

**STABILITEIT VAN THERMOTROOP VLOEIBAAR
KRISTALLIJN POLYMEER/THERMOPLAST MENGSELS**

Afstudeerscriptie
Technische Universiteit Delft
Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
Vakgroep Technologie van Macromoleculaire Stoffen

Afstudeerdocent : Prof. Dr. Ir. A. Posthuma de Boer
Afstudeerbegeleider : Ir. A. G. C. Machiels

Februari 1993
R.J. Busser

SAMENVATTING

Om de kennis over zelfversterkende polymeermengsels met thermotroop vloeibaar kristallijne polymeren (TLCP's) als vezelcomponent te vergroten, is onderzoek verricht naar de stabiliteit van deze TLCP vezels in diverse matrixmaterialen. Bij verwarming boven het smeltpunt van beide componenten kan de vezelmorfologie, vanwege de hoge grensvlakenergie, een verandering ondergaan waarbij vezels overgaan in druppels. Deze verandering verloopt via een tweetal mechanismen: retractie van korte vezels tot een bol en opbreken van lange vezels via het Rayleighverstoringsmechanisme waarbij axisymmetrische sinusvormige verstoringen uitgroeien totdat de vezels opbreekt in een rij bolletjes. Deze beide theorieën gaan uit van Newtonse vloeistoffen en negeren daarmee het visco-elastisch gedrag van polymeren. De bestaande theorieën van beide mechanismen zijn beproefd voor een aantal thermoplasten als matrixpolymeer en Vectra A900 als TLCP-vezel.

Het sterke niet-Newtonse vloeigedrag van TLCP doet vermoeden dat deze Newtonse theorieën niet toereikend zijn voor toepassing op systemen met TLCP's, daarom is een poging ondernomen om elasticiteit van de vloeistoffen in de theorie voor Rayleighverstoringen te verwerken door de vloeistoffen te beschrijven met Maxwell-elementen.

Omdat de grensvlakspanning een grote rol speelt in de opbreektheorieën en deze parameter nog onbekend is voor systemen met Vectra is een aantal methoden toegepast grensvlakspanningen te meten. Reeds langer bekende methoden zoals contacthoekmetingen en de "spinning drop" methode zijn gebruikt maar ook een recent ontwikkelde theorie waarbij de grensvlakspanning wordt bepaald uit rheologische metingen aan een dispersie via oscillerende afschuiving.

De opbreekexperimenten tonen dat opbreektijden voor vezels met diameters van 10-20 μm variëren van enkele seconden tot meerdere minuten en in sommige gevallen helemaal geen opbreekgedrag vertonen.

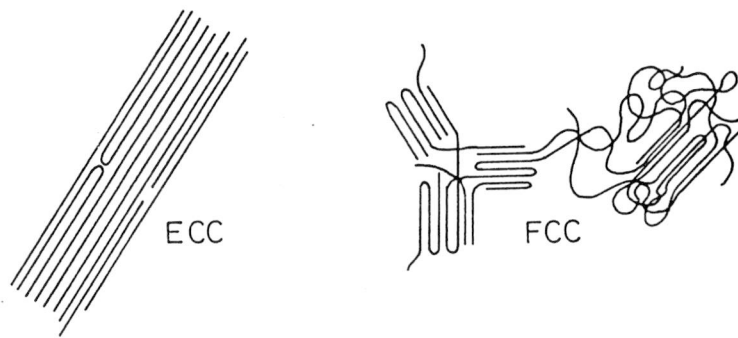
De uitbreiding van de theorie met beschrijving via Maxwell-elementen blijkt analytisch oplosbaar bij toepassing van een enkelvoudig Maxwell-element en toont stijging van de opbreeksnelheid bij toename van de elasticiteit. Hierbij blijkt de invloed van elasticiteit van de matrix sterker dan die van de vezel.

De verschillende methoden voor bepaling van grensvlakspanning geven geen éénduidige waarden.

Inhoudsopgave

<u>1. Inleiding</u>	<u>3</u>
<u>2 Theorie</u>	<u>7</u>
<u>2.1 Mengen van thermoplasten</u>	<u>7</u>
<u>2.1.1 Distributief mengen</u>	<u>7</u>
<u>2.1.2 Dispersief mengen</u>	<u>9</u>
<u>2.1.3 Coalescentie</u>	<u>10</u>
<u>2.2 Mengen van thermoplasten met thermotrope LCP's</u>	<u>11</u>
<u>2.2.1 Thermotrope LCP's</u>	<u>12</u>
<u>2.2.2 Mengsels met LCP's</u>	<u>14</u>
<u>2.3 Opbrekgedrag van lange vloeistofcilinders</u>	<u>15</u>
<u>2.3.2 Opbrektheorie voor niet-Newtonse vloeistoffen</u>	<u>17</u>
<u>2.4 Opbrekgedrag van korte vezels</u>	<u>19</u>
<u>2.5 Methoden van grensvlakspanningsbepaling</u>	<u>22</u>
<u>2.5.1 Metingen via oscillerende afschuiving van een</u> <u>polymeer-smelt</u>	<u>22</u>
<u>2.5.2 De 'Spinning Drop' methode</u>	<u>24</u>
<u>2.5.3. Contacthoek metingen</u>	<u>24</u>
<u>2.5.4. Berekening via groepsbijdragen</u>	<u>26</u>
<u>3 Motivatie en opzet onderzoek</u>	<u>27</u>
<u>4 Materialen,apparatuur en werkwijze</u>	<u>29</u>
<u>4.1 Gebruikte materialen</u>	<u>29</u>
<u>4.1.1 Vezelmateriaal</u>	<u>29</u>
<u>4.1.2 Matrixmaterialen</u>	<u>29</u>
<u>4.1.3 Karakterisering</u>	<u>30</u>
<u>4.2 Opbrekexperimenten</u>	<u>30</u>
<u>4.2.1 Preparaatbereiding</u>	<u>31</u>
<u>4.2.2 Metingen</u>	<u>32</u>
<u>4.3 Oscillerende afschuifmetingen</u>	<u>32</u>
<u>4.4 De 'spinning drop' methode</u>	<u>33</u>
<u>4.5 Contacthoekmetingen</u>	<u>34</u>
<u>5 Resultaten</u>	<u>36</u>
<u>5.1 Karakteriseringsmetingen</u>	<u>36</u>
<u>5.2 Opbrekmetingen</u>	<u>37</u>
<u>5.2.1 Opbrekmetingen aan Rayleigh-verstoringen</u>	<u>37</u>
<u>5.2.2 Retractie-metingen aan korte vezels</u>	<u>40</u>
<u>5.3 Resultaten van oscillerende afschuifmetingen</u>	<u>42</u>

<u>5.4 Resultaten van de 'spinning drop' metingen</u>	<u>43</u>
<u>5.5 Resultaten grenshoekmetingen</u>	<u>44</u>
<u>5.6 Uitbreiding opbrektheorie</u>	<u>45</u>
<u>6 Conclusies en suggesties</u>	<u>47</u>
<u>7 Literatuurlijst</u>	<u>49</u>
<u>Symbolenlijst</u>	<u>51</u>



figuur 1. Schematische weergave van een ECC- en FCC morfologie

1. Inleiding

Thermoplastische polymeren hebben zich vandaag de dag een aanzienlijke plaats verworven binnen het veld van constructiematerialen. Grote voordelen boven de meer klassieke materialen zoals metalen, hout en steen zijn o.a. de lage soortelijke massa, de relatief eenvoudige en goedkope verwerking tot zeer complexe vormen, de corrosiebestendigheid en voor een deelgroep: de doorzichtigheid.

De mechanische eigenschappen van deze groep van polymeren blijven echter achter bij die van andere materialen. Met name stijfheid en sterkte zijn veel lager dan verwacht zou worden als men uitgaat van de sterke covalente bindingen tussen de monomeren waaruit polymeerketens zijn opgebouwd. Dit verschil wordt veroorzaakt door de flexibiliteit van deze bindingen waardoor de ketens in vloeibare of opgeloste toestand een verstrengelde kluwen conformatie aannemen. Deze conformatie van de ketens geeft een maximale entropie voor deze toestand. Wanneer nu het oplosmiddel wordt verwijderd of de vloeibare smelt wordt afgekoeld en de conformatie niet verandert, spreken we van een amorf polymeer. Bij belasting van het polymeer moeten nu vooral de verstrengelingen van de ketens en de secundaire bindingen tussen de ketens de krachten overbrengen.

Treedt er echter kristallisatie op, we spreken dan van semi-kristallijne polymeren, dan verandert de configuratie tijdens de overgang naar vaste toestand dusdanig dat ketendelen een kristalrooster vormen. In het ideale geval liggen de ketens volledig gestrekt naast elkaar, men noemt dit de ECC-(Extended Chain Crystal)-morfologie (zie fig. 1.). De weglengte die ketendelen hiervoor moeten afleggen tijdens de kristallisatie is echter dermate groot dat over het algemeen een andere morfologie ontstaat waarvoor minder grote afstanden hoeven worden afgelegd, de de FCC-(Folded Chain Crystal)-morfologie. Hierbij ontstaan kleine kristallijne gebiedjes van gevouwen ketendelen met daartussen amorfe gebiedjes (zie fig. 1.). De mechanische eigenschappen in een dergelijk polymeer worden voornamelijk bepaald door deze amorfe gebiedjes zodat er weinig verschil is met volledige amorfe polymeren.

Om de mechanische eigenschappen te verbeteren, zijn er verschillende routes te volgen. Men kan niet-polymeere componenten toevoegen ter versterking of het polymeer zelf aanpassen hetzij via de molecuulstructuur, hetzij via de morfologie.

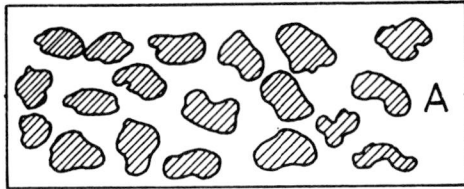
- toevoegen van niet-polymeere componenten

In dit geval spreekt men van composieten. Het polymeer kan worden gevuld met b.v. glasbolletjes, mica, kalk, kwarts of roet ten behoeve van de stijfheid of de slijtvastheid. Voor verhoging van de sterkte kunnen vezels van b.v. glas of koolstof worden toegevoegd. Deze toevoegingen brengen echter een aantal nadelen met zich mee:

1. moeilijke verwerkbaarheid, enerzijds omdat de deeltjes zich moeilijk laten inmengen in het polymeer zodat het moeilijk is een goede uniforme verdeling te krijgen, anderzijds omdat de viscositeit sterk stijgt als gevolg van de toevoeging
2. de vezels kunnen makkelijk breken tijdens de verwerking waardoor de versterkende werking sterk afneemt
3. de vaak harde deeltjes versterken de slijtage aan de verwerkingsapparatuur
4. het uiteindelijke produkt is niet of moeilijk te herverwerken

- aanpassen van het polymeer zelf

Ook dit is weer onder te verdelen in twee routes; enerzijds kan de polymeerstructuur veranderd worden waarbij starre ketendelen, zoals bijvoorbeeld aromaatgroepen, in het molecuul worden ingebouwd. Hierdoor kunnen de polymeerketens makkelijker geordend worden waardoor de sterkte en stijfheid toenemen. Een voorbeeld van deze route zijn de vloeibaar kristallijne polymeren, meestal aangeduid met de Engelse afkorting LCP's (liquid crystalline polymers). In paragraaf 2.2.1 zullen deze LCP's uitvoeriger besproken worden. Hier zullen we ons beperken tot de feiten dat LCP's te verdelen zijn in lyotrope LCP's die slechts in opgeloste toestand vloeibaar kristallijn gedrag vertonen en in vaste toestand bij verwarming degraderen voordat het smeltpunt wordt bereikt, en thermotrope LCP's (TLCP's) die wel smeltverwerkbaar zijn. Naast de hoge sterkte en stijfheid zijn ook de lage smeltviscositeit van smeltverwerkbare LCP's en de lage uitzettingscoëfficiënt grote voordelen van deze groep polymeren. Groot nadeel van deze LCP's is de hoge prijs waardoor toepassing beperkt blijft tot situaties waarbij de specifieke eigenschappen van groot belang. Een recente toepassing is het gebruik van TLCP's bij de fabricage van elektronische componenten.



figuur 2. Dispersie systeem (A), Co-continu systeem(B)

De andere mogelijkheid om het polymeer aan te passen is de verwerking zo te kiezen dat er een gunstige morfologie ontstaat. Men spreekt dan van zelfversterking of 'in situ' versterking. Dit is mogelijk voor een enkelvoudig polymeer of voor een mengsel van twee of meer polymeren:

- a. Enkelvoudige polymeren. De verwerking wordt zo gekozen dat de georiënteerde kristallisatie bevorderd wordt. Voorbeelden hiervan zijn : 1. oriëntatie geïnduceerde kristallisatie waarbij het polymeer in vaste toestand getrokken of geëxtrudeerd wordt zoals bij de experimenten van Ward [1,2] met lineair polyetheen ; 2. stromingsgeïnduceerde kristallisatie waarbij spinnen of extrusie vanuit de gesmolten toestand wordt toegepast (v.d. Vegt [3]) of het gelspinnen en geroerde kristallisatie waarbij wordt uitgegaan van een polymeer-oplossing (Pennings [4]).
- b. Polymeermengsels of *blends*. Hierbij worden twee (of meer) thermoplastische polymeren met elkaar vermengd. De componenten zijn om thermodynamische redenen meestal niet op segmentele schaal met elkaar mengbaar (uitzonderingen hierop zijn b.v. PS/PPO en PVC/PMMA mengsels); er ontstaat daarom een twee fasen morfologie ofwel een heterogeen polymeermengsel die in twee hoofdgroepen is onder te verdelen (zie fig. 2):
 - ⊗ een co-continu systeem; beide fasen vormen een netwerk welke in elkaar verweven zijn
 - ⊗ een dispersie systeem; één fase is continu (dit noemt men de matrix), de andere fase is gedispergeerd aanwezig als bollen, ellipsoïden, vezels of lamellen

Afhankelijk van de keuze van de componenten en de gevormde morfologie is het mogelijk een materiaal met de gewenste mechanische eigenschappen te verkrijgen. Zeer interessant is het systeem waarbij een relatief sterk polymeer vezels vormt in de matrix van een relatief zwak polymeer. Het resultaat wordt wel aangeduid met de term "in-situ composiet". Het heeft niet de eerder genoemde nadelen van het toevoegen van vaste vezels en blijft goed verwerkbaar. Zo biedt dit systeem nieuwe verwerkings mogelijkheden voor vezelversterkt materiaal zoals bijvoorbeeld folieblazen; een verwerkingsmethode niet mogelijk is voor systemen die versterkt zijn met niet-polymeer componenten.

Een combinatie van bovengenoemde methoden is het maken van een blend van een "gewoon" thermoplastisch polymeer en een TLCP waarbij het TLCP een vezelmorfologie aanneemt in de matrix van het andere polymeer en het proces zo gestuurd wordt dat deze morfologie ook na de overgang naar vaste toestand nog aanwezig is. Het TLCP heeft als voordelen dat het makkelijk is te dispergeren tot vezels en dat de stijve ketens van het TLCP dit tot sterk vezelmateriaal maakt. Het resultaat is een vezelversterkt polymeer zonder dat er vaste vezels hoeven te worden toegevoegd.

Het menggedrag en de uiteindelijke morfologie worden bepaald door de rheologische eigenschappen van de beide componenten, de grensvlakspanning tussen de componenten, de mengverhouding en de aard van de opgelegde deformatie tijdens het mengproces.

Om tot deze optimale morfologie te komen, zal echter bekend moeten zijn wat de rol van alle parameters is in dit proces. Naast de deformerende spanningen die de vezelvorming bewerkstelligen, zijn er ook tegenwerkende spanningen veroorzaakt door de grensvlakspanning. Als de dimensies van de fasen tijdens het mengproces afnemen, nemen de kromtestralen van de deeltjes toe en daarmee de grensvlakspanning waardoor de vezelvorming kan worden gestopt en zelfs teniet worden gedaan: bij vezels met kleine lengte/diameter (L/D) verhouding kan retractie naar de bolvorm optreden, bij grote L/D verhouding kan opbreken tot een rij bolletjes plaatsvinden.

Het in dit verslag beschreven onderzoek richt zich op het bepalen van karakteristieke tijden van opbreken cq. retractie van TLCP vezels in diverse matrices; het onderzoeken van diverse mogelijkheden voor de bepaling van de grensvlakspanning tussen de fasen alsmede een poging om de theorie te verbeteren die het opbreken van vloeistofcilinders beschrijft.

Dit onderzoek is verricht in het kader van het 4^e jaars afstudeeronderzoek voor materiaalkunde studenten aan de TU Delft. Het is uitgevoerd binnen de vakgroep Technologie van Macromoleculaire stoffen van de faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde.

2 Theorie

2.1 Mengen van thermoplasten

Wanneer gesproken wordt van het mengen van thermoplasten moet eerst een onderscheid worden gemaakt tussen "mengbare" of homogene en "niet-mengbare" of heterogene systemen. Met mengbaar wordt dan bedoeld de thermodynamische mengbaarheid op segmentele schaal.

Polymeren hebben hoge molecuulmassa's zodat de mengentropie relatief laag is en er specifieke interacties tussen de moleculen van de verschillende polymeren nodig zijn om mengbaarheid op segmentele schaal te verkrijgen. Slechts weinig polymeercombinaties voldoen aan deze eis zodat het merendeel van de polymeercombinaties niet mengbaar is en na een mengproces een heteroog mengsel oplevert.

Dit onderzoek richt zich op niet-mengbare systemen zodat mengbaarheid op segmentele schaal verder buiten beschouwing zal worden gelaten. Tevens zal ter vereenvoudiging slechts gesproken worden van binaire mengsels.

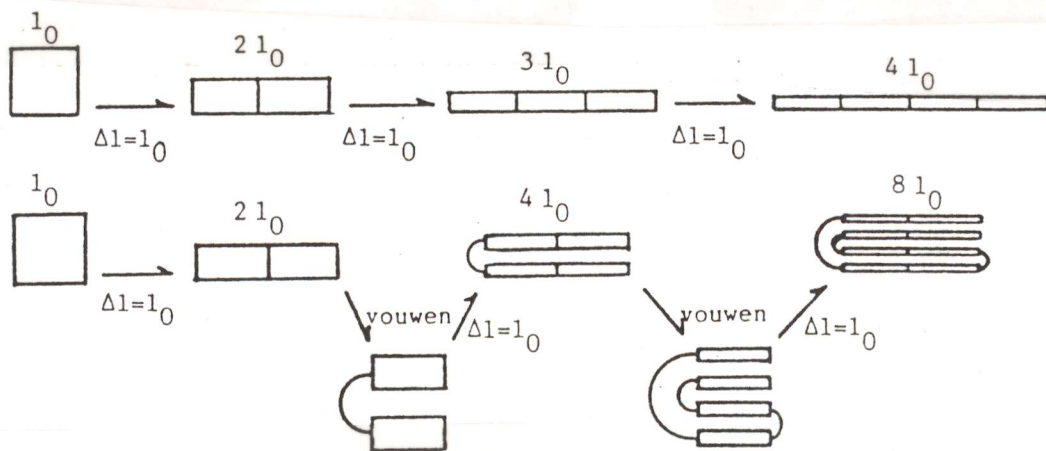
Het mengproces is te verdelen in een drietal mechanismen die gelijktijdig kunnen optreden maar waarvan de invloed tijdens het mengproces varieert :

- *distributief mengen* ; het verdelen van de beide uitgangsmaterialen over het gehele volume van de blend
- *dispersief mengen* ; het verkleinen van de fasen
- *coalescentie* ; de tegenhanger van het vorige mechanisme waarbij de fasen weer groter worden

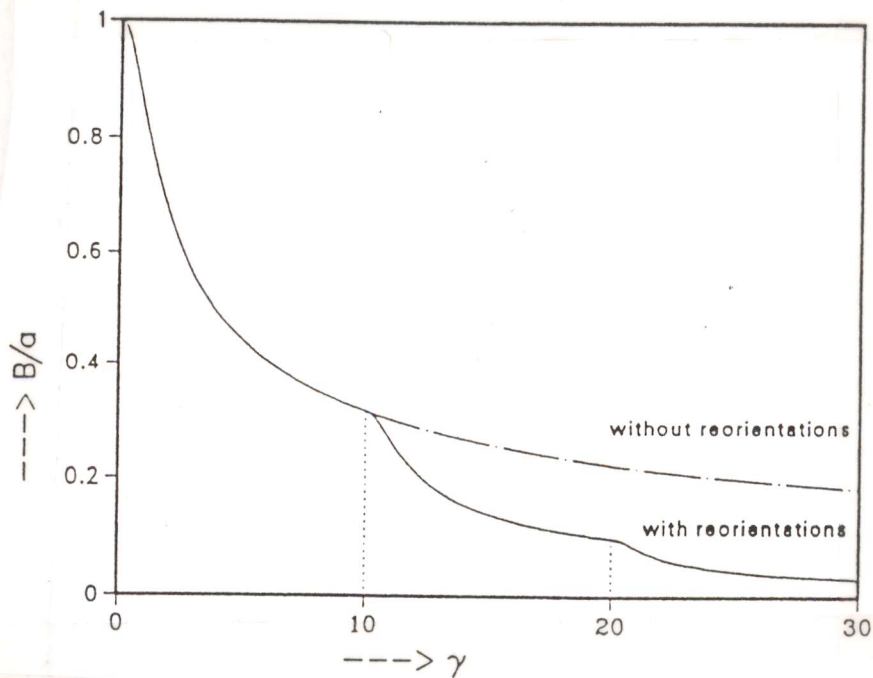
2.1.1 Distributief mengen

Bij aanvang van een mengproces in bijvoorbeeld een extruder is de eerste stap het samenbrengen en opsmelten van de componenten. In veel gevallen is het uitgangsmateriaal poeder of granulaat waardoor na opsmelten een systeem ontstaat van twee hoogvisceuze vloeistoffasen waarbij de ene fase in het algemeen als druppels met grootte-orde van één tot enkele millimeters (grootte van het oorspronkelijke granulaat of poeder) ingebed is in een matrix van de tweede fase.

Wanneer zo'n vloeibare dispersie een deformatie ondergaat, wordt de vorm van een druppel van de gedispergeerde component bepaald door de verhouding van de door deformatie aangebrachte spanning en de grensvlakspanning. Voor zuivere afschuiving en Newtons gedrag van de componenten is de deformerende spanning:



figuur 3. Deformatie zonder en met omleggingen; telkens na een verlenging Δl gelijk aan de beginlengte l_0 wordt het materiaal gevouwen (bakkerstransformatie)



figuur 4. Afname druppelbreedte zonder en met heroriëntatie van de druppel, telkens na een deformatie $\gamma = 10$

$$\tau = \eta_m \dot{\gamma} \quad (1)$$

met τ = afschuifspanning
 η_m = viscositeit van de matrix
 $\dot{\gamma}$ = afschuifsnelheid

en de grensvlakspanning:

$$\frac{\sigma}{R} \quad (2)$$

met σ = grensvlakspanning
 R = kromtestraal grensvlak

Het streven van een systeem naar een minimale energie is voor grensvlakken gelijk aan het streven naar een minimaal oppervlak zodat de evenwichtsvorm voor dispersiedeeltjes de bolvorm is. De dimensieloze verhouding van deformerende spanning en grensvlakspanning noemt men het capillairgetal Ca en voor het speciale geval van Newtonse vloeistoffen en zuivere afschuifstroming spreekt men van het Webergetal We :

$$Ca = \frac{\tau R}{\sigma} \quad We = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (3)$$

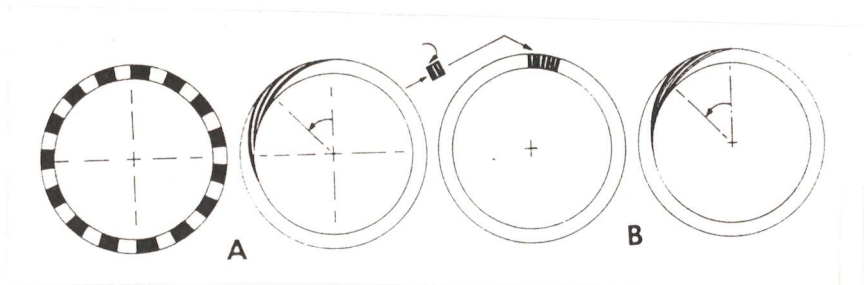
In de beginfase van het mengproces is $We \gg 1$ en zal de invloed van de grensvlakspanning nog minimaal zijn. De druppels deformerden affien tot lange draden. Met affien wordt bedoeld dat stroming en deformatie van de druppel het stromingsveld volgt van de continue fase rond die druppel.

Om een indruk te krijgen van de grootte-orde volgt voor een systeem met deeltjesgrootte $2 \cdot 10^{-3}$ m, viscositeit van 1000 Pa·s, een afschuifsnelheid van 10 s^{-1} en een grensvlakspanning van 10 mN/m :

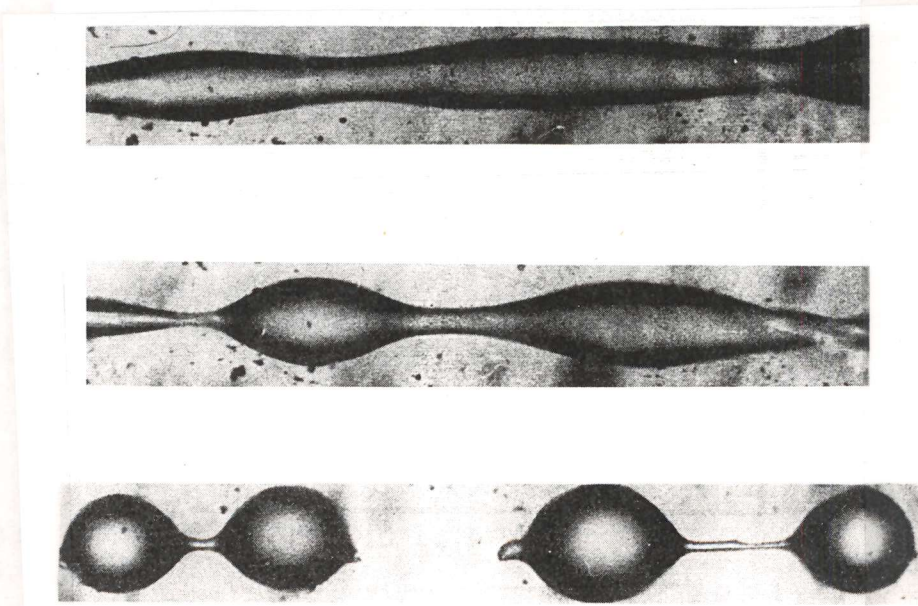
voor de deformerende spanning $\eta_m \dot{\gamma}$: 10000 N/m²
 voor de grensvlakspanning σ/R : 10 N/m²

In industriële mengapparatuur is over het algemeen sprake van een zeer complexe stroming waardoor de menging bevordert wordt. ten eerste kan het materiaal gevouwen ofwel omgelegd worden; de totale lengte neemt dan sneller toe dan zonder omleggen het geval zou zijn (zie fig. 3).

