

# Polymere

van keten tot kunststof



A.K. van der Vegt  
L.E. Govaert

# Periodiek systeem

The periodic table is shown with atomic mass (atoommassa) and symbol (symbool) annotations. The elements are arranged in groups (IA to VIIIA) and periods (1 to 7). The atomic mass and symbol are indicated for each element.

7 Li 3	9 Be 4	1 H 1	4 He 2	4 He 2	11 Na 11	24 Mg 12	12 C 6	14 N 7	16 O 8	19 F 9	20 Ne 10																																																								
23 Al 13	27 Si 14	39 K 19	40 Ca 20	45 Sc 21	48 Ti 22	51 V 23	52 Cr 24	55 Mn 25	56 Fe 26	58,7 Ni 28	63,6 Cu 29	65,4 Zn 30	69 Ga 31	72,6 Ge 32	75 As 33	79 Se 34	80 Br 35	84 Kr 36	85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	88,5 Y 39	91 Zr 40	93 Nb 41	96 Mo 42	99 Tc 43	101 Ru 44	103 Rh 45	106,4 Pd 46	108 Ag 47	112,4 Cd 48	115 In 49	118,7 Sn 50	127,6 Te 52	127 I 53	131,3 Xe 54	133 Cs 55	137,4 Ba 56	178,5 La 57-71	181 Ce 58	184 Pr 59	186 Nd 60	190 Pm 61	192 Sm 62	195 Eu 63	197 Gd 64	200,6 Tb 65	204,4 Dy 66	207 Ho 67	209 Er 68	210 Tm 69	210 Yb 70	210 Lu 71	210 Hf 72	210 Ta 73	210 W 74	210 Re 75	210 Os 76	210 Ir 77	210 Pt 78	210 Au 79	210 Hg 80	210 Tl 81	210 Pb 82	210 Bi 83	210 Po 84	210 At 85	210 Rn 86
223 Fr 87	226 Ra 88	227 Ac 89	232 Th 90	232 Pa 91	238 U 92	238 Np 93	244 Pu 94	244 Am 95	244 Cm 96	249 Bk 97	251 Cf 98	253 Es 99	253 Fm 100	256 Md 101	256 No 102	256 Lw 103																																																			



metaal



niet-metaal



intermediair

Prefixen voor decimalen.

factor	symbool	prefix	factor	symbool	prefix
$10^{12}$	T	tera	$10^{-1}$	deci	d
$10^9$	G	giga	$10^{-2}$	centi	c
$10^6$	M	mega	$10^{-3}$	milli	m
$10^3$	k	kilo	$10^{-6}$	micro	$\mu$
$10^2$	h	hecto	$10^{-9}$	nano	n
$10^1$	da	deka	$10^{-12}$	pico	p

Basis- en aanvullende SI-grootheden met bijbehorende eenheden.

basisgrootheid	SI-eenheid	
lengte	m	meter
massa	kg	kilogram
tijd	s	seconde
elektrische stroom	A	ampère
temperatuur	K	kelvin
lichtsterkte	cd	candela
hoeveelheid materie	mol	mol
hoek	rad	radiaal

Enkele afgeleide grootheden met bijbehorende SI-eenheden.

afgeleide grootheid	symbool	naam	grootheid uitgedrukt in andere SI-eenheden	grootheid uitgedrukt in basis SI-eenheden
frequentie	Hz	hertz		$s^{-1}$
kracht	N	newton		$kg\ m\ s^{-2}$
druk of spanning	Pa	pascal	$N/m^2$	$kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
energie	J	joule	N m	$kg\ m^2\ s^{-2}$
vermogen	W	watt	J/s	$kg\ m^2\ s^{-3}$
lading	C	coulomb		A s
elektrisch potentiaalverschil	V	volt	W/A	$kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-1}$
elektrische weerstand	$\Omega$	ohm	V/A	$kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-2}$
elektrische geleidbaarheid	S	siemens	$\Omega^{-1}$	$s^3\ A^2\ kg^{-1}\ m^{-2}$
elektrische capaciteit	F	farad	C/V	$s^4\ A^2\ kg^{-1}\ m^{-2}$

Enkele fysische en wiskundige constanten.

$N_A$	getal van Avogadro	$6,023 \cdot 10^{23}$	moleculen/mol
$R$	gasconstante	8,31	J/mol.K
$c$	lichtsnelheid	$2,997925 \cdot 10^8$	m/s
$\epsilon_0$	diëlectrische constante in vacuüm	$8,85416 \cdot 10^{-12}$	F/m
$e, q$	elektronlading	$1,60207 \cdot 10^{-19}$	C
$k$	constante van Boltzmann	$1,3804 \cdot 10^{-23}$	J/K
$h$	constante van Planck	$6,6252 \cdot 10^{-34}$	J s
$\pi$		$3,14159265...$	
$e$		$2,71828183...$	

# **Polymeren**

van keten tot kunststof

Hoofdillustratie omslag: Lichtmicroscopische weergave van een semi-kristallijn polymeer in gepolariseerd licht. Foto: A.B. Spoelstra, TU/e.

# **Polymeren**

van keten tot kunststof

A.K. van der Vegt

L.E. Govaert

© VSSD

Eerste druk 1991

Vijfde druk 2003 -2005

Uitgegeven door

VSSD

Leeghwaterstraat 42, 2628 CA Delft

tel. +31 15 27 82124, telefax +31 15 27 87585, e-mail: [hlf@vssd.nl](mailto:hlf@vssd.nl)

internet: <http://www.vssd.nl/hlf>

URL over dit boek: <http://www.vssd.nl/hlf/m008.htm>

De uitgever stelt aan docenten die dit boek in cursusverband gebruiken, desgewenst de collectie digitale illustraties en/of eene elektronische versie ter beschikking. Een verzoek kan ingediend worden bij [hlf@vssd.nl](mailto:hlf@vssd.nl)

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

*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, photo-copying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.*

*Gedrukte editie:*

ISBN-10 90-71301-48-6

ISBN-13 978-90-71301-48-3

*Elektronische versie (inclusief Vraagstukken Polymeren):*

ISBN-10 90-71301-86-9

ISBN-13 978-90-71301-86-5

NUR 914, 971

*Trefw.:* polymeren

# Voorwoord bij de vijfde druk

Nadat zijn boek gedurende een tiental jaren in vrijwel ongewijzigde vorm uitgegeven was, besloot Anne van der Vegt in januari 2002 dat de tijd rijp was voor een grondige “vernieuwing” van zijn leerboek. Inspiratie hiervoor waren met name de recente ontwikkelingen op het gebied van de mechanische eigenschappen van polymeren, waar inmiddels een duidelijke relatie is aangetoond tussen enerzijds de moleculaire opbouw en anderzijds de macroscopische mechanische eigenschappen van het polymeer. Als gevolg daarvan zijn met name de hoofdstukken 6 en 7 voor een groot deel herschreven. De wijzigingen in de andere hoofdstukken zijn gering, en bedoeld om de “zelfleerbaarheid” van het boek te vergroten.

Op 15 april 2002 overleed Anne van der Vegt. Al wie ooit het genoegen heeft gehad om een les van hem bij te wonen zal zich hem herinneren als een inspirerend docent. In zijn boeken “Plastics” en “Polymeren, van keten tot kunststof” wist hij op een zeer toegankelijke manier het vakgebied te introduceren, waarmee hij een belangrijke rol speelde in het “doceerbaar” maken van Polymeertechnologie.

Eindhoven, april 2003

L.E. Govaert

## Voorwoord

Om de eigenschappen van kunststoffen in de praktijk te kunnen begrijpen is een goede kennis van het gedrag van polymeren onmisbaar, een gedrag dat in een aantal opzichten sterk afwijkt van dat van andere stoffen.

In dit boekje wordt gepoogd een eerste inzicht te geven in de eigenschappen van polymeren, zoals die enerzijds beheerst worden door de moleculaire structuur, en zoals ze anderzijds bepalend zijn voor het praktische gedrag van kunststoffen, hetzij in de verwerking, hetzij in de eigenschappen van het eindproduct.

In verband met deze opzet is het onvermijdelijk dat gedurig verwijzingen heen en terug gegeven worden; ieder onderdeel van polymeerkunde en kunststoftechnologie hangt immers samen met vrijwel alle andere!

Het boek is een neerslag van de in diverse colleges aan de TU Delft in de jaren 1978

- 1988 behandelde stof, later gebundeld en geïntegreerd ten behoeve van een aantal overzichtscursussen. Omdat het een eerste inleiding betreft zijn uitvoeriger behandeling en wetenschappelijke diepgang opgeofferd aan het streven naar overzicht en integratie.

