

## Polymeerverwerking

**Citation for published version (APA):**

Meijer, H. E. H. (1986). Polymeerverwerking. In *Kunststoffen 1986 : terugblik en toekomst / Ed. H.M. Brueggeman* (blz. 134-138). (Kunststoffen 1986 : terugblik en toekomst / Ed. H.M. Brueggeman, 1986). Kunststoffen en Rubber Instituut TNO.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1986

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

## POLYMEERVERWERKING

Polymeerverwerkingsprocessen kenmerken zich door niet isotherme soms niet of slechts quasistationaire stromingen in complexe geometrieën van niet lineaire materialen met een (beperkt) herinneringsvermogen. Bovendien vinden er faseovergangen plaats en soms nog chemische reacties. Modelvorming van verwerkingsprocessen is pas mogelijk na een groot aantal vereenvoudigde veronderstellingen. Modellen leveren inzicht en kwalitatieve uitspraken. Ontwikkelingen op het gebied van verwerkingsprocessen zijn veelal op te vatten als optimalisaties van bestaande processen. Het doel is in het algemeen: verhoging van kwaliteit en doorzet, verlaging van energie en uitvalpercentage, verbeterde procescontrole en (nog) verdere automatisering. Waar polymeren via verwerking worden gecombineerd, bijvoorbeeld via blenden, coëxtrusie en reacties tijdens de vormgeving, zijn vernieuwende ontwikkelingen gaande, evenals in die gebieden waar getracht wordt de uiterste intrinsieke eigenschappen van polymeren te bereiken via oriëntatie en verstrekken. Door de toename van het aantal parameters in deze processen is kennis gebaseerd op modelvorming van belang. Voorwaarde is wel dat integratie tussen verschillende disciplines (chemie, fysica en werktuigbouw) wordt bereikt.

### Inleiding

Vroeger begon je in een schuur met een zak korreltjes op een tweedehands machine produkten te spuiten of te extruderen. Nu koop je bij de, veelal duitse, machinefabrikant een hal volledig geautomatiseerde lijnen met centrale computercontrole en verwerk je door de grondstofleverancier gespecificeerd en in bunkers gestort materiaal volgens opgave tot massafabrikaat. Is de productie hoog genoeg en de afschrijving navenant snel dan krijg je met een zich continu vernieuwend machinepark automatisch de nieuwste snufjes binnen. Is er een betere of goedkopere grondstofaanbieder dan laat je hem bewijzen dat zijn materiaal op jouw machine voldoet. In beide gevallen is vooral marktkennis, handhaving en vernieuwing, van belang en

verwerkingskennis ondergeschikt. Dat verandert pas als er iets misgaat. De capaciteit loopt terug, het uitvalpercentage stijgt, de produktie stopt. Of de markt is verzadigd en vraagt een beter, ander of natuurlijk altijd: goedkoper produkt.

### Ontwikkelingen

Het is de vraag of niet isotherme, quasistationaire, niet lineaire geheugenfuncties dan wel helpen. Er moet een nieuwe 'worm' in de machine of een andere grondstof.

Vernieuwingen in verwerkingsprocessen en polymeren vinden voornamelijk plaats bij de leveranciers van machines en grondstof. Fabrikanten met marktkennis, verkregen door de juiste contacten of voorwaartse integratie, hebben de meeste kans op ook commercieel succesvolle ontwikkelingen. Desondanks zijn de meeste ontwikkelingen voorspelbaar en autonoom: De machinefabrikant verhoogt de doorzet (meer kilo's per uur per kilo machine) verlaagt het energieverbruik (en de specifieke energie) en werkt aan nog verdergaande automatisering (vastleggen van procescondities bv. voor automatische snelle opstart) en kwaliteitsbewaking door meten en terugkoppelen op het proces, nodig door zich wijzigende omstandigheden en variaties in grondstof.