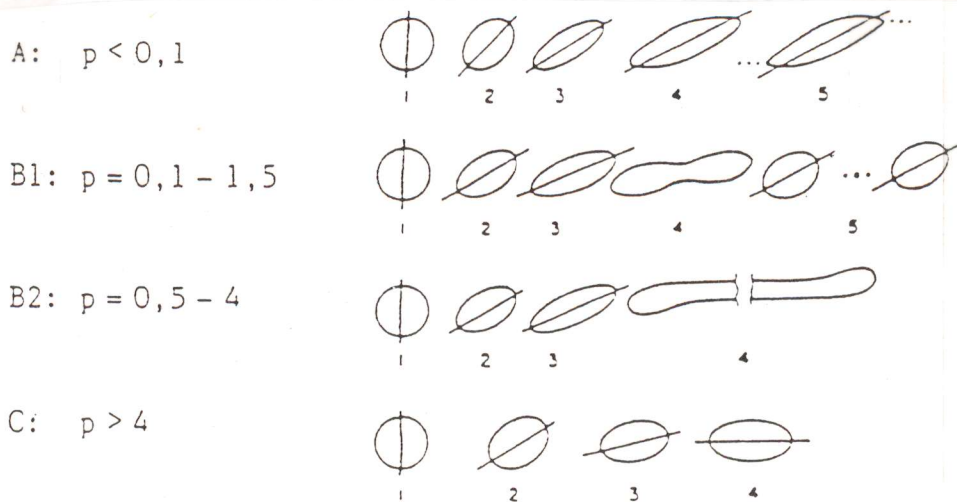
Een ander bevorderend proces is heroriëntatie waarbij de lange as van de druppel loodrecht op de stromingsrichting komt te liggen. Figuur 4 toont hoe de relatieve druppelbreedte afneemt bij affiene deformatie met en zonder



figuur 5. Effectiviteit van heroriëntatie bij afschuiving in een couette-apparaat



figuur 6. Opbreken van een polyamide vezel in polyetheen via Rayleigh-verstoringsen



figuur 7. Vormen van opbreken in afschuifstroming voor Newtonse vloeistoffen bij verschillende viscositeitsverhoudingen

heroriëntatie na elke afschuiving $\gamma=10$. De effectiviteit hiervan in de praktijk wordt aangetoond door een bekend experiment van Ng en Erwin [5] die twee polymeren alternerend aanbrachten in een couette-apparaat (twee concentrische cilinders in elkaar waarbij één cilinder roteert) waarna na een bepaalde afschuiving het materiaal werd afgekoeld en ze het materiaal geheroriënteerd opnieuw lieten afschuiven (zie fig 5).

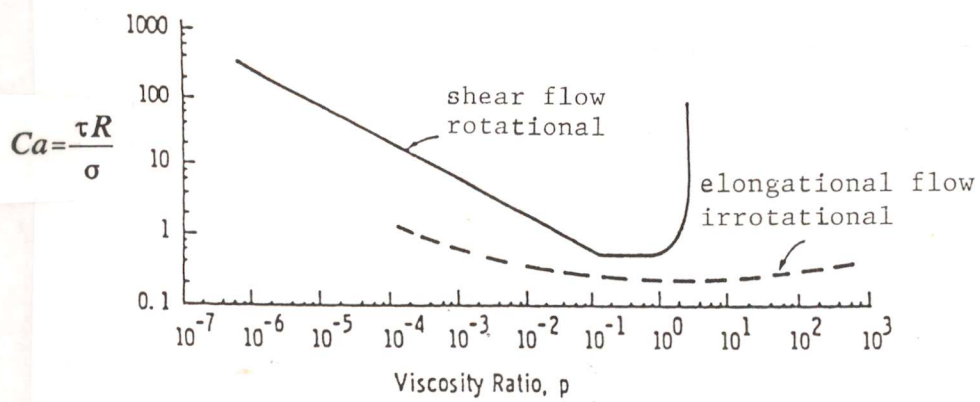
2.1.2 Dispersief mengen

Wanneer de vloeistofdraden, ontstaan tijdens het distributief mengen, zo dun zijn geworden dat de kromtestraal in de orde van micrometers komt, zal de grensvlakspanning dezelfde grootte-orde krijgen als de deformerende spanning. Omdat een cilinder een relatief grote oppervlak/volume verhouding heeft, zal het systeem een morfologie willen aannemen dat minder oppervlak geeft. Hierdoor zullen kleine diametervariëaties die altijd aanwezig zullen zijn op het cilinderoppervlak kunnen uitgroeien en leiden tot het opbreken van de draad in kleinere deeltjes. Figuur 6 toont het opbreken van een polyamide-draad in polyetheen (Elmendorp [6]). De karakteristieke tijdsduur van dit opbreekproces is afhankelijk van de grootte van de grensvlakspanning die de drijvende kracht vormt voor dit proces. Echter ook de periodiciteit van de verstoringen bepaalt de snelheid van opbreken en daarmee de tijdsduur; hierop zal in paragraaf 2.3 dieper worden ingegaan. Aanwezigheid van stroming die de vloeistofcilinder verder deformeert tijdens het opbreekproces kan daarmee de periodiciteit van de verstoringen veranderen en daarmee de karakteristieke tijdsduur van opbreken.

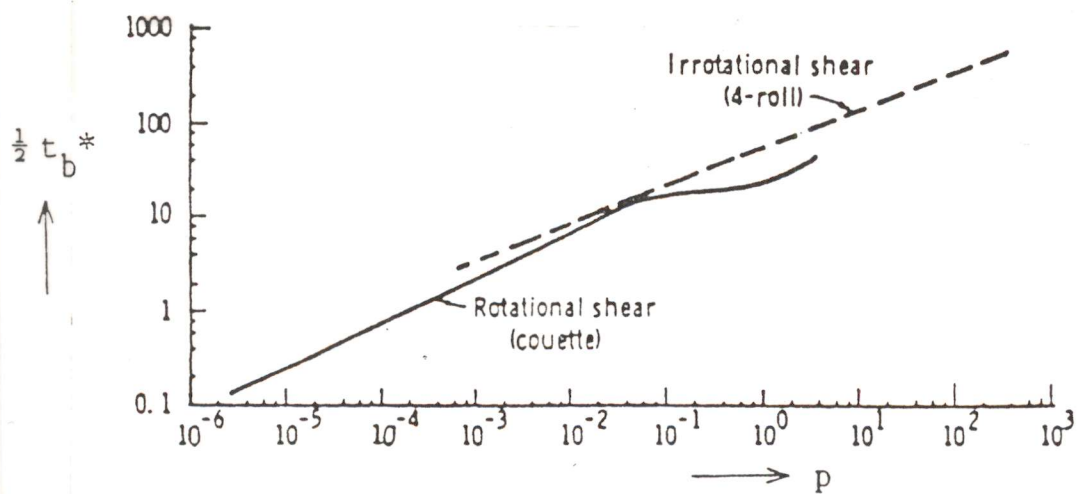
De nieuw gevormde deeltjes kunnen op hun beurt hetzelfde proces ondergaan van uitrekken en opbreken maar naarmate de deeltjes kleiner worden, wordt de invloed van de grensvlakspanning groter waardoor al bij een kleinere deformatie van het deeltje opbreken plaatsvindt of verder opbreken zelfs helemaal verhindert wordt.

De wijze waarop de deeltjes in deze fase van menging opbreken blijkt sterk afhankelijk te zijn van de viscositeitsverhouding p , de verhouding tussen viscositeit van de disperse fase en die van de continue fase. Rumscheidt en Mason [7] voerden een groot aantal experimenten uit met modelvloeistoffen en deelden hun resultaten in in een viertal klassen van opbreken (zie fig. 7).

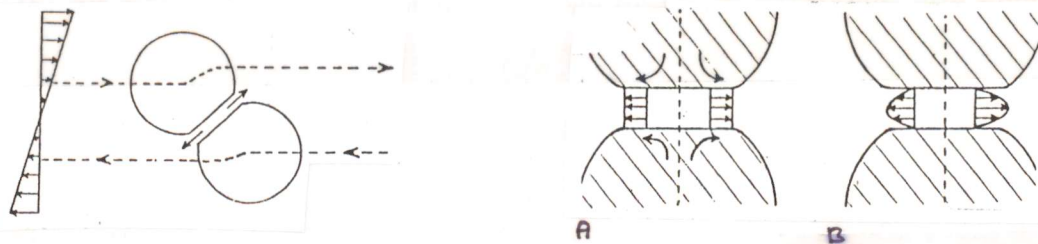
Een andere faktor die de effectiviteit van menging beïnvloedt is het type stroming dat het systeem ondergaat. In zuivere afschuifstroming is er een rotatie-component aanwezig in de deformatie waardoor de deformerende spanning op een bepaald oppervlakte-element van het gedeformeerde deeltje varieert met de tijd. Nog afgezien van de remmende werking van de



figuur 8. Kritisch capillairgetal Ca voor 2 typen stroming als functie van de viscositeitsverhouding p



figuur 9. Invloed van de viscositeitsverhouding p op de opbrekttijd voor twee typen stroming



figuur 10. Coalescentie van twee druppels; wegvloeien van de vloeistof tussen de druppels bij een mobiel grensvlak (A) en bij een immobiel grensvlak (B)

grensvlakspanning geeft deze rotatie dat er een eindige maximale waarde voor de deformatie wordt bereikt [6]. Zuivere elongatiestroming kent geen rotatie en is daardoor effectiever dan afschuifstroming. Theoretisch kan een druppel oneindig worden uitgerekt. In de praktijk zal er echter op een gegeven moment een opbreekproces beginnen.

Grace [8] experimenteerde met modelvloeistoffen waarbij druppels aan beide typen stroming werden onderworpen. Hierbij werd dan het kritisch capillairgetal Ca_{kr} bepaald: de waarde voor Ca waaronder geen opbreken meer optrad. De metingen over een groot domein van p geeft fig. 8. Opvallend is hierbij dat bij afschuifstroming geen opbreken meer optreedt wanneer p groter is dan 4. Dit is ook de vierde klasse van de indeling van Rumscheidt en Mason in figuur 7; de druppels vervormen en roteren wel maar breken niet meer op. Elongatiestroming blijkt uit figuur 8 niet alleen effectiever maar ook over een groot domein van viscositeitsverhoudingen toepasbaar waar afschuifstroming al geen effect meer sorteert.

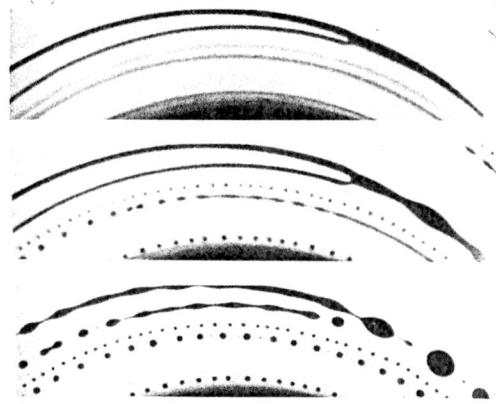
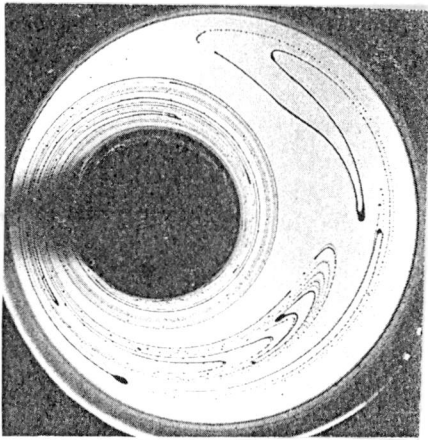
Ook de karakteristieke opbreektijd is afhankelijk van het type stroming maar vooral van de waarde voor p . Figuur 9 toont hoe de opbreektijd snel oploopt naarmate de disperse fase viskeuzer wordt ten opzichte van de matrixvloeistof.

2.1.3 Coalescentie

In het voorgaande werd besproken hoe tijdens mengen de dimensies van een dispersie afnemen a.g.v. diverse opbreek-mechanismen. Tijdens een mengproces zullen er echter ook mechanismen optreden waardoor de dimensies van de disperse fasen toenemen. We spreken dan van coalescentie. Hierbij botsen druppels tegen elkaar en vloeien samen tot grotere druppels.

Daartoe dient matrixmateriaal tussen de twee druppels weg te vloeien. Er bestaan twee klassieke modellen die dit wegvloeien trachten te beschrijven waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen mobiele- en immobiele grensvlakken. Figuur 10 toont dat bij botsende deeltjes er bij een mobiel grensvlak een propstroming ontstaat tussen de grensvlakken (a) en bij immobiele grensvlakken een lamellaire stroming waarbij de vloeistof bij het grensvlak stilstaat (b). Beide modellen leveren een karakteristieke tijd voor samenvloeien: de coalescentietijd t_c . Echter, modelexperimenten tonen aan dat de theorie voor mobiele grensvlakken te korte tijden geeft en die voor immobiele grensvlakken te lange tijden.

Recentelijk werd door Chesters [9] een theorie ontwikkeld voor gedeeltelijk mobiele grensvlakken die leidt tot tijden tussen de twee extremen in en die goed overeen komen met experimentele waarden van Elemans [10]. De karakteristieke coalescentietijd die bij deze theorie hoort, heeft de volgende relatie met de contactkracht F en de deeltjesgrootte R :



figuur 11. Chaotisch opbrekgedrag van en mengsel van modelvloeistoffen in een
eccentrisch couette-apparaat

$$t_c \sim (R_c)^{\frac{3}{2}} \sqrt{F} \quad (4)$$

Hieruit blijkt dat een grotere contactkracht leidt tot langere tijden. Dit is te verklaren uit het feit dat een grotere contactkracht een groter afgeplat oppervlak tussen de druppels tot gevolg heeft waardoor meer vloeistof moet worden afgevoerd over een langere weg. Voor een praktisch mengproces betekent dit dat in zones met hoge deformatiesnelheden geen coalescentie zal optreden omdat $t_c >$ contacttijd. In deze zones zal echter wel relatief makkelijk opbreken plaatsvinden vanwege een relatief hoog capillairgetal. In rustige zones zal daarentegen wel coalescentie maar geen opbreken optreden.

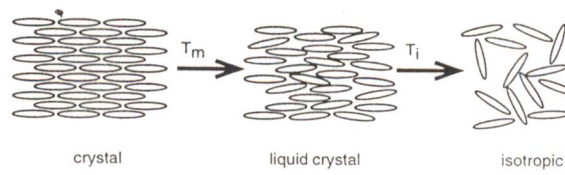
Uit het voorgaande blijkt dat het mengproces een complex, dynamisch proces is waarbij diverse deelprocessen gelijktijdig optreden. Om een idee te geven van de ontwikkeling van de morfologie tijdens een praktisch mengproces heeft Ottino [11] een interessant experiment uitgevoerd met een soort couette-apparaat waarmee een chaotische stroming kan worden opgewekt. De resultaten tonen zones met lage deformatiesnelheden waar de draden vrij dik blijven en opbreken tot grote druppels en zones met hoge deformatiesnelheden waarin dunne draden ontstaan die lang stabiel blijven en dan opbreken tot kleine druppels (zie fig. 11).

Al de deelprocessen die bij mengen optreden, hebben dus eigen karakteristieke tijdsduren die op verschillende wijze beïnvloed worden door factoren als rheologische eigenschappen, grensvlakspanning, samenstelling van de blend en het type stroming. Hierdoor is het uitermate moeilijk theoretisch te voorspellen welke morfologie zal ontstaan voor een bepaald systeem na een mengproces.

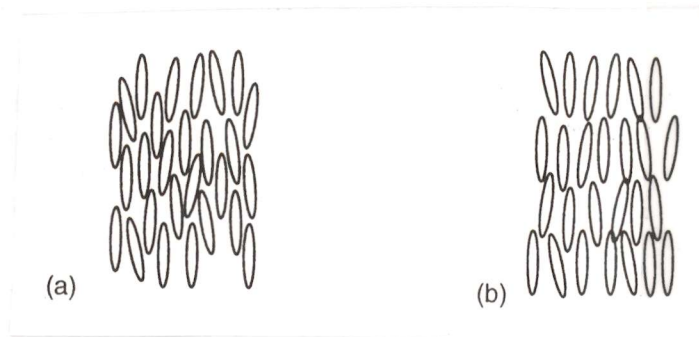
Veel onderzoek is daarom in te delen in twee groepen: empirisch onderzoek aan een bepaald systeem in een industrieel mengproces en theoretisch onderzoek aan een deelproces waarbij de overige processen niet (kunnen) optreden en waarbij nog voornamelijk met modelvloeistoffen is gewerkt vanwege het goed gedefinieerde rheologisch gedrag.

2.2 Mengen van thermoplasten met thermotrope LCP's

Vanwege de hoge sterkte die theoretisch haalbaar is bij LCP's lijken zij een goede kandidaat om als vezelvormende component te dienen in in-situ composieten. Hierom zal nu eerst een korte uiteenzetting volgen betreffende thermotrope LCP's en vervolgens wat er zoal bekend is over mengsels van thermoplasten met deze thermotrope LCP's.



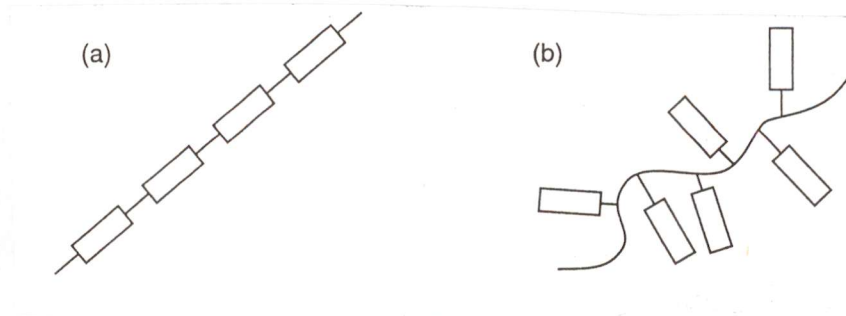
figuur 12. Fase-overgangen bij een vloeibaar kristallijne stof



figuur 13. Twee mogelijke mesofasen: nematisch (A) en smectisch A (B)



figuur 14. Domeinstructuur in een vloeibaar kristallijne stof



figuur 15. Schematische weergave van de starre ketendelen in de hoofdketen (A) of de zijketens (B) van een polymeermolecuul

2.2.1 Thermotrope LCP's

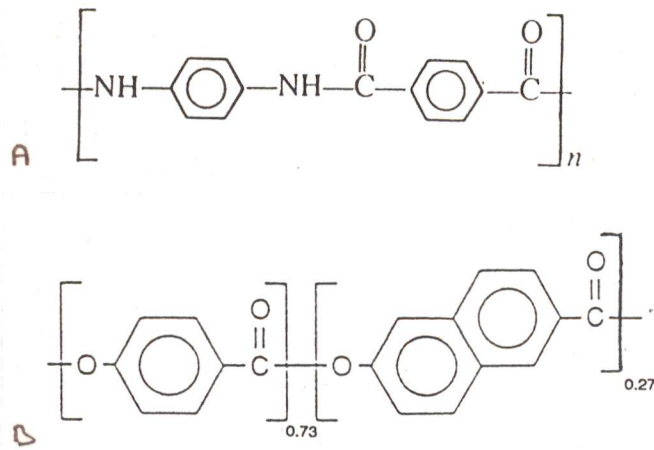
Bij kristallijne stoffen gaat alle in het kristalrooster aanwezige orde verloren bij verwarming van de stof boven het smeltpunt. Er wordt een isotrope smelt gevormd waarin de moleculen geen positionele- of oriëntatie orde meer bezitten.

Sommige stoffen echter gaan tijdens de overgang van kristalfase naar isotrope vloeistoffase nog door een tussenfase, aangeduid met mesofase, waarin nog wel enige orde bestaat. Wanneer deze orde bestaat uit de oriëntatie van de moleculen, waarbij ook nog enige positionele orde aanwezig kan zijn, spreekt men van vloeibare kristallen. Voor de vorming van zo'n fase is het noodzakelijk dat de moleculen staafvormig zijn. Figuur 12 toont hoe de overgangen van zo'n stof eruit kunnen zien.

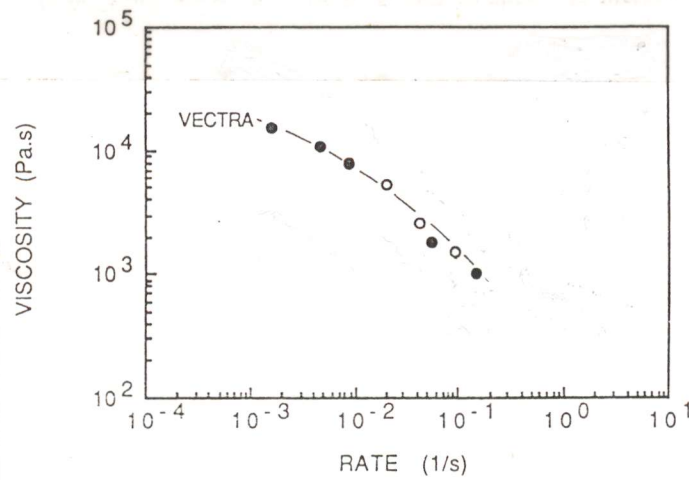
De ordening in een mesofase is op verschillende wijze mogelijk. Figuur 13 laat twee mogelijkheden zien : de nematische fase waarin de moleculen alleen oriëntatie-orde bezitten maar waar de positie volledig willekeurig is, en de smectische fase waarbij de moleculen zowel oriëntatie-orde als positionele orde vertonen. Op een grotere schaal toont een vloeibaar kristallijne stof meestal een domeinstructuur met geordende domeintjes van elkaar gescheiden door een matrix waarvan nog onbekend is hoe de ordening van de moleculen is (zie figuur 14).

Wanneer in de, normaal zeer flexibele, polymeermoleculen starre ketendelen worden ingebouwd, kan een polymeer worden verkregen dat ook dit vloeibaar kristallijne gedrag vertoont. Zoals reeds in de inleiding opgemerkt, worden deze groep van polymeren LCP's genoemd. De starre ketendelen die deze polymeren bevatten, de mesogene groepen, kunnen zich in de hoofdketen bevinden of in de zijketens. De twee verschijningsvormen worden vaak aangeduid met de Engelse termen *main-chain LCP* en *side-chain LCP* (zie figuur 15). Voor toepassingen waarbij hoge sterkte en lage viscositeit van belang zijn, komen alleen de *main-chain LCP's* in aanmerking.

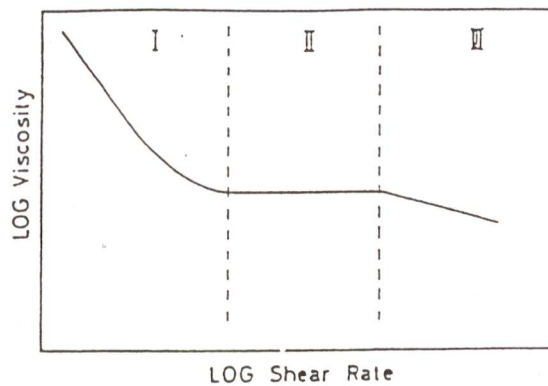
Een andere onderverdeling van LCP's is het onderscheid tussen lyotrope en thermotrope LCP's (TLCP's). Een voorbeeld van lyotroop LCP is de kunststofvezel Kevlar; figuur 16 toont de structuurformule van deze aromatische polyamide. Een voorbeeld van een TLCP is de aromatische copolyester Vectra (zie figuur 17). De eerste groep vertoont vloeibaar kristallijn gedrag in opgeloste toestand maar de interacties tussen de moleculen in vaste toestand zijn zo groot dat het polymeer degradeert voordat het smeltpunt wordt bereikt. De thermotrope LCP's daarentegen zijn wel smeltpunt bereikbaar en vertonen het vloeibaar kristallijne gedrag in gesmolten toestand. Om de noodzakelijke smeltpuntverlaging te bereiken dient het polymeer gemodificeerd te worden.



figuren 16,17. Structuurformules van het lyotrope vloeibaar kristallijn polymeer Kevlar (A) en het thermotrope vloeibaar kristallijn polymeer Vectra (B)



figuur 18. Vloeicurve van Vectra A900 bij T=310 °C



figuur 19. Vloeicurve van een lyotroop LCP oplossing

Nadeel van deze modificaties is dat de sterkte verlaagd wordt. Mogelijkheden van deze modificaties zijn :

- random copolymerisatie
- inbouwen flexibele hoofdketendelen
- inbouwen niet-lineaire hoofdketendelen
- inbouwen flexibele zijketens

De thermotrope LCP's worden gezien als hoogwaardige materialen, met grote voordelen ten opzichte van andere thermoplasten :

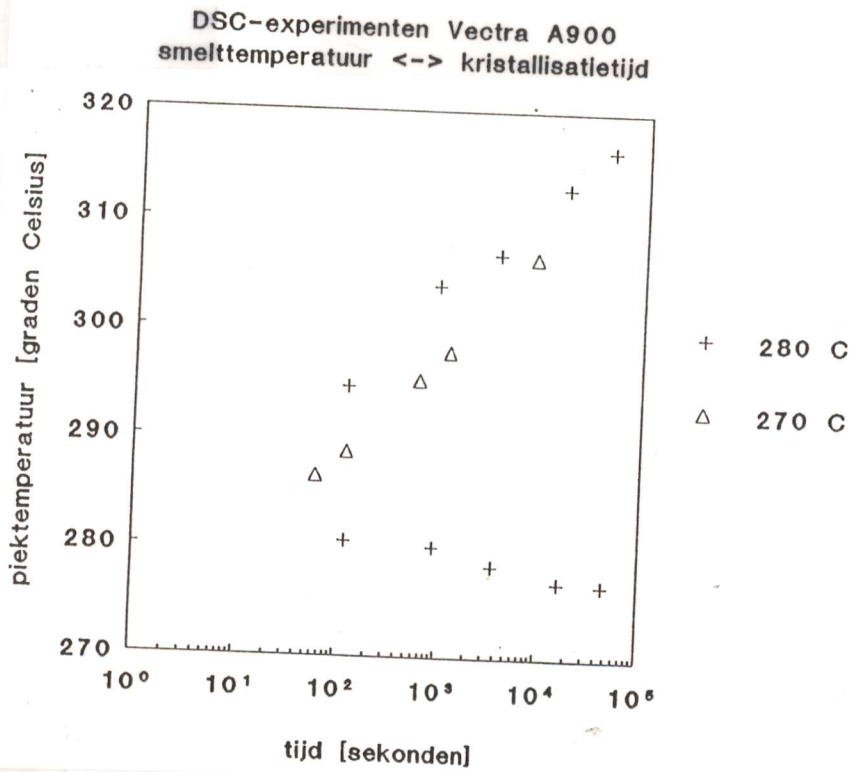
- hoge E-modulus en treksterkte in de oriëntatierichting van de ketens
- lage smeltviscositeit bij de voor verwerking gebruikelijke afschuifsnelheden
- geringe uitzettingscoëfficiënt
- goede thermische en chemische bestendigheid

Om gebruik te kunnen maken van de goede mechanische eigenschappen is het noodzakelijk de moleculen te oriënteren in de gesmolten toestand en deze oriëntatie te behouden tijdens de overgang van smelt naar vaste stof.