Delft, januari 1991  
A.K. van der Vegt



# Inhoud

VOORWOORD	5
1 INLEIDING	11
1.1. Herkomst van kunststoffen / polymeren	11
1.2. Hoofdcategorieën	14
1.3. De belangrijkste kunststoffen	16
1.3.1. Thermoplasten	16
1.3.2. Thermoharders	20
1.3.3. Synthetische rubbers	21
1.3.4. Samengestelde kunststoffen	22
2 MOLECULAIRE OPBOUW	24
2.1. Ketenstructuur	24
2.1.1. Hoofdketen	24
2.1.2. Zijgroepen	27
2.1.3. Copolymeren	28
2.2. Ketenlengte en -verdeling	28
2.2.1. Gemiddelden	28
2.2.2. Mengsels van polydisperse systemen	32
2.2.3. Voorbeeld ketenlengteverdeling	34
2.2.4. Bepalingsmethoden	36
2.3. Ketenregelmaat	41
2.4. Ketenconformaties	44
2.5. Ketenflexibiliteit	48
2.6. Keteninteracties	50
2.7. Vernetting	51
3 GLASTOESTAND EN GLAS-RUBBER OVERGANG	54
3.1. Glastoestand	54
3.2. Moleculair beeld	57
3.2.1. Glas-rubber overgang	57
3.2.2. Secundaire glasovergangen	59
3.3. Thermodynamische aspecten van de glas-rubber overgang	61
3.4. Factoren die $T_g$ bepalen	63
3.4.1. Ketenflexibiliteit	63
3.4.2. Keteninteracties	65
3.4.3. Invloed ketenlengte op $T_g$	66
3.4.4. Invloed van tijd op $T_g$	66
3.5. Glas-rubber overgang bij mengsels en copolymeren	67
3.6. Bepalingsmethoden van $T_g$	68
4 SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN	69
4.1. Voorwaarden voor kristallisatie	69
4.2. Het smeltpunt	71

4.3.	Het kristallisatieproces	76
4.3.1.	Kiemvorming en kristalgroei	76
4.3.2.	Isotherme kristallisatie	79
4.4.	Kristallijne structuur	82
4.4.1.	Kristallijn gehalte	82
4.4.2.	Kristalvorm en morfologie	83
4.5.	Effect op eigenschappen	84
4.6.	Vloeibaar-kristallijne polymeren	87
5	RUBBERTOESTAND EN VLOEIBARE TOESTAND	89
5.1.	Rubbertoestand	89
5.1.1.	Rubberelasticiteits theorie	90
5.1.2.	Analyse van de voorspelling van een trekproef	92
5.1.3.	Invloed van temperatuur	94
5.2.	Overgang rubber – vloeistof	95
5.3.	Vloeibare toestand	98
5.3.1.	Viscositeit	98
5.3.2.	Niet-Newtons gedrag	99
5.3.3.	Smeltelasticiteit	103
5.4.	Enkele consequenties voor de verwerking	103
6	VISCO-ELASTICITEIT	107
6.1.	Illustratie van elastisch gedrag	107
6.1.1.	Respons op constante reksnelheid	107
6.1.2.	Respons op statische excitatie	108
6.1.3.	Respons op dynamische excitatie	109
6.2.	Illustratie van visceus gedrag	109
6.2.1.	Respons op constante reksnelheid	109
6.2.2.	Respons op statische excitatie	110
6.2.3.	Respons op dynamische excitatie	111
6.3.	Illustratie van viscoelastisch gedrag	112
6.3.1.	Respons op constante reksnelheid	112
6.3.2.	Respons op statische excitatie	113
6.3.3.	Respons op dynamische excitatie	114
6.4.	Lineaire viscoelasticiteitstheorie	115
6.4.1.	Lineair viscoelastisch gedrag	115
6.4.2.	Proportionaliteit: theorie en praktijk	116
6.4.3.	Superpositie: theorie en praktijk	118
6.5.	Viscoelastische functies	120
6.6.	Praktische karakterisering	126
6.6.1.	Combinatie van experimentele technieken	126
6.6.2.	Tijd-temperatuur superpositie	127
6.6.3.	Fysische veroudering	129
6.6.4.	Moleculaire achtergrond	130
7	MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN	132
7.1.	Macroscopische respons in een trekproef	132

7.2.	Intrinsiek deformatiegedrag in de glastoestand	134
7.2.1.	Intrinsiek spannings-rekgedrag	134
7.2.2.	De vloeispanning	135
7.2.3.	Strain softening	139
7.2.4.	Rekverstevinging: strain hardening	141
7.2.5.	Faalgedrag	144
7.3.	Intrinsiek deformatiegedrag van semi-kristallijne polymeren	146
7.3.1.	Intrinsiek spannings-rekgedrag	146
7.3.2.	Elasticiteit en vloeï	147
7.3.3.	Rekverstevinging: strain hardening	148
7.4.	Relatie tussen intrinsiek en macroscopisch gedrag	149
7.4.1.	Basisprincipes voor plastische lokalisatie	149
7.4.2.	Afschatting van de mate van lokalisatie	153
7.4.3.	Praktische voorbeelden	156
7.4.4.	Factoren die macroscopische taaïheid bepalen: overzicht	163
7.5.	Faalgedrag op andere tijdschalen	165
7.5.1.	Lange-duur faalgedrag	165
7.5.2.	Slagvastheid	169
7.6.	Oppervlakte-eigenschappen	171
7.6.1.	Wrijving	171
7.6.2.	Slijtage	174
8	OVERIGE EIGENSCHAPPEN	176
8.1.	Thermische eigenschappen	176
8.1.1.	Brosheidstemperatuur	176
8.1.2.	Verweking	177
8.1.3.	Thermische uitzetting	179
8.1.4.	Thermische geleiding	180
8.1.5.	Maximale gebruikstemperatuur	182
8.1.6.	Brandgedrag	182
8.2.	Elektrische eigenschappen	183
8.2.1.	Elektrische weerstand	183
8.2.2.	Diëlektrische eigenschappen	185
8.2.3.	Elektrische sterkte	186
8.3.	Optische eigenschappen	187
8.4.	Milieuïnvloeden	188
8.5.	Spanningscorrosie	190
8.6.	Diffusie en permeabiliteit	191
9	SAMENGESTELDE KUNSTSTOFFEN	193
9.1.	Polymeer + polymeer: mengsels	193
9.1.1.	Algemeen	193
9.1.2.	Wanneer zijn polymeren mengbaar?	193
9.1.3.	Detectie van mengbaarheid	196
9.1.4.	Blokcopolymeren	197
9.1.5.	Het vormen van dispersies	200
9.1.6.	Eigenschappen van mengsels	204

9.2.	Deeltjesversterking	208
9.3.	Korte vezels	210
9.4.	Lange vezels	213
10	VORMGEVING	217
10.1.	Vormgevingsprincipes	217
10.1.1.	Algemeen	217
10.1.2.	Productiekosten	219
10.1.3.	Mengen	220
10.2.	Gieten en persen	223
10.2.1.	Gieten	223
10.2.2.	Rotatiegieten	224
10.2.3.	Persen	226
10.3.	Spuitgieten	230
10.3.1.	Algemeen	230
10.3.2.	Begrenzingsen	233
10.3.3.	Fouten	234
10.3.4.	Schuimen	238
10.4.	Kalanderen en extruderen	238
10.4.1.	Kalanderen	238
10.4.2.	Extrusie	240
10.4.3.	Folieblazen	245
10.4.3.	Flessen blazen	246
10.5.	Vormgeving halffabrikaten en nabewerking	247
10.5.1.	Plaatvormen	247
10.5.2.	Dieptrekken	249
10.5.3.	Smeden	249
10.5.4.	Buigen	252
10.5.5.	Verspanen	252
10.5.6.	Lassen	252
10.5.7.	Lijmen	254
10.5.8.	Oppervlakteveredeling	255
10.6.	Vormgeving samengestelde kunststoffen	256
10.6.1.	Algemeen	256
10.6.2.	Impregneren	257
10.6.3.	Schuimen	259
11	MATERIAALGEGEVENS	263
11.1.	Thermoplasten	264
11.2.	Thermoharders	268
11.3.	Rubbers	269
APPENDIX	VERDUIDELIJKING VAN ENKELE MECHANISCHE BEGRIPPEN	272
A1.	De elasticiteitsmodulus	272
A2.	Speciaal geval: deformatie onder constant volume	275
LITERATUURLIJST		276
INDEX		277

# 1

## Inleiding

### 1.1. Herkomst van kunststoffen / polymeren

Het hoofdkenmerk van polymeren is, dat ze bestaan uit extreem grote moleculen; hun molmassa's bedragen  $10^4$  tot meer dan  $10^6$  g/mol, dit in tegenstelling tot 'gewone' laagmoleculaire stoffen, die over het algemeen liggen in de orde van grootte van 100 g/mol (water 18, suiker 342). Polymeermoleculen zijn meestal lange, draadvormige ketens, die soms vertakt zijn, soms ook hier en daar met elkaar langs chemische weg verknoopt, zodat ze een netwerk vormen. Het typerende van polymeren is dat deze ketens zijn opgebouwd uit een veelvoud van kleine, meestal identieke, eenheden (monomeren) die chemisch met elkaar verbonden zijn in een schakelreactie. Het woord "polymeer" vindt hier ook zijn oorsprong. Het is een combinatie van het Griekse woord "poly", hetgeen "veel" betekent, en "meros", wat "deel" betekent. Het woord polymeer staat dus eigenlijk voor "veel delen".

Polymeren komen veelvuldig voor in de levende natuur, in plantaardige en dierlijke weefsels (voornamelijk cellulose respectievelijk proteïnen). Toch is maar een beperkt aantal technisch gebruikte polymeren van natuurlijke oorsprong (natuurlijke polymeren); ze worden als technisch materiaal gebruikt zoals ze uit de natuurlijke materialen gewonnen worden.

Een aantal is van gedeeltelijk natuurlijke oorsprong; het ketenmolecuul is op natuurlijke wijze in het levende weefsel gegroeid, maar is daarna chemisch gemodificeerd tot een 'half-synthetisch polymeer'. Een groeiend aantal polymeren is geheel synthetisch; het ketenmolecuul of het netwerk wordt geheel synthetisch in de chemische fabriek opgebouwd uit kleine bouwstenen (monomeren).

Nader gespecificeerd met enkele voorbeelden:

#### Natuurlijke polymeren:

- plantaardig: hout, katoen, jute, sisal, hennep, kurk, etc.;
- dierlijk: wol, zijde, bont, etc.