De grondstoffabrikant zoekt naar methoden om meer constant en goedkoper te produceren, naar polymeren met een beter verwerkingsgedrag (vloei) met behoud van produkteigenschappen (slagvastheid), naar verwerkbare hoger smeltende materialen met een hogere gebruikstemperatuur, of eenvoudig naar materialen die in de verwerking hetzelfde gedrag vertonen als dat van de concurrent en naar materialen die geschikter zijn voor bepaalde verwerkingsmethoden (van rotatiegieten en persen naar spuitgieten en spinnen lopen typische afschuifnelheden decaden uiteen; een belangrijke verwerkingseigenschap als de viscositeit is bij polymeren zeer sterk afhankelijk van die afschuifnelheid).

Een typische beschrijving van de bulkmarkt; echter polytheen bijvoorbeeld is momenteel nog slechts

een verzamelnaam van honderden verschillende typen materiaal, alle gebaseerd op het eenvoudigste monomeer, met verschil in moleculair gewicht en -verdeling, vertakkingsgraad, type en hoeveelheid comonomeer, dichtheid en viscositeit dus ook, toevoegingen enz. Elk type is speciaal ontwikkeld voor een bepaald verwerkingsproces en produkt.

## Verwerkingskennis

Is verwerkingskennis dus aanwezig bij machinefabrikanten en grondstofleveranciers? Het zou onaardig zijn deze vraag ontkenkend te beantwoorden. Maar als er bij een klant iets mis gaat kan de machinefabrikant zich verschuilen achter het terechte excuus dat het voor hem niet mogelijk is alle mogelijke zich continu wijzigende polymeergradaties van alle mogelijke leveranciers te kennen en zegt de vertegenwoordiger van de grondstoffirma analoog dat zich in het laboratorium op kleine schaal geen problemen voordoen, dat zijn ervaring met grote machines en automatische lijnen die continu draaien gering is en dat de pragmatische kennis van opschaalregels toch vooral bij de machinefabrikant moet liggen, die immers ervaring met groot én klein heeft. Bij machinefabrikanten is kennis veelal werktuigbouwkundig, (tegenwoordig) elektronisch en specialistisch voor hun apparatuur. Bij grondstofleveranciers is kennis gericht op polymeer en eigenschappen (naast natuurlijk een heel stuk chemie en technologie). Vaak genoeg heeft echter niet alleen het polymeer maar hebben ook de omgeving en verwerkingscondities grote invloed op de produkteigenschappen. Machines hebben veel instelknoppen om aan te draaien en dimensies om te wijzigen, voor polymeren bestaat veel meet- en analyse-apparatuur om alle soorten eigenschappen en moleculaire parameters te meten. Door te draaien en te meten ontstaat veelal empirische kennis uit meerdimensionale matrixen met aan elkaar te relateren grootheden. Hiermee wordt richting gegeven aan ontwikkelingen. Gevoel, ervaring of statistische proefopzet methoden verminderen het aantal proeven. Ontwikkeling en toepassing van fundamentele kennis is trager dan de empirie maar wordt belangrijk als het aantal parameters stijgt, de eisen verfijnen en de beschikbare tijd voor nieuwe ontwikkelingen korter wordt.

## Vernieuwingen

De tot nu toe aangegeven vernieuwingen in processen en polymeren toegespitst op bepaalde

processen, zijn slechts optimalisaties. Belangrijk genoeg maar nauwelijks of slechts gradueel nieuw. Ook de tot nu toe niet vermelde fundamentele en toegepaste research bij meestal grote bedrijven die nieuwe eindprodukten ontwikkelen bestaat veelal uit een combinatie van een goed ontwerp met de keuze van de juiste grondstof en verwerkings-techniek en condities. Nieuwe polymeren worden nog wel uitgevonden maar komen vanwege de hoge kosten en lange ontwikkelingstijd slechts langzaam op de markt. Ter illustratie: het totale volume van het in aantal grote speciale polymeren is kleiner dan 5%, hetgeen natuurlijk in zijn algemeenheid nog niet veel zegt, maar wel het probleem aangeeft om daarmee specifiek verbonden verwerkingstechnische vernieuwingen te onderkennen. Veeleer worden nieuwe materialen met unieke eigenschappen gevonden door combinatie van bestaande materialen.