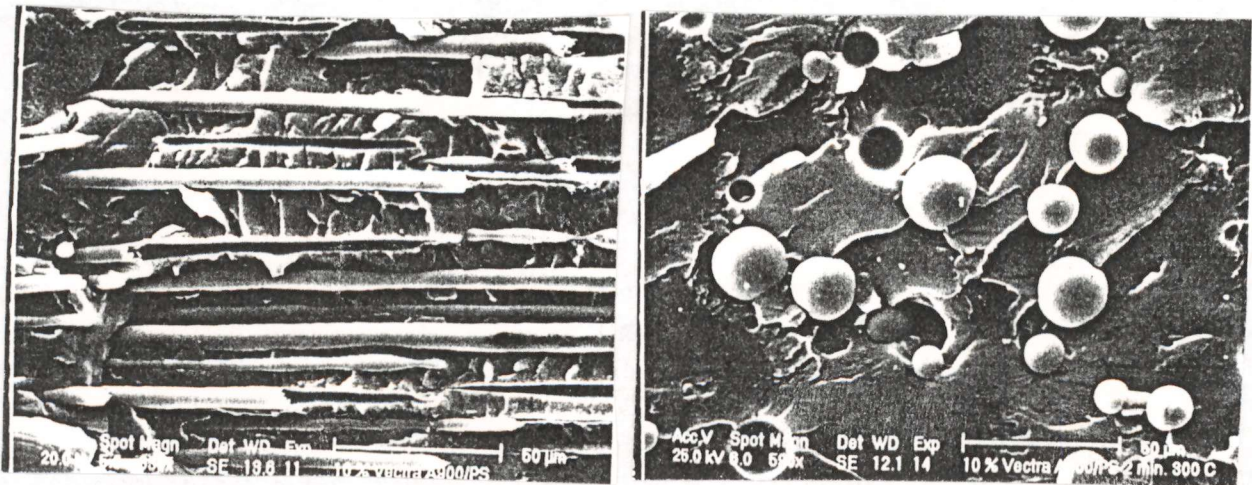
Eén van de consequenties van de bijzondere morfologie van thermotrope LCP's is het complexe rheologische gedrag. Dit gedrag blijkt zeer afhankelijk te zijn van de thermische en mechanische voorgeschiedenis alsmede de toegepaste meetmethode . Een voorbeeld van viscositeitsmetingen aan TLCP wordt gegeven door figuur 18 met metingen van Kim en Denn [12]. Kenmerkend voor metingen aan TLCP is dat er geen Newtons plateau gevonden wordt bij lage afschuifsnelheden. Bij lyotrope LCP's is voor het verband tussen viscositeit en afschuifsnelheid een curve gevonden die in drie gebieden is te verdelen (Onogi [13]) ,zie figuur 19. De verklaring voor dit gedrag wordt gezocht in de reacties van de domeinstructuur op het stromingsveld. Bij kleine afschuifsnelheden zouden domeinen langs elkaar heen kunnen glijden terwijl bij grotere afschuifsnelheden domeinen samen kunnen vloeien tot grotere domeinen terwijl bij nog grotere afschuifsnelheid ook deze grotere domeinen kunnen samenvloeien. Of dit gedrag zich ook bij TLCP's voordoet, is nog onderwerp van discussie.

Een ander effect is de invloed op het kristallisatie gedrag bij de overgang van smelt naar vaste toestand. Eén van de verschijnselen is het verschuiven van smeltpieken als TLCP gedurende een bepaalde tijd op temperaturen onder het oorspronkelijke smeltpunt wordt gehouden. Langelaan [14] laat in figuur 20 zien hoe de smeltpieken van het polymeer verschuiven met toenemende verblijftijd op hoge temperatuur. De verklaring hiervoor wordt gezocht in het de vorming van perfectere kristallen die een hoger smeltpunt hebben.

De in dit onderzoek gebruikte LCP behoort tot de thermotrope groep



figuur 20. Verschuiving van smeltpieken al gevolg van kristallisatie op $T = 270$ °C (Δ) en $T = 280$ °C (+)



figuur 21. Opbreken van Vectravezels in polystyreen bij 2 minuten verblijven op $T = 300$ °C

waarbij het thermotrope gedrag is bereikt door random copolymerisatie.

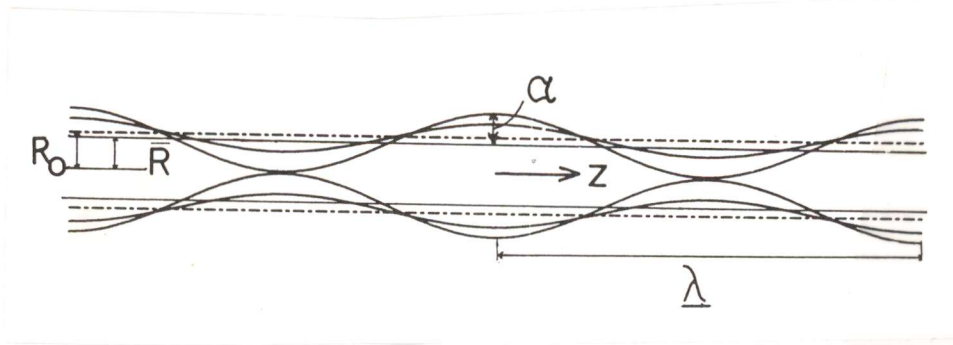
2.2.2 Mengsels met LCP's

Bij onderzoek naar mengsels met LCP's is de eerste beperkende factor de hoge verwerkingstemperatuur als gevolg van het hoge smeltpunt van thermotrope LCP's. Dit beperkt de keuze van het matrixmateriaal tot thermoplasten die enige tijd op een hoge temperatuur van ca. 300° C kunnen worden verwerkt zonder te degraderen. Een aantal voorbeelden van deze matrices zijn PC, PET, PS en PA.

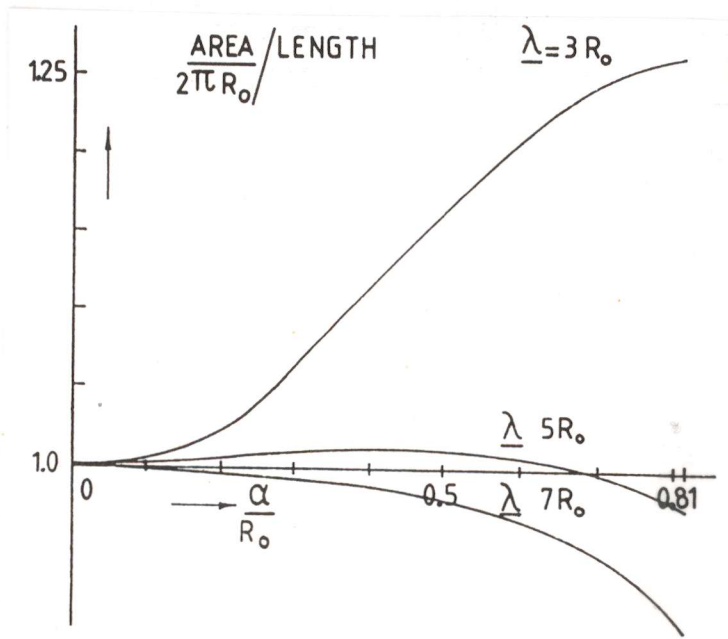
Veel onderzoek naar mogelijke combinaties bestaat uit bestudering van de gevormde morfologie na mengen waarbij factoren als type stromingsveld en samenstelling van de blend werden gevarieerd. Daaruit worden dan conclusies getrokken betreffende het vermogen van het systeem om vezels te vormen en de hechting tussen LCP en matrix. Tevens wordt van het gevormde materiaal de mechanische eigenschappen bepaald zoals E-modulus en treksterkte.

Voorbeelden van deze onderzoeken zijn het werk van Blizard [15], Jung [16] en Beery [17] aan mengsels met polycarbonaat als matrix. Over het algemeen werd bij inmenging van 10 % TLCP weinig vezelvorming en slechts geringe verbetering van mechanische eigenschappen waargenomen. Mengsels met polystyreen als matrix zijn onder andere onderzocht door Weiss [18] en Crevecoeur [19] waarbij wel bij lage concentraties TLCP al veel vezelvorming werd waargenomen echter zonder spectaculaire verbetering van mechanische eigenschappen.

Veel minder onderzoek is er verricht naar de stabiliteit van de gevormde morfologieën boven het smeltpunt van LCP. Door Pietersma [20] is de stabiliteit van TLCP vezels in polystyreen en Noryl onderzocht waaruit bleek dat de tijdens extrusie gevormde TLCP vezels bij verblijf op 300° C binnen enkele minuten opbreken en retraheren tot een druppel/matrix morfologie. Een voorbeeld van zijn experimenten toont figuur 21 met electronenmicroscopfoto's van extrusie monsters voor en na verblijf van 2 minuten op 300° C van een PS/Vectra A900 monster. Zoals al eerder gezegd is een belangrijke factor hierbij de grensvlakspanning tussen het TLCP en het matrixpolymeer en ook de waarde van deze grootte is nog voor praktisch alle systemen onbekend. Om de mechanismen van morfologieveranderingen te begrijpen en de tijdschalen van deze mechanismen te kunnen voorspellen is daarom toetsing van bekende opbrektheorieën alsmede bepaling van de grensvlakspanning van TLCP/thermoplast systemen van groot belang.



figuur 22. Axisymmetrische sinusoidale verstoring op een vloeistofcilinder; zg. Rayleighverstoring



figuur 23. Grensvlak oppervlak als functie van de relatieve verstoring voor verschillende verstoringgolflengten

2.3 Opbreekgedrag van lange vloeistofcilinders

Lord Rayleigh [21] was de eerste die een mathematische beschrijving gaf van het opbreken van vloeistofcilinders. Hij deed dit voor vloeistofstralen (*jets*) in lucht en negeerde daarbij de viscositeiten. Ruim 50 jaar later breidde Tomotika [22,23] deze theorie uit voor een Newtonse vloeistofcilinder in een Newtonse matrixvloeistof waarin al of niet stroming plaatsvindt. Hierbij wordt uitgegaan van de aanwezigheid van axisymmetrische sinusoidale verstoringen: de zg. Rayleighgolven (zie figuur 22), waarbij aangenomen wordt dat de vloeistofcilinder een uniforme diameter heeft over de gehele lengte.

De straal van de verstoorde vloeistofcilinder kan worden beschreven met:

$$R(z) = \bar{R} + \alpha \sin\left(\frac{2\pi z}{\lambda}\right) \quad (5)$$

met \bar{R} = gemiddelde straal van de cilinder
 α = amplitude van de verstoring
 z = coördinaat in de lengterichting van de cilinder
 λ = golflengte van de verstoring

Uit volume-conservatie berekeningen volgt dan de volgende afhankelijkheid voor \bar{R} van α :

$$\bar{R}^2 = R_0^2 - \frac{\alpha^2}{2} \quad (6)$$

met R_0 = straal van de onverstoorde cilinder

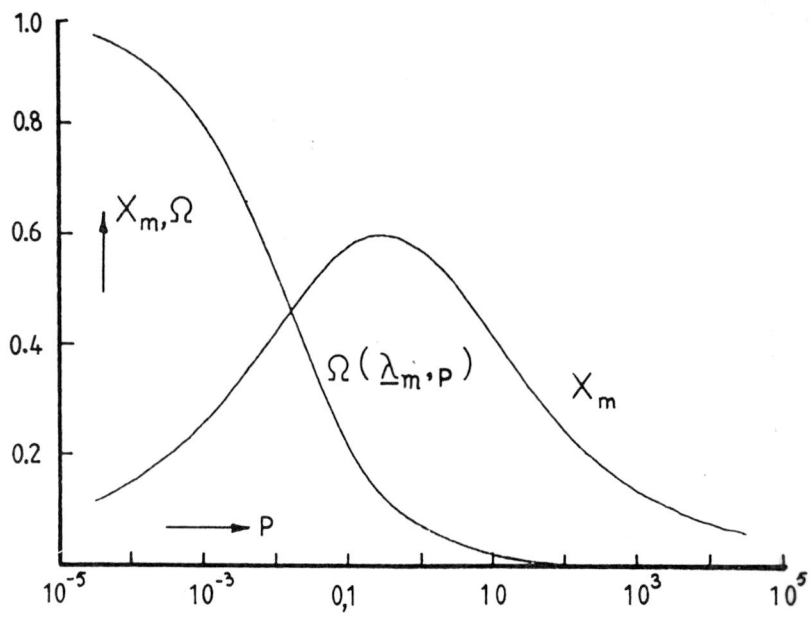
Uit berekeningen van het grensvlak-oppervlak [24] volgt dat de grootte van het grensvlak afneemt met het groeien van deze verstoringen voor elke beginamplitude als de golflengte λ van de verstoring groter is dan de omtrek van de onverstoorde cilinder (zie figuur 23).

Tomotika nam aan dat kleine verstoringen die aan bovenstaande eis voldoen exponentieel met de tijd groeien volgens:

$$\alpha = \alpha_0 e^{qt} \quad (7)$$

met t = tijd
 α_0 = beginverstoring op $t=0$
 q = groeisnelheid gegeven door:

$$q = \frac{\sigma}{2\eta_m R_0} \Omega(x,p) \quad (8)$$



figuur 24. Dominant golfgetal en corresponderende groeisnelheidsfaktor Ω als functie van de viscositeitsverhouding p

met $p = \text{viscositeits-verhouding } (\eta_d/\eta_m)$
 $\eta_d = \text{viscositeit disperse fase}$
 $\eta_m = \text{viscositeit matrix fase}$
 $x = \text{dimensieloos golfgetal } (2\pi R/\lambda)$

De parameter $\Omega(\lambda, p)$ is een groeisnelheidsfactor die bepaald wordt met behulp van een drietal complexe formules die een groot aantal gemodificeerde Besselfuncties bevat met het dimensieloze golfgetal x als argument. Deze formules zijn te uitgebreid om hier te worden gereproduceerd maar kunnen als vgl² (38), (39) en (40) in determinantvorm gevonden worden in [22]. Het belangrijkste kenmerk van deze groeisnelheidsfactor is dat hij voor elke waarde van p een maximum vertoont bij een bepaalde x (zie figuur 24), de dominante golfgetal x_m .

De aanname dat de verstoring exponentieel groeit, zoals gedaan door Tomotika, wordt door alle latere onderzoekers overgenomen en ook in experimenten waargenomen hoewel er geen theoretische verklaring voor wordt gegeven.

Van alle sinusoïdale verstoringen die op een cilinder aanwezig zijn, zal de verstoring met het golfgetal x_m dus het snelst groeien en leiden tot breuk van de cilinder; de groeisnelheid van de verstoring wordt dan mede bepaald door de bijbehorende $\Omega(x_m, p)$. Belangrijke aanname hierbij is, dat de golflengte niet meer verandert tijdens het opbreekproces.

Wanneer de verstoring α gelijk wordt aan R breekt de cilinder op in losse druppels. Uit vgl (6) volgt dan dat op moment van opbreken geldt : $\alpha = 0.81R_0$ en kan met behulp van vgl (7) de karakteristieke opbreektijd bepaald worden:

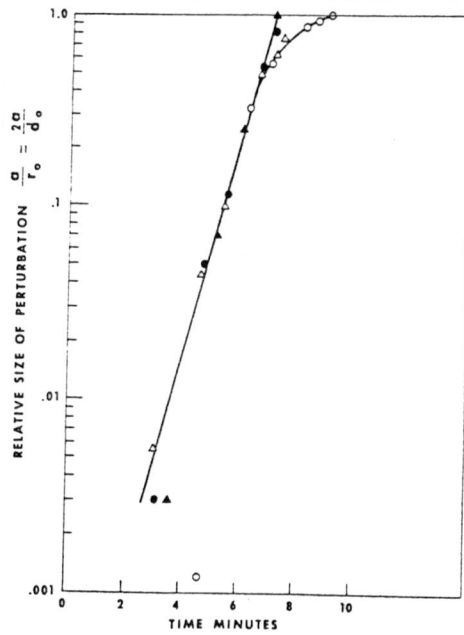
$$t_b = \frac{1}{q} * \ln\left(\frac{0.81 * R_0}{\alpha_0}\right) \quad (9)$$

Voor de beginwaarde van de verstoringen maakte Kuhn [25] een afschatting op basis van temperatuurfuctuaties:

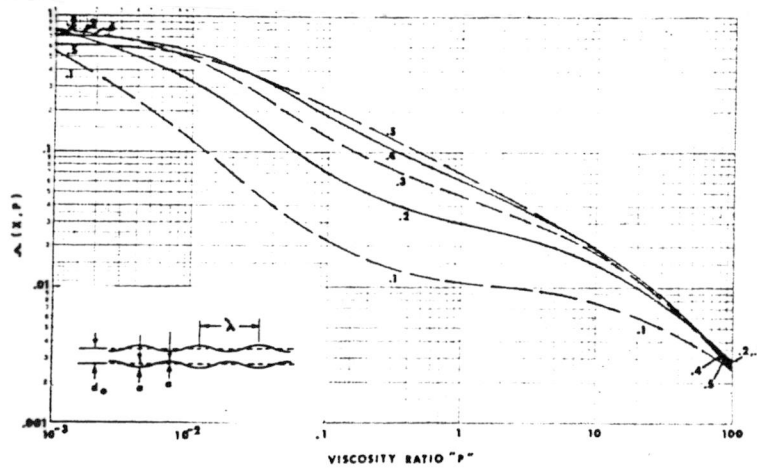
$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{21kT}{8\pi^{\frac{3}{2}}\sigma}} \quad (10)$$

met $k = \text{constante van Boltzman}$
 $T = \text{absolute temperatuur}$

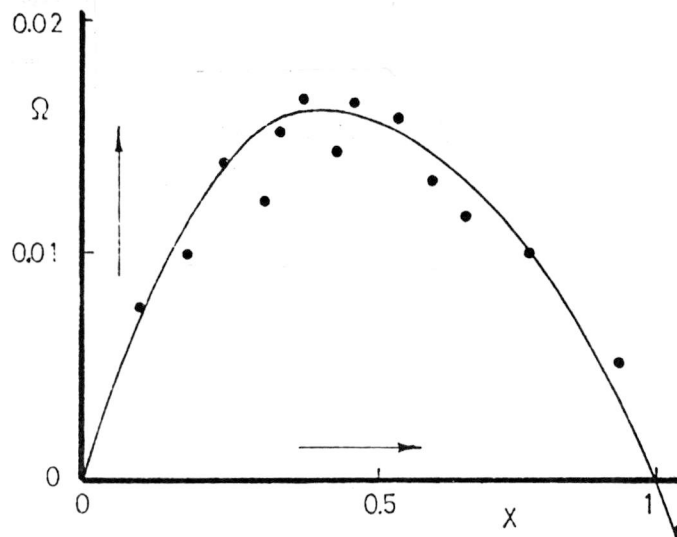
Omwerken van vgl (7) biedt ook de mogelijkheid om uit het volgen van het opbreekproces met de tijd de groeisnelheid q te bepalen:



figuur 25. Relatieve versterking van polyamide vezel in polystyreen als functie van tijd



figuur 26. Berekende Ω -curven voor verschillende waarden van de versterkinggolflengte als functie van de viscositeitsverhouding p



figuur 27. Golflengte-afhankelijkheid van groeisnelheidsfactor Ω . Theoretische curve en experimentele waarden

$$\ln\left(\frac{\alpha}{R_0}\right) = \ln\left(\frac{\alpha_0}{R_0}\right) + qt \quad (11)$$

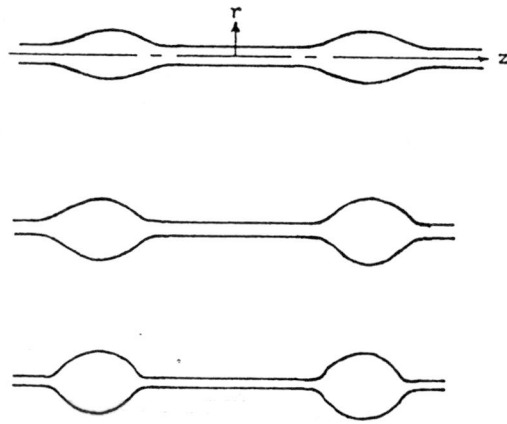
De eerste die daadwerkelijk metingen verrichtte aan polymeren met Tomotika's theorie was Chappellear [26]. Zijn resultaten voor de bepaling van de grensvlakspanning waren nogal onnauwkeurig omdat hij geen betrouwbare waarden voor de nul-viscositeiten had voor de polymeren waarmee hij werkte maar zijn werk toonde dat de methode bruikbaar was (zie figuur 25). Hij berekende ook een aantal Ω -curven voor verschillende waarden van x omdat diametervariaties van de vezel volgens hem er de oorzaak van konden zijn dat opbreken plaatsvond bij andere golfgetallen dan de theoretisch voorspelde x_m (zie figuur 26).

Nadat betere bepalingen van de nul-viscositeiten mogelijk waren, heeft een aantal onderzoekers de methode op verschillende systemen toegepast, waaronder Elmendorp [6]. Hij schatte de deformatiesnelheden op $10^{-5} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Waarden waarbij de viscositeitscurven van de door hem gebruikte polymeren een Newtons plateau vertonen. Vergelijking met andere methoden gaf aan dat de bepaling van de grensvlakspanning via deze methode goede resultaten gaf. Met modelvloeistoffen controleerde hij ook de golflengte-afhankelijkheid van de groeisnelheidsfactor Ω (zie figuur 27).

Bij experimenten aan polymeren wordt regelmatig waargenomen dat de theoretische voorspelde sinusvormige verstoring overgaat in een zg. "bead-string" vorm (zie figuur 28) waarbij bolle gedeelten door dunne draden met elkaar verbonden blijven. Tevens blijkt de opbrekingsnelheid bij polymeersystemen in de beginfase vaak hoger dan voorspeld te zijn terwijl in een latere fase vertraging optreedt. Een mogelijke verklaring voor dit verschijnsel is het visco-elastisch gedrag van polymeren dat niet in de theorie van Tomotika verwerkt is.

2.3.2 Opbrektheorie voor niet-Newtonse vloeistoffen

Tomotika's theorie geldt zoals gezegd slechts voor Newtonse systemen. Een aantal onderzoekers hebben pogingen ondernomen om de theorie uit te breiden voor niet-Newtonse vloeistoffen. Bousfield [27] ontwikkelde een theorie waardoor door middel van numerieke methoden de vormveranderingen van de opbrekende cilinders beschreven kan worden echter met vooralsnog weinig praktisch nut. Chin en Han [28,29] breidde Tomotika's theorie uit voor systemen die voldoen aan het Jeffreys model. Palierne en Lequeux [30] echter ontwikkelden een algemene theorie voor lineaire vloeistofmodellen. Zij introduceerden daarvoor een modulus $\bar{G}(q)$ die de respons geeft op een exponentieel groeiende verstoring volgens:



figuur 28. Opbreken tot een 'bead-string'structuur

$$\bar{G}(q) = q \int_0^{\infty} G(t) e^{-qt} dt \quad (12)$$

met $G(t)$ = relaxatie modulus

Deze $\bar{G}(q)$ heeft de volgende relatie met het reële en imaginaire deel van de complexe modulus G^* :

$$\bar{G}(q) = \frac{2}{\pi} q \int_0^{\infty} \frac{G'(\omega)}{\omega^2 + q^2} d\omega = \frac{2}{\pi} q^2 \int_0^{\infty} \frac{G''(\omega)}{\omega(\omega^2 + q^2)} d\omega \quad (13)$$

met $G'(\omega)$ = opslag modulus
 $G''(\omega)$ = verlies modulus

Na afleiding van de relevante constitutie vergelijkingen en toepassen op de vezel-matrix geometrie vonden zij de volgende algemene basisvergelijking voor de groeisnelheid van instabiliteiten bij visco-elastische vloeistoffen met constante grensvlakspanning:

$$0 = \frac{\sigma}{2R} (x^2 - 1) \left(\frac{K_1}{K_0} V \bar{G}^m + \frac{I_1}{I_0} W \bar{G}^v \right) + (\bar{G}^m - \bar{G}^v) \left(\frac{K_1}{K_0} V \Phi \bar{G}^m - \frac{I_1}{I_0} W \Psi \bar{G}^v \right) + x \left(2 + \frac{I_0 K_1}{I_1 K_0} + \frac{I_1 K_0}{I_0 K_1} \right) \bar{G}^m \bar{G}^v \quad (14)$$

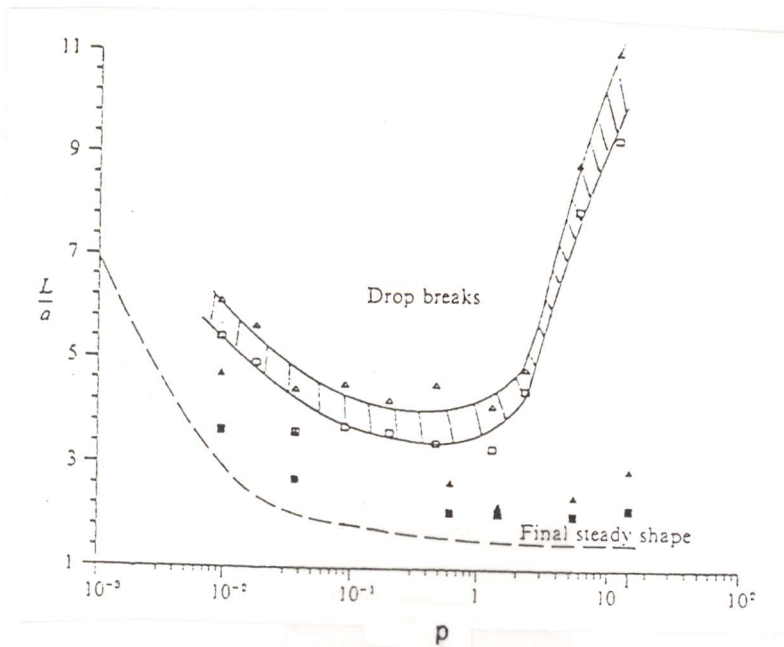
met \bar{G}^m = $\bar{G}(q)$ van het matrix polymeer
 \bar{G}^v = $\bar{G}(q)$ van het vezel polymeer
 I_0, I_1, K_0, K_1 : gemodificeerde Besselfuncties met argument x
 V, W, Φ, Ψ : functies van I_0, I_1, K_0, K_1 en x , gegeven door

$$V = x \left(\frac{I_1}{I_0} - \frac{I_0}{I_1} \right) - 2 \quad (15)$$

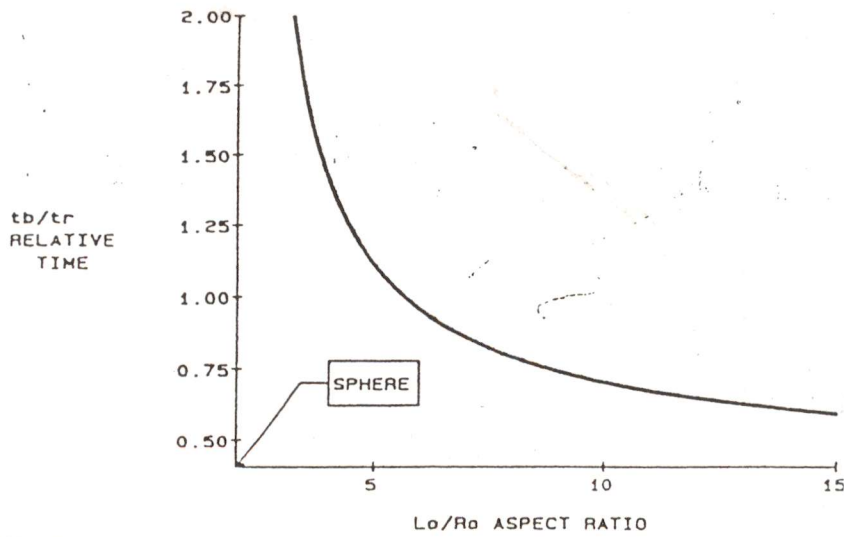
$$W = x \left(\frac{K_0}{K_1} - \frac{K_1}{K_0} \right) + 2 \quad (16)$$

$$\Phi = x^2 \left(1 + \frac{K_0^2}{K_1^2} \right) + 1 \quad (17)$$

$$\Psi = x^2 \left(\frac{I_0^2}{I_1^2} - 1 \right) - 1 \quad (18)$$



figuur 29. Grensgebied van lengte/diameter verhouding van vezels, als functie van de viscositeitsverhouding p , waarboven de vezels opbreken en waaronder retractie plaatsvindt.



figuur 30. Verhouding van de opbrekttijden van Rayleighverstoringen en retractie als functie van de lengte/straal verhouding van vezels

Bepaling van de $\bar{G}^m(q)$ en $\bar{G}^v(q)$ voor een vloeistofmodel uit kennis van de complexe modulus G^* biedt de mogelijkheid om uit basisvergelijking (14) de groeisnelheid te berekenen behorende bij dat specifieke vloeistofmodel (of modellen).