#### Half-synthetische polymeren:

- uit hout: cellulose, celluloid, cellofaan, viscose-rayon ('kunstzijde'), cellulose-plastics;
- uit melk: caseïne, waaruit caseïneplastics, kunsthoorn;
- uit huiden, via looiproces: leer;

– uit rubberlatex, via onder andere vulcaniseren: technische rubber.

### **Geheel synthetische polymeren:**

Deze zijn opgebouwd uit laag-moleculaire componenten, de (vrijwel steeds organische) monomeren. De monomeren worden grotendeels bereid uit fossiele brandstoffen; hierin zijn twee hoofdroutes te onderkennen:

- carbochemie (vanuit steenkool)
- petrochemie (vanuit aardolie of aardgas)

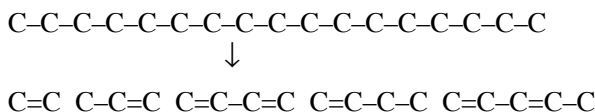
### **Carbochemie**

- Steenkool kan gepyrolyseerd worden boven 800 °C en levert dan cokes, teer en een reeks koolwaterstoffen.
- Steenkool kan met stoom en lucht vergast worden en levert dan synthese gas, dat alweer tot een reeks koolwaterstoffen omgezet kan worden.

### **Petrochemie**

Destillatie van aardolie levert een reeks brandstoffen (petroleum, benzine, gasolie, etc.) en een residu. Het residu kan door vacuümdestillatie en thermisch kraken een reeks lichtere verbindingen vormen. Ook lichtere brandstoffen ('nafta') kunnen door thermisch kraken en fractioneren in een reeks van diverse koolwaterstoffen worden omgezet. Aardgas kan door stoomconversie of partiële oxidatie eveneens een reeks andere verbindingen leveren.

Belangrijk is dat bij het thermisch kraken van verzadigde koolwaterstoffen, onverzadigde componenten (met een of meer dubbele bindingen tussen de koolstofatomen) ontstaan, hetgeen deze componenten uitermate geschikt maakt om ze als uitgangspunt voor polymerisatiereacties te gebruiken. Een lange verzadigde keten wordt bijvoorbeeld gesplitst in een aantal kortere moleculen die, door gebrek aan H-atomen, onverzadigd zijn, d.w.z. één of meer dubbele C=C verbindingen bevatten, zoals:

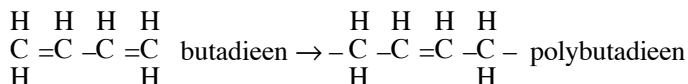
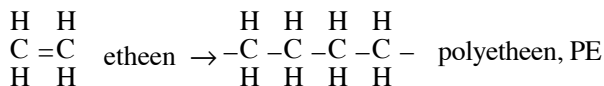


Sommige van deze kraakproducten, zoals de eerste en de tweede (etheen en propene), zijn te gebruiken om er verzadigde ketens (PE en PP) van te bouwen. Andere, zoals de derde (butadieen), leveren bij polymerisatie onverzadigde ketens, die bijvoorbeeld met zwavel kunnen reageren om ge vulcaniseerde rubbers te vormen.

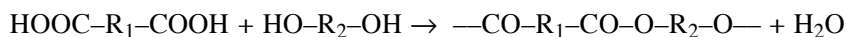
### **Polymeeropbouw**

Vanuit carbochemisch of petrochemisch verkregen verbindingen kunnen polymeren worden opgebouwd. Zoals boven genoemd, is de onverzadigdheid hierbij van belang. Door 'omklappen' van de dubbele binding kunnen ketens gevormd worden. Een paar

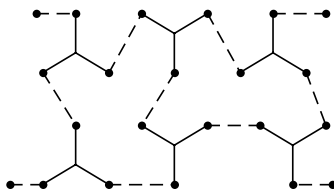
eenvoudige voorbeelden:



Polymeeropbouw kan ook plaats vinden vanuit verzadigde monomeren, bijvoorbeeld door condensatie van een carbonzuur met een alcohol onder afsplitsing van water (estervorming). “Gewone” alcoholen en vetzuren, zoals ethylalcohol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) en azijnzuur ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) leveren een laagmoleculaire ester, ethylacetaat, maar tweewaardige carbonzuren met tweewaardige alcoholen geven een keten:



Als de alcohol driewaardig is, ontstaat een netwerk, zoals getekend in figuur 1.1.



Figuur 1.1.

## Kunststoffen

*Kunststoffen* zijn meestal polymeren (macromoleculaire stoffen) + toevoegingen. De toevoeging kan ook een ander polymeer zijn; in dat geval hebben we een polymereemengsel. Daarnaast is er een veelheid aan hulpstoffen en vulstoffen, toegevoegd voor verscheidene doeleinden. Een ruwe indeling:

ten behoeve van de *verwerking*:

- glijmiddelen voor het transport door de verwerkingsmachine,
- anti-oxydanten ter bescherming tegen oxidatieve afbraak bij de verwerking op hoge temperatuur,
- zwavel, bij rubbers, voor de vulcanisatie,
- versnellers, bij rubbers en thermoharders, ter versnelling van de netwerkvormende reactie,
- blaasmiddelen, ter vervaardiging van schuimen,
- etc.

ten behoeve van mechanische eigenschappen:

- weekmakers, bijvoorbeeld in PVC, om het flexibel te maken,
- kwartsmeel, mica, talk, etc. ter verhoging van de stijfheid,
- korte glasvezels, ter verhoging van stijfheid en sterkte,
- rubberdeeltjes, ter verhoging van de slagsterkte,
- etc.

ten behoeve van andere eigenschappen:

- ultra-violet-stabilisatoren, ter bescherming van het polymeer tegen afbraak in zonlicht,
- anti-oxydanten, ter bescherming tegen afbraak bij gebruik op hogere temperaturen,
- antistatica, ter vermindering van de neiging tot elektrostatische oplading,
- pigmenten, voor kleuring,
- goedkope vulstoffen zoals houtmeel etc. voor reductie van de kostprijs,
- brandwerende middelen,
- etc.

## 1.2. Hoofdcategorieën

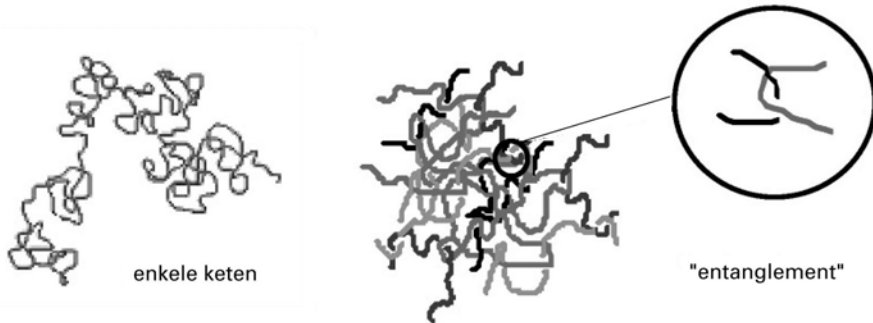
Qua ketenbouw kunnen polymeren in twee hoofdcategorieën worden onderscheiden: enkelvoudige ketens en netwerken.

*Enkelvoudige ketens* zijn lineaire macromoleculen, hoewel ook vertakkingen kunnen voorkomen. Een redelijk schaalmodel voor een polymeerketen is een mensenhaar van een meter lengte. Normaal komen ketens nooit in geheel gestrekte vorm voor, doch als ijle kluwens (in het schaalmodel met een diameter van enkele cm).

De kluwens liggen door elkaar verstrengeld en verward, zoals schematisch weergegeven in figuur 1.2.

Met behulp van deze figuur kan men al enkele van de bijzondere eigenschappen van polymeren verklaren! Hoewel de atomen *in* een polymeerketen zijn gebonden met sterke covalente bindingen, heersen er *tussen* de ketens slechts relatief zwakke interactiekrachten. Aangezien bij belasting van een polymeer nu juist deze zwakke bindingen *tussen* de ketens worden belast, hebben ongevulde polymeren doorgaans een lage stijfheid (maximaal 4 GPa). Alleen in zeer sterk georiënteerde systemen worden ook de sterke bindingen *in* de ketens belast. In dat geval kunnen, althans alleen in de oriëntatierichting, extreem hoge stijfheden en sterktes worden bereikt (b.v. polyetheen vezel: E-modulus 100 GPa, sterkte 3 GPa).





Figuur 1.2. Schematische voorstelling van kluwen polymeer ketens die onderling verknoot zijn.

Zeer belangrijk voor de eigenschappen van een polymeer zijn de verstrengelingen tussen ketens: de zgn. “entanglements”. Deze verstrengelingen zorgen aan de ene kant voor samenhang tussen de ketens en zijn als zodanig bepalend voor de sterkte van een polymeer. Aan de andere zijde wordt vloeï sterk gehinderd door de verstrengelingen, vandaar de hoge viscositeit van vloeibare polymeren, die zware apparatuur voor de vormgevingstechnieken noodzakelijk maakt.

*Netwerken*: het essentiële verschil met *enkelvoudige ketens* is dat nu de ketens door sterke primaire chemische bindingen met elkaar verknoot zijn; in feite is een netwerk een enkel gigantisch molecuul (‘paramoleculaire structuur’). Netwerken kunnen worden gevormd:

- a. door bruggen tussen enkelvoudige ketens aan te brengen; dit is het geval bij vulcanisatie van rubber met bijvoorbeeld zwavel; maar ook bij het uitharden van onverzadigde polyester worden bruggen tussen de polymeerketens geslagen, in dit geval met behulp van (poly)styreen.
- b. door tweewaardige met drie-(of meer-)waardige componenten te laten reageren, zoals bijvoorbeeld bij formaldehydchansen.

