - B\psi\phi} \tag{11}$$

De constante A is dezelfde als in formule 7 en verdisconteerd de Poisson verhouding van de matrix. De constante B verdisconteerd de verhouding van de moduli van de vulstof en de matrix; zij heeft de



figuur 6: Gereduceerde volumefractie zoals gegeven door formule 13.

waarde 1 als de vulstof veel stijver is dan de matrix. De factor B is als volgt gedefinieerd:

$$B = \frac{E_{\nu}/E_c - 1}{E_{\nu}/E_c + A} \tag{12}$$

De factor  $\psi$  is afhankelijk van de maximale vulgraad  $\phi_m$  van de vulstof. Twee empirische functies kunnen worden gebruikt:

$$\psi = 1 + \left[\frac{1 - \phi_m}{\phi_m^2}\right] \phi \tag{13}$$

$$\psi \phi = 1 - \exp\left[\frac{-\phi}{1 - \phi/\phi_m}\right] \tag{14}$$

De grootheid  $\psi \phi$  kan worden gezien als de gereduceerde volumefractie. Voor  $\phi_m = 1$  wordt  $\psi$  ook gelijk aan 1. De gereduceerde vulgraad  $\psi \phi$ , zoals gegeven door formule 13, is grafisch weergegeven als functie van  $\phi$  in figuur 6 voor een maximale vulgraad  $\phi_m$  van 0.5.

Voor de Kerner- en afgeleide formules wordt aangenomen dat er een goede hechting bestaat tussen de deeltjes en de matrix. Dat is eigenlijk helemaal niet belangrijk zolang de wrijvingskrachten kleiner zijn dan de opgelegde spanningen. In de meeste composieten krimpt het polymeer tijdens de produktie om de deeltjes heen. Hierdoor zijn de theoretische vergelijkingen geldig doordat er geen afschuiving is tussen deeltje en matrix, zelfs al is de adhesie slecht.

Als we het grensgeval bekijken van een dispersie van zeer stijve bollen (  $\alpha$  praktisch oneindig groot) in een lage concentratie, kan de Kernerformule worden geschreven als:

$$\frac{E}{E_c} = 1 + \phi(A+1) = 1 + k_E \phi \tag{15}$$

Voor stijve bollen in een matrix met een Poisson verhouding van 0.5 (rubber) heeft  $k_E$  de waarde 2.5 waardoor de formule van Einstein ontstaat:

$$\frac{E}{E_c} = 1 + 2.5\phi \tag{16}$$

Deze formule geldt ook voor de viscositeitsverhoging ten gevolge van bolvormige deeltjes. Voor niet bolvormige deeltjes worden de relaties duidelijk anders; dit effect is het gemakkelijkst in te zien in de Einsteinformule: de coëfficiënt  $k_E$  neemt toe bij afplatting en nog sterker bij verlenging. Als de bol wordt uitgerekt tot een ellipsoïde met een lengte/diameter verhouding van 10 neemt  $k_E$  toe van 2.5 tot 6. Staafjes en plaatjes werken dus sterker stijfheidsverhogend dan bolletjes.

Een meer uitgebreide vorm van de Einstein formule is de Einstein-Guth-Gold (EGG) relatie [Lit 5]. Deze formule kan worden gebruikt voor systemen met een zwakke binding tussen bolvormige vuldeeltjes en de matrix en een vulgraad lager dan 0.1:

$$\frac{E}{E_c} = 1 + 2.5 \phi + 14.1 \phi^2 \tag{17}$$

Als de deeltjes niet helemaal bolvormig zijn kan daarvoor worden gecorrigeerd door een vormfactor f in te voeren. Deze factor is gelijk aan de lengte/diameter verhouding van de deeltjes.



figuur 7: Young's modulus als functie van de vulgraad van alumina en glasbollen in een polystyreen matrix voor verschillende deeltjesgrootte.

· ·

De gewijzigde EGG relatie ziet er dan als volgt uit:

$$\frac{E}{E_c} = 1 = 0.67f \phi + 1.62f^2 \phi^2$$
(18)

Als  $\phi$  groter is dan 0.1 is het kan de formule van Mooney gebruikt worden. Mooney introduceerde een 'verdringingsfactor'  $\beta$  [Lit 5]:

$$\frac{E}{E_c} = \frac{2.5\Phi}{1-\beta\Phi}$$
(19)

Helaas wordt niet duidelijk welke waarde aan deze factor  $\beta$  moet worden toegekend.

Bij de Eilers-van Dijck relatie wordt uitgegaan van een goede adhesie tussen de fasen [Lit 6]:

$$\frac{E}{E_c} = (1 + \frac{1.25\Phi}{1 - V\Phi})^2$$
(20)

Met: V=sedimentatievolume/echt volume van de vulstof.

De Sato-Furukawa vergelijking tenslotte kent een adhesie parameter  $\zeta$  die verloopt van 0 voor perfecte adhesie tot 1 bij afwezigheid van adhesie:

$$\frac{E}{E_c} = (1 + \frac{y^2}{2(1-y)})(1 - \varphi\zeta) - \frac{y^2 \varphi\zeta}{(1-y)y^3}$$
(21)

Met:

$$\phi = y^{3} \zeta = (y^{3}/3)(1+y-y^{2})/(1-y+y^{2})$$

Hierbij is het oppervlakte-effect uit de theorie van Sato en Furukawa weggelaten uit de bovenstaande vergelijking voor moduli. [Lit 6]

#### 3.1.1 Afwijkingen van de theorie

2

De verschillende theorieën impliceren dat de moduli van composietmaterialen onafhankelijk zijn van de grootte van de vuldeeltjes. Experimenten tonen echter aan dat dit niet juist is. Experimenten van de TU Eindhoven geven aan dat de stijfheid van het composiet toeneemt met afnemende deeltjesgrootte [Lit 7]. De resultaten zijn weergegeven voor een polystyreen matrix gevuld met alumina en glas bolletjes in figuur 7. Er zijn verschillende verklaringen mogelijk voor dit effect:

1 De deeltjes vormen de kernen van de polymerisatie of stolling van het polymeer. Hierdoor ontstaat er een gebiedje met een hogere dichtheid omdat materiaal wordt aangevoerd vanuit de omgeving. De gebieden met een hogere dichtheid hebben een hoger elasticiteitsmodulus dan hun omgeving. Als de deeltjesgrootte afneemt, neemt het vulstofoppervlak toe waardoor het composiet stijver wordt [Lit 7].

2 Als de deeltjesgrootte afneemt, neemt de kans op agglomeratie toe. Als gevolg hiervan neemt de maximale vulgraad  $\phi_m$  af. Dit effect verhoogt de stijfheid van het materiaal [Lit 3].

3 Veel composieten hebben een huidje dat rijk aan polymeer is als gevolg van het vormen tegen een oppervlak. De dikte van deze laag is rechtevenredig met de deeltjesgrootte. Zoals later uitgelegd zal worden introduceert deze 'huid' een fout die in buig- of torsieproeven gemeten moduli te klein maakt. De fout neemt af met de deeltjesgrootte en als gevolg neemt de gemeten modulus toe [Lit 3].



figuur 8: Spannings-deformatie curve van een matrixpolymeer, door thermische krimpspanningen is de modulus van het materiaal rond een stijf deeltje kleiner dan elders in her polymeer.



figuur 9: Theoretische curve voor de breukrek als functie van de vulgraad (onderste curve, formule 23), waarbij een goede adhesie tussen de fasen is aangenomen.

Ook de deeltjesgrootteverdeling heeft een invloed op de moduli van composieten. Mengsels van verschillende grootte kunnen dichter pakken. Hierdoor wordt  $\phi_m$  verhoogd waardoor de stijfheid afneemt.

