

Computational concept for the three-dimensional modelling of degrading and eroding polymeric materials

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Róbert Seydewitz
aus Budapest

eingereicht am: 5. Juni 2015

mündliche Prüfung am: 21. Juli 2015

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Markus Böl
Jun.-Prof. Dr.-Ing. Daniel Juhre

2016

Professur für Festkörpermechanik

Róbert Seydewitz

**Computational concept
for the three-dimensional modelling
of degrading and eroding polymeric materials**

Shaker Verlag
Aachen 2016

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Braunschweig, Techn. Univ., Diss., 2015

Copyright Shaker Verlag 2016

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4528-4

ISSN 2366-0589

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

This thesis was developed during my time as scientific co-worker at the institute of solid mechanics (IFM), faculty of mechanical engineering at Braunschweig university of technology.

First and foremost I would like to thank my Ph.D. supervisor Prof. Markus Böhl for giving me the opportunity to realise this work under his guidance and for all the support during that time. Furthermore, I want to thank Prof. Daniel Juhre for kindly accepting the co-examination of this work and Prof. Rainer Krull for taking over the chair of the Ph.D. defense.

I would particularly like to thank Dr. Antonio Bolea Albero for the extensive and fruitful discussions during all the years. Moreover, I would like to thank Matthias Schulz, Dr. Alexander Ehret, Dr. Roland Kruse, Nico Hempel and all my current and former colleagues at the IFM for the support and the enjoyable work environment.

I also would like to thank Susanne Kubitz for proofreading.

Last but not least I would like to thank my current and former flat mates Agi, Torben, Nina, Sonja, Johannes, Philipp and friends Katrin, Sebastian and Cédric.

To my parents and sister, for all their support and encouragement over the years.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird ein chemomechanisches Model zur Beschreibung von Zersetzungs- und Erosionsprozessen in Polymeren vorgestellt. Hierbei beziehen sich Zersetzungsprozesse auf die Spaltung einzelner Polymerketten und Erosionsprozesse auf den Abtrag von Polymermaterial. Die wesentlichen Schwerpunkte dieser Arbeit sind zum einen die Modellierung des irreversiblen Materialverhaltens und zum anderen die Abbildung der geometrischen Änderung durch lokal auftretende Zersetzungsprozesse.

Basierend auf kontinuumsmechanischen Ansätzen erfolgt die Umsetzung der gegebenen Problemstellung im Rahmen der Finiten Elemente Methode (FEM). Dabei werden sowohl finite Deformationen als auch ein nahezu inkompressibles Materialverhalten angenommen. Ferner wird angenommen, dass das inkompressible Verhalten auch während der Zersetzung des Polymers gelten soll. Basierend auf der multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradienten in einen isochoren und einen volumetrischen Anteil wird ein additiver Zusammenhang für die Helmholtzenergiefunktion formuliert. Das irreversible Materialverhalten beeinflusst dabei nur den isochoren Anteil der Energiefunktion. Hierfür wird eine skalarwertige Funktion eingeführt, die abhängig vom chemomechanischen Zustand die Materialeigenschaften entsprechend beeinflusst. In dieser Arbeit wird sowohl ein makroskopisch als auch ein mikroskopisch motiviertes Modell vorgeschlagen. Für das makroskopische Modell sind die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts formuliert. Während der Zersetzung verursachen chemische Prozesse eine Verkürzung der Polymerketten und damit eine Verringerung des mittleren Molekulargewichts. Das Eindringen und der Verbrauch des Wassers wird mittels einer skalarwertigen Diffusions-Reaktionsgleichung abgebildet.

Der mikroskopische Ansatz erlaubt im Gegensatz zu der makroskopi-

schen Formulierung die getrennte Behandlung von Zersetzungs- und Erosionsprozessen im Materialinneren. Statt des mittleren Molekulargewichts wird in diesem Fall die Verteilung des Molekulargewichts analysiert. Dabei sei angenommen, dass die Polymer-Mikrostruktur aus einem Satz von repräsentativen Polymerketten bestehe. Zersetzungsprozesse bewirken eine Änderung der ursprünglichen Gaußverteilung der Polymerketten hin zu einer Verteilung mit kürzeren Ketten. Obwohl die Anzahl der Ketten in Folge der Verkürzung ansteigt, wird das Material weicher. Für den Fall das nur Zersetzungsprozesse auftreten, bleibt das Polymermaterial erhalten. Mit dem Einsetzen von Erosionsprozessen im Materialinneren wird angenommen, dass die Anzahl an aktiven Ketten, die an der Übertragung von mechanischen Lasten beteiligt sind, abnimmt. Der Einfluss des mechanischen Feldes auf die chemische Reaktion erfolgt über die Reaktionsrate, die auf einer modifizierten Arrheniusgleichung basiert.

Für die Berechnung des gekoppelten chemomechanischen Problems wurde ein monolithischer Ansatz gewählt. Um allgemeine Erosionsprozesse mit lokal auftretender Oberflächenerosion modellieren zu können, wurde ein gestaffeltes Lösungsverfahren verwendet, bei der Oberflächenerosion und der chemomechanische Zustand des Materials getrennt voneinander ausgewertet werden. Ausgehend von einem kontinuumsmechanischen Ansatz für die Beschreibung von Oberflächenerosion wurde das Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) Verfahren verwendet und entsprechend angepasst, um die Verschiebung der Oberfläche und der Vernetzung unabhängig von den Materialpunkten beschreiben zu können. Abschließend wurden geeignete numerische Beispiele simuliert, die die Möglichkeiten des Modells illustrieren.