2.4 Opbreekgedrag van korte vezels

Zoals hierboven al is opgemerkt zal bij kleinere L/D verhoudingen de retractie van een vezel een steeds belangrijker rol gaan spelen; de tijdschaal van beide mechanismen benaderen elkaar en bij voldoende korte vezels zal de retractie geheel overheersen (zie figuren 29,30). Op basis hiervan hebben Carriere e.a. [31,32,33,34] een methode ontwikkeld om uit het volgen van de retractie van korte vezels de grensvlakspanning te bepalen.

Voor deze theorie werd uitgegaan van de balans tussen viskeuze weerstand en de grensvlakspanning.

Lamb [35] geeft voor de weerstand van een ronde schijf in een vloeistof met viscositeit η :

$$f_r = 6\pi\eta R_t U \quad (19)$$

met R_t = effectieve straal
 U = snelheid

Voor de korte vezels wordt dit aangepast tot :

$$f_r = 6\pi\chi\eta_{eff} R_t U \quad (20)$$

met χ = hydrodynamische coëfficiënt

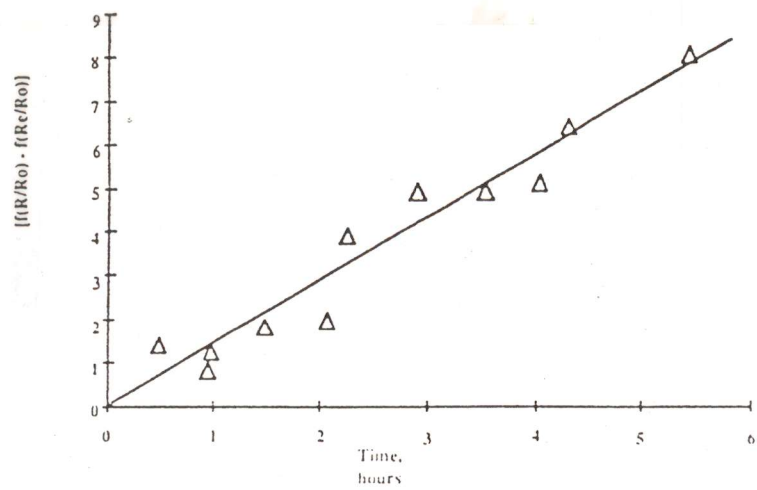
Voor de snelheid U wordt de afname van de lengte van de vezel genomen per tijdseenheid terwijl de η nu een effectieve viscositeit is, bestaande uit een combinatie van de viscositeiten van beide fasen.

De krachtenbalans wordt dan gegeven door :

$$3\pi\chi\eta_{eff} R_t \frac{dL}{dt} = -\sigma \frac{dA}{dL} \quad (21)$$

met A = grensvlak oppervlak

De vorm van de korte vezel wordt nu vereenvoudigd tot een cilinder met



figuur 31. Uitzetten van meetwaarden van een retractiemeting van PC vezels in PMMA [32]

halve bollen als uiteinden. Hiermee wordt deze differentiaal vergelijking opgelost waarbij de effectieve straal van de cilinder geschreven wordt als functie van L. Verder omwerken van de oplossing geeft vervolgens :

$$t_r = \lambda_t \left(f\left(\frac{R_t}{R_0}\right) - f\left(\frac{R_e}{R_0}\right) \right) \quad (22)$$

met t_r = retractietijd
 λ_t = karakteristieke tijdschaal
 R_0 = straal van de uiteindelijke bol na retractie
 R_t = effectieve straal van de cilinder op tijdstip t berekend uit de lengte L van de vezel en R_0 .
 R_e = effectieve straal op tijdstip t = 0

De functies $f(R_t/R_0)$ en $f(R_e/R_0)$ worden gegeven door :

$$f(x) = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{\sqrt{1+x+x^2}}{1-x}\right) + \frac{\sqrt{27}}{2} \arctan\left(\sqrt{3} \frac{x}{2+x}\right) - \frac{x}{2} - \frac{4}{x^2} \quad (23)$$

waarbij x respectievelijk R/R_0 en R_e/R_0 voorstelt.

De karakteristieke tijdschaal λ_t is dus te bepalen uit de rechte lijn van tijd tegen $(f(R_t/R_0) - f(R_e/R_0))$. Een voorbeeld van zo'n experiment met PC vezels in een PMMA matrix geeft figuur 31. Deze λ_t bevat dan behalve de grensvlakspanning nog de onbekende χ en de eveneens onbekende effectieve viscositeit η_{eff} :

$$\lambda_t = \frac{\chi \eta_{eff} R_0}{\sigma} \quad (24)$$

Uit vergelijkingen met bekende systemen en metingen aan systemen in twee combinaties d.w.z. vezelmateriaal wordt matrix en visa versa kunnen dan χ en η_{eff} bepaald worden.

Carriere e.a. hebben gemeten aan polycarbonaat (PC) / polymethylmethacrylaat (PMMA) en PS/PMMA systemen en kwamen tot de conclusie dat ze een nauwkeurigheid van 11% resp. 20% konden bereiken.

Voor het systeem PS/PMMA maakten zij gebruik van geëxtrapoleerde gegevens van Wu [36] voor de grensvlakspanning om de waarde van de hydrodynamische coëfficiënt χ en een uitdrukking voor de effectieve viscositeit te bepalen. Het variëren van de L/D verhouding resulteerde niet in veranderingen in de gemeten waarden van λ_t . Daarom concludeerden zij dat χ een constante waarde χ_0 heeft zodat de enige ongedefinieerde materiaal-parameter de

effectieve viscositeit is.

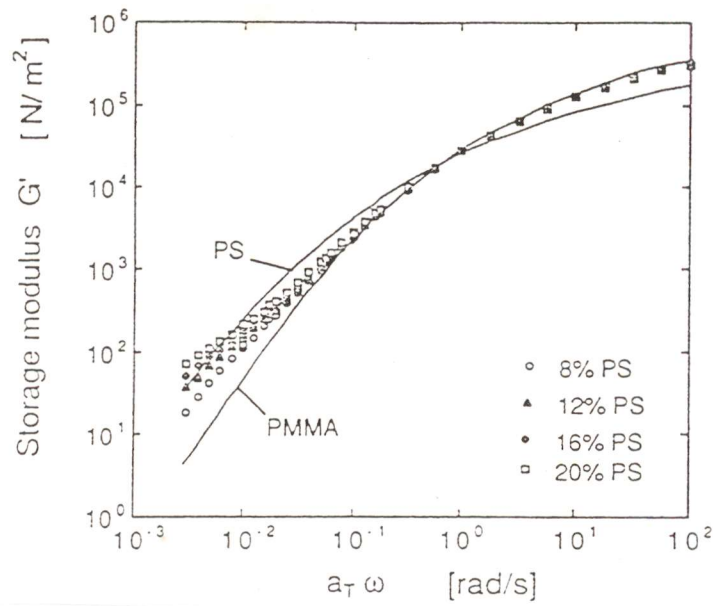
Uit de waarnemingen dat er grote verschillen in retractie-tijden zijn voor vezels van gelijke dimensies maar inverse systemen, trokken ze de conclusie dat de effectieve viscositeit moest worden gedefinieerd als :

$$\eta_{eff} = \eta_m + \beta \eta_v \quad (25)$$

met η_v = viscositeit van de vezel
 η_m = viscositeit van het matrix-materiaal

Met de resultaten van hun metingen bepaalden zij voor χ_o de waarde van 3.5 en voor β : 1.7 . Oorzaak van deze hogere bijdrage van de vezel-viscositeit aan de effectieve viscositeit ligt volgens deze onderzoekers in de grote deformaties die de vezels ondergaan tijdens het opbreekproces. Overigens evalueren ze in lit. [32] nogmaals dezelfde experimenten maar daar komen ze voor χ_o uit op de waarde 1 en delen ze de uitdrukking voor de effectieve viscositeit nog door $1 + \beta$.

Bij de conclusies in [33] wordt nog gewezen op de aanwezigheid van een begengebied in de metingen waar de helling nog niet constant is, omdat dan de vezelvorm nog teveel afwijkt van het model van de cilinder met bolle uiteinden.



figuur 32. G' -curven van PS en PMMA en van mengsels van beiden met PS als disperse component

2.5 Methoden van grensvlakspanningsbepaling

2.5.1 Metingen via oscillerende afschuiving van een polymeer-smelt

Wanneer er een oscillerende afschuiving wordt aangebracht op een emulsie van gesmolten polymeren bevat de totale deformatie een groot elastisch deel bij lage frequenties (Gramespacher [37], Graebing [38]). Dit blijkt uit de opslagmodulus G' die voor een twee-fase systeem hogere waarden heeft dan die van de twee componenten afzonderlijk (zie figuur 32).

De verklaring die hiervoor gegeven wordt, is dat de dispersie-deeltjes een verandering van grensvlak-oppervlak ondergaan tijdens deformatie en dus een verandering in grensvlak-energie die bijdraagt aan de opgeslagen elastische energie. Bij hogere frequenties is deze bijdrage blijkbaar verwaarloosbaar t.o.v. de elasticiteit van de fasen omdat G' van de dispersie in dit frequentie-gebied tussen die van de afzonderlijke fasen ligt.

Voor de beschrijving van de invloed van de grensvlakspanning op de moduli G' en G'' maken Gramespacher en Meissner [37] gebruik van een theorie voor mengsels van Newtonse vloeistoffen, ontwikkeld door Choi en Schowalter[39]. Voor de extra bijdrage aan G' , G_d' , volgt daaruit:

$$G_d'(\omega) = \eta^* \frac{\omega^2(\tau_1 - \tau_2)}{1 + \omega^2 \tau_1^2} = \frac{\eta^*}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \frac{\omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (26)$$

waarbij η^* gegeven wordt door :

$$\eta^* = \eta_m \left(1 + \phi \frac{5p+2}{2(p+1)} + \phi^2 \frac{5(5p+2)^2}{8(p+1)^2}\right) \quad (27)$$

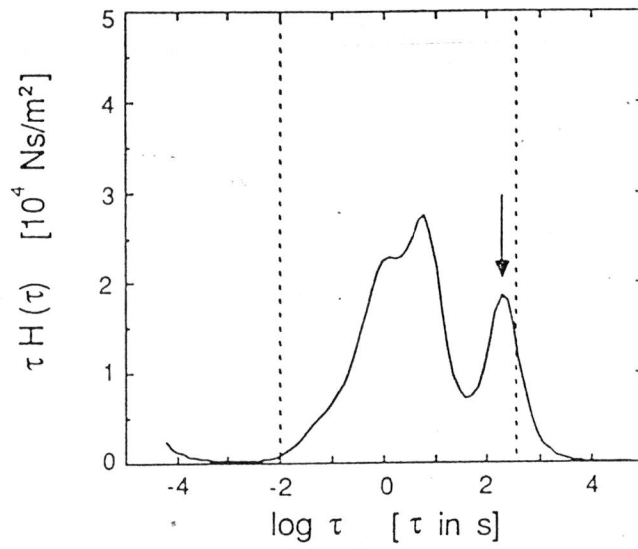
met ϕ = volumefractie disperse fase

De τ 's worden gegeven door :

$$\tau_1 = \tau_0 \left(1 + \phi \frac{5(19p+16)}{4(p+1)(2p+3)}\right) \quad (28)$$

$$\tau_2 = \tau_0 \left(1 + \phi \frac{3(19p+16)}{4(p+1)(2p+3)}\right) \quad (29)$$

$$\tau_0 = \frac{\eta_m R}{\sigma} * \frac{(19p+16)(2p+3)}{40(p+1)} \quad (30)$$



figuur 33. Gewogen relaxatietijdspectrum voor een dispersie van 12 % PS in PMMA, berekend uit metingen van G' van de dispersie

de extra bijdrage G_d' is de beschrijving van een enkelvoudig Maxwell model met een veerconstante G van:

$$G = \left(\frac{\eta_1}{\tau_1}\right) \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) \quad (31)$$

en een relaxatietijd τ_1 .

Om de grensvlakspanning te kunnen bepalen, wordt nu het relaxatietijden-spectrum $H(\tau)$ bepaald uit de gemeten waarden van G' zoals beschreven door Ninomiya en Ferry [40] ($\tau = 1/\omega$) en vervolgens het gewogen relaxatietijden-spectrum $\tau H(\tau)$ als functie van τ uitgezet. Deze grafiek toont behalve pieken voor de pure componenten een extra piek voor de grensvlakbijdrage bij een τ die gelijk is aan de karakteristieke relaxatietijd τ_1 uit vgl.(28), zie figuur 33.

Uit vgl. (28) en (30) volgt nu de grensvlakspanning voor dit systeem.

Graebing en Muller [38] gaven de volgende beschrijving voor de complexe modulus van een emulsie:

$$\overline{G^*} = G_m^* \left(\frac{1+3\phi H}{1+2\phi H} \right) \quad (32)$$

met ϕ = de volumefractie disperse fase en H gegeven door

$$H = \frac{\frac{4\sigma}{R}(2G_m^* + 5G_d^*) + (G_d^* - G_m^*)(16G_m^* + 19G_d^*)}{\frac{40\sigma}{R}(G_m^* + G_d^*) + (2G_d^* + 3G_m^*)(16G_m^* + 19G_d^*)} \quad (33)$$

Door middel van meten van de moduli van beide componenten en de gemiddelde straal R van de emulsiedeeltjes kan door keuze van de grensvlakspanning σ de theoretische curve in dekking worden gebracht met de curve voor de gemeten complexe modulus van de emulsie.

2.5.2 De 'Spinning Drop' methode

Een methode die relatief eenvoudig en snel te gebruiken is om de grensvlakspanning tussen twee gesmolten polymeren te bepalen, is de *spinning drop* methode die voor het eerst werd gebruikt door Vonnegut [41]. Deze methode is gebaseerd op het ontstaan van een evenwicht tussen centripetale krachten en krachten opgebouwd door de grensvlakspanning wanneer een druppel vloeistof gedispergeerd in een zwaardere vloeistof geroteerd wordt met een constante hoeksnelheid. Wanneer de rotatiesnelheid groot genoeg is, d.w.z. zo groot dat de druppel zo vervormd wordt dat de lengte meer is dan vier maal de diameter, kan er een eenvoudige relatie worden gegeven voor de verhouding tussen diameter van de druppel en de grensvlakspanning :

$$\sigma = \frac{\omega^2 d^3 \Delta \rho}{32} \quad (34)$$

met $\Delta \rho$ = dichtheidsverschil tussen beide vloeistoffen

Er kleven een aantal nadelen aan deze methode zoals de aanwezigheid van een (voldoende groot) dichtheidsverschil tussen de beide vloeistoffen en doorzichtigheid van de zware vloeistof omdat dan tijdens het experiment de druppel zichtbaar blijft zodat het bereiken van evenwicht kan worden waargenomen. Een groot voordeel ten opzichte van de methoden die hiervoor beschreven zijn, is dat nu de viscositeiten van de vloeistoffen niet bekend hoeven te zijn.

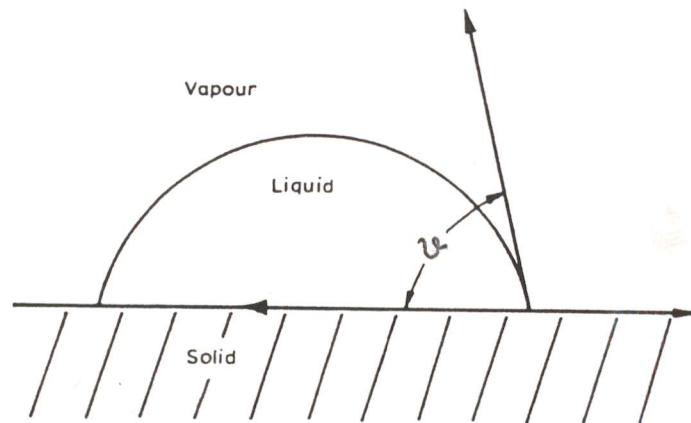
2.5.3. Contacthoek metingen

Een indirecte methode om de grensvlakspanning tussen twee stoffen te bepalen is, deze te berekenen uit de oppervlaktespanningen van de afzonderlijke componenten. Aanname hierbij is dat de oppervlaktespanning σ gedefinieerd kan worden als :

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (35)$$

waarin σ^d en σ^p respectievelijk de disperse (v.d. Waals) en de polaire bijdrage tot de oppervlaktespanning zijn.

De geometrisch gemiddelde grensvlakspanning tussen twee componenten kan dan bepaald worden uit :



figuur 34. Contacthoek θ van vloeistofdruppel op een vast oppervlak

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} - 2\sqrt{\sigma_1^p \sigma_2^p} \quad (36)$$

waarin:

σ_{12} : de grensvlakspanning tussen component 1 en 2

$\sigma_1, \sigma_1^d, \sigma_1^p$: respectievelijk de oppervlaktespanning, de dispersieve en polaire bijdrage van component 1

$\sigma_2, \sigma_2^d, \sigma_2^p$: idem voor component 2

De polariteit (x_p) van een stof is gedefinieerd als:

$$x_p = \frac{\sigma^p}{\sigma} \quad (37)$$

De dispersieve en polaire bijdrage tot de oppervlaktespanning van een (vaste)stof kunnen bepaald worden volgens een methode beschreven door Owens en Wendt [42].

Deze methode bestaat uit bepaling van de contacthoek (zie fig. 34) van een bepaalde vloeistof op een vlak en horizontaal oppervlak van de vaste stof. Voor de contacthoek (ϑ) kan afgeleid worden:

$$1 + \cos \vartheta = 2 \left(\frac{\sqrt{\sigma_s^d} \sqrt{\sigma_l^d}}{\sigma_l} + \frac{\sqrt{\sigma_s^p} \sqrt{\sigma_l^p}}{\sigma_l} \right) \quad (38)$$

met; ϑ : de contacthoek

σ_s^p, σ_s^d : de dispersieve en polaire bijdrage van de vaste stof

$\sigma_l, \sigma_l^p, \sigma_l^d$: de oppervlaktespanning, de dispersieve en polaire bijdrage van de vloeistof

Door contacthoeken van verschillende vloeistoffen (met bekende $\sigma_l, \sigma_l^p, \sigma_l^d$) te meten kunnen de onbekende σ_s^p en σ_s^d grafisch bepaald worden door linearisering van vergelijking (38). Als x-coördinaat wordt dan gebruikt:

$$\frac{\sqrt{\sigma_l^p}}{\sqrt{\sigma_l^d}} \quad (39)$$

en als y-coördinaat :

$$\frac{\sigma_i(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\sigma_i^d}} \quad (40)$$

de helling levert nu σ^d en de doorsnijding van de y-as geeft σ^p

2.5.4. Berekening via groepsbijdragen

Een algemene methode voor de berekening van grootheden, zoals molair volume en oppervlaktetenspanningen is de bepaling uit groepsbijdragen. Hierbij wordt de bijdragen van atomen en atoomgroepen in een molecuul gesommeerd. Voor details van deze methode wordt verwezen naar "Properties of polymers"[44], Hoofdstuk 8.

Kim en Denn [12] hebben via deze methode σ , σ^p en σ^d bepaald van Vectra A900. Zij geven niet aan welke tabelwaarden zijn gebruikt en wat de waarde is van de polariteit x_p (zie vorige paragraaf). Als resultaat vinden zij $\sigma=43.8$ mN/m², $\sigma^d=27.7$ mN/m en $\sigma^p=16.1$ mN/m bij een temperatuur van 310 °C.

3 Motivatie en opzet onderzoek

In het vorige hoofdstuk is al opgemerkt dat onderzoek naar heterogene mengsels van thermoplasten met TLCP's vooral gericht is op de bepaling van morfologie na mengprocessen en de mechanische eigenschappen van het nieuw gevormde materiaal.

Indien er echter gestreefd wordt naar een eindproduct waarbij LCP vezels als versterking in de matrix aanwezig zijn, dient bekend te zijn hoe de morfologie van dit type blends zich gedraagt bij verdere verwerking. Wanneer voor de volgende verwerkingsstap de temperatuur van de blend tot boven de smelttemperatuur van het TLCP wordt gebracht, zoals bijvoorbeeld bij spuitgieten, kan de tijdsduur van deze processtap lang genoeg zijn om de gewenste TLCP vezels te laten overgaan in bolletjes. Daarom is het van groot belang om te weten wat de tijdschalen zijn voor deze morfologische veranderingen en hoe groot de invloed is van verschillende parameters zoals de viscositeiten van de componenten en de dimensies van de vezels.

Twee mogelijke routes voor dergelijk onderzoek zijn :

"anneal" experimenten, waarbij monsters van een blend gedurende een bepaalde tijd boven het smeltpunt van het TLCP worden opgewarmd waarna na afkoelen onder een elektronen microscoop de veranderingen in de morfologie kunnen worden waargenomen.

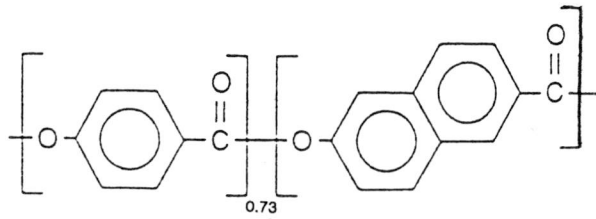
opbreekexperimenten waarbij zodanige monsters vervaardigd worden dat onder een optische microscoop de morfologieveranderingen momentaan kunnen worden waargenomen.

Tot nu toe is dit soort onderzoek slechts voor een aantal matrixpolymeren uitgevoerd ,onder andere door Willems [43] met een matrix van styreen-ethyleen/butyleen-styreen triblok-copolymeer (SEBS) en Pietersma [20] met PS en Noryl als matrixpolymeren.

Voor dit onderzoek is gekozen voor de tweede route vanwege de betere mogelijkheden voor kwantitatieve metingen. Experimenten zijn uitgevoerd met de reeds door Pietersma gebruikte polymeren alsmede met nieuwe matrixpolymeren zoals polyethersulfon (PES), polycarbonaat (PC), polyamide (PA) en polyetherimide (PEI). In eerste instantie is gepoogd de theorieën voor opbreken en retractie van vloeistofcilinders voor Newtonse vloeistoffen toe te passen op de gekozen systemen. Nadat bleek dat de resultaten niet erg reproduceerbaar waren en het vermoeden rees dat de rheologische eigenschappen van het LCP verantwoordelijk zijn voor de afwijkingen, is gepoogd op een aantal andere wijzen de grensvlakspanning tussen LCP en

matrixpolymeren vast te stellen. Wanneer deze grensvlakspanning als onbekende geëlimineerd is in de theorieën voor opbreken en retractie is de invloed van rheologische eigenschappen beter vast te stellen.

Tenslotte is een poging ondernomen om de elastische effecten in de theoretische beschrijving van Tomotika te verwerken. Hiertoe werd niet uitgegaan van Newtonse vloeistoffen zoals in de oorspronkelijke theorie maar van vloeistoffen die te beschrijven zijn door enkelvoudige Maxwell elementen.



figuur 35. Structuurformule Vectra A900

4 Materialen,apparatuur en werkwijze

In dit hoofdstuk worden de gekozen materialen beschreven alsmede de gebruikte apparatuur en de werkwijzen bij de diverse experimenten.

4.1 Gebruikte materialen

4.1.1 Vezelmateriaal

Voor de vezelcomponent in de opbreek- en retractive metingen is gekozen voor het thermotrope LCP Vectra A900. Dit is een random aromatische copolyester met als componenten para-hydroxybenzoëzuur (HBA) en 2-hydroxy 6-naftaleenzuur (HNA) in een molverhouding 73/27 en is een produkt van Hoechst-Celanese (zie figuur 35).

4.1.2 Matrixmaterialen

Als matrixmaterialen zijn een aantal veel toegepaste thermoplastische polymeren gekozen die voldoende thermische stabiliteit bezitten om langere tijden op de hoge temperaturen te verblijven, noodzakelijk voor de uitgevoerde experimenten.

- * Polystyreen (PS) , N7000 , Shell
- * Noryl, mengbaar polymeermengsel van PS en PPO in de verhouding 50/50 , General Electric Plastics (GEP)
- * Polycarbonaat (PC) , Lexan 101 , GEP
- * Polyamide (PA), PA6 en PA6,6 resp. Akulon M-258 en S-245 C, AKZO
- * Polyethersulphon (PES), Victrex 3600P , ICI
- * Polyetherimide (PEI) , Ultem 1000, GEP

Voor toetsingsexperimenten van de methode van grensvlakkbepaling via oscillerende afschuifmetingen is HDPE ,Stamylan 9800 van DSM gebruikt.

4.1.3 Karakterisering

- DSC-metingen

DSC-metingen zijn uitgevoerd van gebruikte polymeren die nog niet eerder gekarakteriseerd zijn. De metingen zijn uitgevoerd met een Perkin -Elmer DSC 7 of een Mettler DSC 12E. De opwarmingssnelheid was in alle gevallen 20 °C/min. . Voor bepaling van de T_g is in alle gevallen de 2^o opwarmcurve gebruikt.

- Rheologische metingen

- Capillair rheometer

Voor viscositeitsmetingen in het hoge afschuifsnheidsgebied van 10-1000 s⁻¹ is een Rosand capillary rheometer gebruikt, voorzien van 2 barrels zodat de Bagley correctie automatisch kon worden uitgevoerd. De gebruikte capillairen hadden een diameter van 0.5 en 1 millimeter, met L/D verhoudingen van 4 en 20 en een intreehoek van 90 °. Het granulaat van de te meten polymeren is voor meting goed gedroogd in een vacuümoven op 80 °C.

- kegel/plaat rheometer

Voor rheologische metingen in het gebied van lage afschuifsnheidsgebied van 10⁻³-10 s⁻¹ is gebruik gemaakt van een Rheometrics RMS 800 rheometer met een kegel/plaat geometrie. Diameter van de plaat is 25 mm; de hoek tussen kegel en plaat is 0.1 rad.

- stationaire metingen zijn uitgevoerd in het gebied van 10⁻³-10 s⁻¹.

- dynamische metingen zijn uitgevoerd over een frequentiegebied van 10⁻² tot 10² rad./s met een 'strain' van 10 %.

De te meten polymeren zijn tot kleine ronde plaatjes geperst met een Fontyne warme plaatpers

4.2 Opbreekexperimenten

Basis van deze experimenten is het volgen van morfologische veranderingen in een preparaat, bestaande uit een vezel Vectra omgeven door matrixmateriaal, met een optische microscoop bij een temperatuur boven de smelttemperatuur van beide polymeren.

Hiervoor wordt het preparaat tussen object- en dekglasje in een "hot stage" geplaatst. Dit is een klein oventje dat onder het objectief van de microscoop past en waarin door middel van gaten in onder en bovenzijde het

preparaat zichtbaar blijft. Een daaraan verbonden stuureenheid regelt nauwkeurig het temperatuurverloop van het preparaat.