Veel moduli uit de literatuur zijn te laag ten gevolge van het 'huid-effect'. Tijdens het vormen komt er in het oppervlak van de meeste composieten een grotere fractie polymeer terecht dan in het totale materiaal. Nu hebben in torsie- en buigproeven, waar de grootste spanningen aan het oppervlak optreden, de eigenschappen van het oppervlak meer invloed dan het binnenste van het composiet. Hierdoor zijn gemeten moduli te laag.

Een ander fenomeen is de zogenaamde thermische krimpspanning. Men zou verwachten dat beneden de glastemperatuur van het polymeer de relatieve modulus  $E/E_c$  bijna onafhankelijk van de temperatuur is. In werkelijkheid neemt de relatieve modulus vaak behoorlijk af met dalende temperatuur. Dit is een gevolg van het niet overeenkomen van de uitzettingscoëfficiënten van de vulstof en de matrix. De door afkoeling veroorzaakte spanningen kunnen zo hoog worden dat het polymeer in het niet lineaire gebied van zijn spannings-deformatie curve terecht komt. In dit gebied is zijn modulus (de helling van de curve) lager dan in afwezigheid van spanning (in de oorsprong van de curve). De thermische krimpspanning  $\sigma^*$  is:

$$\sigma^* = KE_{c0}(\alpha_c - \alpha_v)(T_0 - T)$$
<sup>(22)</sup>

Met: K = een constante  $\sim 1$ 

E<sub>c0</sub>=de modulus van de continue fase zonder spanning

 $\alpha_c$  = de uitzettingscoëfficiënt van de continue fase

 $\alpha_v$  = de uitzettingscoëfficiënt van de vulstof

 $T_0$  =de temperatuur waar thermische spanningen ontstaan (meestal  $T_p$ )

Dit concept is geïllustreerd in figuur 8. De modulus rond de deeltjes is ten gevolge van thermische krimpspanningen lager dan de modulus van het polymeer dat niet onder spanning staat. Als de temperatuur daalt nemen de krimpspanningen toe waardoor de relatieve modulus afneemt. In extreme gevallen is de relatieve modulus slechts de helft van wat theoretisch wordt verwacht.

#### 3.2 Sterkte

In het algemeen veroorzaken vulstoffen een sterke verkleining van de breukrek. Meestal verlagen zij ook de treksterkte van een materiaal, al zijn daar vele uitzonderingen op zoals bijvoorbeeld roet in rubber.

3.2.1 Goede adhesie tussen de fasen

De afname van de breukrek  $\varepsilon_b$  in het geval van stijve deeltjes is een gevolg van het feit dat de hele uitrekking plaatsvindt in het polymeer. De eigenlijke rek in de matrix is dus veel groter dan die van het totale composiet. Dit effect is weergegeven voor het geval van goede adhesie in figuur 9. Alleen in speciale gevallen, waar de deeltjes scheurvorming stoppen zal de breukrek groter worden door het polymeer te vullen. De theorie over dit onderwerp is nu nog erg incompleet en de verwachte resultaten hangen af van het exacte breukmechanisme. Modellen kunnen echter wel een kwalitatief begrip geven. Als er een goede adhesie is tussen de fasen en de breuk vordert van deeltje naar deeltje in plaats van een perfect breukvlak op te leveren, zal de volgende relatie ongeveer opgaan [Lit 3]:

$$\varepsilon_b = \varepsilon_{bc} (1 - \phi^{1/3})$$

(23)

Met:  $e_b$  = breukrek composiet  $e_{bc}$  = breukrek continue fase



figuur 10: Spannings-deformatie curven van polyurethaan rubbers gevuld met verschillende fracties stijve deeltjes (getallen bij de curves).



figuur 11: Relatieve treksterkte als functie van de vulgraad voor twee lineaire en twee machtregels, voor vulgraden hoger dan 0.2 zijn de lineaire niet van de machtwetten te onderscheiden.

Deze relatie is grafisch weergegeven in figuur 9. De curve laat zien dat een kleine hoeveelheid vulstof een sterke verkorting van de breukrek kan veroorzaken. In het geval van slechte adhesie of een glad breukvlak zal de breukrek minder sterk afnemen met de vulgraad.

Vulstoffen induceren vaak zwichtpunten in rubbers en zachte polymeren. Dit is een gevolg van het bezwijken van de hechting tussen de vulstof en de matrix waardoor er een scherpe daling in de modulus optreedt. Het ontstaan van een zwichtpunt bij toenemende vulgraad is geïllustreerd in figuur 10. Dit zwichten als gevolg van ontvochtigen van de vulstof zou afhankelijk moeten zijn van het contactoppervlak en dus een functie van  $\phi^{2/3}$  volgens de meeste onderzoekers.

Dat dit een misvatting is, is uitgelegd door M.R. Piggott en J. Leidner [Lit 8]. Zij laten zien dat het vulstofoppervlak varieert met  $\phi^1$ . De opvatting dat het oppervlak varieert met  $\phi^{2/3}$  is ontstaan doordat impliciet werd uitgegaan van een gerangschikt systeem. Zodra we echter een niet gerangschikt systeem bekijken krijgen we een ander resultaat [bijlage 1]. Formules op basis van  $\phi^1$  blijken experimentele gegevens beter te beschrijven. Omdat de afwijkingen slechts klein zijn (zie figuur 11), worden formules in deze scriptie niet aangepast om de herkenbaarheid te vergroten.

Door formule 23 te combineren met vergelijkingen voor de elasticiteitsmodulus van een composiet kunnen we een uitdrukking vinden voor de treksterkte van polymeren die een lineair spannings-deformatie gedrag vertonen in het geval van goede adhesie. We nemen aan dat de treksterkte wordt gegeven door:

$$\delta_b = E \epsilon_b \tag{24}$$

#### Met: $\delta_{b}$ = treksterkte (spanning bij breuk)

De berekende resultaten zijn weergegeven in figuur 12 op basis van de formules van Kerner (7) en Eilers-van Dijck (20) voor de modulus. De treksterkte neemt eerst sterk af met toenemende vulgraad. Boven de 10 % stijgt hij echter, in de relatie van Eilers-van Dijck zelfs tot boven de sterkte van het pure polymeer. Beide theorieën voorspellen een toename van de sterkte met de vulgraad boven de 10 % als er een goede hechting tussen de fasen bestaat en er geen zwakke agglomeraten aanwezig zijn.

#### 3.2.2 Geen adhesie tussen de fasen

Als er helemaal geen hechting is tussen de vulstof en het polymeer kan de vulstof niets van de belasting dragen, die daardoor helemaal door de matrix wordt gedragen. In iedere dwarsdoorsnede van het composiet is de fractie polymeer gelijk aan de volumefractie polymeer in het composiet. Daarom zou men verwachten dat de treksterkte gelijk is aan het produkt van de treksterkte van het polymeer en de volumefractie polymeer. Echter, de vuldeeltjes verstoren de spanningsvelden zodat als het materiaal breekt de breuk van het ene vuldeeltje of holte naar de andere vordert. Een model zoals weergegeven in figuur 13 B houdt wel rekening met de afname in dwarsdoorsnede van het polymeer maar geeft geen mogelijkheid om het effect van de spanningsconcentratie rond deeltjes te berekenen. Een relatie die daar wel rekening mee houdt is [Lit 6]:

$$\frac{\delta_b}{\delta_{bc}} = (1 - \phi^{2/3})S \tag{25}$$

#### Met: S=spanningsconcentratiefactor (1 voor geen concentratie)

In het algemeen heeft S ongeveer de waarde 0.5. Formule 25 is weergegeven in figuur 12 voor S=1. De grafiek laat zien dat de treksterkte snel afneemt met toenemende vulgraad. De waarden voor het geen adhesie geval zijn hoger dan die voor perfecte adhesie voor vulgraden lager dan 15 %. Dit is het gevolg van het verwaarlozen van de spanningsconcentratie.



figuur 12: Theoretische curves voor de treksterkte van gevulde polymeren.



figuur 13: Model van gevulde polymeren waarin hechting en spanningsconcentratie 0 worden gesteld.