Summary

In this thesis, a model is offered which describes the degradation and erosion processes in polymeric materials by combining a chemical and a mechanical analysis. Degradation is the term applied to a shortening of the polymer chains, and erosion the term applied to the loss of polymer material. The main aspects of this work are the description on the one hand of the irreversible material properties and on the other hand the geometrical changes as a result of inhomogeneously distributed degradation processes.

The issue is addressed with a continuum mechanics approach incorporated into the Finite element method (FEM). Paying due regard to the characteristic properties for the polymer material, finite deformations and near-incompressibility of the material are assumed. Although degradation leads to “softer” behaviour of the material, it is assumed that incompressibility is not affected by degradation. In view of the multiplicative decomposition, the deformation gradient is separated into an isochoric and a volumetric contribution. Thus, additive decomposition for the Helmholtz energy function is proposed, with only the isochoric contribution undergoing an irreversible change. In accordance with the common approach of employing a scalar valued function which affects the material properties, a measure that takes account of material degradation is introduced to manipulate the initial material properties. In this work two approaches, one macroscopically motivated and the other microscopically, are followed in describing the material properties as they evolve in consequence of the interplay between mechanical and chemical effects. The macroscopic approach simply links the mechanical material properties with the average value of the molecular weight. As chemical processes initiate a shortening of the chain length during degradation, there is a decrease in the average molecular weight. Water diffusion and consumption are modelled by a scalar valued diffusion

reaction equation.

The microscopic approach represents a more sophisticated method which allows the modelling of degradation and bulk erosion as two distinct effects. Instead of the average molecular weight, the molecular weight distribution is analysed. If one takes the polymer network to be composed of a set of representative chains, degradation initiates a shift of the initial Gaussian-like molecular weight distribution to a distribution with shorter chains i. e. less polymerised chains. Although the number of chains has increased, the material becomes softer as the chain length has decreased. While the number of polymer components remains constant during degradation, the number of active chains governing the mechanical properties drops during bulk erosion. The influence of the mechanical field on the chemical reaction is represented in this thesis as a modified relation of the Arrhenius equation for the reaction rate.

The coupled chemical-mechanical problem is subjected to computation in a monolithic approach. For the modelling of general erosion processes with additional surface erosion effects, a staggered computation scheme is proposed. Here, surface erosion and the chemical-mechanical state are successively analysed. Taking a continuum approach to surface erosion, the arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method has been adapted to enable boundary and mesh motion to be considered independently of the motion of particles of the material. Finally, the model is applied to various numerical examples to verify that it is capable of describing a variety of degradation and erosion processes in a polymeric material.

Contents

1	Introduction	1
2	Material characteristics of degradable and erodible polymers	9
2.1	Polymer characterisation	9
2.1.1	Molar mass and molar mass distribution	9
2.1.2	The morphology of the polymer microstructure	11
2.1.3	Glass transition temperature and melting temperature	13
2.1.4	The elastic properties of polymers	14
2.2	Polymer degradation	16
2.2.1	The general process of polymer degradation	16
2.2.2	Mechanical activation of bonds	20
2.2.3	Influence on the material properties	22
2.3	Polymer erosion	23
3	Continuum mechanics preliminaries	27
3.1	Kinematics	27
3.1.1	Kinematics of a degrading and bulk eroding material	28
3.1.2	Kinematics for moving boundaries	30
3.1.3	Extension to ALE kinematics	31
3.2	Governing equations	38
3.2.1	Balance of mass	38
3.2.2	Balance of linear momentum	41
4	Modelling degradation and bulk erosion	43
4.1	Irreversible evolution of the mechanical material behaviour	44

4.2	Constitutive model based on a macroscopic approach . .	45
4.3	Constitutive model based on a microscopic approach . .	47
4.3.1	The general principles	47
4.3.2	The chemical-mechanical coupling	52
4.3.3	The chemical field	53
4.4	Implementation of the coupled chemical-mechanical problem	54
4.4.1	Macroscopic approach	55
4.4.2	Microscopic approach	56
4.4.3	Weak formulation of the governing equations . .	57
4.4.4	Consistent linearisation of the coupled problem .	61
4.4.5	Spatial discretisation	69
4.4.6	Homogeneous deformations	73
5	Modelling degradation and general erosion processes	77
5.1	Driving force for the local material removal	77
5.2	Finite element implementation of surface erosion	79
5.2.1	The staggered computation scheme	79
5.2.2	Reconstructing the undeformed boundary	81
5.2.3	Maintaining mesh quality	87
5.2.4	Recovery of the physical condition	93
5.2.5	Update of the chemical-mechanical condition . .	95
6	Numerical examples	97
6.1	A solid undergoing degradation and homogeneous deformations	97
6.1.1	The macroscopic approach	99
6.1.2	The microscopic approach	102
6.2	Investigating surface erosion on a cylinder undergoing different load conditions	108
6.3	Degradation and erosion of a scaffold material structure	117

6.4	A capsule undergoing degradation and various types of erosion	129
7	Conclusion and Outlook	137
A	Notation	141
B	Consistent linearisation of the closed analytic relation	143
C	Algorithmic update of surface nodes	147