Waarnemingen zijn vastgelegd via video en foto's. Bij gebruik van video kan de tijd in het beeld worden vastgelegd. Het gebruikte fototoestel bevat een data-achterwand waarmee datum, tijd en andere gegevens of commentaar op het negatief kunnen worden vastgelegd. Ter bepaling van de uiteindelijke vergroting van videobeeld en foto werd gebruik gemaakt van een schaalverdeling op een objectglasje. Bij gebruik van het fototoestel werd bij elk rolletje hiervan een opname gemaakt omdat er verschillen in vergroting zijn bij het afdrucken van de diverse rolletjes. Vanwege de lage lichtintensiteit en de voor nauwkeurige metingen noodzakelijke korte belichtingstijden is gekozen voor een relatief snelle zwartwit film van 400 ISO.

4.2.1 Preparaatbereiding

Een groot aantal methoden van preparaatbereiding zijn toegepast om een preparaat te verkrijgen in de vorm van een plaatje matrixpolymeer met daarin één of meerdere vezels LCP. Verschillende stappen in deze preparaatbereiding zijn :

- * keuze cq. vervaardiging van de vezels
 - blend fabriceren met morfologie van Vectra vezels in matrix en vervolgens de matrix oplossen in een geschikt oplosmiddel.
 - Vectra granulaatkorrel opsmelten op kookplaatje en vervolgens met pincet daar een draad uit trekken.
 - gebruik maken van commerciële vezels van Vectra (Vectran)

- * methode van inbedden van vezel in matrix
 - inpersen tussen twee matrixplaatjes onder warme plaatpers
 - los tussen twee matrixplaatjes leggen
 - oplossing van matrixpolymeer uitschenken in petrischaaltje, vezel in deze oplossing leggen en vervolgens oplosmiddel uitdampen.

- * drogen in droogstoof ter verwijdering van water en/of oplosmiddel.

De plaatjes matrixpolymeer komen uit folie gemaakt door folie-extrusie met een "slit die" extrusiekop of door persen van granulaat onder de warmeplaatpers.

Bij de bespreking van de metingen wordt aangegeven welke methode voor elk experiment is toegepast.

4.2.2 Metingen

Na inbrengen van het preparaat in de gebruikte "hotstage" en instellen van het gewenste temperatuurverloop wordt de aansturing van de "hotstage" ingeschakeld. Bij een aantal experimenten is de "hotstage" in eerste instantie opengelaten om met een pincet het dekglasje aan te kunnen drukken. Dit bleek soms noodzakelijk om bij experimenten, waarbij de vezel los tussen twee stukjes folie is gelegd, een goede inbedding van vezel in matrix te krijgen zonder lucht op het grensvlak. Opwarmingsnelheden van 20- en 50 °C/min. zijn toegepast.

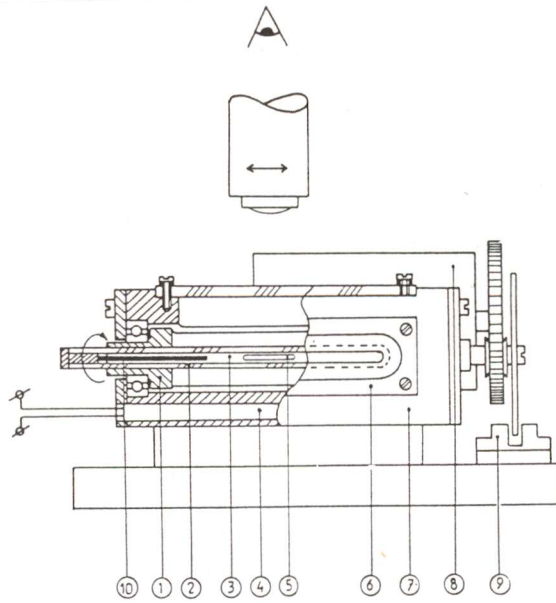
Wanneer de vezel opsmelt, kan begonnen worden met vastleggen van de vormveranderingen via video of foto toestel. er is geen strikte scheiding tussen metingen aan opbrekende lange vezels en retractie van korte vezels. Veel experimenten begonnen als een opbrekmeting en wanneer de vezel opbrak in langwerpige druppels werden daaraan retractie-metingen gedaan. Bij de preparaten die vervaardigd zijn door persen van folie met vezels daartussen onder de warme plaatpers, waren de vezels vaak al gebroken tot korte stukjes en deze preparaten werden dan alleen voor retractie-metingen gebruikt.

Voor deze metingen is gebruik gemaakt van een Jenapol polarisatie microscoop, twee "hotstages": Mettler FP 82 en Linkam THM 600 met de bijbehorende besturingsunits resp. Mettler FP 80 HT en Linkam TMS 91. De gebruikte videocamera is een JVC GX-N7E en de videorecorder een AKAI VS-S99E0. Het foto toestel een Canon Eos 950 met data-achterwand die tijd in seconden op het negatief vastlegt. Persen vond plaats in een Fontyne warme plaatpers bij temperaturen onder 250 °C zodat de Vectra vezels in vaste toestand bleven.

4.3 Oscillerende afschuifmetingen

Om te onderzoeken of de methode van grensvlakbepaling via oscillerende afschuifmetingen (zie paragraaf 2.5.1) toepasbaar is op TLCP bevattende polymere mengsels, zijn dynamische metingen uitgevoerd aan Vectra/PES emulsies van verschillende samenstellingen (10-20 gew.% Vectra). Deze mengsels zijn gemaakt op een Collin laboratorium enkelschroefsextruder, uitgerust met een mengschroef (temperatuur van menging: 330 °C). In de geproduceerde extrudaten bleek een vezel/matrix morfologie gerealiseerd te zijn. Na persen van het gegranuleerde extrudaat tot schijfjes bij 310 °C in een Fontyne warme plaatpers, bleek deze in een druppel/matrix morfologie te zijn overgegaan.

De dynamische metingen zijn uitgevoerd op de eerder genoemde Rheometrics kegel/plaat rheometer met dezelfde kegel/plaat geometrie als



figuur 36. 'Spinning drop' tensiometer

beschreven in paragraaf 4.1.3. Van de geperste schijfjes werd in de Rheometrics het rheologisch gedrag gemeten over een deformatiegebied van 10^{-2} tot 10^2 rad/s. met een 'strain' van 10%. Om de deeltjesgrootte van de disperse fase te bepalen, zijn de schijfjes gebroken na afkoeling in vloeibare stikstof en is het breukvlak bekeken met behulp van Scanning Electron Microscopy (SEM).

Als referentie voor de geldigheid van de methode is tevens een meting uitgevoerd met een mengsel waarvan de grensvlakspanning bekend is, te weten een HDPE/PP blend.

4.4 De 'spinning drop' methode

In figuur 36 is de gebruikte 'spinning drop' tensiometer weergegeven. De nauwkeurig op 6 mm \varnothing gedraaide cilinders van het te meten polymeer worden in een pyrex buisje opgesmolten. De temperatuur van de verwarmingsmantel kan gevarieerd worden tot maximaal 400 °C. Via een gaatje in deze mantel kan met een thermokoppel de temperatuur vlak bij het pyrex buisje gemeten worden. De veranderende diameter van de druppel kan via een meetmicroscopie gemeten worden.

Om die reden is de 'spinning drop' methode helaas moeilijk te gebruiken om rechtstreeks de grensvlakspanning te bepalen tussen Vectra en de gekozen matrixpolymeren. Zoals in paragraaf 2.5.2 is opgemerkt, dient de vloeistof met de hoogste specifieke dichtheid doorzichtig te zijn omdat deze aan de buitenkant gaat zitten. Alleen dan blijft de druppel zichtbaar en kan bepaald worden wanneer evenwicht is bereikt. Helaas heeft Vectra een relatief hoge specifieke dichtheid, hoger dan die van de gekozen matrixpolymeren, en blijft het ondoorzichtig in de nematische fase.

Wat wel mogelijk is, is een experiment waarbij het monster gedurende een bepaalde tijd in het "spinning drop" apparaat geroteerd wordt en vervolgens bij gelijkblijvend toerental worden afgekoeld tot het Vectra weer in vaste toestand is. Door nu na volledig afkoelen het monster open te zagen kan de diameter van de binnenin gefixeerde druppel gemeten worden.

Bij systemen van Vectra met de matrixpolymeren is het dichtheidsverschil zo klein dat het bereiken van de evenwichtsituatie enkele uren kan duren en het bepalen van deze situatie pas na een aantal experimenten mogelijk is. Tevens draagt de lange duur van deze meerdere uren durende experimenten op de noodzakelijke hoge temperaturen het gevaar van degradatie met zich mee en kan niet gecontroleerd worden of er geen luchtinluitsels op het grensvlak achterblijven.

Om deze redenen is gekozen voor experimenten met lucht als de druppelfase. Het dichtheidsverschil is dan zo groot dat de evenwichtsvorm van

Force components of surface tension of several liquids (after Fowkes (1964) and Owens and Wendt (1969)) (γ in mJ/m^2)

Liquid	γ	γ_1^d	γ_1^a
n-hexane	18.4	18.4	0
dimethyl siloxane	19.0	16.9	2.1
cyclohexane	25.5	25.5	0
decalin	29.9	29.9	0
bromobenzene	36.3	36.0	~ 0
tricresyl phosphate	40.9	39.2 ± 4	≈ 1
aniline	42.9	24.2	18.7
α -bromonaphthalene	44.6	47 ± 7	≈ 0
trichlorobiphenyl	45.3	44 ± 6	≈ 1.3
glycol	48.0	33.8	14.2
methylene iodide	50.8	49.5 ± 1	≈ 1.3
formamide	58.2	39.5 ± 7	≈ 19
glycerol	63.4	37.0 ± 4	≈ 26
water	72.8	21.8 ± 0.7	51

Tabel 1. oppervlaktespanning en disperse- en polaire deel daarvan, van diverse vloeistoffen

de druppel relatief snel wordt bereikt. Wanneer nu zowel Vectra als de matrixpolymeren op deze wijze tegen lucht worden gemeten, kan toch een benadering voor de grensvlakspanning tussen Vectra en de matrixpolymeren worden bepaald.

Metingen zijn gedaan aan Vectra en polycarbonaat. Voor vervaardiging van de Vectra monsters werd in eerste instantie gebruik gemaakt van staven Vectra die gevormd zijn in het reservoir van een capillair rheometer waaruit de Vectracilinders werden gedraaid die in de glazen buisjes passen. Een monster bestaat uit twee van deze cilindertjes waarbij in één van beiden een gaatje is geboord waaruit tijdens het experiment de druppel lucht ontstaat. Na de eerste experimenten bleek dat de op deze wijze gemaakte monsters te poreus waren en is overgestapt op gespuitgietste proefstaafjes waaruit wel goede cilindertjes konden worden gemaakt.

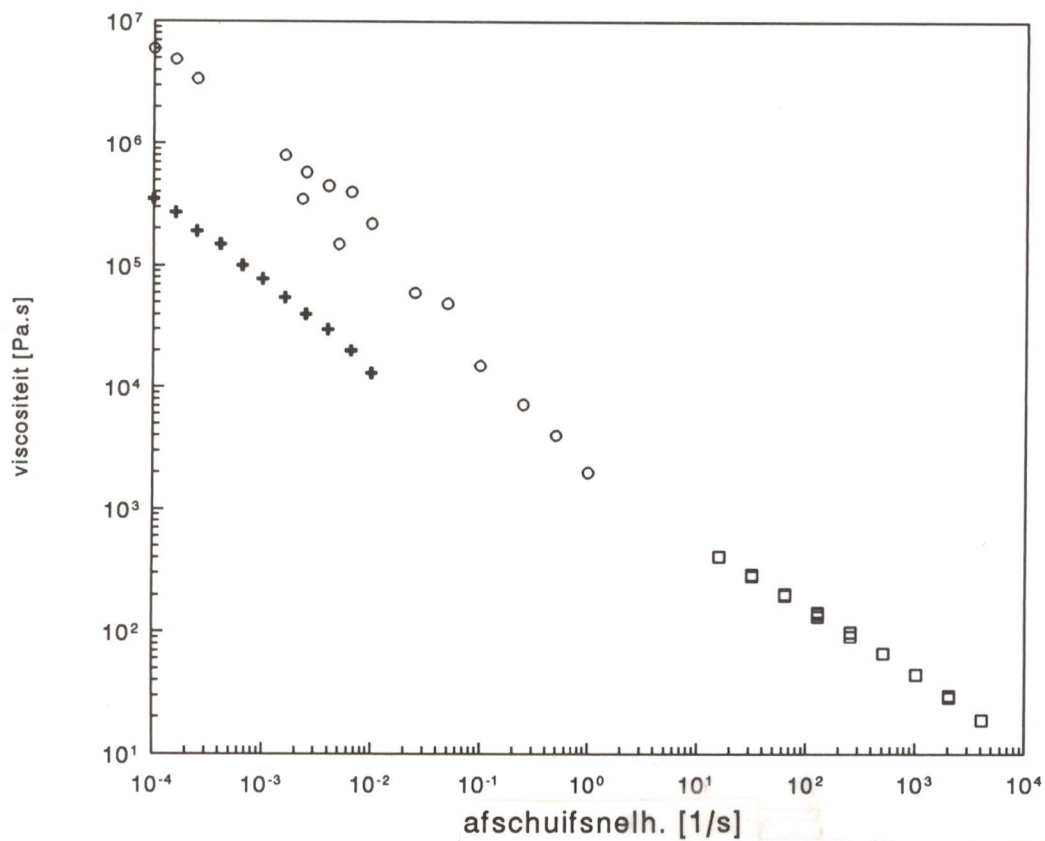
Bij experimenten met polycarbonaat kan wel rechtstreeks de druppeldefinitie gevolgd worden en zo de evenwichtsituatie bepaald worden. Bij deze metingen is ook nodig de dikte van de aan de afsluiter van het glazen buisje vastzittende metalen pin (zie 10 in figuur 36) die zich in het vloeibare monster bevindt te meten. Hiermee kan berekend worden wat de vervorming is als gevolg van de kromming van het glasoppervlak.

Ter controle van de toepasbaarheid is ook een experiment uitgevoerd met polypropreen als druppelmateriaal en polystyreen als matrix. Zowel voor dit experiment als die met PC zijn de cilindertjes gedraaid uit gespuitgietste proefstaafjes.

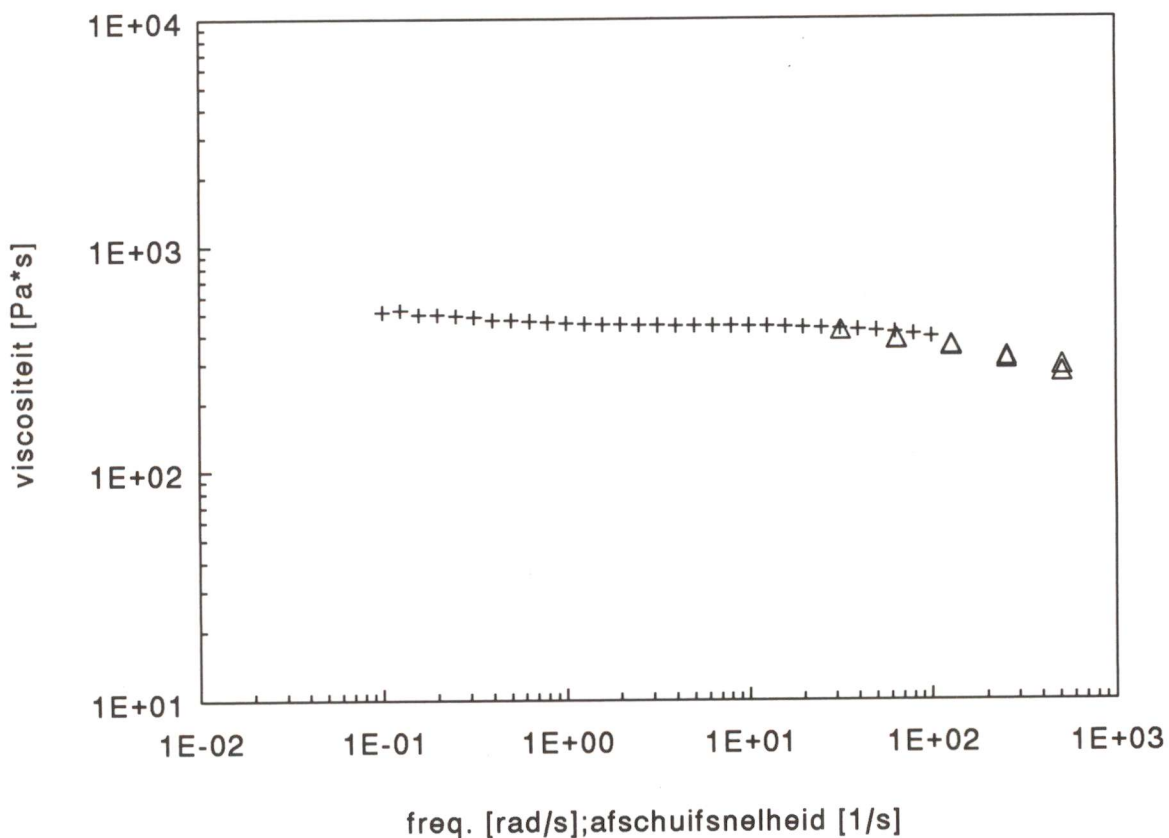
De benodigde dichtheden van de gebruikte polymeren bij de temperaturen waarbij experimenten zijn uitgevoerd, zijn voor zover bekend uit de literatuur overgenomen. Wanneer geen literatuurwaarde kon worden gevonden, is deze berekend uit groepsbijdragen zoals beschreven in van Krevelen [44] ,pagina 231.

4.5 Contacthoekmetingen

Voor deze experimenten zijn plaatjes nodig met een glad en schoon oppervlak. Ook voor deze metingen zijn daarom de gespuitgietste trekstaafjes gebruikt van Vectra. Vòòr elke meting zijn de plaatjes gereinigd met aceton en nagespoeld met dubbel gedestilleerd water. Elke vloeistof werd minimaal vijf maal gemeten. Voor toepassing van de methode van Owens en Wendt is gebruik gemaakt van de gegevens van de gebruikte vloeistoffen uit tabel 8.5, pagina 237 van *Properties of Polymers* van Van Krevelen [42], hier gereproduceerd als tabel 1.



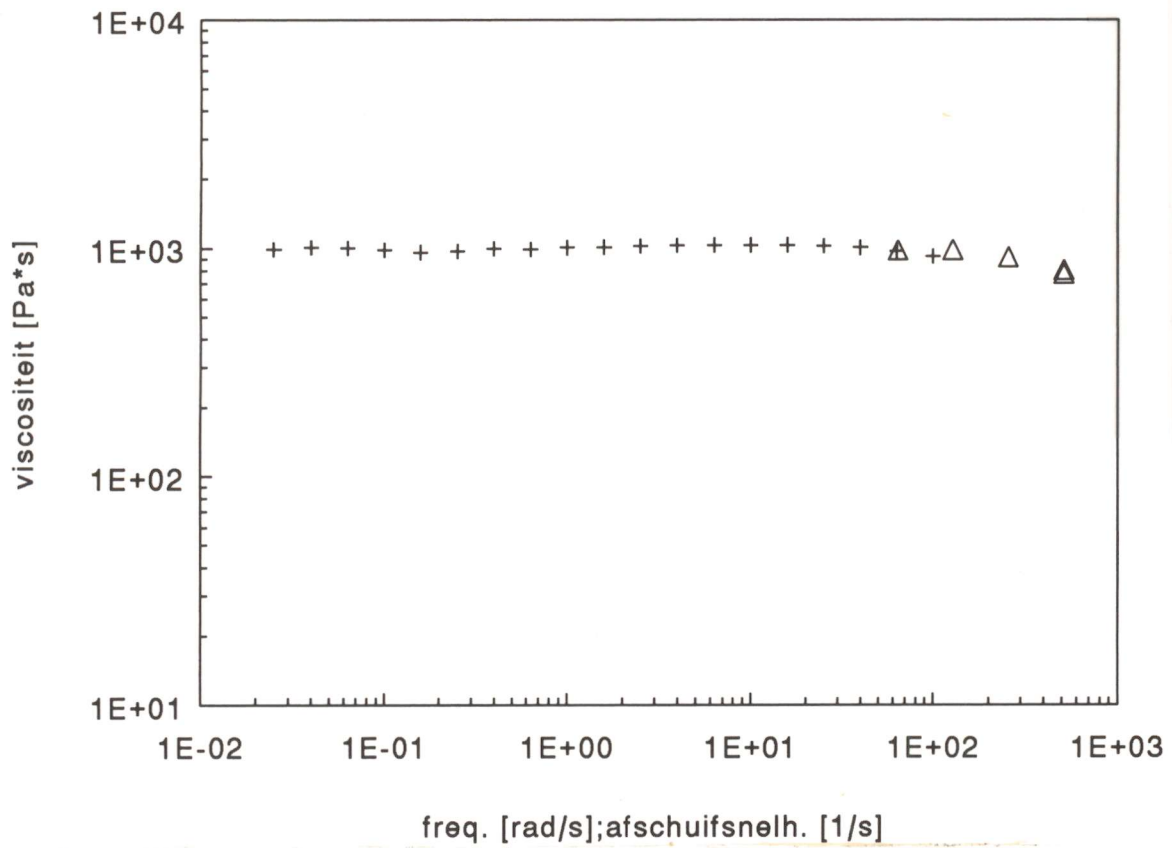
figuur 37. Viscositeitswaarden van Vectra A900 op $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Kegel/plaat rheometer metingen : (+) dalende afschuifsnelheden, (o) stijgende afschuifsnelheden. (□) capillair rheometer metingen.



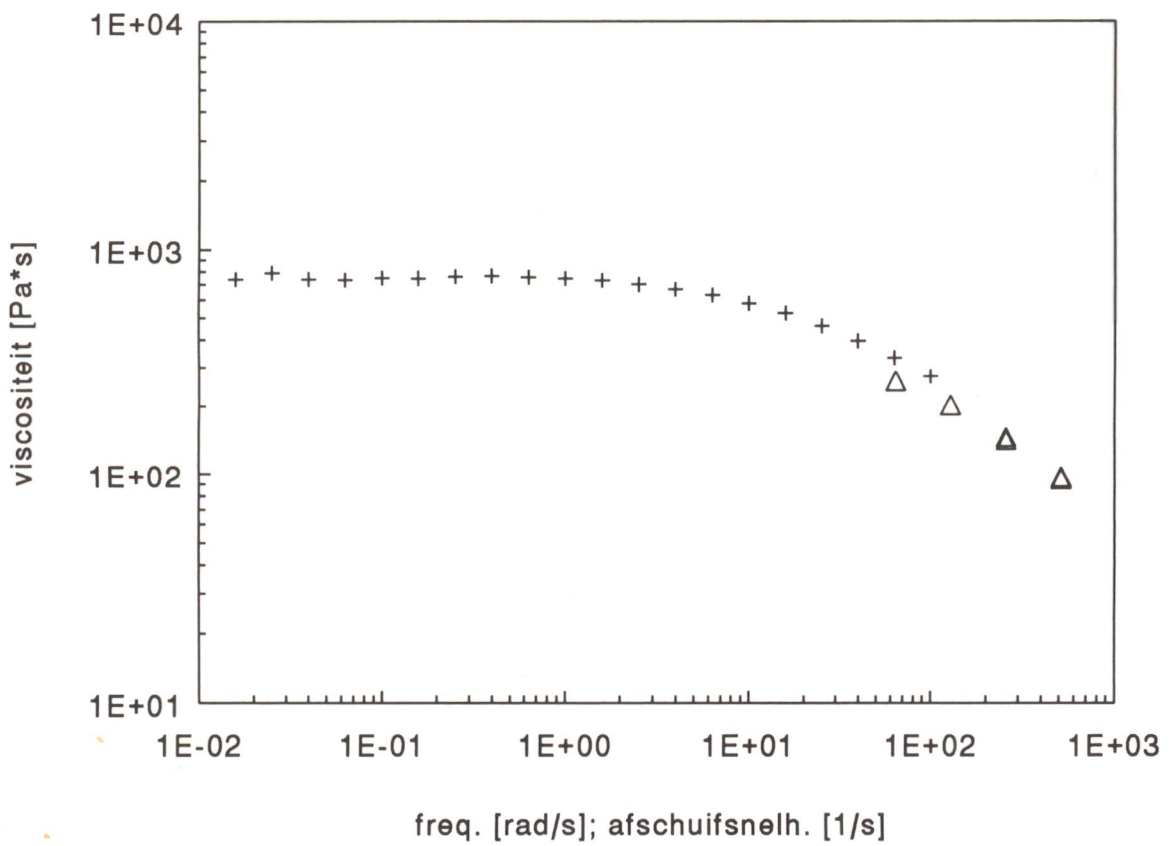
figuur 38. Viscositeitswaarden van PES op $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$. (+) kegel/plaat rheometer, (Δ) capillair rheometer

De gebruikte vloeistoffen voor de metingen zijn :

- water
- methyljodide
- broomnaftaleen
- formamide
- tricresolfosfaat
- aniline



figuur 39. Viscositeitswaarden van PC op T=300 °C.(+) kegel/plaat rheometer,(Δ) capillair rheometer



figuur 40. Viscositeitswaarden van PS op T=300 °C.(+) kegel/plaat rheometer,(Δ) capillair rheometer

5 Resultaten

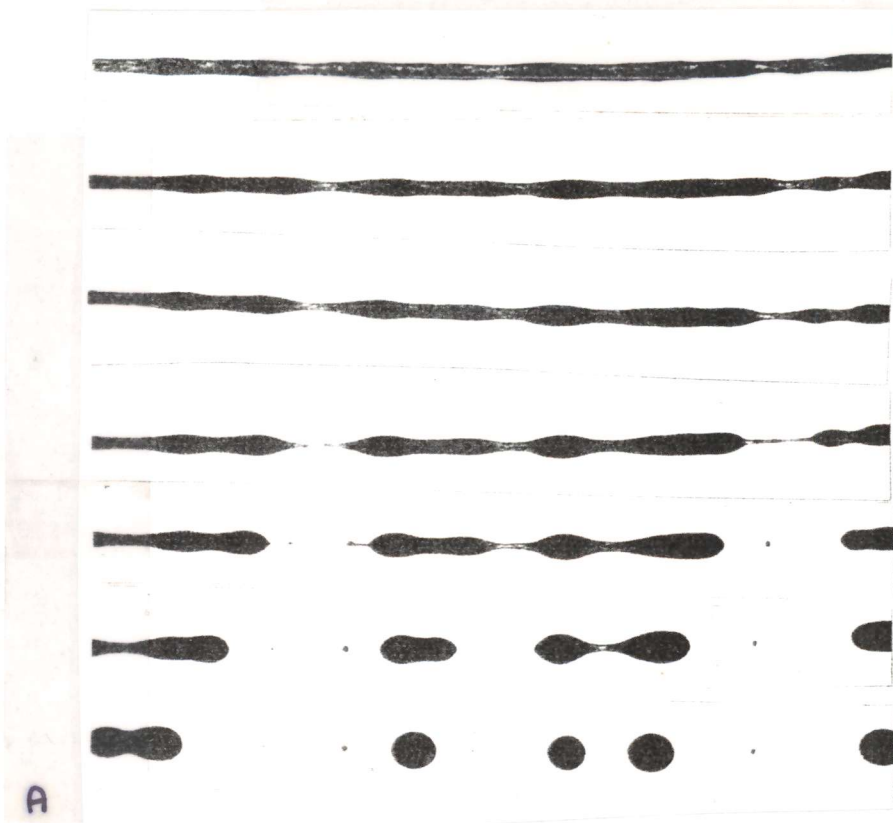
5.1 Karakteriseringsmetingen

Zoals in paragraaf 4.1.3 is aangegeven, zijn een aantal karakteriseringsmetingen uitgevoerd om nog onbekende materiaalgegevens te bepalen. In de figuren 37, 38, 39 en 40 zijn de vloeicurven getoond van Vectra, PES, PC en PS waarbij meetwaarden van de capillair rheometer en de kegel/plaat rheometer in één figuur zijn geplaatst.