Een ander model dat een parameter voor de spanningsconcentratie gebruikt is het porositeitsmodel. Hierin worden vuldeeltjes beschouwd als holten omdat de deeltjes, ten gevolge van de afwezigheid van enige adhesie, geen invloed hebben op de mechanische eigenschappen. De parameter a is gerelateerd aan de spanningsconcentratie: hoe hoger de waarde, hoe meer spanningsconcentratie [Lit 9]:

$$\frac{\delta_b}{\delta_{bc}} = \exp(-a\phi) \tag{26}$$

Met: a=spanningsconcentratiefactor

In de theorie van Nicolais en Narkis wordt een factor K gebruikt die kwaliteit van de adhesie in rekening brengt [Lit 9]. Hoe lager de waarde, hoe beter de adhesie. In het geval van geen adhesie krijgt hij de waarde 1.21:

$$\frac{\delta_b}{\delta_{bc}} = (1 - K \phi^{2/3}) \tag{27}$$

Met: K=adhesieparameter







figuur 15: De relatieve bulkmodulus als functie van de volumefractie en de bulkmodulus van de tussenlaag.

#### IV STIJFHEID EN STERKTE VAN COMPOSIETEN; DRIE-FASEN MODELLEN

In hoofdstuk III zijn composieten steeds beschouwd als een mengsel van twee fasen, ieder met zijn eigen eigenschappen. De interactie tussen deze fasen werd slechts geclassificeerd als perfect of niet aanwezig maar werd niet nader onderzocht. In hoofdstuk IV wordt het grensvlak tussen de fasen beter bekeken. Sommige modellen gebruiken het specifieke oppervlak van de vulstof en proberen de hechting te kwantificeren. Andere modellen hanteren het concept ven een derde fase die tussenlaag of mesofase wordt genoemd.

#### 4.1 Het mesofase model

v=vulstof l=laagje m=matrix c=composiet

Met:

Chemische en fysische interacties en adsorptie van moleculen aan het vulstofoppervlak veroorzaken een tussenlaag tussen vuldeeltje en polymeer [Lit 10]. Als model voor dit drie-fasen systeem wordt een representatief volume-element aangenomen dat bestaat uit één deeltje met een tussenlaag die wordt omgeven door een laag matrixmateriaal, dat op haar beurt wordt omgeven door een laag materiaal met composieteigenschappen (figuur 14). De stralen van de schalen worden gekozen in overeenstemming met de volumefracties [Lit 11]:

$$\phi_{\nu} = a^3, \quad \phi_l = b^3 - a^3, \quad \phi_m = 1 - b^3$$
 (28)

Aan de grenslagen van de verschillende fasen in het composiet moeten de radiële en tangentiële spanningen, evenals de verplaatsingen, continu zijn. Om de bulkmodulus te berekenen wordt een alzijdige (hydrostatische) druk op het element bekeken. Met behulp van bovenstaande randvoorwaarden en veel wiskunde kan de volgende uitdrukking voor  $K_c$  worden gevonden:

$$K_{c} = \frac{K_{v}\phi_{v} + K_{I}\phi_{I}R_{K} + K_{m}\phi_{m}S_{K}}{\phi_{v} + \phi_{I}R_{K} + \phi_{m}S_{K}}$$
(29)

Waarin  $R_K$  en  $S_K$  functies zijn van de volumefracties en van de afschuif- en bulkmoduli van de vulstof en tussenlaag.

Deze relatie is moeilijk practisch toepasbaar vanwege de vele onbekende stofconstanten. Hij laat echter wel zien hoe belangrijk de modulus van de mesofase is voor de modulus van het composiet. Deze invloed is voor een 30 % deeltjesgevuld composiet weergegeven in figuur 15. Hieruit valt af te leiden dat stijve deeltjes alleen stijfheidsverhogend werken als de bulkmodulus van de tussenlaag groter is dan  $10^4$  Pa of  $10^6$  Pa voor een volumefractie van de tussenlaag van 0.001 en 0.1 respectievelijk.

De grootste verstijving treedt op bij de dikste laag ( $\phi_1=0.1$ ) met een K<sub>1</sub> van 10<sup>9</sup> Pa. Dit is ook de modulus van de vulstof. Het lijkt er dus op dat grotere deeltjes meer verstijvend werken. Dit staat lijnrecht tegenover de resultaten zoals vermeld in paragraaf 3.1.1.



figuur 16: Zwichtspanning van PP composieten als functie van de vulgraad ( $\bigcirc = C \ 100, \bigcirc = D2, \bigcirc = SU1, \bigcirc = A \ 200$ ).



figuur 17: Relatieve zwichtspanning van PP composieten als functie van de vulgraad (symbolen als in figuur 16).



figuur 18: Logaritme van de relatieve zwichtspanning van PP composieten als functie van de vulgraad (symbolen als in figuur 16).

#### 4.2 Het interactiemodel

Als we de theoretische relaties vergelijken met experimentele gegevens blijken de waarden soms sterk uiteen te lopen. Vooral een stijging van de sterkte bij toenemende vulgraad kan niet worden beschreven. Kennelijk zijn er nog belangrijke invloeden die niet in de verschillende formules tot uitdrukking komen. Om naast de afname van de effectieve dwarsdoorsnede ook rekening te houden met de grootte van het vulstofoppervlak, de mate van adhesie, de zwichtspanning van de matrix en agglomeratie van de deeltjes wordt nog een exponent toegevoegd. De volgende formule ontstaat dan [Lit 12]:

$$\frac{\delta_z}{\delta_r} = \frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \exp(B\phi)$$
(30)

Met:  $\delta_{z}$ =zwichtspanning composiet  $\delta_{zc}$ =zwichtspanning continue fase B=experimentele parameter

Deze vergelijking bestaat uit twee delen: de breuk brengt de afname in dwarsdoorsnede in rekening en de exponent kan aan experimentele gegevens worden aangepast om bovengenoemde effecten te verdisconteren die resulteren in een toename van de sterkte en niet worden meegenomen in bestaande formules. Een zelfde benadering is natuurlijk toepasbaar op de breuksterktes van composieten

4.2.1 Specifiek oppervlak

In figuur 16 is de zwichtspanning van PP composieten uitgezet als functie van de vulgraad voor vulstoffen met een verschillend specifiek oppervlak. Duidelijk is te zien dat bij een groot specifiek oppervlak de zwichtspanning toeneemt met de vulgraad. De codering van de vulstoffen is gegeven in tabel I.

Tabel I Karakteristieken van de onderzochte vulstoffen.

Trade mark	Producer	Abbreviation	Туре	Density <sup>P</sup> f (g/cm <sup>3</sup> )	Particle size (µm)	Specific surface Af (m <sup>2</sup> /g)
Calcilit 100	Alpha	C 100	CaCO,	2.71	78.0	0.5
Durcal 2	Omya	D2	CaCO	2.65	3.6	3.3
Socal U1	Solvay	SU1	CaCO	2.65	0.08	16.5
Aerosil 200	Degussa	A 200	SiO2	2	0.012	200
Durcal 2 "T" a)		D2 "T"	CaCO	2.65	3.6	0.6
Finntalc M05	Finnminerals	MO 5	talc	2.85	2.0	9.4
Carbon fibre	Hakuto	. C		1.67	10 <sup>4</sup> /18 <sup>b</sup>	)

a) 10 mm original length, 16-20 μm diameter b) treated with 0.75 w% stearic acid

Daarnaast laat figuur 17 zien dat als we

$$\delta_{zrel} = \frac{\delta_z}{\delta_{zrel}} \cdot \frac{1 + 2.5\varphi}{1 - \varphi} = \exp(B\varphi)$$

(31)

uitzetten tegen de vulgraad, dat wil zeggen het effect van de kleinere dwarsdoorsnede elimineren, de



figuur 19: Zwichtspanning van LDPE composieten als functie van de vulgraad (symbolen als in figuur 16).



figuur 20: Het effect van oppervlaktebehandeling op de zwichtspanning (□□ PVC, ○○LDPE, □○D2, □○D2"T").





relatieve zwichtspanning altijd toeneemt. Dit is sterker het geval bij een groter specifiek oppervlak. In figuur 18 is de relatieve zwichtspanning logaritmisch uitgezet. Hieruit blijkt dat vergelijking 31 de relatie tussen zwichtspanning en vulgraad goed beschrijft en dat de helling van de lijnen, de parameter B, het effect van een groeiend specifiek oppervlak in rekening brengt.