Bij netwerken treden ook verstrengelingen van ketendelen en plaatselijke verschuivingen van ketendelen ten opzichte van elkaar op, doch er is geen vloeï mogelijk. Tijdelijke netwerken kunnen worden gevormd door fysische interacties tussen de ketens; bij temperatuurverhoging verdwijnt het netwerk en kunnen de ketens als geheel ten opzichte van elkaar bewegen. Voorbeelden zijn semi-kristallijne polymeren en thermoplastische rubbers, die later behandeld zullen worden.

Uit het voorgaande volgt de *hoofdindeling van polymeren*:

*Thermoplasten* zijn onvernette systemen, die vloeibaar worden bij temperatuurverhoging en die na afkoeling weer de vaste vorm aannemen.

*Synthetische rubbers* zijn analoog aan thermoplasten, doch verkeren in zachte, ‘verweekte’ toestand. Als zodanig vertonen ze vloeï, doch na vernetting (‘cross-linking’) door vulcanisatie zijn ze niet meer vloeibaar doch vormvast.

*Thermoharders* De naam is ontleend aan het feit dat de vorming van een netwerk, de uitharding, veelal (doch niet altijd) bij hogere temperatuur plaatsvindt. Het netwerk is aanzienlijk nauwmaziger dan bij ge vulcaniseerde rubbers. Een gere de thermoharder wordt niet meer harder bij temperatuurverhoging, doch vertoont integendeel ook verweking, evenwel geen vloeï.

Binnen elk der drie hoofdcategorieën bestaat een groot aantal hoofdtypen, elk gekenmerkt door een specifieke opbouw van het macromolecuul. Binnen elk hoofdtype is weer een aantal varianten mogelijk, bijvoorbeeld wat betreft ketenlengte, ketenregelmaat, copolymerisatie (opbouw van de keten uit meer dan een soort basisbouwsteen), etc.

In het assortiment technische kunststoffen treffen we daarnaast ook een brede variabiliteit aan van door de grondstoffabrikant toegevoegde vulstoffen en hulpstoffen.

De volgende paragraaf geeft, als eerste oriëntatie in het gebied der kunststoffen, een (niet volledig) overzicht van een aantal belangrijke hoofdtypen.

### **1.3. De belangrijkste kunststoffen**

#### *1.3.1. Thermoplasten*

*Polyetheen (PE)* is een vrij zacht en taai, semi-kristallijn polymeer dat momenteel in drie hoofdtypen voorkomt: *LDPE* (lage-dichtheid PE,  $\approx 0.92 \text{ g/cm}^3$ ), *HDPE* (hogedichtheid,  $\approx 0.95 \text{ g/cm}^3$ ) en, recenter, *LLDPE* (linear-low-density,  $\approx 0.92\text{--}0.95 \text{ g/cm}^3$ ). De stijfheid neemt sterk toe met toenemende dichtheid. Alle typen verliezen geleidelijk hun stijfheid bij temperatuurverhoging en smelten bij respectievelijk 105 tot 130 °C. Voornaamste toepassingen: verpakkingsfolie, zakken, buizen, emmers, kratten, flessen etc. In kleine hoeveelheden worden enkele speciale typen vervaardigd zoals *UHMPE* (ultra-hoog moleculairgewicht), dat extreem taai en slijtagebestendig is en dat bovendien de grondstof is voor supersterke PE-vezels. Een nieuwe ontwikkeling is PE met zeer lage dichtheid ( $0,86\text{--}0,90 \text{ g/cm}^3$ ); een serie die zich uitstrekt tot in het gebied der rubbers.

*Polypropeen (PP)* lijkt op PE doch is iets harder en stijver dan HDPE. Het is eveneens kristallijn en smelt bij  $\approx 165 \text{ °C}$ . De slagsterkte laat bij lagere temperaturen te wensen over. PP wordt daarom voor veel toepassingen gemodificeerd met een weinig rubber (meestal ingebouwd als copolymeer). Voornaamste toepassingen: verpakkingsfolie, vezels, kratten, buizen, auto-onderdelen (dikwijls met versterkende vulstoffen als glasvezels). Een bijzonderheid is dat in PP-artikelen scharnieren kunnen worden

ingebouwd die een vrijwel onbeperkte weerstand tegen herhaald buigen vertonen.

*Polyvinylchloride (PVC)* is een hard, amorf polymeer dat bij omstreeks 85 °C verweekt. Ook aan PVC worden wel bepaalde soorten rubber toegevoegd om de slagsterkte te verbeteren. Voornaamste toepassingen: buizen, dakgoten, gevelpanelen, kabels, flessen, vloertegels (met veel vulstoffen). Een veel zachter en flexibeler materiaal krijgt men door menging met weekmakers: week gemaakt of geplastificeerd PVC; dit wordt toegepast voor stoffering (kunstleer) en kleding (bv. een lakjas), maar ook voor slangen, schoeisel, folies, etc.

*Polystyreen (PS)* is een amorf, zeer bros, hard polymeer met een verwekingspunt van ca. 90 °C. Verbetering van slagsterkte wordt ook hier bereikt door mengen of copolymeriseren met rubber (meestal butadieenrubber), echter ten koste van de stijfheid. Dit, zgn. slagvast PS (High Impact Polystyreen (HIPS)) vindt zijn weg in koffiebekertjes, huishoudelijke artikelen etc. De taaiheid van PS kan ook worden verhoogd door het biaxiaal te verstrekken. De resulterende plaat is glashelder, uitermate taai, en vindt veelvuldig toepassing als verpakkingsmateriaal. Veruit de grootste toepassing van ongemodificeerd PS is als schuim (het bekende 'piepschuim' voor verpakking en warmte-isolatie).

*Styreen-acrylonitril (SAN)* heeft dezelfde of hogere stijfheid als HIPS doch betere slagsterkte en temperatuurbestandheid. Het wordt voornamelijk toegepast in onderdelen van huishoudelijke en elektrotechnische apparaten, accuhuizen, etc.

*Acrylonitril-butadieen-styreen (ABS)* is soms een terpolymeer van de drie in de aanduiding genoemde monomeren, doch meestal een mengsel van twee copolymeren. ABS munt uit in een hoge slagsterkte, een hogere temperatuurrezistentie (verwekingspunt ca. 110 °C) en een slechts iets geringere stijfheid dan PS. Het heeft een uitermate fraaie finish en wordt op grote schaal toegepast in de automobiellindustrie, in speelgoed, bureaumachines, TV-kasten, telefoons etc.

*Acrylonitril-styreen-acrylester (ASA)* is opnieuw een terpolymeer op styreen-basis, dat zich onderscheidt van de andere door zijn hoge weerstand tegen veroudering. Overigens heeft het soortgelijke eigenschappen als ABS. Toepassingen liggen hoofdzakelijk in onderdelen voor boten, straatverlichting, brievenbussen en andere artikelen voor gebruik buitenshuis.

*Polymethylmethacrylaat (PMMA)*, beter bekend als perspex of plexiglas, is een geheel amorf, vrij hard, transparant polymeer. Het behoudt zijn stijfheid tot vrij dicht onder het verwekingspunt (ca. 100 °C). De meeste toepassingen berusten op de voortreffelijke optische eigenschappen: veiligheidsglas, decoratiemateriaal, verkeersborden, lichtreclames, etc. Daarnaast is PMMA een belangrijke kandidaat in de productie van polymere optische vezels.

*Polyamide (PA)*, ook wel in het algemeen bekend als *nylon*. Dit is een verzameling polymeren, die in ketenopbouw verschillen, en, naar het aantal opeenvolgende koolstofatomen in de keten, onderscheiden worden als (onder andere) PA-6, PA-6,6, PA-11, PA-4,6 en PA-12. Aanvankelijk alleen als vezel toegepast (de eerste twee), hebben de polyamiden een vaste plaats verworven onder de constructie-plastics. Polyamiden zijn kristallijne polymeren met vrij hoge smeltpunten (tussen ca. 200 en 300 °C). Hierdoor behouden ze hun vaste-stof eigenschappen tot vrij hoge temperaturen, hoewel hun, toch al niet zo hoge, stijfheid bij verwarming snel daalt. Ze hebben een uitstekende slagsterkte, mede dankzij het water dat ze in ettelijke gewichtsprocenten absorberen vanuit de atmosfeer. Verder maken een goede slijtageweerstand en een lage wrijving de nylons zeer geschikt voor technische toepassingen, onder andere in lagers en tandwielen. Dikwijls wordt nylon versterkt met korte glasvezels om de stijfheid te verhogen.

*Polyoxymethyleen (POM)* is ook een kristallijn polymeer met een smeltpunt van ca. 180 °C. De mechanische eigenschappen zijn van dien aard dat POM geleidelijk in een aantal toepassingen metalen gaat verdringen. Vele technische componenten worden uit POM gemaakt: tandwielen, staven, autoaccessoires, onderdelen voor allerlei apparaten en machines. Het polymeer komt als zodanig voor (voornaamste handelsmerk Delrin) maar ook als copolymeer met een klein deel etheenoxylde (Celcon en Hostaform).