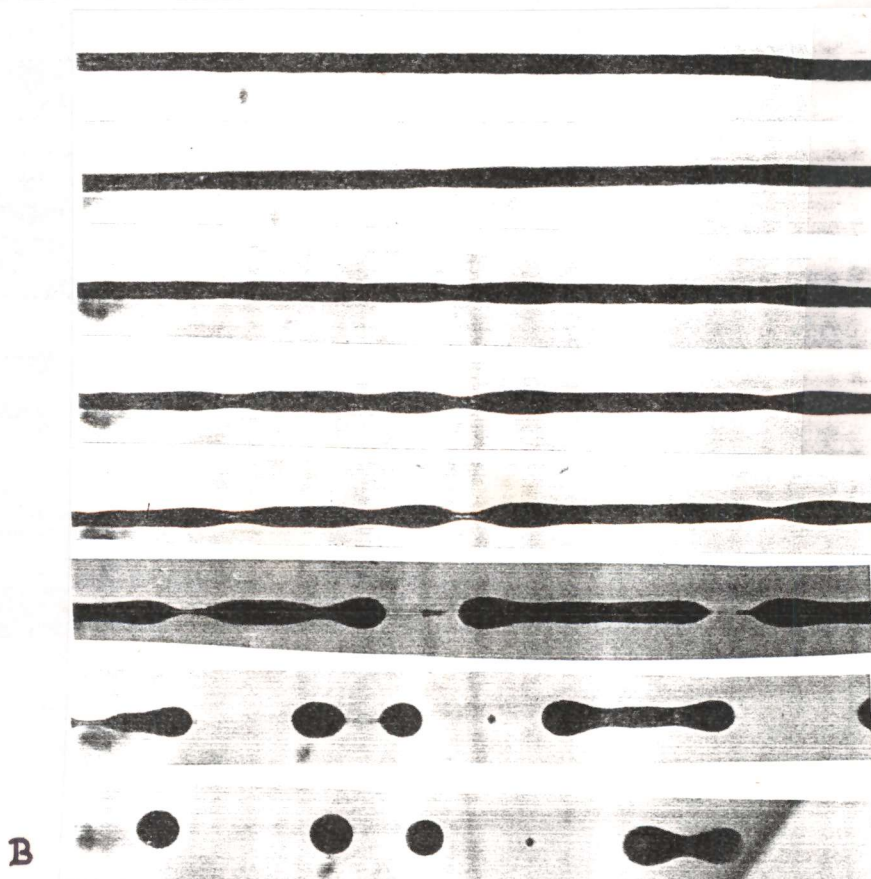
De gemeten en uit literatuur afkomstige materiaalgegevens van de gebruikte polymeren zijn verwerkt in tabel 2.

Polymeer	Tg [°C]	Tm [°C]	dichtheid op T = 300° C [kg/m ³]	nulviscositeit op T = 300 [Pa·s]
Vectra A900	ca 100	283	1240	-
Vectran A900 vezel	ca 100	310	1240	-
PS	107	-	920	750
Noryl	151	-	-	-
PC	152	-	1050	1000
PEI	ca 220	-	-	-
PA6	65	230	-	-
PA6,6	60	265	-	-
PP	-10	165	730	-
HDPE	ca -100	135	-	-
PES	224	-	-	500 (T = 350)

Tabel 2 materiaalgegevens



figuur 41. A. Opbreken van Vectravezel van $11.3 \mu\text{m}$ diameter in PS op $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$.
 Tijdsinterval tussen 1^e en 7^e opname : 38 seconden.
 B. Opbreken van Vectravezel van $10.6 \mu\text{m}$ diameter in PES op $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$.
 Tijdsinterval tussen 1^e en 8^e opname : 300 seconden.



5.2 Opbrekmetingen

In deze paragraaf worden de resultaten van de opbrekmetingen via Rayleigh-verstoringen gegeven alsmede die van retractiemetingen.

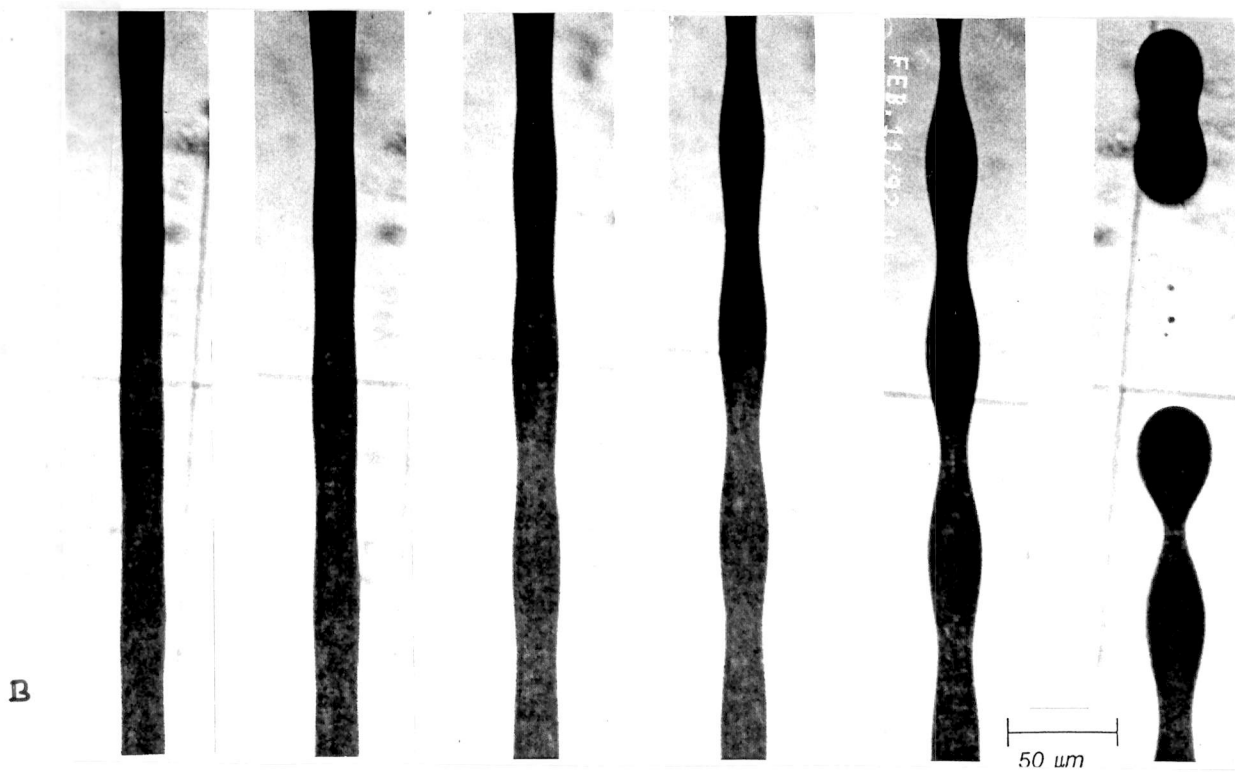
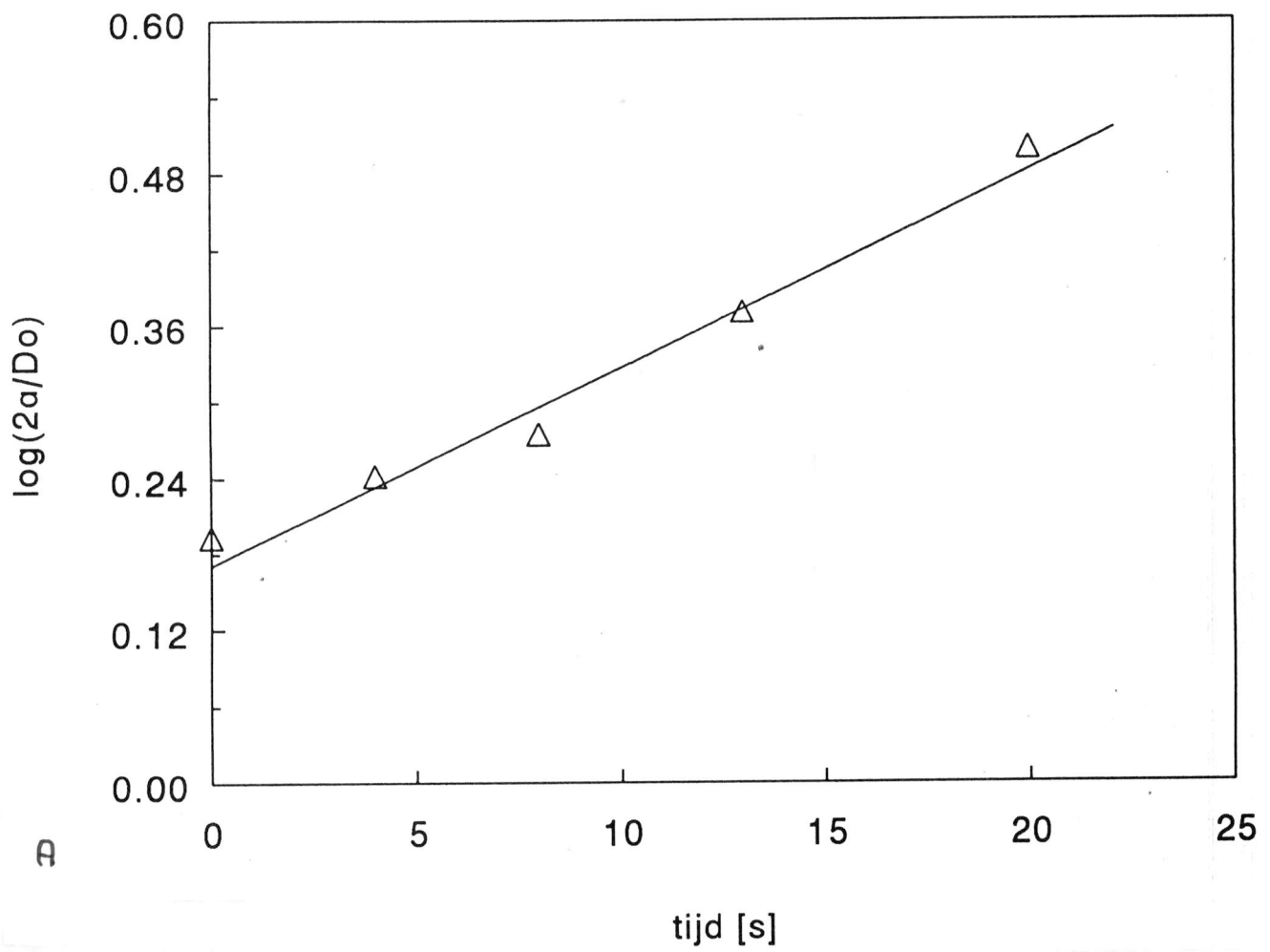
5.2.1 Opbrekmetingen aan Rayleigh-verstoringen

Bij de opbrekexperimenten werd via de polarisatiemicroscoop waargenomen dat bij ca. 285 °C de overgang naar nematische fase plaatsvond in de vezel omdat deze op dat moment donker gekleurd werd. Op dit moment werd (bij gebruik van het fototoestel) een eerste opname gemaakt om de diameter van de onverstoorte vezel te kunnen meten. Na een periode, variërend van enkele seconden tot enkele minuten werd in de meeste gevallen de eerste verstoringen waargenomen. Bij sommige experimenten bleef na deze kleine verstoring de vezel verder liggen zonder verder opbreken te vertonen. In andere gevallen werd een min of meer regelmatige sinusvormige verstoring waargenomen. Het bleek dat in gevallen waarbij het opbrekproces doorzette, gelijktijdig beide mechanismen optraden, zowel Rayleighverstoringen als retractive. In figuur 41 is een voorbeeld gegeven van een opbrekexperiment met PS. Tijdsduur van de eerste tot de laatste opname in dit experiment is 38 seconden. Ter vergelijking is daaronder het opbreken van een PES vezel weergegeven van ongeveer dezelfde diameter. Tijdsduur van dit experiment is 300 seconden

Van een aantal experimenten waarbij wel een redelijk uniforme sinusverstoring optrad, is de theorie van Tomotika toegepast. Een voorbeeld hiervan is de meting aan PS uit figuur 42b, weergegeven in figuur 42a. Bepaling van de diameter op het dikste en dunste punt van de verstoring draad levert de waarden van de verstoringamplitude α . Door deze α te delen door de straal van de onverstoorte vezel, R_0 , wordt deze dimensieloos gemaakt en daarmee vergelijkbaar met experimenten met andere vezeldiameters. Door nu deze relatieve verstoring uit te zetten tegen de tijd wordt een rechte lijn verkregen. Uit de helling van de grafiek wordt zo de groeisnelheid q worden bepaald. De afstand tussen golf toppen wordt opgemeten om het dimensieloze golfgetal x te bepalen. Dit golfgetal kan gebruikt worden om uit de grafiek van x_m tegen viscositeitsverhouding p (zie figuur 24) de p van het gemeten systeem te bepalen.

Voor terugverwijzing bij de bespreking van de resultaten hebben alle experimenten een unieke code gekregen.

Hierna volgt een tabel met een overzicht van de resultaten van de opbrekmetingen, gevolgd door een bespreking van deze resultaten met de verschillende matrixpolymeren.

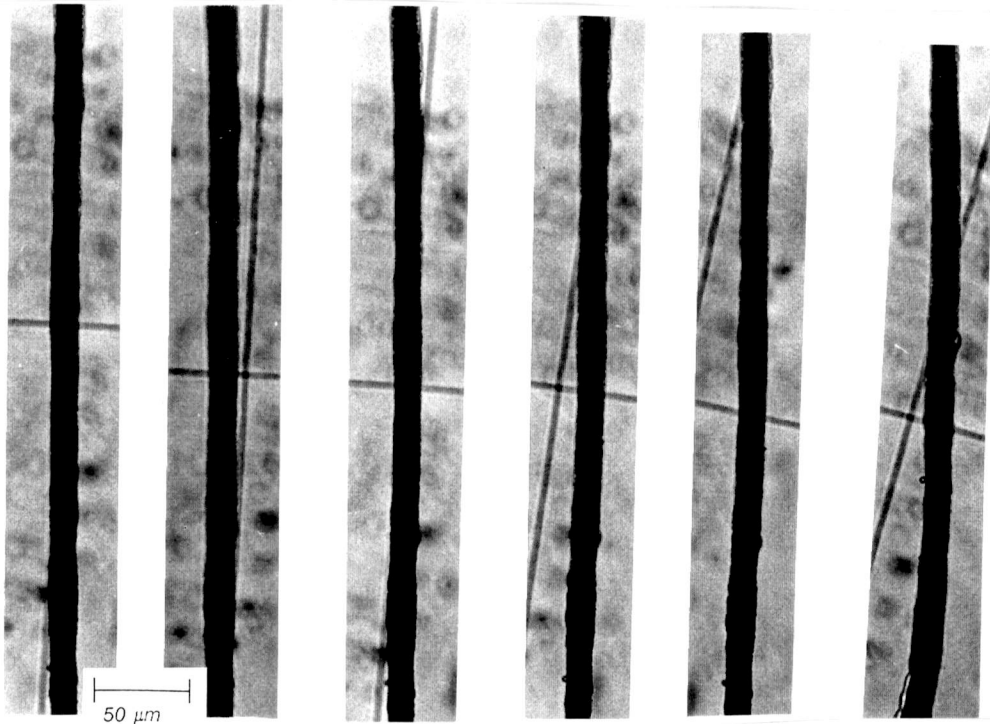


figuur 42. Relatieve versterking als functie van de tijd (A)
voor een vezel Vectra in PS $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$. (B)

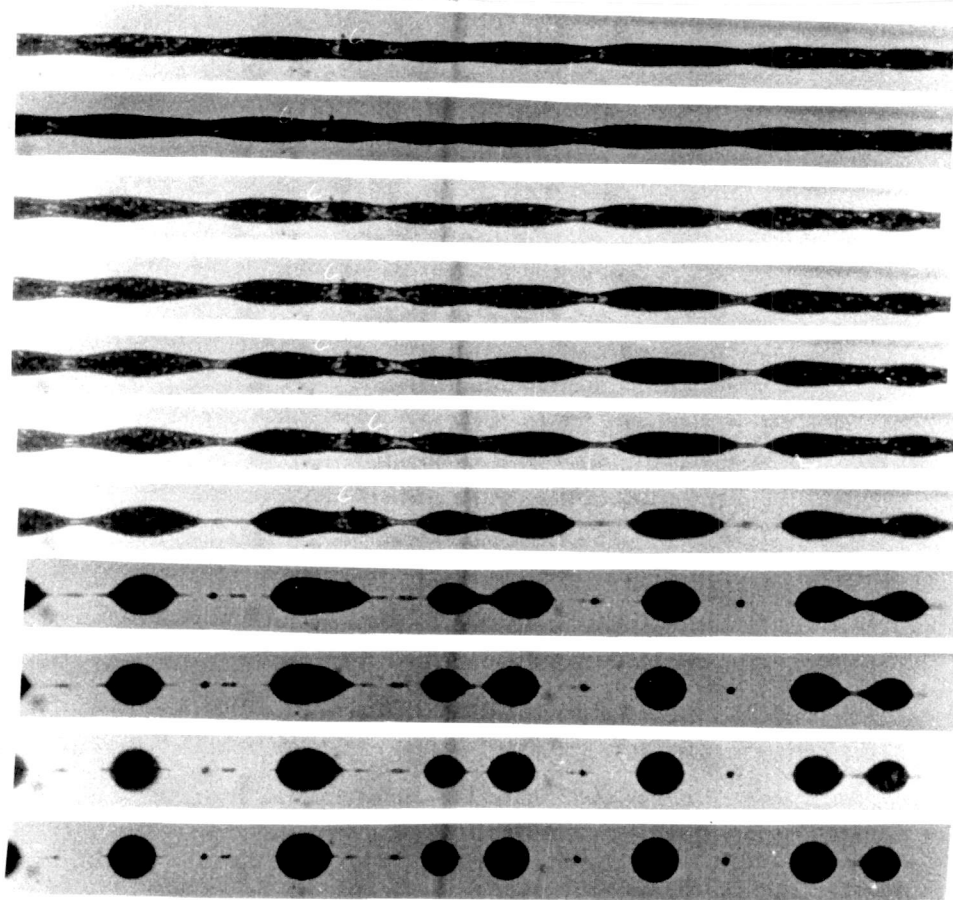
Code experiment	matrix-polymeer	T [°C]	x	q [s ⁻¹]	D ₀ [μm]	qR ₀ [μm/s]
A1	PES	350	0.45	0.0033	30.7	0.051
A2	PES	350	0.61	0.0018	21.8	0.020
A3	PES	350	0.87	0.0030	17.8	0.027
A4	PES	350	0.72	0.0074	15.0	0.056
A5	PES	310	0.65	0.0307	9.8	0.150
A6	PES	310	0.65	0.0307	8.8	0.135
B1	PC	300	0.56	0.0018	12.2	0.110
C1	PS	300	0.61	0.0248	15.6	0.193
C2	PS	300	0.78	0.0144	19.5	0.140
C3	PS	300	0.34	0.0475	9.6	0.228
C4	PS	300	0.37	0.0493	19.4	0.478
C5	PS	300	0.60	0.0438	15.3	0.670
C6	PS	300	0.56	0.0430	14.3	0.615
D1	PEI	310	0.66	0.0080	9.4	0.075
D2	PEI	310	0.71	0.0077	9.1	0.070
D3	PEI	310	0.74	0.0043	11.4	0.049

Tabel 3. Resultaten van opbrekmetingen

- PES : bij de eerste metingen was er voortdurend sprake van stagnatie na slechts een kleine groei van de verstoringen. Omdat vermoed werd dat kristallisatie verschijnselen in de Vectravezel bij de temperatuur van 300 °C hier de oorzaak van waren, is overgegaan op metingen bij 350 °C. Later bleek bij toepassing van de getrokken vezel dat ook experimenten bij een temperatuur



figuur 43. Geen opbrekgedrag bij een vezel Vectra in PC,
 T=300 °C, tijdsduur tussen 1° en 6° opname : 28 min.



figuur 44. Opbreken van een vezel vectra ($\varnothing = 9.6 \mu\text{m}$) op T=310 °C,
 tijdsduur tussen 1° en 11° opname : 15 min.

van 310 °C mogelijk waren. De metingen vertonen een grote spreiding in de term qR_0 die constant moet zijn voor alle experimenten met dezelfde polymeren en dezelfde temperatuur. De opbreektijden liggen tussen 75 en 500 seconden.

Ook is er een grote spreiding in het golfgetal waarbij sommige waarden zelfs boven het theoretische maximum van 0.6 liggen. Dit betekent dat hier het opbreken plaatsvond bij een kleinere golflengte en er dus kleinere druppeltjes worden gevormd. Dit levert volgens de theorie niet de optimale grensvlakverkleining op omdat deze kleinere druppels samen meer oppervlak hebben die met de optimale afmetingen.

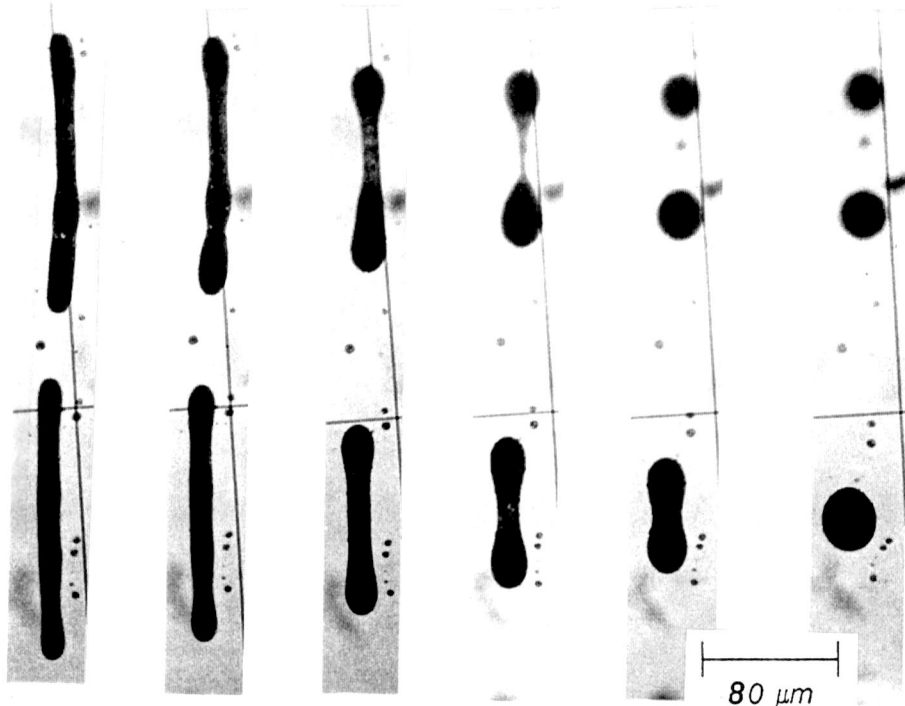
De experimenten A5 en A6 die wel redelijk met elkaar overeen komen, zijn uitgevoerd met de getrokken vezels uit een gesmolten granulaatkorrel. De experimenten A1 en A2 zijn uitgevoerd met vezels verkregen uit extractie terwijl bij experimenten A3 en A4 de commerciële vezel gebruikt is. A3 en A4 zijn op video vastgelegd, de overigen met het fototoestel.

- PC : aanvankelijk werd bij geen enkel experiment opbreekgedrag waargenomen en werd het experiment na 45 minuten beëindigd (zie figuur 43). Echter bij gebruik van de getrokken vezel en los tussen plaatjes geperst folie plaatsen werd wel opbreken waargenomen, waarbij opbreken in ca 120 seconden plaatsvond. Experiment B1 is vastgelegd met het fototoestel. Vanwege tijdgebrek is slechts één experiment uitgevoerd.

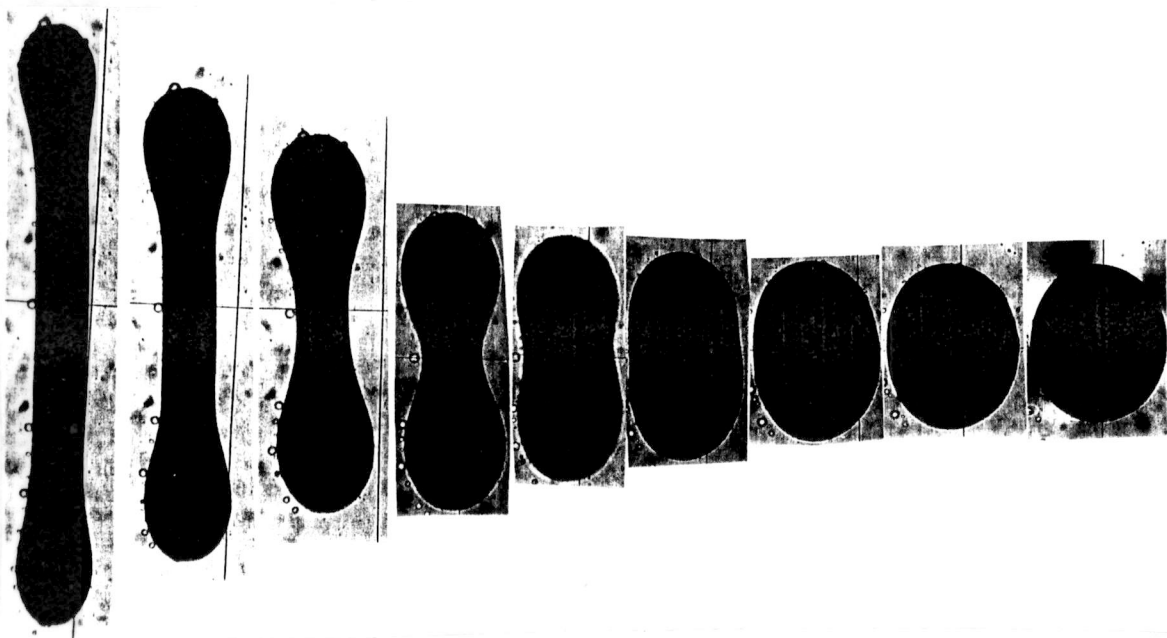
- PS : ook bij PS is er een grote spreiding in de resultaten, maar de opbreektijden liggen duidelijk lager dan bij de voorgaande polymeren. Opbreektijden tussen 15 en 80 seconden zijn waargenomen. C1, C2, C5 en C6 zijn beiden met toepassen van de getrokken vezels. De beide andere metingen C3 en C4 zijn uitgevoerd met vezels verkregen uit extractie. De matrixplaatjes zijn in geval van C1 en C2 afkomstig van geëxtrudeerd folie en bij C3-C6 uit geperst materiaal. De waarden voor qR_0 bij de experimenten met de getrokken vezels liggen voor voor twee sets metingen redelijk dicht bij elkaar (resp. C1, C2 en C5, C6) hoewel er een groot verschil is tussen de sets. Blijkbaar heeft de wijze van vervaardiging van de folies hier grote invloed. Alle experimenten zijn vastgelegd op foto.

- PEI : alle experimenten met PEI zijn uitgevoerd met een getrokken vezel. Ook hier weer grote spreiding in de waarden voor qR_0 en opbreektijden die opliepen tot 15 minuten. Een voorbeeld met deze matrix is getoond in figuur 44. Het golfgetal is bij alle experimenten ruim boven de maximale waarde van 0.6 indien uitgegaan wordt voor Newtons gedrag.