#### 4.2.2 Zwichtspanning van de matrix

In figuur 19 is de zwichtspanning van LDPE composieten met dezelfde vulstoffen weergegeven. De invloed van de grootte van het oppervlak is analoog aan dat voor PP composieten. Het grote verschil is dat hier al een verhoging van de zwichtspanning optreedt vanaf een specifiek oppervlak van  $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$  (B=4.39). Deze vergelijking laat de invloed zien van de zwichtspanning van de matrix. Hoe lager deze is hoe meer de zwichtspanning van het composiet zal toenemen met de vulgraad en met toenemend specifiek oppervlak van de vulstof.

#### 4.2.3 Matrix/vulstof interactie

Ook de mate van adhesie tussen de twee fasen kan worden verdisconteerd in de parameter B. In figuur 20 is voor twee polymeren het effect weergegeven van het behandelen van de vulstof met stearinezuur. Door deze behandeling daalt de oppervlaktespanning van de vulstof waardoor de adhesie afneemt. Duidelijk is te zien dat voor beide polymeren de zwichtspanning daalt ten gevolge van de behandeling. Dit effect komt tot uiting in de waarde van B.

#### 4.2.4. Agglomeratie

In figuur 21 is de invloed van agglomereren van de deeltjes weergegeven. In het ene geval werden de deeltjes goed gemengd in de smelt van het polymeer, terwijl in het andere geval (laagste curve) er niet werd geroerd waardoor grote aggregaten werden gevormd. Met toenemende vulgraad wordt het verslappende effect van de aggregaten sterker.

#### 4.2.5 Fysische evaluatie van parameter B

De parameter B maakt het mogelijk de invloed van fysische constanten en verschijnselen te kwantificeren. Zijn waarde is echter volledig gebaseerd op experimentele gegevens. Daarom wordt geprobeerd een fysische betekenis aan B te geven. We beschouwen daartoe de volumefracties continue fase, tussenlaag en vulstof:

$$\phi_c + \phi_l + \phi_v = 1 \tag{32}$$

In composieten met een slechte adhesie is ontvochtigen van het oppervlak het begin van scheurvorming dat tot zwichten leidt. Een maat voor de sterkte is dan de totale grensvlakenergie die toeneemt met het oppervlak. Als de adhesie echter sterker is dan de matrix moet de breuk altijd in het polymeer optreden en kan het composiet nooit sterker worden dan het polymeer. In de praktijk zien we echter zwichtspanningen van composieten die veel hoger zijn dan van het matrixmateriaal alleen. De invloed van het vulstofoppervlak wordt in dit geval verklaard doordat het polymeer dat geadsorbeerd is aan het oppervlak andere eigenschappen heeft dan het pure materiaal. De maximale vulgraad correspondeert dan met die situatie waarbij al het polymeer is geadsorbeerd in tussenlagen:

$$v_{\max} + \phi_l = 1 \tag{33}$$



figuur 22: Parameter B als functie van het specifiek oppervlak van de vulstof voor twee series metingen.

De zwichtspanning van het composiet is nu die van de tussenlaag,  $\delta_{zl}$ . De hoeveelheid gebonden polymeer wordt dan gegeven door:

$$\phi_l = l \rho_v A_v \phi_{v_{\text{max}}} \tag{34}$$

Met: l=dikte tussenlaag  $\rho_v=dichtheid vulstof$  $A_v=specifiek oppervlak vulstof$ 

Voor de dikte van de tussenlaag l kunnen we aannemen dat die evenredig is met de grensvlakspanning:

 $l=k\Delta\gamma_{12}$  (35)

Met:  $\Delta \gamma_{12}$ =grensvlakspanning

Door formules 33, 34 en 35 te combineren vinden we:

$$\phi_{\nu max} = \frac{1}{1 + k \Delta \gamma_{12} \rho_{\nu} A_{\nu}}$$
(36)

Als we nu formule 31 schrijven als:

$$\delta_{zred} = \delta_z \frac{1 + 2.5\phi}{1 - \phi} = A \exp(B\phi)$$
(37)

Dan kunnen we uit de voorwaarde  $\delta_{zred} = \delta_{zc}$  bij  $\phi = 0$  afleiden dat  $A = \delta_{zc}$ . Om B te bepalen nemen we de voorwaarde  $\delta_{zred} = \delta_{zl}$  bij  $\phi = \phi_{max}$ . Samen met formule 36 wordt dit uiteindelijk:

$$B = \ln \frac{\delta_{zl}}{\delta_{zc}} (1 + k\Delta \gamma_{12} \rho_{v} A_{v})$$
(38)

Hoewel de parameters  $\delta_{zl}$  en k nog onbekend zijn is de afhankelijkheid van B van  $\Delta \gamma_{12}$ ,  $\delta_{zc}$ ,  $\rho_v$  en  $A_v$  nu duidelijk geworden.

De theorie wordt goed gestaafd door experimenten. Alleen in het geval van het specifiek oppervlak gaat de lineaire relatie slechts op tot 5 m<sup>2</sup>/g (figuur 22). Daarboven treedt waarschijnlijk agglomeratie op waardoor de sterkte niet langer toeneemt.

#### 4.2.6 Treksterkte

Analoog aan de relatie voor de zwichtspanning kan er een formule voor de treksterkte worden afgeleid. Omdat er in dit geval veel grotere uitrekkingen in het spel zijn moeten twee extra parameters worden gebruikt. De afname van de dwarsdoorsnede als gevolg van de uitrekking wordt meegenomen door  $\lambda = L/L_c$ . De toename van de sterkte als gevolg van oriëntatie van de polymeerketens wordt uitgedrukt in de empirische parameter n. De relatie ziet er dan als volgt uit [Lit 13]:

$$\delta_b = \delta_{bc} \lambda^n \frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \exp(B\phi)$$
(39)

Met:  $\lambda = L/L_c$ 

n=empirische parameter (oriëntatie)



figuur 23: Treksterkten van PP/CaCO<sub>3</sub> composieten als functie van de vulgraad ( $\bigcirc$ : Calcilit 100  $A_v=0.5$ ,  $\bigcirc$ Millicarb  $A_v=2.2$ ,  $\bigcirc$ Polcarb  $A_v=5.0$ ).





figuur 25: Young's modulus van  $PP/CaCO_3$  als functie van de vulgraad (symbolen als in figuur 23).



Om de effecten van afnemende effectieve dwarsdoorsnede en versterking door oriëntatie weg te nemen schrijven we formule 39 weer in gereduceerde vorm:

$$\delta_{bred} = \frac{\delta_b}{\lambda^n} \frac{1+2.5\phi}{1-\phi} = \delta_{bc} \exp(B\phi)$$
(40)

Originele en gereduceerde treksterkten van enige  $PP/CaCO_3$  zijn weergegeven in figuur 23 en figuur 24 respectievelijk. Het is duidelijk dat de treksterkten toenemen met het vulstofoppervlak.