*Polycarbonaat (PC)* is, tot ca. 140 °C, een amorf glasachtig transparant polymeer met uitstekende mechanische eigenschappen. Vooral de slagsterkte is uitzonderlijk hoog. Dit maakt PC enerzijds geschikt voor glasvervangende toepassingen, anderzijds voor een lange reeks technische, metaalvervangende toepassingen. Bij deze laatste geeft versterking met korte glasvezels, uiteraard, verdere uitbreidingsmogelijkheden. Een zwak punt is de lage weerstand tegen spanningscorrosie in contact met een aantal organische verbindingen.

*Polyetheentereftalaat (PET)* behoort tot de polyesters en wordt, evenals nylon, op grote schaal als textielvezel gebruikt. Daarnaast vindt het in toenemende mate toepassingen als kunststof en wel in folies, flessen (de PET-fles!) en spuitgietartikelen. Hoewel de stijfheid boven ca. 70 °C snel afneemt, behoudt het als kristallijn polymeer tot ca. 255 °C zijn vaste-stof karakter.

*Polybuteentereftalaat (PBT)* verschilt in chemische structuur maar weinig van PET; het heeft een lager smeltpunt (210 °C) en is iets gemakkelijker te verwerken. De toepassingen in spuitgietartikelen liggen in hetzelfde gebied als PET.

*Polyfenyleenoxylde (PPO)* of *polyfenyleenether (PPE)* is een amorf polymeer met een verwekingstemperatuur van 210 °C. Om de verwerkbaarheid te verbeteren wordt het meestal als mengsel met PS in de handel gebracht (gemodificeerd PPO, handelsnaam onder andere Noryl), waarbij de verweking bij aanzienlijk lagere temperaturen plaats

vindt. De eigenschappen zijn voortreffelijk; de toepassingen liggen onder andere in fijnmechanische constructie, in autobouwwerk, huishoudapparatuur, etc.

*Poly sulfon (PSU)* is een hoogwaardig polymeer met zeer goede mechanische, elektrische en thermische eigenschappen. Het is bruikbaar over een temperatuurgebied van  $-100$  tot  $180$  °C. Het wordt voornamelijk gebruikt in veeleisende mechanische en elektrotechnische toepassingen.

*Polyfenyleensulfide (PPS)* (voornaamste handelsnaam Ryton) is een hoogkristallijn polymeer met een smeltpunt van  $290$  °C. Het combineert goede mechanische eigenschappen met zeer hoge thermische en chemische resistentie; het is bovendien brandwerend. Het wordt onder andere toegepast als bescherm laag op metalen.

*Polyimide (PI)* spant de kroon qua temperatuurtraject voor praktisch gebruik ( $-200$  tot  $260$  °C in lucht, voor korte tijd zelfs tot  $500$  °C). Het wordt, in verband met de hoge prijs, alleen in zeer speciale gevallen toegepast, zoals in ruimtevaart, kernreactoren en sommige onderdelen in de elektronische industrie. Nieuwe ontwikkelingen zijn de, aan polyimide verwante, polyetherimiden (onder andere Ultem), polyesterimiden en polyamidimiden (onder andere Torlon), alle met zeer goede mechanische, thermische en elektrische eigenschappen en zelfdovend.

*Polytetrafluoretheen (PTFE)*, het meest bekend als Teflon, heeft als bijzondere eigenschappen zijn hoge smeltpunt ( $327$  °C), zijn zeer goede bestandheid tegen chemicaliën en zijn extreem lage wrijving. Hoewel het mechanisch zwak is en een sterke neiging tot kruip vertoont, hoewel de vormgeving moeilijk is (alleen via een sinterproces) en hoewel het zeer duur is, wordt het, dikwijls met versterkende hulpstoffen, op een groot aantal gebieden gebruikt, zoals in lagers, buizen, afdichtingen, elektrische isolatie, coatings voor keukenspanen, etc.

*Tetrafluoretheen-perfluorpropeen (FEP)* lijkt in zijn eigenschappen op PTFE maar is verwerkbaar als thermoplast.

*Polyvinylideenfluoride (PVDF)* en *etheen-tetrafluoretheen-copolymeer (ETFE)* kunnen beschouwd worden als ‘verdunde’ PTFE’s, die in hun structuur en in hun eigenschappen tussen PTFE en de polyolefinen PE en PP in liggen. Ze zijn verwerkbaar in de gangbare processen, en vinden soortgelijke toepassingen als PTFE.

*Cellulose-acetaat (CA)* en *Cellulose-acetaat-butyraat (CAB)*. In tegenstelling tot de voorgaande polymeren zijn dit geen volledig synthetische producten maar derivaten van plantaardige cellulose. Het zijn sterke, taai, goed bewerkbare materialen, die toepassing vinden in een groot aantal huishoudelijke en technische artikelen zoals hamerkoppen, magneetbanden, speelgoed etc. CAB overtreft CA in vormvastheid en wordt gebruikt in auto-accessoires en in buizen.

*Polybuteen (PB)* hoort thuis in de reeks polyolefinen (PE en PP), maar wordt door zijn hogere prijs aanzienlijk minder gebruikt. Hoewel het qua smeltpunt en stijfheid niet veel verschilt van HDPE onderscheidt het zich van PE en PP door een hogere weerstand tegen kruip, haarscheurvorming en spanningscorrosie, en door een hogere scheursterkte en taaierheid. De belangrijkste toepassingen liggen daardoor in verwarmingsbuizen en in folie voor zakken.

*Polymethylpenteen (PMP)* is eveneens een polyolefine, doch met een veel hoger smeltpunt dan PE en PP, namelijk 240 °C. Ondanks zijn kristallijne karakter kan PMP transparant zijn. Het wordt onder andere gebruikt in flessen. Een der handelsnamen is TPX.

*Polyetheretherketon (PEEK)* en *polyethersulfon (PES)* behoren tot de nieuwste ontwikkelingen op het gebied van technisch hoogwaardige thermoplasten. Beide hebben zeer goede thermische en mechanische eigenschappen, die nog verbeterd worden door vezelwapening. De toepassing ligt voorlopig voornamelijk in de lucht- en ruimtevaart.

### 1.3.2. Thermoharders

*Fenol-formaldehyde (PF)* was de eerste synthetische macromoleculaire stof (Bakeliet, 1907). Het materiaal wordt vrijwel altijd met vulstoffen gemengd en is, in enigszins voorgeharde toestand, als perspoeder of persmassa beschikbaar voor vormgevingsprocessen. De belangrijkste toepassingen zijn schakelaardozen, lampfittings, spoelen, handvatten etc., maar ook geperste laminaten (spaanplaat, hardpapier) en isolatieschuim.

*Ureum-formaldehyde (UF)* is vergelijkbaar met PF maar heeft een wat hogere stijfheid en is bovendien door zijn kleurloosheid en hoge oppervlaktegans aantrekkelijker van uiterlijk. De toepassingen liggen in dezelfde velden als bij PF.

*Melamine-formaldehyde (MF)* is kwalitatief weer een betere hars dan UF. MF perspoeders worden onder andere gebruikt voor het vervaardigen van serviesgoed, diverse elektrotechnische artikelen en decoratieve panelen.

*Onverzadigde polyesters (UP)* kunnen met een tweede component (bijvoorbeeld styreen) en met behulp van initiatoren en versnellers uitharden tot een netwerkstructuur. De reactie kan bij kamertemperatuur plaats vinden. Meestal wordt UP gebruikt in combinatie met glasvezels, en vindt dan op grote schaal toepassing in buizen, vaten, botenbouw, etc.

*Epoxyhars (EP)* moet met een tweede component, de harder, gemengd worden om de uithardingsreactie te ondergaan, die zich, evenals bij UP, voor sommige systemen ook bij lagere temperatuur kan afspelen. Epoxy/glasvezel combinaties vinden soortgelijke

toepassingen als polyester/glas, maar worden door hun hogere prijs en betere eigenschappen selectiever gebruikt. Daarnaast wordt epoxy gebruikt in lakken, lijmen (twee-componenten lijmen) en als giethars in elektrotechnische toepassingen.

*Polyurethanen (PU)*. De thermohardende variant van deze grote familie polymeren vindt hoofdzakelijk toepassing als schuim. Een mengsel van twee componenten met een blaasmiddel vormt een licht, hard schuim, dat voornamelijk voor thermische isolatie gebruikt wordt.

### 1.3.3. Synthetische rubbers

*Styreen-butadieen rubber (SBR)* is verhoudingsgewijs de belangrijkste synthetische rubber. Het is een copolymeer van styreen en butadieen in een zodanige verhouding dat het rubberkarakter overheerst. Vulcanisatie vindt plaats met zwavel, versterking meestal met roet. SBR wordt op grote schaal in banden voor personenauto's gebruikt vanwege zijn uitstekende combinatie van slijtvastheid en wrijving op de weg. Voor grote banden kan het in verband met zijn warmte-ontwikkeling (hysteresis) natuurrubber niet vervangen.

*Butadieenrubber (BR)* of polybutadieen munt uit in slijtvastheid en lage demping, maar is, onverdund, te 'springerig' voor gebruik in banden. In mengsels met SBR of natuurrubber kan een goed compromis van eigenschappen bereikt worden.

*Isopreenrubber (IR)* of polyisopreen is de synthetische copie van natuurrubber (NR) en komt in eigenschappen ook dicht in de buurt van NR. Behalve in banden is IR, ook vanwege zijn goede vloeieigenschappen, geschikt voor spuitgiertartikelen.

*Butylrubber (IIR)* is afgeleid van polyisobuteen, een in dit hoofdstuk verder niet genoemd polymeer, dat een rubberachtig karakter heeft maar vanwege zijn chemische verzadigdheid niet op de gewone wijze ge vulcaniseerd kan worden. Copolymerisatie met enkele procenten isopreen heft dit bezwaar op. Butylrubber heeft een zeer laag terugverend vermogen (hoge demping), maar overtreft alle andere rubbers in gasdichtheid en is daarom de enige rubber voor binnenbanden.