- Noryl : geen bruikbare metingen als gevolg van niet of zeer onregelmatig opbreken bij alle verschillende methoden van preparaatbereiding en keuze van



figuur 45. Verschillend opbrekgedrag van 2 vezels Vectra van dezelfde grootte in PES ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)



figuur 46. Opbreken van een korte Vectravezel in PES ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)

vezels. Tevens was er bij zeer veel experimenten belvorming in de matrix na bereiken van de temperatuur van 300 °C.

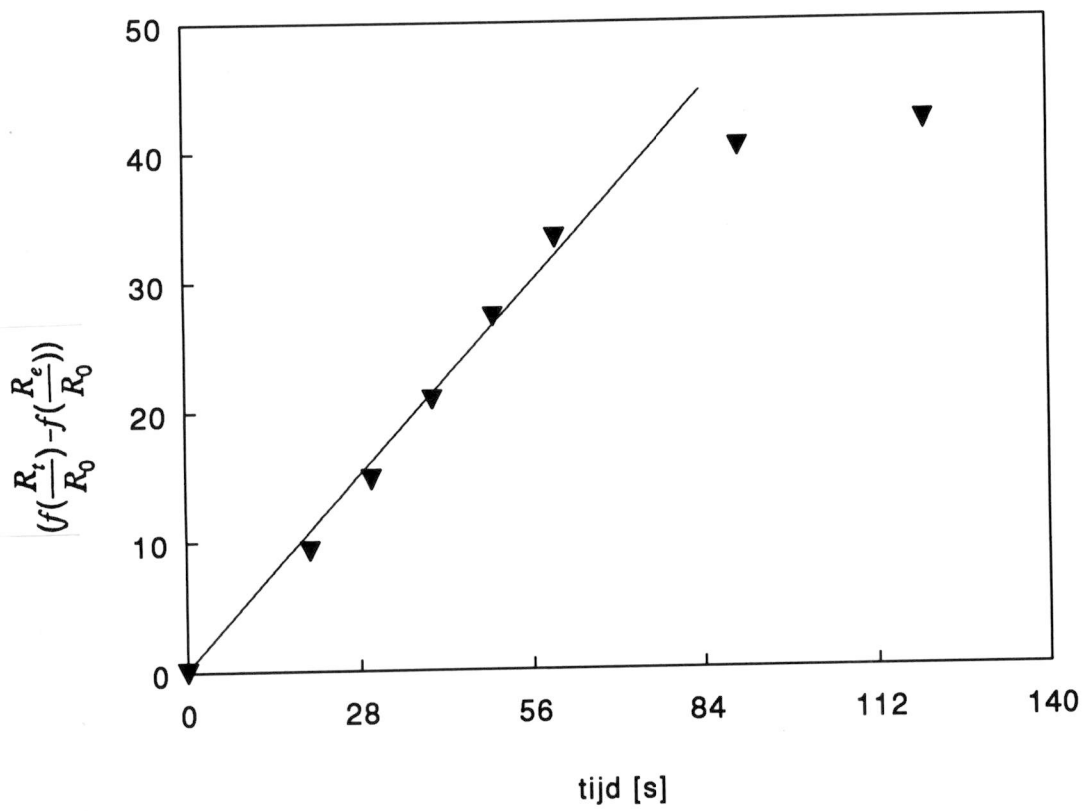
- PA : zowel de experimenten met PA6 als PA6,6 vertoonden in alle pogingen belvorming ondanks de verschillende methoden van preparaatbereiding en langdurig verblijf in de droogstoof.

5.2.2 Retractie-metingen aan korte vezels

In de vorige paragraaf werd al opgemerkt dat bij opbreken van lange vezels deze soms in kortere stukken opbreekt welke vervolgens retractie vertonen. Hierbij kon als vervolg op een opbrekmeting direct de daarop volgende retractie gemeten worden. Bij andere experimenten, waarbij een Vectra vezel tijdens persen van het monster in stukken was gebroken, werd tijdens opwarmen de overgang naar de nematische fase waargenomen bij ca. 285 °C. Net als bij de lange vezels verkleurde de korte vezels op dat moment donker. Tevens veranderde de rechte uiteinden van de gebroken vezels in ronde uiteinden. Na enkele seconden begon vervolgens de lengte van de vezel af te nemen, hoewel ook bij deze experimenten soms stagnatie optrad waarbij de korte vezel niet verder van vorm veranderde. De korte vezels die uit opbrekende lange vezels ontstonden, vervormden wel in bijna alle gevallen volledig tot een bolvorm. Ook werd waargenomen dat de korte vezels soms nog via insnoering tot twee of meer deeltjes opbraken. Figuur 45 toont hoe twee vezels in PES met ongeveer dezelfde dimensies een verschillend opbrekgedrag vertonen.

Van experimenten waarbij de vormverandering wel uit min of meer volledige retractie tot een bolvorm verliep, is de theorie van Carriere ea. (zie paragraaf 2.4) toegepast. In figuur 46 is een voorbeeld gegeven een experiment met PES als matrixpolymeer. Tijdens het retractieproces wordt van de vezels de lengte opgemeten en in de eindfase ook de diameter. Dit omdat de retractie soms niet volledig is en de vezel een ellipsoïde blijft. Uit lengte en diameter kan dan toch de straal van de uiteindelijke bol R_0 worden berekend. Met de gemeten waarden voor lengte en eindstraal kunnen nu de waarden voor de dimensieloze groep uit vgl. (22) worden berekend. Uitzetten van deze waarden tegen de tijd geeft nu volgens de theorie een rechte lijn waarvan de helling de karakteristieke tijdschaal λ_t geeft (zie figuur 46a). Bij de experimenten wordt in veel gevallen dit lineair verband wel in de beginfase gevonden maar buigen de meetpunten later naar beneden af ten teken dat de vormveranderingen trager verlopen dan theoretisch voorspeld wordt. De gevonden λ_t uit het rechte gedeelte van de meetpunten, wordt met de eindstraal R_0 vermenigvuldigd om een grootte te krijgen die onafhankelijk is van de deeltjesgrootte.

De door Carriere e.a. beschreven methode van meten aan het inverse



figuur 46a. Resultaten van retractie experiment uit figuur 46

systeem (vezelpolymeer wordt matrix en visa versa) ,om zo de effectieve viscositeit en de hydrodynamische coëfficiënt te bepalen, is hier niet toepasbaar vanwege de ondoorzichtigheid van Vectra in gesmolten toestand.

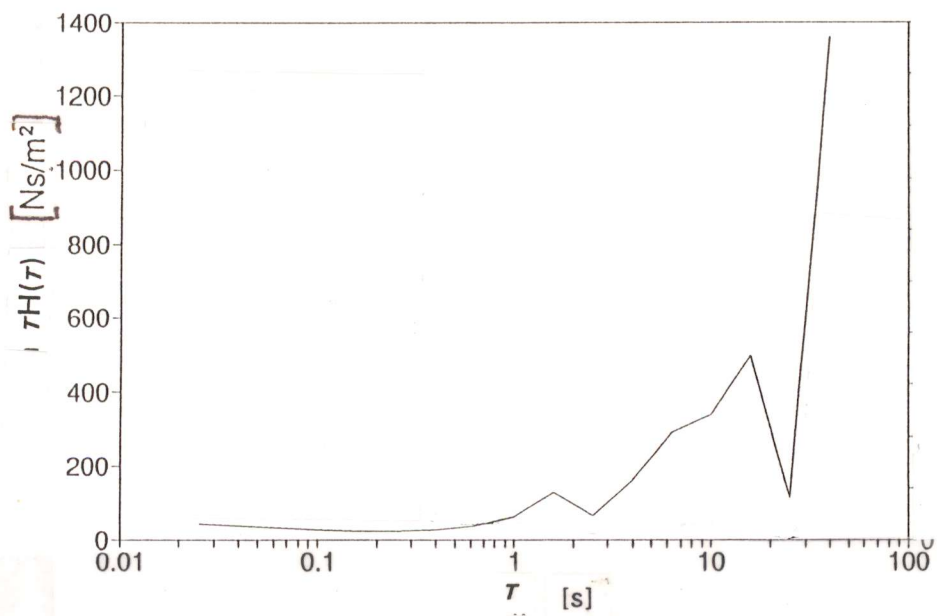
Ook voor deze metingen zijn de resultaten in een tabel verwerkt.

Code experiment	matrix polymeer	T [°C]	λ_t^{-1} [s ⁻¹]	R ₀ [μm]	R ₀ /λ _t [μm/s]
E1	PES	350	0.95	35.5	33.7
E2	PES	350	0.53	43.4	23.0
E3	PES	350	0.12	101.4	12.2
E4	PES	350	0.94	17.6	16.5
F1	PS	300	1.66	42.1	69.9
F2	PS	300	0.79	14.3	11.3
F3	PS	300	1.14	19.7	22.1
G1	PC	300	0.99	14.0	13.9

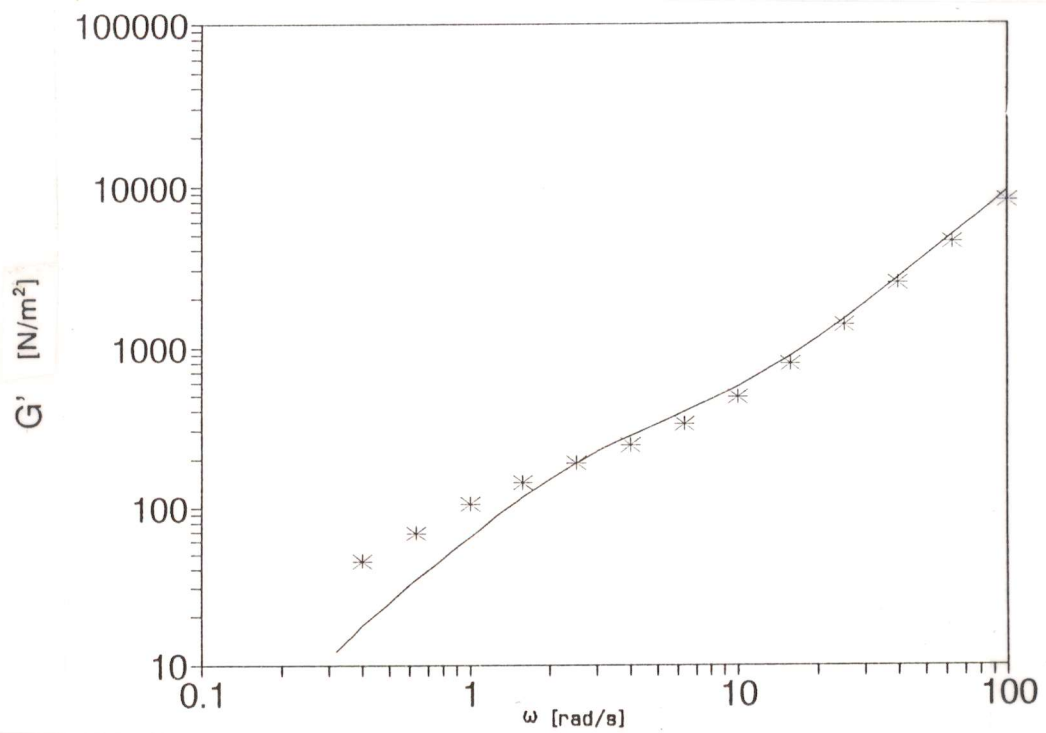
Tabel 4 Resultaten van retractiemetingen

- PES : van deze metingen zijn E1 en E2 uitgevoerd met plaatjes uit geëxtrudeerd folie die met een geëxtraheerde vezel ertussen geperst zijn onder de warmeplaatpers. De vezel was na persen in stukjes gebroken en deze stukjes zijn als korte vezels getraheerd tot bollen. Bij E3 werden geëxtraheerde vezels los tussen geperste matrixplaatjes gelegd en bij E4 tussen plaatjes uit geëxtrudeerd folie waarna na opsmelten de vezel in stukken opbrak die vervolgens retractive vertoonden. De waarden voor R₀/λ_t die constant moet zijn voor een matrix/vezel systeem vertonen wel grote spreiding maar liggen niet extreem ver uit elkaar. De retractietijden liggen in de orde van enkele minuten maar vanwege de vertraging in de eindfase is het moeilijk om een exact eindpunt te definiëren.

- PS : alle metingen aan PS zijn uitgevoerd met geperste plaatjes als matrix terwijl F1 een een getrokken vezel bevatte en F2 en F3 een geëxtraheerde vezel. De waarde voor R₀/λ_t van de laatste twee liggen redelijk dicht bij elkaar terwijl die van F1 flink afwijkt. Retractie van Vectra in PS gaat zeer snel, bij dunne vezels (d=5 à 10 μm) verloopt het opbreken in enkele



figuur 47. Gewogen relaxatiespectrum van een 20% Vectra dispersie in PES, berekend uit G'



figuur 48. Gemeten (*) en berekende (-) G' van een 20% dispersie van Vectra in PES, waarbij voor de grensvlakspanning Vectra/PES 10 mN/m is gekozen

seconden.

- PC : van de metingen aan PC is er maar één gelukt omdat net zoals bij de opbrekmetingen via Rayleigh-verstoringen in eerste instantie geen enkele morfologie-verandering werd waargenomen totdat gebruik gemaakt werd van de getrokken vezel. Deze meting kwam tot stand op door los plaatsen van de getrokken vezel tussen geperste plaatjes PC waarna na opsmelten de vezel zodanig opbrak dat aan opgebroken stukken een retractiemeting kon worden uitgevoerd. Vanwege tijdgebrek is slechts één geslaagd experiment bereikt. Retractietijd is ca. 2 minuten.

- Noryl en PA : Vanwege belvorming in de preparaten is geen bruikbare meting met deze systemen uitgevoerd.

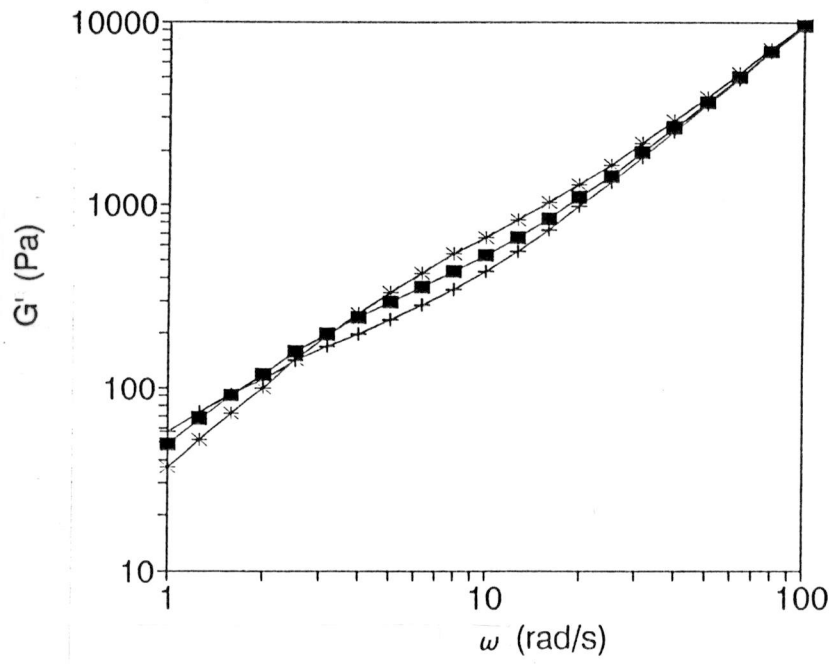
- PEI : vanwege tijdgebrek zijn aan PEI geen retractiemetingen uitgevoerd.

5.3 Resultaten van oscillerende afschuifmetingen

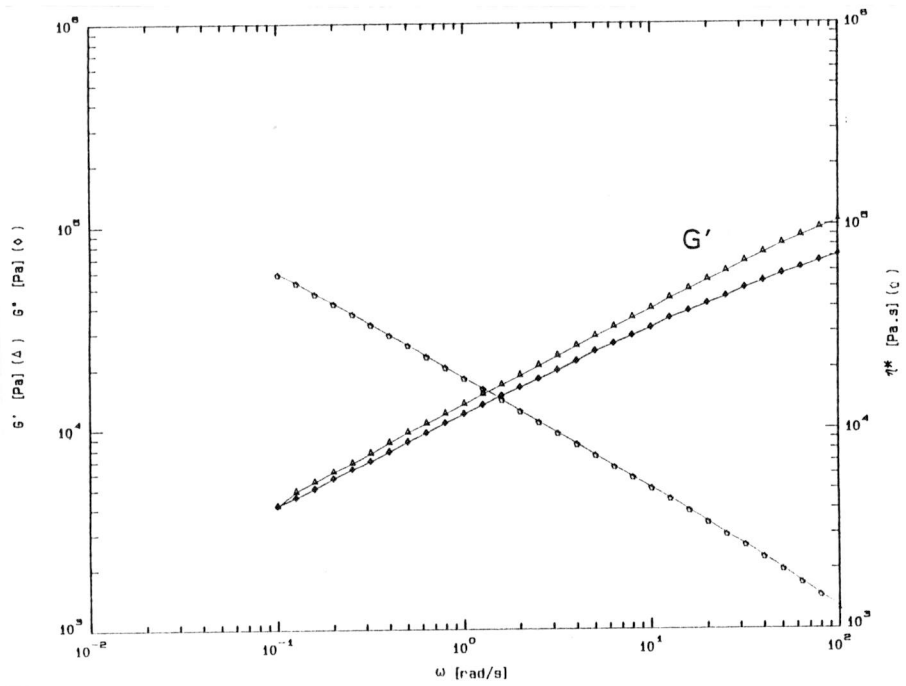
Van de experimenten met Vectra in PES bleek het monster met 20 gew. % een duidelijk plateau te vertonen in het verloop van G' . Wanneer nu de gemeten waarden van G' gebruikt worden om het gewogen relaxatietijden spectrum $\tau H(\tau)$ te berekenen zoals beschreven in paragraaf 2.5.1, en uitgezet tegen τ , wordt figuur 47 verkregen. Hierin is geen duidelijke piek te herkennen zoals die in figuur van Gramespacher maar slechts één afwijkend meetpunt. Waarschijnlijk is dit te wijten aan te grote intervallen tussen de toegepaste meetfrequenties en en te kleine meetgebied.

Om de door Graebling beschreven methode toe te passen, zijn de gemeten waarden voor G' van de componenten PES en Vectra ingevuld in vgl. (33). De gemiddelde diameter van de Vectra deeltjes zoals opgemeten uit de SEM-foto's is ca. 20 μm . Voor de grensvlakspanning is 10 mN/m^2 gekozen. De aldus berekende waarden voor G' zijn in figuur 48 samen met de gemeten waarden voor G' van het mengsel uitgezet. Beide curven blijken redelijk samen te vallen. Om de invloed van de grensvlakspanning op het resultaat vast te stellen, zijn de berekingen herhaald met twee andere waarden voor de grensvlakspanning: $\sigma = 5 \text{ mN/m}^2$ en $\sigma = 20 \text{ mN/m}^2$. Zoals blijkt uit figuur 49 is de invloed op het verloop van de niet erg groot. Omdat de straal van de deeltjes een zelfde invloed op het verloop van de curven heeft, zal de toepasbaarheid van deze methode afhangen van de nauwkeurigheid waarmee de gemiddelde diameter van de deeltjes wordt bepaald.

De referentiemetingen aan de PE/PP blend gaf geen bruikbare resultaten omdat de G' -curve geen plateau vertoonde (zie figuur 50). Er is geen plausibele verklaring te geven voor de afwezigheid van een dispersiebijdrage aan G' .



figuur 49. Drietal berekende G' -curven van 20% dispersie van Vectra in PES, met $\sigma=5$ (+), 10 (■) en 20 (*) mN/m



figuur 50. G' -curve van 20% PE/PP dispersie.

5.4 Resultaten van de 'spinning drop' metingen

Zoals in paragraaf 4.4 al is opgemerkt zijn de eerste metingen van Vectra tegen lucht uitgevoerd met Vectra-staafjes die gedraaid zijn uit geperste cilinders Vectra, vervaardigd in een capillair rheometer. Omdat de staafjes na overlans doorzagen porositeit vertoonden over de gehele lengte is overgegaan op staafjes die via spuitgieten zijn verkregen. Na drie experimenten werd een druppelvorm gevonden die ruim voldoet aan de eis dat de lengte minimaal 4 maal de diameter moet zijn. Uiteraard is nog niet bekend of de evenwichtsvorm van de druppel hiermee bereikt is omdat dit een aantal experimenten vergt bij verschillende draaitijden maar als er van uit gegaan wordt dat de gevonden druppel de eindvorm benadert, kan een schatting worden gemaakt van de grensvlakspanning.

Een overzicht van de spinning drop metingen is gegeven in tabel 5

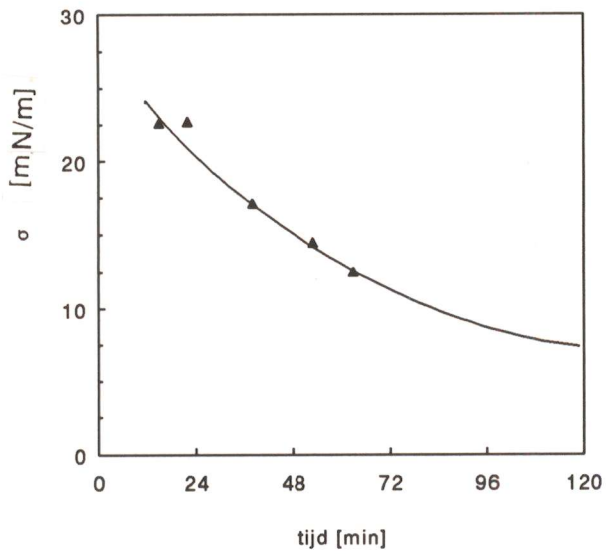
systeem	frequentie [ω]	d [mm]	d _{corr} [mm]	T [°C]	$\Delta\rho$ [kg/m ³]	σ [mN/m]	tijd [min]
Vectra/ lucht	1621	0.90	-	310	1240	74.1	45
PC/ lucht	1778	0.87	0.62	310	1050	24.9	74
PP/PS	1756	3.23	2.31	250	190	22.6	15
"	1759	3.23	2.31	250	190	22.7	22
"	1740	2.97	2.12	250	190	17.1	38
"	1747	2.80	2.00	250	190	14.5	53
"	1728	2.69	1.92	250	190	12.5	63

Tabel 5 Resultaten de 'spinning drop' experimenten

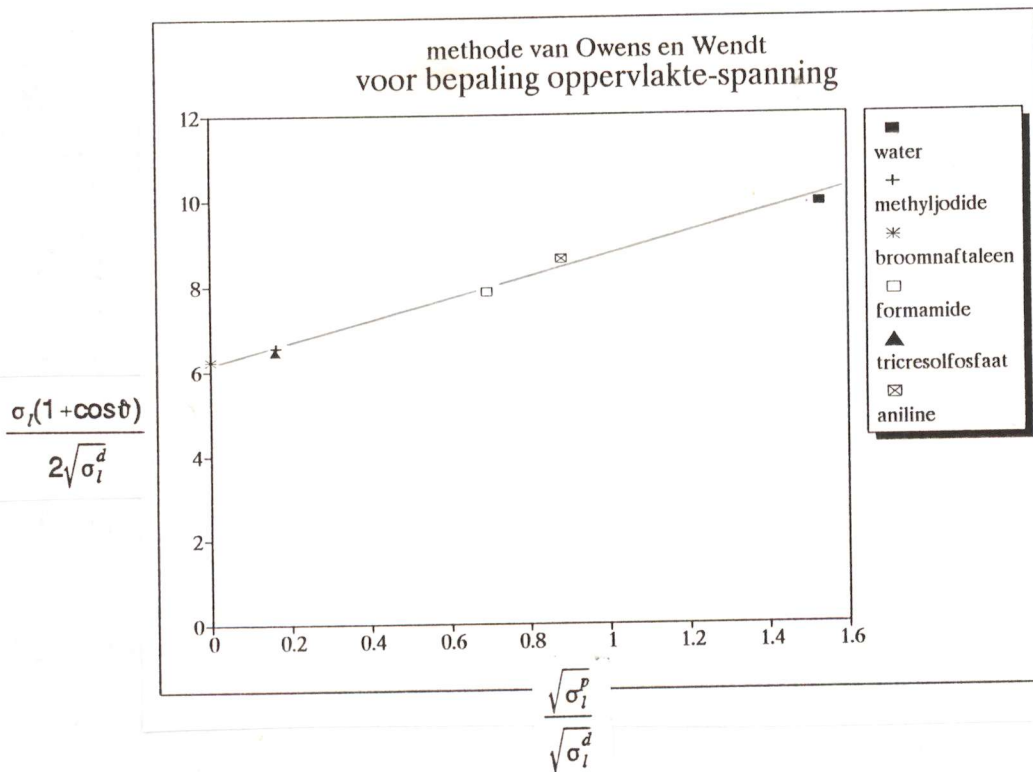
d_{corr} is de diameter gecorrigeerd voor de vertekening als gevolg van kromming van het glasoppervlak van de buisjes.

Het experiment met PC is na de meting op 74 minuten afgebroken omdat de druppel opbrak in meerdere druppeltjes.

De metingen aan het PP/PS systeem zijn uitgezet in figuur 51. De getrokken lijn geeft de extrapolatie naar een evenwichtswaarde van ca. 7.5 mN/m. Cohen en Schroeder [46] geven een literatuurwaarde voor de



figuur 51. σ bepaling van PP/PS viaspinning drop methode



figuur 52. σ bepaling van Vectra/lucht via contacthoekmeting

grensvlakspanning PP/PS van 5.1 mN/m bij 310 °C.

5.5 Resultaten grenshoekmetingen

De metingen aan de, in paragraaf 4.5 genoemde, vloeistofdruppels op Vectra zijn verwerkt in figuur 52 . Uitzetten van de twee groepen factoren uit de theorie van Owens en Wendt zoals beschreven in paragraaf 2.5.3 geeft een rechte lijn waarbij de helling de waarde levert van de dispersie bijdrage en de doorsnijding van de y-as de polaire bijdrage. Naast Vectra is op deze wijze ook aan PES en PEI gemeten. Met de gevonden waarden voor σ, σ^d en σ^p bij $T=300$ °C kan nu via vgl. (37) de polariteit x_p berekend worden. Wanneer nu aangenomen wordt dat de temperatuurafhankelijkheid van de grensvlakspanning 0.06 [mN/mK] is (vergelijkbaar met literatuurwaarden voor polyesters), kunnen de σ 's bij 300 °C worden berekend. Op dezelfde wijze zijn uit literatuurwaarden van σ, x_p en $d\sigma/dT$ voor PS,PP,PC en PET de waarden voor σ, σ^d en σ^p van deze polymeren bij $T=300$ °C berekend. Invullen van deze gegevens uit literatuur en experimenten van Vectra en de verschillende matrixpolymeren in vgl.(36) geeft nu de grensvlakspanning tussen Vectra en deze polymeren bij 300 °C. Een overzicht van gemeten en berekende waarden wordt gegeven in de volgende tabel.

poly meer	T = 20 °C			x_p	T = 300 °C			$\sigma_{\text{vectra/}} \times$ [mN/ m]
	σ [mN/ m]	σ^d [mN/ m]	σ^p [mN/ m]		σ [mN/ m]	σ^d [mN/ m]	σ^p [mN/ m]	
Vectra	44.4	38.0	6.4	0.144	28.2	24.1	4.1	-
PEI	41.6	38.6	3.0	0.072	25.4	23.6	1.8	0.5
PES	42.1	9.0	33.1	0.786	25.9	5.5	20.4	12.8
PP	29.4	29.4	0.0	0.000	14.3	14.3	0.0	20.5
PC	42.9	35.7	7.2	0.246	26.7	20.1	6.6	0.5
PET	44.6	34.7	9.9	0.221	27.1	21.1	6.0	0.2
PS	40.7	33.9	6.8	0.168	21.3	17.7	3.6	0.5

Tabel 6 Resultaten contacthoekmetingen

5.6 Uitbreiding opbrektheorie

In paragraaf 2.3.2 is gesproken over mogelijkheden om Tomotika's theorie uit te breiden voor niet-Newtonse vloeistoffen. De theorie die Palieré en Lequeux [30] ontwikkelden heeft als voordeel dat het toepasbaar is voor elk lineair vloeistofmodel. Om nu de invloed van elasticiteits effecten van de vloeistoffen op het opbrekgedrag te bepalen is geprobeerd de spanningsrespons van vloeistoffen te beschrijven met Maxwell-elementen. Het reële en imaginaire deel van de complexe modulus G^* wordt voor het Maxwell-Wiechert-model, waarbij oneindig veel Maxwell-elementen aan elkaar gekoppeld zijn, gegeven door :

$$G' = \text{Re } G^* = \sum_{i=1}^{\infty} G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (41)$$

$$G'' = \text{Im } G^* = \sum_{i=1}^{\infty} G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (42)$$

waarbij G_i de veerconstante is voor het i^{de} Maxwell-element en τ_i de karakteristieke relaxatietijd voor dit element.