#### 4.2.7. Elasticiteitsmodulus

We kunnen nu een analoge formule opstellen voor de modulus van composieten:

$$E = E_c \frac{1 - \phi}{1 + 2.5\phi} \exp(B\phi) \tag{41}$$

De vraag is echter of hier het concept van kleinere effectieve dwarsdoorsnede wel toepasbaar is. De modulus wordt tenslotte bepaald bij deformatie=0. Als we de correctie weglaten krijgen we:

$$E = E_{exp}(B\phi) \tag{42}$$

Deze vorm wordt aannemelijk als we figuur 25 vergelijken met figuur 23. Het is waarschijnlijk niet zo dat de parameter B hier dezelfde fysische verschijnselen vertegenwoordigt als in het geval van sterkte. Als er geen deformatie is, is de polymeer/vulstof adhesie helemaal niet van belang. In figuur 25 is dan ook geen effect van het oppervlak waarneembaar. In dat geval zou B alleen de eigenschappen van de vulstof en de tussenlaag verdisconteren.

#### 4.2.8 Dikte van de tussenlaag

Als we experimenten beschouwen met steeds dezelfde materialen dan is het effect van de grensvlakspanning constant. Om vergelijkingen te maken kunnen we dan formule 38 vereenvoudigen tot:

$$B = (1 + A_{\nu} \rho_{\nu} l) \ln \frac{x_l}{x_c}$$
(43)

#### Met: $x_1$ =eigenschap tussenlaag (composiet) $x_c$ =eigenschap continue fase

En nog verder tot:

$$B = C_1 + C_2 A_{\nu} \tag{44}$$

De parameter B moet dus een lineaire functie van  $A_v$  zijn. De waarden van B zoals bepaald uit de experimenten met formules 42, 30 en 39 zijn weergegeven in figuur 26. Naast de lineariteit is te zien dat voor de verschillende eigenschappen de verandering van B met  $A_v$  verschilt. Uit de grafieken worden  $C_1$  en  $C_2$  bepaald (ook voor formule 41) waarmee de waarden van  $x_i$ ,  $x_c$  en 1 worden berekend. Deze waarden zijn weergegeven in tabel II. Als we de waarden zoals gevonden voor de modulus van de tussenlaag (23.4 GPa en 500 GPa) vergelijken met literatuurwaarden voor de modulus van de vulstof ( 26 GPa tot 47 GPa) dan verwerpen we formule 41 en daarmee het concept van afnemende dwarsdoorsnede in de berekening van de modulus.



figuur 27: Berekende laagdikte als functie van de rek.

Property	c <sub>1</sub> .	с <sub>2</sub>	× <sub>0</sub> (MPa)	× <sub>i</sub> (MPa)	لا (عسر) `
Ε,	5.77	0.082	$1.56 \cdot 10^{3}$	500.0.10	0.005
E	2.71	0.085	1.56-103	23.4.103	0.012
٥,	0.64	0.257	32.4	61.4	0.149
σγ	0.99	0.416	22.3	60.0	0.156

Tabel II Eigenschappen van de tussenlaag berekend uit verschillende, experimenteel bepaalde, mechanische eigenschappen.

De modulus wordt bepaald bij deformatie=0, de deformatie bij zwichten is aanzienlijk en bij breuk nog veel groter. Omdat de dikte van de tussenlaag berekend uit de modulus 10 maal kleiner is dan bepaald uit zwichtspanning en sterkte lijkt het aannemelijk dat er een verband bestaat tussen mate van deformatie en laagdikte.

In figuur 27 is de laagdikte weergegeven als functie van de gemiddelde rek bij zwichten en breken. De grafiek laat zien dat de laagdikte toeneemt tot het zwichtpunt en daarna constant blijft gedurende verlenging tot breuk. Om deze waarnemingen te verklaren is het volgende model bedacht. Tijdens stijfheidsmetingen wordt alleen het directe oppervlak van de deeltjes belast. Van der Waals krachten overheersen hier. Omdat zij een korte reikwijdte hebben wordt slechts een kleine laagdikte gevonden en is de modulus nauwelijks afhankelijk van de afmetingen van het oppervlak. Bij toenemende deformatie ontstaat er afschuiving en scheurvorming. Deze effecten worden beïnvloed door adsorptie van de moleculen aan het oppervlak. Omdat deze hun ketens uitstrekken in de matrix neemt de berekende laagdikte toe. Bij nog grotere deformatie wordt steeds meer polymeer van de vulstof gescheiden zodat boven het zwichtpunt de laagdikte niet meer toeneemt.

#### 4.3 Zuur/base karakter als maatstaf voor interactie

In veel theorieën wordt er van uitgegaan dat de attractie krachten tussen twee oppervlakken zijn op te splitsen in (London) dispersie krachten (d), waterstofbruggen (h) en dipoolinteracties (p). De adhesiearbeid volgt dan uit een optelsom:

$$W_{12} = W_{12}^d + W_{12}^k + W_{12}^p \tag{45}$$

Met:  $W_{12}$  = adhesiearbeid

Volgens F.M. Fowkes echter, zijn de waterstofbruggen slechts een vorm van zuur base interacties en vallen zij binnen het concept van elektronen donor en acceptor paren [Lit 14]. Voor de enthalpie van zuur/base interacties kunnen we de formule van Drago gebruiken:

$$-\Delta H^{zb} = C_z C_B + E_z E_B \tag{46}$$

Met: C,E = constanten van zuur (z) en base (b)

Dat met formule 46 ook de enthalpiën van waterstofbruggen kunnen worden benaderd wordt geïllustreerd door tabel III waar experimentele waarden worden vergeleken met berekende.

### 34 Stijfheid en sterkte van composieten

.

· .

Ten onrechte is vaak de theorie van London voor gassen gebruikt voor gecondenseerde fasen. Hierbij werd dan niet gerealiseerd dat in gassen de afstanden te groot zijn voor zuur/base interacties en dat door de aanwezigheid van meer dan één naburig molecule de dipoolinteracties worden geminimali-

Acid	Base	$\Delta H_{E+C}(12)$	$\Delta H_{Exp}(12)$
t-Butanol	Pyridine	4.3	4.3
	Dimethylsulfoxide	3.6	3.6
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Pyridine	11.0	11.5
Pheno1	Pyridine	7.9	8.0
	Trimethylamine	8.6	8.8
	Dibutylether	6.0	6.0
	Acetone	5.3	5.1
	Methyl Acetate	4.6	4.8
Thiophenol	Fyridine	2.4	2.4
	Dimethylformamide	0.6	0.5

Tabel III Vergelijking van berekende en experimentele waarden van waterstofbruggen (kcal/mol).

seerd. Fowkes liet zien dat in vloeistoffen en vaste stoffen de dipool/dipool krachten niet meetbaar bijdragen aan de interacties (zie tabel IV).

Tabel IV Berekende en experimentele enthalpiën (kcal/mol) van zuur/base paren met verschillende dipoolmomenten  $(\mu)$ , aceton is de base.

Acid	$\mu_1^2 \mu_2^2(20)$	<sup>∆H</sup> E+C <sup>(12)</sup>	$\Delta H_{Exp}(12)$
Iodine	0	3.3	3.3
Aluminum t	rimethyl 2.1	. 20.0	20.3
Chloroform	8.6	3.6	3.6
Water	28.4	3.2	3.2
p-Chloroph	enol 36.9	5.4	5.4

Als we daarom de dipoolinteracties weglaten en de waterstofbruggen onderbrengen bij de zuur/base interacties wordt de adhesiearbeid gegeven door:

$$W_{12} = W_{12}^d + W_{12}^{zb} \tag{47}$$

Mits er voldoende waarden van de constanten C en E bekend zijn kan de adhesie worden geoptimaliseerd door te zoeken naar matrix/vulstof paren die een sterke zuur/base interactie vertonen.