Materialen worden gecombineerd in het eindprodukt (bijvoorbeeld via lamineer en coëxtrusie technieken die zich ook uitbreiden van folie, plaat, buis, fles tot de spuitgiettechniek) in een tussenfase (blendtechnieken, vullen, versterken, mengen, dispergeren) of in een reactor. Soms zijn combinaties mogelijk: compouderen en vormgeven in één stap, reageren in extruderen of in een matrijs. Vooral in deze gebieden vinden de belangrijkste verwerkingstechnische vernieuwingen plaats. Machinefabrikanten en grondstofleveranciers zijn nog sterker dan in de optimalisaties op elkaar aangewezen omdat tijdens de verwerking veelal pas de eigenschappen worden bereikt. Flexibiliteit, ook in machineontwerp, is vereist, het aantal parameters stijgt, kennis, maar vooral combinatie van kennis uit verschillende disciplines is nu eerder nodig. Ter illustratie: het programma van het tweede internationale congres over polymeerverwerking (Montreal, april 1986) was onderverdeeld in een aantal sessies: reageren tijdens verwerken, blends, numerieke methoden en modelvorming, extrusie en -regeling, 'high performance' materialen en verwerkingstechnieken om de maximale intrinsieke eigenschappen van polymeren te bereiken. Opvallend in het post-symposium dat alleen over de laatste twee onderwerpen handelde was de grote aandacht voor de modelvorming van het spuitgietproces. De oriëntatie die afhankelijk van matrijsvorm en injectiesnelheid bereikt wordt is niet alleen van belang voor normale hoog moleculaire of glasgevulde materialen maar ook voor andere anisotrope materialen als vloeibare kristallen (LCP's).

## Vakgebied

Zo langzamerhand rijst de vraag wat het vakgebied polymeerverwerking nu wel inhoudt en met welke (deel)aspecten men in de praktijk te maken krijgt. Polymeerverwerking is een multidisciplinair gebied waarin stromingsleer, warmteoverdracht, reologie en werktuigbouw elkaar ontmoeten. Via modelvorming, vereenvoudigde berekeningen aan de zich tijdens de verwerking afspelende processen, en procesbeschrijving, relevante metingen aan goed gekozen modelsystemen, wordt kennis opgebouwd. De boven noodzakelijk geachte koppeling met chemie en fysica verbreedt dit gebied alleen maar.

Historisch waren in eerste instantie juist chemici actief op dit gebied, omdat ze hun gesynthetiseerde polymeren via de smelt moesten vormgeven. Later bemoeiden voornamelijk werktuigbouwers zich met verbeteringen van machineconstructies, terwijl fysici het materiaalgedrag probeerden te beschrijven in de reologie.

Overwaardering van een van deze gebieden is niet goed. Constitutievergelijkingen onderscheiden niet altijd tussen polymeergradaties, modelbeschrijvingen lopen achter bij empirische ontwikkelingen maar hierin kan geen rechtvaardiging worden gevonden om dan maar proberenderwijs op elke soort en grootte machine, voor elk materiaal opnieuw ellenlange proeven-series op te zetten.

De polymeerchemicus ontwikkelt een materiaal dat in het eindprodukt bepaalde eigenschappen dient te hebben. Soms kan hij deze relatie direct leggen, meestal heeft de tussenliggende verwerkingsstap invloed op die eigenschappen.

Een voorbeeld: directe polymerisatie van RIM Nylon in een eenvoudige plaatmatrijs. De slagvastheidsverbeteraar is, in de vorm van een prepolymer, al chemisch gebonden aan de versneller.

Toch variëren ook hier de eigenschappen met de plaats in of dikte van de matrijs, omdat ze afhangen van bijvoorbeeld de thermische omstandigheden via de reactiesnelheid.