*Chloropreenrubber (CR)* is een synthetische rubber met bijzonder hoge chemische resistentie, en wordt daarom veel toegepast bij afsluiting van olievaten, voor transport van olie door slangen, bescherming van kabels, etc.

*Nitrilrubber (NBR)*, een copolymeer van butadieen en acrylonitril, wordt gekenmerkt door een zeer goede resistentie tegen licht en zuurstof, dus tegen veroudering, en is bovendien bestand tegen olie en diverse organische oplosmiddelen. NBR is daarom op zijn plaats in veeleisende toepassingen (zoals bv. afdichtingen en oliekeerringen in motoren).

*Etheen-propeen rubber (EPR)* is een copolymeer van etheen en propaan. Door de ongeordende aaneenschakeling der bouwstenen kunnen de ketens niet kristalliseren en is het materiaal een rubber. Door het ontbreken van dubbele bindingen is vulcanisatie met zwavel niet mogelijk. Meestal wordt daarom, evenals bij butylrubber, een kleine hoeveelheid ander monomeer meegepolymeriseerd, dat de vulcaniseerbaarheid levert. EPR heeft een hoge weerstand tegen veroudering en chemische aantasting en is, vergeleken met andere 'specialty-rubbers', betrekkelijk goedkoop.

*Siliconrubbers* hebben, in tegenstelling tot de meeste polymeren, een hoofdketen bestaande uit silicium- en zuurstofatomen. Ze zijn bruikbaar tot hoge temperaturen (250 °C) en uitstekend bestand tegen veroudering, waardoor ze, ondanks hun hoge prijs, veelvuldig in kritische toepassingen gebruikt worden.

*Thermoplastische rubbers* of *thermoplastische elastomeren (TPE's)* worden gekenmerkt door de uitzonderlijke eigenschap dat ze zich zonder vulcanisatie toch als vernette rubbers gedragen. Het zijn blok-copolymeren, waarin soortgelijke blokken elkaar opzoeken en harde domeintjes vormen, die als bruggen tussen de rubberketendelen fungeren. Bij verwarming boven het verwekingspunt van de harde deeltjes verliezen deze hun samenhang zodat vloeï mogelijk wordt en het materiaal als thermoplast verwerkbaar is. Naast de oudste representant van deze klasse, SBS (styreen-butadien-styreen), zijn diverse andere TPE's ontwikkeld, onder andere op basis van polyesters, polyurethanen en polyolefinen. In hun eigenschappen variëren deze stoffen van conventionele rubbers tot aan zachte thermoplasten.

*Polyurethaanrubber (PUR)*. Evenals onder de thermoharders heeft polyurethaan een plaats onder de synthetische rubbers, en wel als zachtere variëteit. Ook hier wordt het gevormd uit twee componenten, en met een blaasmiddel veelvuldig tot schuim verwerkt. Polyether matrassen vallen in deze categorie, maar ook microcellulaire structuurschuimen, gebruikt voor hoofd- en armsteunen in auto's, in autobumpers, etc.

#### 1.3.4. *Samengestelde kunststoffen*

*Mengsels* van polymeren worden op toenemende schaal vervaardigd en toegepast. Slechts in uitzonderingsgevallen zijn polymeren in elkaar oplosbaar, dus volledig mengbaar (voorbeeld: PPO + PS, mengsel bekend als Noryl). Meestal heeft het mengsel het karakter van een dispersie. Rubberdeeltjes worden gedispergeerd in een harde thermoplast ter verhoging van de slagsterkte (slagvast PS en PP, ABS etc.), maar ook worden harde thermoplasten met elkaar gecombineerd om gunstige combinaties van eigenschappen en prijs te bereiken.

*Versterking met deeltjes* zoals krijt, kwarts, talk, mica, glasbolletjes, wordt veelvuldig toegepast bij thermoplasten en thermoharders om een hogere stijfheid (soms ook een hogere sterkte) te bereiken. Er is een geleidelijke overgang van hoogwaardige naar



laagwaardige vulstoffen, die voornamelijk prijsverlagend werken, maar daarnaast ook gunstig zijn voor bijvoorbeeld krimp bij verwerking. Rubbers worden aanzienlijk sterker en slijtvaster door toevoeging van fijn roet (tot 40 gewichtsdelen).

*Versterking met korte glasvezels* wordt toegepast bij thermoplasten en thermoharders. Bij de eerste worden zeer korte vezeltjes (tot 1 mm) ingemengd in de massa, bij de tweede laat de verwerking het gebruik van langere vezels toe. Het effect is een 3- tot 5-voudige verhoging van de stijfheid en een 1,5 à 2-voudige sterktevergroting.

*Gewapende kunststoffen* bevatten meestal continue versterkingsvezels, -draden of -weefsels zodat de mechanische eigenschappen hoofdzakelijk door het veel sterkere en stijvere wapeningsmateriaal bepaald worden. In de gangbare technologie worden hiervoor, vanwege het gemakkelijk impregneren van vezels in vloeibare hars, thermoharders gebruikt; echter zijn vrij recent mogelijkheden geopend om ook thermoplasten van continue wapening te voorzien. Gangbare combinaties zijn polyester/glas (GF-UP) en epoxy/glas (GF-EP), terwijl daarnaast hoogwaardige vezels zoals koolstof en aramide voor veeleisende toepassingen gebruikt worden.

*Schuimen* worden vervaardigd van thermoplasten, thermoharders en rubbers. Dichtheden vanaf bijna massief tot 200 maal verdund komen voor in de zeer gevarieerde toepassingsgebieden. Structuurschuim (of integraalschuim) heeft een gesloten buitenhuid. De bekendste materialen zijn polystyreenschuim, polyurethaanschuim en polyetherschuim.

# 2

## Moleculaire opbouw

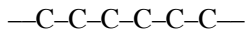
### 2.1. Ketenstructuur

Een lineaire keten bestaat uit een ‘ruggengraat’, de hoofdketen, waaraan zijgroepen zijn bevestigd. In het volgende wordt eerst een eenvoudige klassificatie van de diverse typen hoofdketen gegeven, daarna van de veel voorkomende zijgroepen.

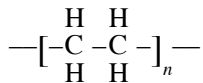
#### 2.1.1. Hoofdketen

##### uitsluitend koolstofatomen:

– verzadigd:

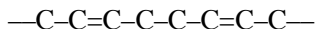


voorbeeld: polyetheen (PE)

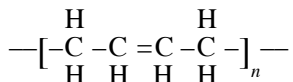


ook PP, PS, PVC, PB, PMMA, PTFE, etc. (zie § 2.1.2)

– onverzadigd:

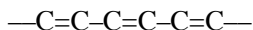


voorbeeld: polybutadien

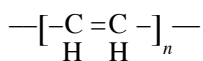


ook IR, CR, etc. (zie § 2.1.2)

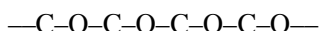
– nog meer onverzadigd:



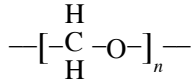
voorbeeld: polyacetyleen (elektrisch geleidend polymeer).



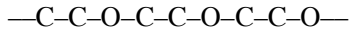
##### koolstof- en zuurstofatomen:



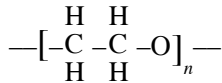
voorbeeld: polyoxymethyleen (POM):



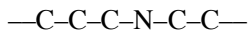
ook



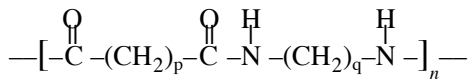
voorbeeld: polyetheenoxyde (PEO)



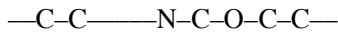
**koolstof- en stikstofatomen:**



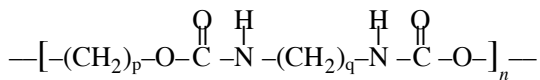
voorbeeld: diverse soorten PA (nylon):



**koolstof, zuurstof- en stikstofatomen:**



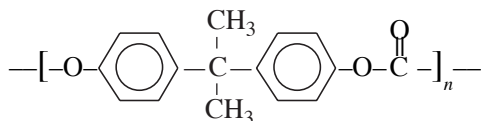
voorbeeld: diverse typen polyurethanen:



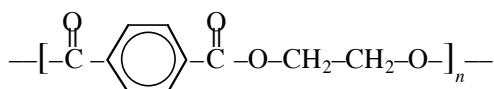
**koolstofringen:**



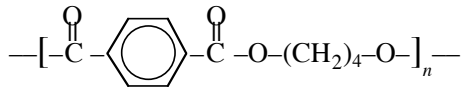
voorbeeld: polycarbonaat PC:



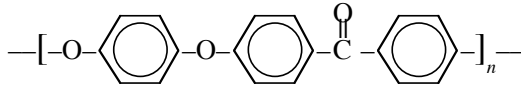
ander voorbeeld: polyetheentereftalaat PET:



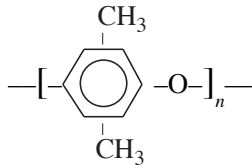
ook PBT, met vier in plaats van twee CH<sub>2</sub> groepen,



polyetheretherketon, PEEK:

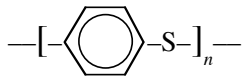


polyfenyleenether, PPE:

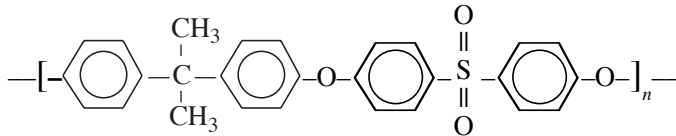


**combinatie met zwavelatomen:**

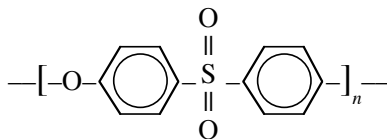
voorbeeld: polyfenyleensulfide (PPS):



polysulfon, PSU:

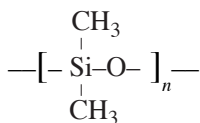


polyethersulfon, PES:



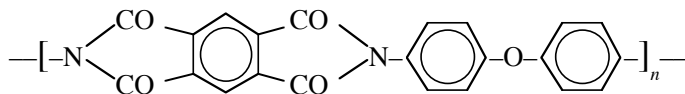
**uitsluitend silicium- en zuurstofatomen:**

voorbeeld: polydimethylsiloxaan (siliconrubber):



**meervoudige ringen:**

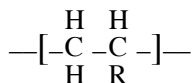
voorbeeld: polyimide (PI):



## 2.1.2. Zijgroepen

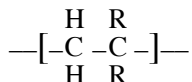
- de meest voorkomende zijgroep is het H-atoom; zelfs de enige bij polyetheen, polybutadieen en polyoxymethyleen.
- veel voorkomende rangschikkingen zijn:

– vinylpolymeren



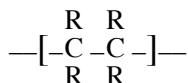
met:	R = CH <sub>3</sub>	polypropeen (PP)
	R = Cl	polyvinylchloride (PVC)
	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> =	polystyreen (PS)
	R = CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	polybuteen (PB)
	R = CN	polyacrylonitril (PAN)

– vinylideenpolymeren



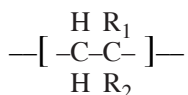
met:	R = Cl	polyvinylideenchloride (PVDC)
	R = F	polyvinylideenfluoride (PVDF)
	R = CH <sub>3</sub>	polyisobuteen (PIB)

– polytetrafluoretheen (PTFE)



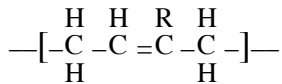
met: R = F

– polymethylmethacrylaat (PMMA)



met: R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> en R<sub>2</sub> = COOCH<sub>3</sub>

– polydiënen



met: (R = H polybutadieen (BR))  
 R = CH<sub>3</sub> polyisopreen (IR)  
 R = Cl polychloropreen (CR)

– enz. enz.

### 2.1.3. Copolymeren

Copolymeren zijn opgebouwd uit verschillende monomeer-bouwstenen. Enkele voorbeelden:

etheen + propeen:	EPR
styreen + butadieen:	SBR of SBS (zie § 2.3)
styreen + acrylonitril:	SAN
isobuteen + isopreen:	IIR (butylrubber)
etc.	

Ook terpolymeren, met drie monomeren, komen voor, zoals:

etheen + propeen + een dieen:	EPDM
acrylonitril + styreen + acrylester:	ASA
(zie verder § 2.3)	

## 2.2. Ketenlengte en -verdeling

### 2.2.1. Gemiddelden

De ketenlengte kan worden uitgedrukt als polymerisatiegraad  $P$  (aantal monomeren in de keten), of, meestal, als molmassa (of molgewicht) in g/mol. Soms wordt, als ‘nettere’ eenheid, kg/mol gebruikt; dit scheelt een factor 1000; om verwarring te voorkomen houden we het in dit boek meestal op g/mol.

Een voorbeeld: PE met een polymerisatiegraad  $P$  van 5.000 heeft als molmassa:

$$M = 5.000 \cdot (2C + 4H) = 5.000 \cdot (24 + 4) = 140.000 \text{ g/mol}$$

Van een bepaald type polymeer worden meestal diverse typen vervaardigd, soms zelfs tot op 10 niveaus van molmassa  $M$ , waarvan de uitersten een factor 20 uiteen kunnen liggen (het sterkste voorbeeld is PE). Doch ook binnen zo’n type zijn de ketens sterk verschillend in lengte; de uitersten kunnen gemakkelijk een factor 100 of zelfs 1000 verschillen! Daarom is iedere opgegeven waarde van  $M$  altijd een *gemiddelde*.

Middelen kan op verschillende manieren, bijvoorbeeld naar aantal of naar ‘gewicht’. Als voorbeeld beschouwen we een systeem dat bestaat uit een  $n$ -tal verschillende soorten ketens. Van de  $i$ -de soort zijn er  $N_i$  ketens die alle dezelfde molmassa  $M_i$  hebben. Het totaalgewicht van de ketens van de  $i$ -de soort is  $W_i = N_i M_i$ . In eerste instantie kijken we nu naar de aantalgemiddelde molmassa  $\bar{M}_n$ ; dit wordt verkregen door het totale gewicht van het mengsel te delen door het totaal aantal ketens.

Het totale gewicht van het mengsel bedraagt:  $W_{\text{tot}} = \sum N_i M_i$

Het totaal aantal ketens bedraagt:  $N_{\text{tot}} = \sum N_i$

De aantalgemiddelde molmassa is dus:  $\bar{M}_n = \frac{W_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$

Deze methode zal niet verrassend zijn, het is nl. de aanpak die men instinctief zou toepassen. Om een algemenere aanpak te introduceren, definiëren we de aantalfracties  $n_i$ :

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{N_i}{N_{\text{tot}}}; \text{ waarbij natuurlijk geldt dat } \sum n_i = \frac{N_{\text{tot}}}{N_{\text{tot}}} = 1$$

De aantalfractie  $n_i$  geeft de verhouding van het aantal ketens van soort  $i$  tot het totaal aantal ketens. Met behulp van de aantalfracties is de aantalgemiddelde molmassa te herschrijven tot:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i$$

De aantalfracties fungeren hier als “weegfactoren” waarmee de bijdrage van de  $i$ -de soort aan de aantalgemiddelde molmassa wordt bepaald.

Een eenvoudig voorbeeld: beschouw een systeem bestaande uit

- 1 keten met massa 100 en
- 1 keten met massa 10

De aantalfracties  $n_1$  en  $n_2$  zijn nu beide gelijk aan  $\frac{1}{2}$ . Het *aantalgemiddelde* wordt nu gegeven door:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i = \frac{1}{2} \cdot 100 + \frac{1}{2} \cdot 10 = 55$$

Vergelijkbaar met de *aantalfracties* zijn er ook andere weegfactoren te definiëren. Een veel toegepaste is de zgn. *gewichtfractie*  $w_i$ :

$$w_i = \frac{W_i}{W_{\text{tot}}} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{n_i M_i}{\bar{M}_n}$$

De gewichtfractie  $w_i$  geeft in principe de verhouding van het gewicht van alle ketens

van soort  $i$  tot het totaal gewicht van alle ketens in het systeem. Met behulp van de *gewichtfractie* is vrij eenvoudig de *gewichtgemiddelde* molmassa gedefinieerd:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

Nu wordt de bijdrage van soort  $i$  dus gewogen naar rato van gewicht. Gebruikmakend van bovenstaande uitdrukking voor  $w_i$  is het *gewichtgemiddelde* om te schrijven tot:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\bar{M}_n}$$

Men kan  $\bar{M}_w$  dus ook wel zien als een soort “hogere orde” gemiddelde. Er kunnen ook nog ‘hogere’ gemiddelden worden gebruikt, een voorbeeld hiervan is de  $z$ -gemiddelde molmassa. Hier worden de molmassa’s gewogen naar de zgn.  $z$ -fractie, waarbij:

$$z_i = \frac{w_i \cdot M_i}{\sum w_i \cdot M_i} \quad \text{waarbij wederom geldt dat } \sum z_i = 1$$

De  $z$ -gemiddelde molmassa is vervolgens gedefinieerd als:

$$\bar{M}_z = \sum z_i M_i$$

of

$$\bar{M}_z = \frac{\sum w_i \cdot M_i^2}{\sum w_i \cdot M_i} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2}$$

Weer een stap verder vinden we het  $(z+1)$ -gemiddelde:

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum n_i \cdot M_i^4}{\sum n_i \cdot M_i^3}$$

Op analoge wijze kunnen er ook nog hogere gemiddelden worden gedefinieerd.

Vaak is het handig om de aantalfraction te berekenen m.b.v. de gewichtfracties  $w_i$ . Een eenvoudige formule hiervoor kan als volgt afgeleid worden. Het aantal ketens  $N_i$  van de soort  $i$  kan worden bepaald door het aanwezige gewicht van deze soort  $W_i$  te delen door de molmassa  $M_i$ :

$$N_i = \frac{W_i}{M_i}$$

De aantalfraction  $n_i$  wordt vervolgens verkregen door te delen door het totaal aantal



ketens in het mengsel, dus:

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{w_i / M_i}{\sum w_i / M_i}$$

Weer geldt dat  $\sum n_i = 1$ .  $\bar{M}_n$  volgt nu uit  $\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i$ .