4.3.1 Breukrek en zuur/base karakter.

Om een inzicht te krijgen in de mate van interactie aan het vulstofoppervlak wordt het zuur/base karakter van PVC vergeleken met dat van drie vulstoffen [Lit 14]. Een maat voor de zuurgraad wordt verkregen door middel van inverse gaschromatografie (ICG). De dampen worden zodanig gekozen dat hun retentie door de stationaire fasen representatief is voor het proton donor/acceptor gedrag van de onderzochte vaste stof. Een maat hiervoor is het specifieke retentievolume  $V_{\rho}^{0}$ .

De met behulp van ICG bepaalde waarden van  $V_g^{0}$  zijn weergegeven in tabel V voor 30 °C.

$v^{o}$ for:	ĥAC	С4СО <sub>Э</sub>	C-black	Talc
and				
chloroform	6.7	7.4	225	57.9
t-butanol	8.7	5.4	198-	74.4
n-octane	11.6	2.4	307	59.2
benzene	18.5	5.3	724	73.3
t-butylamine	19.3	4.2	863	100.6

Tabel V Retentievolumina van verschillende gassen in de onderzochte stoffen.

Er is te zien dat er grote verschillen bestaan tussen de verschillende monsters maar interessanter zijn de verschillen in één kolom. Voor PVC en koolstof zijn de waarden voor de meer basische dampen erg hoog. De hoge absolute waarden van koolstof worden veroorzaakt door het erg grote oppervlak. De variatie voor  $CaCO_3$  en talk is minder sterk. Daaruit wordt geconcludeerd dat deze stoffen basisch zijn ten opzichte van PVC en koolstof.

Om de zuur/base karakters van de monsters beter te kunnen vergelijken wordt een nieuwe parameter ingevoerd:

$$\Omega = \frac{(V_g^0)_{zure \ damp}}{(V_g^0)_{basis ke \ damp}}$$
(48)

Hiervoor worden t-butanol en butylamine als referentiedampen genomen. De resultaten van deze berekening staan in tabel VI.

Tabel VI Interactie parameter  $\Omega$  bij verschillende temperaturen.

$\Omega  for:$ $(\circ^{o}C)$	PVC	CaCO <sub>3</sub>	C-black	Talc
30	0.45	1.29	0.23	0.74
60	0.49	1.22	0.27	0.77
90	0.54	1.20	0.34	0.78

Omdat een waarde  $\Omega < 1$  overeen komt met een zuur karakter kunnen we zeggen dat PVC en koolstof vrij zuur zijn terwijl talk licht zuur an CaCO<sub>3</sub> licht basisch is. Bij hogere temperatuur gaat  $\Omega$  naar 1 voor alle monsters. Als de interactieparameter  $\Omega$  vergeleken wordt met mechanische eigenschappen wordt er voor de modulus en sterkte geen zinnig verband gevonden. Dat is echter anders voor de breukrek. Door toevoeging van alle vulstoffen nam deze af ten opzichte van de referentie (320 % ± 20 % voor puur PVC).



figuur 28: Verandering van de breukrek als functie van de interactieparameter.





De verandering

$$\Delta \epsilon_b = (\epsilon_b)_{referentie} - (\epsilon_b)_{monster}$$
(49)

is in figuur 28 uitgezet tegen de grootte van de zuur/base interactie gegeven door:

$$|\Delta\Omega| = \Omega_v - \Omega_c \tag{50}$$

De interpretatie van deze grafiek is dan dat de adhesie ten gevolge van de sterkere zuur/base interactie is toegenomen waardoor de cohesie van het materiaal is vergroot.

#### 4.4 Thermodynamisch model van de tussenlaag

Een thermodynamisch model van de tussenlaag werd voorgesteld door W. Gutowski [Lit 16]. Daarbij wordt de Dupré relatie als uitgangspunt genomen:

$$W_{A}^{12} = -U_{12} = \gamma_{10} + \gamma_{2} - \gamma_{12}$$
(51)

Met:  $W_A^{12}$ =adhesie arbeid  $U_{12}$ =interactie energie  $\gamma_{10}$ =oppervlakte energie vulstof (in vacuüm)  $\gamma_2$ =oppervlakte energie matrix  $\gamma_{12}$ =grensvlakenergie

Samen met de relatie voor de interactiekracht

$$F_{12} = -\frac{dU_{12}}{dr}$$
(52)

Met:  $F_{12}$ =interactiekracht r=tussenruimte

geeft dit via een lange afleiding [Lit 16] uiteindelijk:

$$F_{12} = \gamma_1 \left[ \frac{3}{(\gamma_1/\gamma_2)^2} - \frac{2}{\Psi_1^2 (\gamma_1/\gamma_2)^3} \right]$$
(53)

Waarin:

$$\Psi_{1} = [\gamma_{C(1)}/\gamma_{1}]^{1/2}$$
(54)

Met:  $\gamma_{C(1)}$  = critische oppervlakte spanning bevochtiging vulstof

De waarde van  $\Psi_1$  ligt voor de meeste veelgebruikte materialen tussen de 0.95 en 1.0. In figuur 29 is formule 53 weergegeven door de ononderbroken lijn. Uit deze figuur is ook goed te zien dat formule 53 bestaat uit een deel dat de attractie en een deel dat de repulsie verwerkt.



figuur 30: Relatieve sterkte (als percentage van het maximum) als functie van de verhouding van de grensvlakenergieën.



figuur 31: Experimentele waarden van verschillende combinaties van materialen vergeleken met de theorie.

#### 4.4.1 Criterium voor maximale sterkte

De maximale interactiekracht kan worden gevonden door de afgeleide van relatie 53 nul te stellen. Het maximum heeft als coördinaten:

$$F_{MAX} = \gamma_1 \Psi_1^4 \qquad bij \qquad (\gamma_1 / \gamma_2)_{OPT} = \frac{1}{\Psi_1^2}$$
(55)

We kunnen nu de sterkte van het composiet uitzetten als percentage van wat maximaal haalbaar is als functie van de verhouding van de grensvlakenergieën (zie figuur 30). Omdat maximale sterkte samenvalt met een contacthoek van 0° kunnen we de grafiek als volgt in tweeën delen:

1) Links van het maximum, waar de contacthoek groter is dan 0° vindt er geen complete thermodynamische bevochtiging plaats. De sterkte neemt hier snel af met de verhouding van de grensvlakenergieën. Bij  $2/(3\Psi_1^2)$  zijn de attractie- en repulsiekrachten aan elkaar gelijk en gaat de grafiek door nul.

2) Rechts van het maximum neemt de sterkte asymptotisch af tot nul terwijl de contacthoek hier 0° is.

De waarde van bovenstaande theorie wordt onderstreept door figuur 31. Hier is de relatieve treksterkte van verschillende experimenten met verschillende matrix- en vulmaterialen uitgezet als functie van de verhouding van de grensvlakenergieën bij twee waarden van  $\Psi$ . De resultaten komen erg goed overeen.



figuur 33: Effect van het type mixer op de effectiviteit van de oppervlaktebehandeling (X=Haake,  $\bigcirc$ =Brabender).

#### V COUPLING AGENTS

Om de mechanische eigenschappen en/of het verwerkingsgedrag van met deeltjes gevulde composieten te verbeteren wordt steeds vaker gebruik gemaakt van coupling agents. Dit zijn stoffen die aan het oppervlak van de vulstof adsorberen en zo een tussenlaag vormen tussen de vulstof en de matrix. Omdat anorganische vulstoffen meestal een hoge oppervlakte energie hebben zijn zij zonder oppervlaktebehandeling thermodynamisch incompatibel met de matrix [Lit 20]. Hoewel adhesie in ieder koppelmechanisme een belangrijke rol speelt is het zeker niet de enige factor die wordt beïnvloed door coupling agents. De polymerisatie kan door een coupling agent worden geïnitieerd of getermineerd. De vuldeeltjes kunnen door een oppervlaktebehandeling makkelijker langs elkaar glijden waardoor ze minder gevoelig worden voor slijtage tijdens het mengen. Door een combinatie van bovengenoemde effecten kan er een ander breukmechanisme optreden in het composiet [Lit 17].