Meestal zijn er meer en gecompliceerdere stappen tussen chemie en eigenschappen nodig. Vaak wordt het hele tussengebied als een zwarte doos beschouwd en worden relaties gelegd tussen ingangs- en uitgangsgrootheden. Oud voorbeeld: via regressieanalyse opstellen van een formule die de opbrengst van een extruder uitdrukt in willekeurige machten van instel-, machine- en

polymeerparameters. Handig voor interpolatie tussen de (vele) metingen (nodig ter verbetering van correlatiecoëfficiënt) mits dezelfde extruder en hetzelfde polymeer worden gebruikt.

Recenter voorbeeld: (op internationaal reologiecongres 1982) schroefmoment, toerental en smeltindex worden gekoppeld aan de eigenschappen van een spuitgietprodukt.\*

Van verwerkingskennis kan pas worden gesproken als extrapolatie naar andere machines of polymeren mogelijk wordt en als eisen aan machinegeometrie of polymeereigenschappen kunnen worden gesteld.

## Deelgebieden

Van de deelgebieden van het vakgebied is in eerste instantie kennis van het extrusieproces onontbeerlijk, omdat in het gros van de verwerkingstechnieken een (een of meer) schroef(s) extruder wordt gebruikt. Veel dagelijkse problemen zijn terug te voeren tot onvoldoende kennis van schroefontwerp, hoewel de basistheorieën van de wrijvingspomp met propstroming (1956), de tweefasenstroming in het opsmeltgedeelte (1966) en de sleep- en drukstroom in de pompzone (1922) (van trechter naar extruderuitgang) al betrekkelijk lang bekend zijn en er sindsdien redelijke verfijningen zijn aangebracht. Transporteren, opsmelten en verpompen door een vormgevende kop is wel een noodzakelijke, maar allang niet meer voldoende taak van extruders. Voor constantere opbrengst (gegroeide invoerzone), verbeterd opsmelten (barrière schroeven), verbeterde distributieve menging (voor temperatuur- of samenstellingshomogeniteit) en ontgassing is de basisgeometrie van de extruder aanzienlijk veranderd (inclusief pinnen door de wand, statische mengers en variabel schroefontwerp in meedraaiende dubbelschroefextruders). Voor een beschrijving van een dispersieve menging kan niet meer worden volstaan met een puur visceuze beschrijving van stromingen in al maar complexer worden geometrieën.

Het prepareren van de smelt (juiste temperatuur, druk en samenstelling) is één aspect van verwerking, het vormgeven via doorstroming van een kop en omstroming van obstakels, die de smelt snijden is minstens zo belangrijk. De

\*In plaats van passende stilte om het gegeven blijk van onbekendheid met de theorievorming van de laatste zestig jaar, werd de spreker beloofd met een beleefdheidshalve gestelde vraag.

spanningen die in het materiaal ontstaan leiden bij het wegnemen van de wanden (uittreden uit de kop) tot vormveranderingen (zwellen) en lasplaatsen laten zwakke plaatsen achter (samen-vloeiaden).

Zeker voor berekeningen van (wegebende) spanningen in het materiaal zijn meer geavanceerde constitutievergelijkingen nodig dan de wet van Newton. De reologie houdt zich, bescheiden, bezig met het opstellen van die vergelijkingen. Het is een mooi vak, fundamenteel en moeilijk vanwege die algemeenheid. Vooral nu de nadruk wordt gelegd op de relatie tussen continuüm mechanica en moleculaire modellen wordt de bruikbaarheid vergroot. Verwerking is echter voornamelijk geïnteresseerd in toepassing van constitutievergelijkingen in stromingen. Bestudering van het lassen van smelt ontstijgt het niveau van het maken van holle voorwerpen (zakjes, fles, folie, buis; niets anders dan het aan elkaar plakken van in de doornhouder gesneden repen smelt) als men bedenkt dat de verwerking in wezen niets anders is dan het lassen van korreltjes. Verwerking beperkt zich niet tot het via een kop vormgeven van smelt, maar betreft zich ook op de verstrekkingsprocessen, boven of onder het smeltpunt, buiten de kop. Omdat ook hier een zuiver visceuze beschrijving niet meer toereikend is, vindt men de eerste praktische toepassingen van de reologie hier. Vaak wordt het niet isotherme karakter van de rekstromingen, voorlopig nog even, verwaarloosd. Minstens zo vaak worden de mogelijkheden om juist in deze stap unieke eigenschappen te geven aan polymeer of blends, onderschat.