Invullen hiervan in formule (13) en vervolgens oplossen van deze integraalvergelijking geeft $\bar{G}(q)$:

$$\bar{G}(q) = q \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\eta_i}{1 + q\tau_i} \quad (43)$$

Wanneer nu wordt uitgegaan van een enkelvoudig Maxwell-element wordt dit

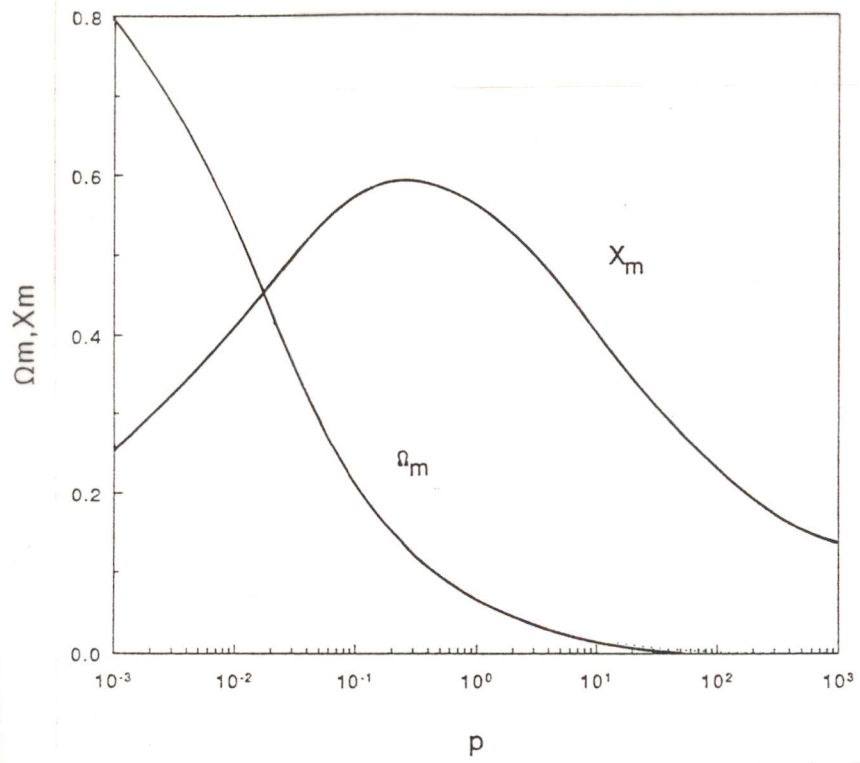
$$\bar{G}(q) = \frac{q\eta}{1 + q\tau} \quad (44)$$

Voor de beschrijving van matrix- en vezelpolymeer wordt dit dan respectievelijk :

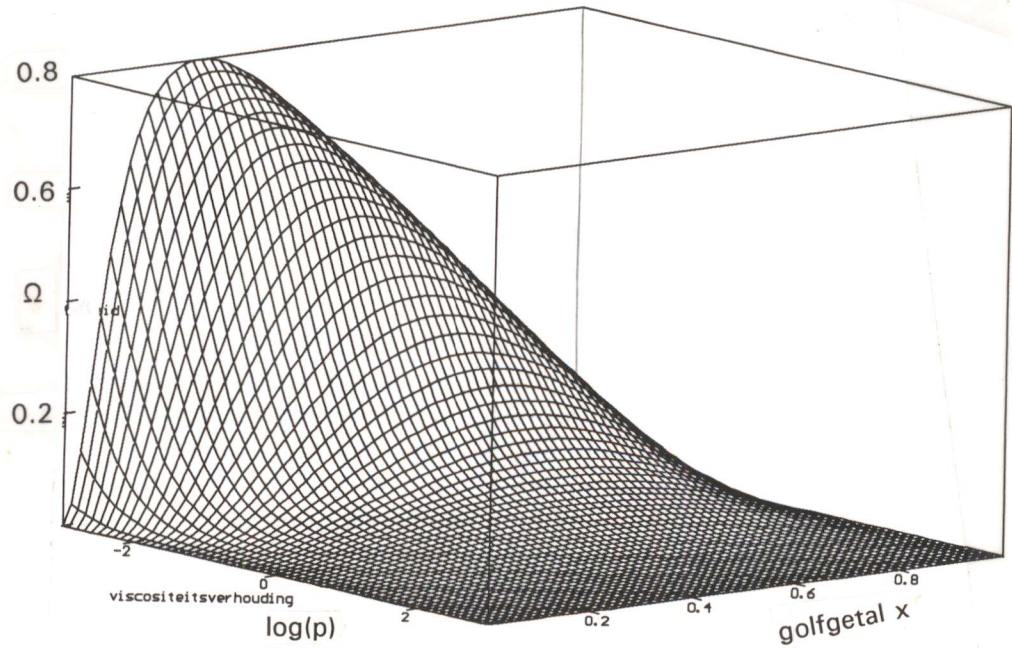
$$\bar{G}^m(q) = \frac{q\eta_m}{1 + q\tau_m} \quad \bar{G}^v(q) = \frac{q\eta_v}{1 + q\tau_v} \quad (45)$$

waarbij de indices m en v verwijzen naar matrix en vezel.

Deze beide vergelijkingen kunnen nu in de basisvergelijking (14) worden



figuur 53. dominante Ω en x als functie van p bij invullen van $\tau_m = \tau_v = 0$ in vgl. (46)



figuur 54. Ω voor elke combinatie van x en p

ingevuld die na uitwerken de volgende vergelijking geeft :

$$0 = D(1-x^2)(AT_v + BpT_m)T_vT_m - q(T_v - pT_m)(A\Phi T_v - B\Psi pT_m) - xCpqT_vT_m \quad (46)$$

waarbij de factoren A, B, C, D, T_v en T_m de volgende betekenis hebben :

$$A = \frac{K_1}{K_0} V \quad B = \frac{I_1}{I_0} W \quad C = \left(2 + \frac{I_0 K_1}{I_1 K_0} + \frac{I_1 K_0}{I_0 K_1}\right) \quad D = \frac{\sigma}{2R\eta_m} \quad T_v = (1 + q\tau_v) \quad T_m = (1 + q\tau_m) \quad (47)$$

De overige symbolen hebben dezelfde betekenis als bij formule (14).

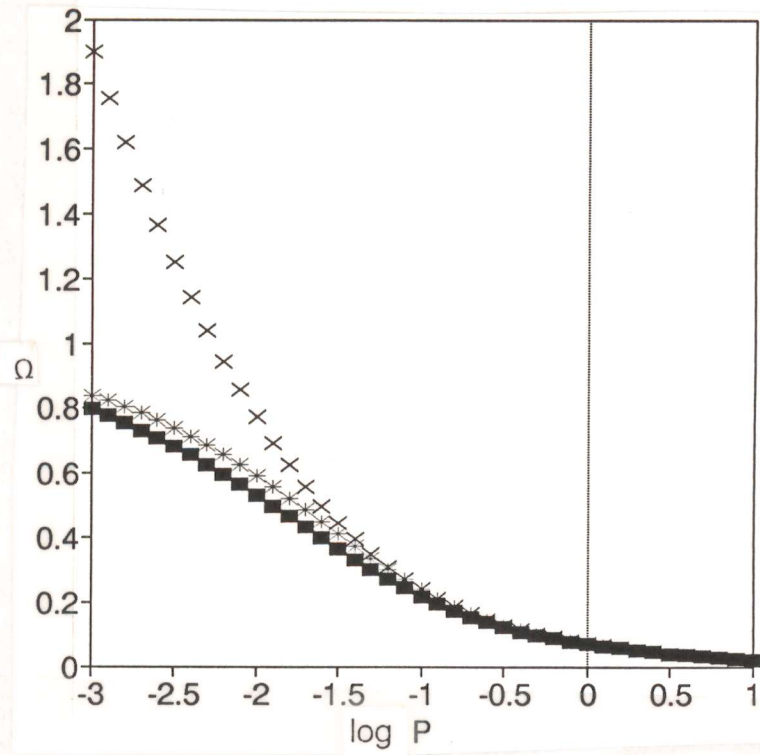
Vergelijking (46) is een derdegraads vergelijking in q die bij een bepaalde viscositeitsverhouding p een maximum vertoont wanneer de groeisnelheid q wordt uitgezet tegen verschillende waarden voor het golfgetal x.

Als eerste controle voor de juistheid van de berekeningen kunnen nu de matrix- en vezelvloeistof weer Newtons gekozen worden en moeten de curven voor x_m en Ω van Tomotika's theorie weer verschijnen. Hiertoe worden τ_m en τ_v gelijk aan 0 gekozen en ingevuld in (47). Het resultaat is weergegeven in figuur 53 en het blijkt dat dit inderdaad dezelfde is als het resultaat van Tomotika (zie fig. 24). Het is nu ook mogelijk de groeifactor Ω weer te geven voor elke combinatie van viscositeitsverhouding p en golfgetal van de verstoring x. Deze driedimensionale plot is weergegeven in figuur 54 .

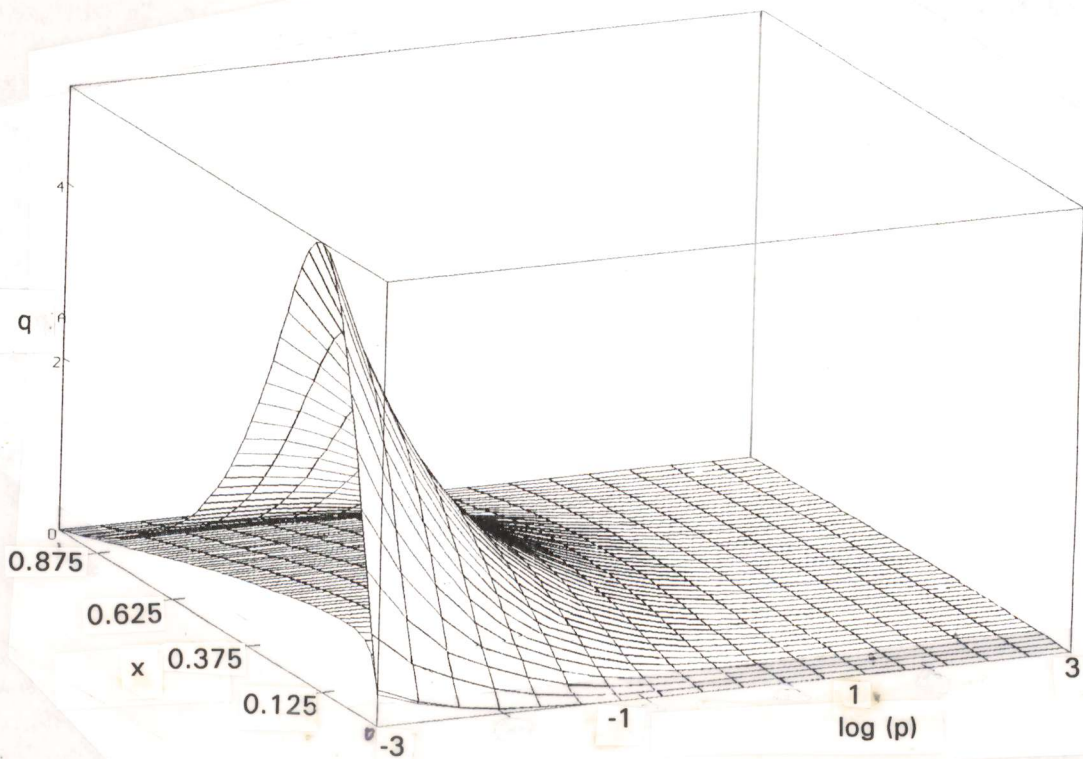
Om de invloed van elasticiteit aanschouwelijk te maken, kunnen verschillende waarden voor de karakteristieke relaxatietijd τ voor matrix- en vezelvloeistof gekozen worden en hun invloed op de groeisnelheid van verstoringen worden berekend. Naarmate waarde van τ wordt groter gekozen, worden de vloeistoffen elastischer.

In figuur 55 is nu de groeisnelheid weergegeven voor drie combinaties van τ_m en τ_v . Hieruit valt op te maken dat elasticiteit van vezel of matrix de groeisnelheid verhoogt. Dit komt overeen met waarnemingen van onderzoekers dat opbreken via Rayleighverstoringen bij polymeren in de beginfase sneller verloopt dan theoretisch voorspeld wordt wanneer uitgegaan wordt van de theorie voor Newtonse vloeistoffen. Daarnaast valt op dat elasticiteit van de matrix een veel grotere invloed op de groeisnelheid vertoont dan elasticiteit van de vezel. Tevens is de invloed groter naarmate de viscositeitsverhouding p kleiner wordt dus wanneer de matrix ten opzichte van de vezel visceuzer wordt.

In figuur 56 is de groeisnelheid weergegeven voor en elastische vezel met een Newtonse matrix en een elastische matrix met een Newtonse vezel over een groot gebied van viscositeitsverhoudingen bij alle mogelijke verstoringsgolf lengten. Hieruit blijkt dat voor dit model de grotere invloed van de



figuur 55. verloop van q als functie van p voor $\tau_m = \tau_v = 0$ (■),
 $\tau_m = 0, \tau_v = 1$ (*), en $\tau_m = 1, \tau_v = 0$ (x)



figuur 56. q als functie van p en x voor $\tau_m = 1$ (bovenoppervlak)
 en voor $\tau_v = 1$ (onderoppervlak).

matrixelasticiteit aanwezig is over het hele domein van golflengten.

6 Conclusies en suggesties

- Opbreekmetingen

De metingen aan Rayleighverstoringen blijken voor systemen met Vectra als vezel redelijk bruikbaar om een indruk te krijgen van de tijdschaal van dit proces voor de verschillende matrixmaterialen maar onbruikbaar als methode om de grensvlakspanning te bepalen. De benodigde viscositeitsverhouding is onbekend omdat er (nog) geen nulviscositeit van Vectra bekend is. Ook de indirecte bepaling van de viscositeitsverhouding via meting van het golfgetal geeft geen éénduidig resultaat of is geheel niet mogelijk omdat deze groter is dan het theoretisch maximum.

De retractiemetingen geven een goede indruk van de tijdschalen voor dit proces maar de beoogde grensvlakspanningsbepaling geeft ook hier problemen vanwege de onbekende waarde van de nulviscositeit van Vectra. Tevens is de hydrodynamische coëfficiënt niet te bepalen omdat de ondoorzichtigheid van Vectra in gesmolten toestand de metingen aan een invers systeem verhinderen.

De orde-grootte van de tijdschalen van beide opbreekmechanismen komen overeen met waarden gevonden bij vergelijkbare onderzoeken met Noryl en PS als matrix polymeer [20], en SEBS als matrix [43]. De waarneming dat Vectra in PC niet opbreekt, komt overeen met resultaten van Lelieveld [48]. De experimenten in PC met een getrokken Vectra vezel, die wel opbreekgedrag vertonen, doen vermoeden dat het opbreken hier geïnitieerd wordt door de sterke orientatie die in een zo'n vezel mogelijk bevat.

Consequentie van de korte opbreektijden van Vectra in PS is, dat bij spuitgieten van een dikwandig produkt met dit systeem, een eventuele vezelmorfologie van Vectra waarschijnlijk verloren zal gaan. De relatief lange afkoeltijden van de dikke wanden bieden de vezels de kans weer via Rayleighverstoringen en retractie over te gaan op een bolletjes morfologie.

Wanneer de resultaten vergeleken worden met onderzoek naar de vezelvorming van TLCP in thermoplasten valt op dat uit deze onderzoeken blijkt dat vezelvorming in PC laag is terwijl in PS en PES vezelvorming relatief eenvoudig bereikt kan worden. Blijkbaar is de grensvlakspanning tussen Vectra en PES /PS relatief groot waardoor het opbreekproces snel verloopt maar ook eenvoudig vezels gevormd worden. Volgens dezelfde redentatie zou de grensvlakspanning TLCP/PC laag zijn.

Het verschijnsel van stagnatie in het opbreekproces kan mogelijk verklaard worden uit het kristallisatiegedrag omdat uit onderzoek blijkt dat Vectra bij verblijf op temperaturen rond het smeltpunt een verschuiving van smeltpieken vertoont [14]. Ook het vloeigedrag van Vectra kan hier een rol in

spelen. Uit de vloeicurve van Vectra blijkt dat een kleine verschuiving van de afschuifsnelheid een groot effect heeft op de viscositeit. Daarmee verandert ook de viscositeitsverhouding vezel/matrix en daarmee weer de waarden voor de dominante golflengte en de groeisnelheidsfactor Ω (volgens de theorie van Tomotika) en kan de groeisnelheid sterk variëren.

- Overige methoden voor grensvlakspanningsbepaling

De waarden van de diverse metingen komen nog niet veel met elkaar overeen. Deels is dit te wijten aan het feit dat vanwege het explorerende karakter van dit onderzoek van vele methoden slechts enkele experimenten zijn uitgevoerd. Een groter aantal experimenten met interessante nieuwe technieken zoals de oscillerende afschuifmetingen zullen moeten worden uitgevoerd om uitsluitsel te geven op de vraag of deze methoden bruikbaar zijn voor systemen met Vectra (en overigens ook voor andere polymeersystemen).

De meetresultaten van de oppervlaktespanningsbepaling via contacthoekmeting aan Vectra komen niet erg overeen met de literatuurwaarde van Kim en Denn. De resultaten uit de groepsbijdragen berekeningen en contacthoekmetingen geven voor de grensvlakspanning Vectra/PC en Vectra/PS dezelfde uitkomst van 0.5 mN/m, hetgeen niet erg waarschijnlijk is. Ook hier kunnen vervolggexperimenten en toepassing van andere theorieën meer duidelijkheid verschaffen.

- Uitbreiding opbreektheorie voor niet-Newtonse vloeistoffen

De resultaten van de berekeningen met het Maxwell-element als model voor de vloeistoffen tonen aan dat de invloed van elasticiteit van de vloeistoffen op groeisnelheid en golflengte van sinusvormige verstoringen analytisch is te bepalen. Invoeren van elasticiteiten blijkt de groeisnelheid te verhogen hetgeen lijkt overeen te komen met de experimenteel waargenomen groeisnelheden aan opbrekende polymeren die hoger liggen in de beginfase van het opbreekproces dan theoretisch voorspeld.

Experimenten met modelvloeistoffen zouden kunnen uitwijzen of de grotere invloed van elasticiteit van de matrixvloeistof fysisch reëel is. Het is tevens interessant om de theorie verder uit te breiden met andere, meer realistischere, vloeistofmodellen en vervolgens de uitkomsten experimenteel te verifiëren met modelvloeistoffen die voldoen aan de vloeistofmodellen.

7 Literatuurlijst

- [1] Ward I.M. ea., "Ultra-High Modulus Polymers", Applied Science London (1979), p. 1
- [2] Ward I.M., Philos. Trans. R. Soc. London, ser. A, 294, (1980), p. 473
- [3] Vegt A.K. van der, Smit P.P.A., S.C.I., (1967), monograph 26, p. 313
- [4] Pennings A.J., Meihuizen K.E., "Ultra-High Modulus Polymers", Applied Science London, (1979), p. 117
- [5] Ng K.Y., Erwin L., Pol. Eng. Sci., 29, (1981), p. 4
- [6] Elmendorp J.J., A study on polymer blend microrheologie, Proefschrift TUDelft (1986)
- [7] Rumscheidt F.D., Mason S.G., J. of Coll. Sci., 17, (1962), p. 260
- [8] Grace H.P., Chem. Eng. Comm., 14, (1982), p. 225
- [9] Chesters A.K., Conference "Turbulent two phase flow systems", Toulouse, (1988)
- [10] Elemans P.H.M., "Modelling of the processing of incompatible polymer blends", proefschrift TU Eindhoven (1989)
- [11] Ottino J.M., Tjahjadi M., J. Fluid Mech., 232, (1991), p. 191
- [12] Kim W.N., Denn M.M., J. Rheol., 36, (1992), p. 1477
- [13] Onogi S., Asada T., Rheology vol. 1, principles, New York (1980)
- [14] Langelaan H.C., Vroege G.J., "Kristallisatieverschijnselen in Vectra", TNO-rapport (1992)
- [15] Blizard K.G., Baird D.G., Pol. Eng. Sci., 27, (1987), p. 653
- [16] Jung S.H., Kim S.C., Pol. Journ., 20, (1988), p. 73
- [17] Beery D. ea., J. Mat. Sci. Lett., 7, (1988), p. 1071
- [18] Weiss R.A. ea., Pol. Eng. Sci., 27, (1987), p. 684
- [19] Crevecoeur G., Groeninckx G., Pol. Eng. Sci., 30, (1990), p. 532
- [20] Pietersma A.J., verslag variant practicum TU Delft (1991)
- [21] Lord Rayleigh, Proc. R. Soc. (London), 29, (1879), p. 71
- [22] Tomotika S., Proc. Int. Congr. Appl. Mech. 11th, (1935), p. 790
- [23] Tomotika S., Proc. R. Soc. (London), A153, (1936), p. 302
- [24] Dam J. van, persoonlijke communicatie
- [25] Kuhn W., Kolloid Zh., 132, (1953), p. 84
- [26] Chappellear D.C., Pol. Preprints, 5, (1964), p. 363
- [27] Bousfield D.W., ea. of Non-Newtonian Fluid Mech., 21, (1986), p. 79
- [28] Chin H.B., Han C.D., J. Rheol., 24, (1980), p. 1
- [29] Chin H.B., Han C.D., J. Rheol., 23, (1979), p. 557
- [30] Palierne J.F., Lequeux F., J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 40, (1991), p. 289
- [31] Carriere C.J., Cohen A., J. Rheol., 35, (1991), p. 205
- [32] Carriere C.J., Cohen A., "Controlled Interphases in Composite Materials", New York, (1990), p. 781
- [33] Cohen A., Carriere C.J., Rheol. Acta, 28, (1989), p. 223

- [34] Carriere C.J.,Cohen A.,Arends C.B.,J.Rheol.,33,(1989),p.681
- [35] Lamb H., "Hydrodynamics",Dover,(1945),p.
- [36] Wu S., "Polymer Blends" Vol 1,Orlando,(1978),p.
- [37] Gramespacher H.,Meissner J.,J.Rheol.,36,(1992),p.1127
- [38] Graebing D.,Muller R.,Coll. and Surfaces,55,(1991),p.89
- [39] Choi S.J. ,Schowalter W.R.,Phys. Fluids,18,(1975),p.420
- [40] Ninomiya K.,Ferry J.D.,J.Colloid Sci,14,(1959),p.36
- [41] Vonnegut B.,Rev.Sci.Instr.,13,(1942),p.6
- [42] Owens D.K.,Wendt R.C.,J.Appl.Pol.Sci.,13,(1969),p.1741
- [43] Willems C.,Afstudeerverslag TU Delft (1990)
- [44] Krevelen D.W. van,"Properties of polymers" 3^e editie,Amsterdam (1990)
- [45] Brandrup J.,Immergut E.H., "Polymer Handbook" 3^e editie,New York (1989)
- [46] Cohen A.,Schroeder,J.Rheol.,34,(1990),p.685
- [47] Uffelen M.C.J. van,Afstudeerverslag TU Delft (1992)
- [48] Lelieveld J.H.L.M.,Afstudeerverslag TU Delft (1990)

Symbolenlijst

A	= oppervlakte grensvlak	[m ²]
d	= druppeldiameter	[m]
F	= contactkracht	[N]
G	= veerconstante	[N/m ²]
$\bar{G}(q)$	= responsiemodulus	[N/m ²]
$\bar{G}(t)$	= relaxatiemodulus	[N/m ²]
G*	= complexe modulus	[N/m ²]
G'	= opslagmodulus	[N/m ²]
G''	= verliesmodulus	[N/m ²]
I ₀	= 0 ^{de} orde gemodificeerde Besselfunctie	[-]
I ₁	= 1 ^e orde gemodificeerde Besselfunctie	[-]
K ₀	= 0 ^{de} orde gemodificeerde Besselfunctie	[-]
K ₁	= 1 ^e orde gemodificeerde Besselfunctie	[-]
k	= constante van Boltzmann = 13.8066 · 10 ⁻²⁴	[J/K]
L	= lengte vezel	[m]
p	= verhouding viscositeiten disperse vloeistof/matrixvloeistof	[-]
q	= groeisnelheid verstoring	[1/s]
R	= kromtestraal grensvlak	[m]
\bar{R}	= gemiddelde straal	[m]
R _c	= straal van coalescerende deeltjes	[m]
R _e	= effectieve straal op tijdstip t = 0	[m]
R ₀	= straal van onverstoorde vloeistofcilinder	[m]
R _t	= effectieve straal op tijdstip t	[m]
T	= absolute temperatuur	[K]
t	= tijd	[s]

t_b	= opbreektijd	[s]
t_c	= coalescentietijd	[s]
t_r	= retractietijd	[s]
U	= snelheid	[m/s]
x	= dimensieloos golfgetal	[-]
x_m	= dominant dimensieloos golfgetal	[-]
α	= verstoringamplitude	[m]
α_0	= beginverstoringamplitude	[m]
β	= bijdragefactor	[-]
$\dot{\gamma}$	= afschuifsnelheid	[1/s]
$\Delta\rho$	= dichtheidsverschil	[kg/m ³]
η_{eff}	= effectieve viscositeit	[Ns/m ²]
$\eta_{d,v}$	= viscositeit van resp. dispersie- of vezelvloeistof	[Ns/m ²]
η_m	= viscositeit matrixvloeistof	[Ns/m ²]
λ	= golflengte van verstoring	[m]
λ_t	= karakteristieke tijdsduur	[s]
σ	= grensvlakspanning	[N/m]
σ^d	= dispersiebijdrage grensvlakspanning	[N/m]
σ^p	= polaire bijdrage grensvlakspanning	[N/m]
τ	= afschuifspanning	[N/m ²]
τ_i	= karakteristieke relaxatietijd i ^{de} Maxwell-element	[s]
τ_v	= karakteristieke relaxatietijd dispersie-vloeistof	[s]
τ_m	= karakteristieke relaxatietijd matrixvloeistof	[s]
U	= contacthoek	[rad]
ϕ	= volumefractie	[-]
χ	= hydrodynamische coëfficiënt	[-]

ω = hoeksnelheid [rad/s]
 Ω = groeisnelheidsfaktor [-]