Verbeteringen van de mechanische eigenschappen kunnen op verschillende verschijnselen berusten:

1) Dispergeren. Als de deeltjes beter gedispergeerd zijn bestaan er minder agglomeraten die minder sterk zijn dan de deeltjes zelf.

2) Tussenlaag. Als de coupling agent een overgangslaag vormt of initieert in het polymeer zal er minder spanningsconcentratie optreden ten gevolge van verschillende eigenschappen van tegen elkaar aan liggende materialen.

3) Adhesie. Als de hechting aan het vulstofoppervlak de zwakste schakel is zullen de composieteigenschappen verbeteren met de adhesie tussen de fasen. Verbetering van adhesie kan op verschillende manieren tot stand komen:

3A) Chemische binding. Een bifunctioneel molecule kan zowel met de vulstof als met de matrix een chemische binding vormen. Of dit soort monomoleculaire bruggen werkelijk bestaan wordt steeds meer betwijfeld.

**3B)** Fysische binding. Moleculen met zowel een polaire als een niet-polaire eindgroep kunnen een fysische brug vormen tussen materialen die in dit opzicht tegengesteld zijn. Zij verbeteren de thermodynamische bevochtiging.

**3C)** Mengvormen. Er bestaan ook coupling agents die zich chemisch binden aan het vulstofoppervlak maar niet aan het polymeer. De hechting aan de matrix kan dan berusten op het interpenetreren van het polymeernetwerk en een netwerk van coupling agent moleculen of op een fysische interactie met de matrix. De tussenfase kan zelf ook bestaan uit meerdere lagen waarvan de eerste volledig chemisch gebonden is en de buitenste alleen nog door fysische interacties (dipool-dipool of H-brug).

#### 5.1 Hoeveel coupling agent.

Om te bepalen hoeveel coupling agent op het oppervlak terechtkomt tijdens het behandelen van een vulstof hebben Fekete en medewerkers [Lit 18] de oplosmethode gebruikt. Bij deze methode wordt de vulstof die met een bekende hoeveelheid coupling agent behandeld is gesuspendeerd in een oplosmiddel voor de coupling agent. De hoeveelheid opgeloste stof wordt dan gemeten. Zij mengden de vulstof met de coupling agent in twee verschillende mixers (Haake en Brabender). Met de oplosmethode werden de curves van figuur 33 gemeten.



figuur 34: C<sub>100</sub> als functie van het specifiek oppervlak.



figuur 35: Voorbehandeling (pretreatment) vergeleken met integraal mengen (integral addition).

Zij vonden twee belangrijke kengetallen:

1) Kleine hoeveelheden coupling agent worden volledig geabsorbeerd aan het oppervlak. Bij toenemende concentratie komt er een punt waarboven niet meer alles is geadsorbeerd. Dit punt, waar de curve niet meer lineair is, wordt  $C_{100}$  genoemd. Kennis van  $C_{100}$  is belangrijk omdat boven deze waarde er coupling agent in het polymeer kan oplossen waardoor de matrix verstoord wordt.

2) Als de concentratie nog meer toeneemt wordt er nog steeds meer aan het oppervlak gebonden maar de opgeloste concentratie neemt snel toe tot het punt  $C_{max}$ , waar er geen extra coupling agent meer aan het oppervlak wordt geadsorbeerd.

In de Haake mixer treden grote afschuifkrachten op waardoor er een goede menging ontstaat. In de Brabender mixer is de menging minder goed waardoor er klonten vulstof ontstaan en er minder coupling agent wordt gebonden als gevolg van het kleiner zijn van het oppervlak. In figuur 34 is  $C_{100}$  uitgezet als functie van het specifiek oppervlak van de vuldeeltjes. De verwachte lineaire correlatie komt er mooi uit.

Door de adsorptie van surfactantmoleculen aan het oppervlak neemt de oppervlaktespanning af. Ook de zwichtspanning neemt af met toenemende bezetting van het oppervlak. Dit impliceert een zwakkere polymeer/vulstof interactie die overeenkomt met de grensvlakspanning en de adhesiearbeid die afhankelijk zijn van de oppervlaktespanning van de deeltjes.

#### 5.2 Voorbehandelen of integraal toevoegen.

Coupling agents kunnen op verschillende manieren worden toegepast. De belangrijkste keuze die moet worden gemaakt is tussen het voorbehandelen van de vulstof en het toevoegen van de coupling agent aan een mengsel van polymeer en deeltjes ("integraal mengen"). De voorbehandelingsmethode vergt extra processtappen waar de coupling agent wordt gehydrolyseerd in een waterige oplossing of wordt verdund in een oplosmiddel om op de vulstof gesproeid te worden. Een variant hierop is het droog mengen van vulstof en coupling agent. De integrale mengmethode vergt een zeer goede menging en vaak lange mengtijden om de coupling agent naar het vulstofoppervlak te laten migreren. Een uniforme oppervlakteverdeling over meerdere batches is dan ook een groot probleem bij het toepassen van deze methode op industriële schaal. Het belangrijkste voordeel van het integraal mengen is de lagere prijs van onbehandelde vulstof t.o.v. behandelde.

Canova en medewerkers [Lit 19] onderzochten de invloed van de verschillende toevoegingsmethoden op de buigsterkte van polyester composieten. De toevoeging van de coupling agent (in dit geval MPS) veroorzaakte in alle gevallen een toename van de sterkte. Echter, de voorbehandelingsmethode bleek sterkere composieten op te leveren dan de integrale mengmethode. De resultaten zijn weergegeven in figuur 35. De lagere sterkten van de integrale methode zijn waarschijnlijk een gevolg van incomplete migratie van de coupling agent naar het vulstofoppervlak. Daarnaast kan de achtergebleven coupling agent en de methanol die tijdens de hydrolyse van de coupling agent wordt gevormd de polymerisatiereactie hinderen. .

·

#### VI CONCLUSIES

Er werd onderzocht welke variabelen en fenomenen invloed hebben op de stijfheid en sterkte van met stijve deeltjes gevulde polymeren. In de klassieke theorieën zijn naast de vulgraad alleen de mechanische eigenschappen van de vulstof en het matrixmateriaal verwerkt. Deze theorieën zijn redelijk bruikbaar om de stijfheid van composieten te voorspellen en kunnen zelfs het effect van thermische krimpspanningen op de modulus verklaren. Bij het verklaren van het verloop van de sterkte schieten zij echter tekort. Doordat de adhesie tussen de fasen slechts wordt gekarakteriseerd als perfect of niet aanwezig kunnen alleen de uiterste gevallen van kleinere belaste lengte en kleinere belaste doorsnede theoretisch worden benaderd. Om de theorie beter bij de experimentele waarden aan te laten sluiten kunnen er nog experimentele adhesie- en spanningsconcentratie parameters worden toegevoegd. De invloed van de deeltjesgrootte en daarmee van het specifiek oppervlak wordt 0 verondersteld.

Het mesofase model, dat tussen de vuldeeltjes en de matrix een mesofase definieert, voorspelt dat als de tussenlaag stijver is dan de matrix kleine deeltjes meer stijfheidsverhogend zullen werken dan grote omdat de volumefractie van deze laag dan groter is. Als de modulus van de tussenlaag kleiner is dan van het matrixmateriaal zullen kleine deeltjes meer verslappen dan grote. Experimenten van de T.U. Eindhoven laten zien dat de modulus van een polystyreen composiet toeneemt met afnemende diameter van de glasbollen. Kennelijk is in dit systeem de modulus van de tussenlaag groter dan van de matrix. We kunnen dus stellen dat het specifiek oppervlak van de vulstof alleen van invloed is op de stijfheid van het composiet als er een tussenlaag bestaat die een andere modulus heeft dan de deeltjes.