Vormgeving vindt niet alleen plaats in een kop of door verstrekking buiten een kop, maar ook door direct spuiten in een mal. De wanden van de mal zijn in het algemeen koud, de spuitsnelheden groot en materialen krimpen bij stolling. Hierdoor ontstaan in het spuitgietproces ingevroren oriëntaties en spanningen die niet alleen de vormvastheid van het produkt beïnvloeden maar ook de eigenschappen.

Stolling in aanwezigheid van een temperatuur-gradiënt vindt overigens in de meeste vormgevingsprocessen plaats (tegenvoorbeeld: stolling door plotselinge drukverhoging). Ook hier zal telkens een deel van de spanning relaxeren (ook bewust: temperen) zodat een viscoëlastische constitutievergelijking (boven en onder het stolpunt) nodig is voor modelvorming.

Opvallend in de beschrijving van de deelgebieden is de beperking tot verwerking van thermoplasten in traditionele toepassingsgebieden. Dit slechts ter

illustratie van het niet direct innovatieve karakter van de bestaande modelvorming.

Ook het feit dat Lindt de laatste jaren specifieke (R)RIM-congressen organiseert kan niet verdoezelen dat thermoharderverwerking, RIM PUR en RIM Nylon, toch voorwaar geen nieuwe gebieden in de polymeerverwerking, nog steeds in de empirie zijn blijven hangen. Modelvorming op dit gebied zou iets van de achterstand die er is t.o.v. de thermoplast-wereld kunnen wegwerken.

## Modelvorming

Mede gezien de aanzienlijk toegenomen mogelijkheden om numerieke berekeningen uit te voeren, democratisering van de computer zouden ze dat in de beginjaren zeventig genoemd hebben, is het oplossen van gekoppelde impuls- en energievergelijkingen (stof- en warmtetransport) geen echt probleem meer. Voor het eenvoudiger geval van warmtetransportproblemen kan het standaardboek van Carlslaw en Jaeger in de kast blijven staan omdat een universeel numeriek programma met willekeurige begin- en randvoorwaarden binnen een dag door elke HTS'er kan worden afgeleid en geprogrammeerd. De voortgang in sterkte- en stromingsberekeningen van complexe geometrieën met ingewikkelde constitutievergelijkingen met behulp van eindige elementen programma's is verbazingwekkend. Verkoop van gebruiksvriendelijke programma's is goede business vandaag de dag, echter de kennis die men in huis moet hebben om dit soort programma's te gebruiken als hulpmiddel bij het ontwerpen en verbeteren van producten en processen moet niet onderschat worden.

Tevens is het de vraag of een nacht rekentijd op een grote computer om één situatie door te rekenen nog wel nuttig is en versnellend werkt. Eenvoudige, doorzichtige modelvorming, mogelijk door het aantal veronderstellingen te vergroten, geeft vaak voldoende begrip en verliest zich niet in discussies of een golfpatroon in een uitkomst het gevolg is van viscoëlastische effecten of van numerieke instabiliteiten.

Ook voor meedraaiende dubbelschroefextruders met haast eindeloze variatiemogelijkheden in schroefontwerp en voor stiftextruders is dit soort modellen in ontwikkeling.

## Verwerkingstechnieken

Nieuwe ontwikkelingen in de polymeerverwerking komen niet voort uit modelvorming. Wel kunnen

modellen ondersteunend en versnellend werken. Bovendien geven ze de mogelijkheid kennis te objectiveren en door te geven. Zoals al aangegeven vinden nieuwe ontwikkelingen in verwerkingstechnieken voornamelijk plaats op de randgebieden waar polymeeerverwerking, -fysika en -chemie elkaar ontmoeten.

Combinaties van materialen in meerlagen-producten is al verregaand gerealiseerd in de verpakkingmarkt waar fysisch min of meer tegenstrijdige eisen als water én zuurstof ondoorlatendheid gevraagd worden. Het stijgende aantal gespecialiseerde coëxtrusie congressen spreekt hier voor zich. De ontwikkelde technieken, nu langzaam uitgebreid tot drie, vijf of nog meerlaags spuitgietvoorwerpen met centrische of excentrische kernen en tot 'in mould coating' technieken bij het spuitgieten van thermoharders, hebben een veel grotere potentie voor veel meer toepassingsgebieden.

Tegenstrijdigheden als stijfheid en slagvastheid kunnen worden opgelost door speciale constructies (rubber bumper met stalen steunplaat) door materialen fysisch (PP + rubber) of chemisch (RMPP) te blenden, vaak gecombineerd met een verbeterd ontwerp (verribbing) of door wapening met lange of korte vezels (komposieten; ook RRIM).

Vooraf blenden biedt legio combinatie-mogelijkheden. Vaak is chemie nodig om tegengestelde materialen lokaal een beetje mengbaar te maken ('compatibilizers' toevoegen, polaire groepen enten op apolaire materialen), of thermodynamica om meng- en ontmenggebieden vast te stellen en te benutten. Ondanks deze maatregelen komt de morfologie van een blend tijdens de verwerking vaak niet in evenwicht. Daarmee zijn de produkteigenschappen nogal verwerkingsafhankelijk, zijn redenen geschapen voor langdurige researchprogramma's op verschillende verwerkingsmachines met variabel schroefontwerp, voor eindeloze rijen publikaties en talloze gespecialiseerde congressen. Ook voor randgebieden als moleculaire composieten, interpenetrerende netwerken, in situ gepolymeriseerde semi IPN's of halverwege het

proces partieel gecrosslinkte blends.

In het streven naar uiterste eigenschappen van materialen, voor directe toepassing of als versterkingsmiddel in lichte stijve constructies, via ultra oriëntatie en uitrekken middels directe polymerisatie of verstrekkprocessen is het probleem dat de oriëntatiesnelheid tijdens de vormgeving wordt tegengewerkt door de relaxatiesnelheid van de moleculen of bundels moleculen. Om relaxatietijden te vergroten wordt bij verhoogde temperatuur in de vaste fase verstrekt maar ook in de onderkoelde oplossingen en smelten. Soms kan de limiet van de 'natuurlijke' verstrekkgraad in de vaste fase worden omzeild door een speciale verwerkingstechnologie ('koud' rollen analoog aan het walsen van staal, 'disentangling' in het geltechnologieproces, snel afkoelen om fase-scheiding vóór kristallisatie te voorkomen in sommige oplossings-spin processen enz.). Ook de normale smeltprocessen waar oriëntatie wordt bereikt door verstrekken in een afkoelende smelt kunnen op verschillende manier worden verbeterd en geoptimaliseerd. Producten met complexere geometrieën dan vezel, film, plaat of buis kunnen worden gemaakt met computergestuurde wikkeltachnieken maar ook, minder hoogdravend maar wel met meer beperkingen in vormgeving, door dieptrekken van halfabrikaten of met nog meer beperkingen t.a.v. de oriëntatie door spuitgieten van anisotrope materialen zoals vezelgevulde polymeren, LCP's, moleculaire composieten en blends.

## Conclusie

In dit lang niet volledige overzicht is een aantal richtingen aangegeven waarin zich ontwikkelingen op het gebied van polymeeerverwerking voordoen. Naast optimalisaties van bestaande processen vinden we een aantal nieuwe processen waar fysici en chemici hun inbreng hebben. Modelvorming is nuttig en mogelijk voor beide gebieden omdat eisen t.a.v. bijvoorbeeld temperatuurbeheersing (niveau en homogeniteit), stromingsconstantheid, ontgassingsefficiëntie, mengwerking en relaxatie versus oriëntatiegedrag steeds hoger worden.