Om de invloed van de deeltjesgrootte, agglomeratie en de mate van adhesie op de sterkte van composieten te kwantificeren wordt in het interactiemodel het effect van de afnemende dwarsdoorsnede geëlimineerd en een experimentele parameter B ingevoerd. In de onderzochte systemen neemt de sterkte toe met toenemend specifiek oppervak, met toenemende adhesie en met afnemende agglomeratie. De sterkte neemt, na eliminatie van de afnemende effectieve dwarsdoorsnede, ook altijd toe met de vulgraad. De sterkte van het composiet zal toenemen met de vulgraad als het specifiek oppervlak van de vulstof en de adhesiekracht zo groot zijn dat er meer kracht op de vulstof kan worden overgedragen dan op het pure polymeer.

De adhesie wordt volledig gekarakteriseerd door de verhouding van de grensvlakspanningen van de vulstof en het polymeer. Een theoretische relatie voor de sterkte als functie van deze verhouding blijkt de sterkte zeer goed te voorspellen. Wat makkelijker practisch toe te passen is het zuur/base interactie principe. Op grond van zuur/base constanten worden combinaties van materialen gemaakt die een sterke interactie zullen vertonen. Experimenten bevestigen de bruikbaarheid van deze methode alleen voor de breukrek.

Om de mechanische eigenschappen van vulstof/matrix combinaties te verbeteren kan er gebruik worden gemaakt van coupling agents. Voor een hogere stijfheid moeten deze een tussenlaag induceren die een grotere modulus heeft dan het polymeer. Om het composiet sterker te maken kan de adhesie tussen de fasen of de dispersiegraad van de vuldeeltjes worden vergroot. Tijdens het toevoegen van een coupling agent wordt eerst een punt bereikt waarboven niet meer alles absorbeerd aan het oppervlak. Daarna wordt de maximale oppervlakteconcentratie bereikt waarboven er geen extra coupling agent wordt geabsorbeerd. Het voorbehandelen van de vulstof met coupling agent blijkt sterkere composieten op te leveren dan het integraal mengen van polymeer, vulstof en coupling agent. .

#### LITERATUUR

- [1] L.E. Nielsen: Mechanical properties of polymers and composites deel 1, 1974.
- [2] R.J. Young: Introduction to polymers, 1981.
- [3] L.E. Nielsen: Mechanical properties of polymers and composites deel 2, 1974.
- [4] A.K. van der Vegt: Mogelijkheden kunststof sterk vergroot door polymeercomposieten, 1985, Nederlandse chemische industrie nr. 9.
- [5] R.B. Seymour: The role of fillers and reinforcements in plastics chemistry, 1973, Katz en Milewski: Fillers and reinforcements for plastics.
- [6] L.E. Nielsen: Simple theorie of stress-strain properties of filled polymers, 1966, J. appl. polym. sci. 10,97.
- [7] P.H.T. Vollenberg en D. Heikens: The effect of particle size on the mechanical properties of composites, 1986, Ishida en J.L. koenig: Composite interfaces.
- [8] M.R. Piggott en J. Leidner: Misconceptions about filled polymers, 1974, J. appl. polym. sci. 18, 1619.
- [9] S.N. Maiti en P.K. Mahapatro: Mechanical properties of i-PP/CaCo<sub>3</sub> composites, 1991, J. appl. polym. sci. 42, 3101.
- [10] F.H.J. Maurer, R. Simha en R.K. Jain: on the elastic moduli of particulate composites: interlayer versus molecular model, 1986, Ishida en J.L. koenig: Composite interfaces.
- [11] F.H.J. Maurer: An interlayer model to describe the physical properties of particulate composites, 1990, H. Ishida: Controlled interfaces in composite materials.
- [12] B. Pukánszky, B. Turcsányi en F. Tüdös: Effect of interaction on the tensile yield stress of polymer composites, 1988, H. Ishida: Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites.
- [13] B. Pukánszky en F. Tüdös: Indirect determination of interphase thickness from the mechanical properties of particulate filled polymers, 1990, H. Ishida: Controlled interfaces in composite materials.
- [14] F.M. Fowkes: Acid-base interactions in polymer adhesion, 1982, B.E. Jacobson en K.L. Mittal: surface modification, cleaning and adhesion.
- [15] H.P. Screiber: Application of acid-base interaction concepts to filled polymer systems.
- [16] W. Gutowski: A thermodynamic model of the matrix-reinforcement interface: experimental verification, 1988, H. Ishida: Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites.
- [17] E.P. Plueddemann: Coupling agents and interfacial agents and their effects on mechanical properties, D.W. Clegg en A.A. Collyer: Mechanical properties of reinforced themoplastics.
- [18] E. Fekete, B. Pukánszky, A. Tóth en I. Bertóti: Surface modification and characterization of particulate filled mineral fillers, 1990, J. coll. and Int. sci. 135, 200.

- [19] L.A. Canova, S. Craig Stafford en A.D. Ulrich: Effect of filler treatment method on properties of polyester composites, 1987, 42<sup>nd</sup> Annual conference, Composites institute, The society of the plastics industry.
- [20] M. Rätzsch: The influence of the interface in polymer composites, 1988, H. Ishida: Interfaces in polymer, ceramic and metal matrix composites.



#### BIJLAGE I

Beschouw een materiaal dat willekeurig gedispergeerde deeltjes bevat van verschillende vorm en grootte. We bekijken een kubus van dit materiaal die groot genoeg is om representatief te zijn voor het hele composiet (zie figuur op de linker pagina). Iedere rechte lijn door de kubus zal een lengtefractie vulmateriaal bevatten die gelijk is aan iedere andere lijn die even lang is. Evenzo zal ieder vlak door de kubus een oppervlaktefractie materiaal bevatten die gelijk is aan ieder ander even groot oppervlak. In de figuur zal de lijn OX en iedere lijn in het vlak OXDY een gelijke lengtefractie, zeg Lf, bevatten. Het totale oppervlak aan deeltjes in een plakje dy van het oppervlak OXDY is Lfady, waarbij a de lengte van een ribbe is. Om nu de oppervlaktefractie van vlak OXDY, zeg Af, uit te rekenen, sommeren we het oppervlak aan deeltjes van alle plakjes dy over de hele kubus en delen we door het totale oppervlak van vlak OXDY:

$$Af = \frac{1}{a^2} \int_0^a Lf a dy = Lf$$

Het totale volume aan deeltjes tussen twee parallelle vlakken met tussenruimte dy is gelijk aan Afa<sup>2</sup>dy. Sommeren geeft dan:

$$Vf = \frac{1}{a^3} \int_0^a Afa^2 dy = Af$$

Dus, Lf = Af = Vf.

Als we nu een gerangschikt systeem bekijken krijgen we een ander resultaat. Als we een kubus nemen met een bol met straal r in het midden dan is de volumefractie:  $Vf = 4\pi r^3/(3a^3)$ . De oppervlaktefractie is afhankelijk van het vlak dat wordt bekeken. Voor ieder zijvlak is het 0. Voor het vlak door het midden en parallel aan een zijkant is het:  $Af = \pi r^2/a^2 = 1.2Vf^{2/3}$ . Deze vorm wordt veel gebruikt. Voor een diagonaal vlak is de oppervlaktefractie:  $Af = 2\pi r^2/a^2 = 1.7Vf^{2/3}$ . Als we nu sommeren over heel veel willekeurig gekozen vlakken dan vinden we:  $Af = 4\pi r^3/(3a^3) = Vf$ .

Het is erg onwaarschijnlijk dat er een ordening bestaat in composieten. In kleine volumes en bij hoge volumefracties kan er enige ordening aanwezig zijn. Maar verschillende geordende volumina zullen ten opzichte van elkaar niet gerangschikt zijn. Bij lage beladingen zal er helemaal geen sprake zijn van enige ordening [Lit 5].