Een rechtstreekse relatie wordt gegeven door:

$$\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)} = \frac{1}{\sum (w_i / M_i)}$$

We passen de formules voor  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$  toe op de onderstaande eenvoudige voorbeelden:

Mengsel A	100	10		(100 + 10)
Mengsel B	100	10		(100 + 10 × 10)
			A	B
$M_1$	= massa keten 1		100	100
$M_2$	= massa keten 2		10	10
$n_1$	= aantalfractie 1		1/2	1/11
$n_2$	= aantalfractie 2		1/2	10/11
$\bar{M}_n$	= $\sum n_i \cdot M_i$		55	18,2
$w_1$	= gewichtsfractie 1 = $n_1 \cdot M_1 / \sum n_i \cdot M_i$		10/11	1/2
$w_2$	= gewichtsfractie 2 = $n_2 \cdot M_2 / \sum n_i \cdot M_i$		1/11	1/2
$\bar{M}_w$	= $\sum w_i \cdot M_i$		91,8	55
$z_1$	= z-fractie 1 = $w_1 \cdot M_1 / \sum w_i \cdot M_i$		100/101	10/11
$z_2$	= z-fractie 2 = $w_2 \cdot M_2 / \sum w_i \cdot M_i$		1/101	1/11
$\bar{M}_z$	= $\sum z_i \cdot M_i$		99,1	91,8

Nog een ander, wat realistischer voorbeeld: men maakt een mengsel van drie mono-disperse fracties (dat wil zeggen: in elke fractie zijn alle ketens even lang), met massa's van 20, 50 en 30 gram en molmassa's van resp. 20.000, 100.000 en 300.000 g/mol. De massafracties zijn nu:

$$w_1 = \frac{20}{100} = 0,2$$

$$w_2 = \frac{50}{100} = 0,5$$

$$w_3 = \frac{30}{100} = 0,3 \quad (\sum w_i = 1)$$

Hieruit volgt:

$$\bar{M}_w = 0,2 \cdot 20000 + 0,5 \cdot 100000 + 0,3 \cdot 300000 = 144.000 \text{ g/mol}$$

$\bar{M}_n$  kan berekend worden met:

$$N_1 = \frac{0,2}{20000}, \quad N_2 = \frac{0,5}{100000}, \quad N_3 = \frac{0,3}{300000}, \quad \sum N_i = \frac{4,8}{300000}$$

Na normeren vinden we:  $n_1 = 10/16$ ,  $n_2 = 5/16$ ,  $n_3 = 1/16$ .

$$\bar{M}_n = (10/16) \cdot 20000 + (5/16) \cdot 100000 + (1/16) \cdot 300000 = 62.500 \text{ g/mol}$$

(De berekening kan korter met  $\bar{M}_n = 1/\sum(w_i/M_i)$ ).

De  $z$ -fracties zijn, ongenormeerd:

$$Z_1 = 0,2 \cdot 20000 \quad Z_2 = 0,5 \cdot 100000 \quad Z_3 = 0,3 \cdot 300000$$

en genormeerd:

$$z_1 = \frac{4}{144} \quad z_2 = \frac{50}{144} \quad z_3 = \frac{90}{144}$$

Hieruit volgt eenvoudig:

$$\bar{M}_z = 222.778 \text{ g/mol}$$

Uit de voorbeelden blijkt dat  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$  in deze volgorde steeds meer rekening houden met de lange ketens en minder met de korte.

Meestal wordt  $\bar{M}_w$  gebruikt als algemene karakterisering van de molmassa; daarnaast is ook  $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$  van belang als een eenvoudige maat voor de spreiding in ketenlengte. In het eerste voorbeeld is  $D = 1,67$  voor A en  $3,03$  voor B. In het tweede voorbeeld is  $D = 2,3$ . Voor technische polymeren kan  $D$  waarden van  $1,1$  tot  $30$  hebben.

### 2.2.2. Mengsels van polydisperse systemen

De gegeven voorbeelden hebben betrekking op het mengen van monodisperse polymeren. Voor de praktijk is dit niet zo interessant, omdat technische polymeren toch altijd wel een bepaalde spreiding in molmassa's vertonen. We stellen ons daarom nu de vraag hoe de gemiddelden veranderen bij het mengen van twee polydisperse polymeren van dezelfde soort.

Men heeft bijvoorbeeld twee partijen, A en B, met gewichtgemiddelde molmassa's  $(\bar{M}_w)_A$  en  $(\bar{M}_w)_B$ . Men mengt een gewichtfractie  $\varphi$  van A met een gewichtfractie  $1 - \varphi$  van B. Voor het mengsel C geldt nu

$$(\bar{M}_w)_C = \varphi (\bar{M}_w)_A + (1 - \varphi) (\bar{M}_w)_B.$$

Algemeen geldt dat het aantal ketens in 1 gram polymeer gelijk is aan  $N/\bar{M}_n$  ( $N$  is

het getal van Avogadro). In 1 gram van het mengsel C zit  $\varphi$  gram A en  $1 - \varphi$  gram B, dus

$$N/(\overline{M}_n)_C = \varphi N/(\overline{M}_n)_A + (1 - \varphi) N/(\overline{M}_n)_B,$$

of:

$$1/(\overline{M}_n)_C = \varphi/(\overline{M}_n)_A + (1 - \varphi)/(\overline{M}_n)_B$$

Hoe breed is nu de distributie van het mengsel?  $D_C$  vinden we door de uitdrukkingen voor  $(\overline{M}_w)_C$  en  $1/(\overline{M}_n)_C$  met elkaar te vermenigvuldigen. De verkregen uitdrukking wordt aanzienlijk eenvoudiger als we een bijzonder geval beschouwen, namelijk twee componenten met dezelfde dispersiegraad  $D$ , waarvan A een  $\alpha$  maal zo grote  $\overline{M}_w$  (dus ook  $\overline{M}_n$ ) heeft als B. Na enig rekenen vinden we voor  $D_C$ :

$$D_C = \frac{(\overline{M}_w)_C}{(\overline{M}_n)_C} = D[\varphi(1 - \varphi) \cdot \frac{(\alpha - 1)^2}{\alpha} + 1].$$

Een voorbeeld:  $\alpha = 4$ ,  $\overline{M}_w$  van A (bijvoorbeeld 60.000) is dus vier maal zo groot als  $\overline{M}_w$  van B (15.000). We kiezen  $\varphi = 1/2$ , dus we mengen gelijke gewichtshoeveelheden, en het mengsel heeft een  $\overline{M}_w$  van 37.500. Als nu bijvoorbeeld  $D = 6$ , dus de  $\overline{M}_n$ 's van de beide componenten zijn 6 maal zo klein als de  $\overline{M}_w$ 's (resp. 10.000 en 2.500), dan is

$$D_C = 6 \cdot \left[ \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{9}{4} + 1 \right] = 6 \cdot \frac{25}{16} = 9,375 ;$$

de distributie is ruim 1,5 maal zo breed geworden. De  $\overline{M}_n$  van het mengsel is nu  $37.500/9,375 = 4.000$ .

Deze simpele rekenregel, hoewel gebaseerd op de aanname van gelijkvormige molmassadistributies, heeft praktische betekenis omdat polymeren die in eenzelfde proces bereid worden, meestal niet veel van elkaar verschillen in dispersiegraad.

Men kan zich afvragen of deze verschillende soorten gemiddelden werkelijk nodig zijn om iets te begrijpen van het polymeergedrag, of dat ze door rekenhobbyisten zijn bedacht. Om dat na te gaan, moeten we beseffen dat een groot aantal polymeereigenschappen beïnvloed wordt door de molmassa, en wel door verschillende soorten gemiddelden. Een paar voorbeelden:

- Het aantalgemiddelde,  $\overline{M}_n$ , is de massa van een gram polymeer gedeeld door het aantal ketens (afgezien van Avogadro).  $\overline{M}_n$  wordt dus bepaald door het aantal ketens en dus door het aantal ketenuiteinden (als we even afzien van vertakkingen). Stel nu dat een brosscheur zich met zijn scherpe tip voortplant door een stukje polymeer, dan gaat dat des te gemakkelijker naarmate hij minder ketens hoeft te breken, en meer ketenuiteinden op zijn weg tegenkomt. Dat betekent dat alle eigenschappen waarbij brosscheurvorming een rol speelt,

zoals slagsterkte, scheursterkte en omgevingsbrosheid ('spanningscorrosie'), beheerst worden door  $\bar{M}_n$ .

- Het gewichtgemiddelde,  $\bar{M}_w$ , is voor de praktijk het meest voor de hand liggend. Immers, als men van twee partijen met molmassa's  $M_1$  en  $M_2$  gelijke hoeveelheden mengt, dan is als gemiddelde te verwachten:  $(M_1 + M_2)/2$ . En dat is natuurlijk een gewichtgemiddelde, want niemand piekert erover om gelijke aantallen ketens met elkaar te mengen! Daar komt bij, dat  $\bar{M}_w$  speciaal verantwoordelijk is voor de viscositeit in gesmolten toestand, dus voor de verwerkbaarheid, die van groot praktisch belang is. Weliswaar geldt dit alleen in eerste benadering, zoals we in § 5.3 nader zullen zien.
- Als derde voorbeeld  $\bar{M}_z$ . In het bovenstaande hebben we gezien dat  $\bar{M}_z$  (en, in het bijzonder  $\bar{M}_{z+1}$ ), het meeste rekening houdt met de langste ketens, terwijl de korte ketens vrijwel geen effect hebben. Een eigenschap waarbij de allerlangste ketens de dienst uitmaken, is de smeltelasticiteit. Een vreemd begrip, want een vloeistof is toch niet elastisch? Ja, een vloeibaar polymeer wèl! Laten we ons een polymeer voorstellen dat voor het allergrootste deel bestaat uit korte ketentjes met één enkele zeer lange keten. Als dit polymeer in een stromingsveld vervormd wordt, zal de lange keten als een rijgdraad de korte ketens bij elkaar houden, en dwingen om terug te gaan naar de meest waarschijnlijke toestand, dus terug te veren. In § 5.2 wordt dit nader beschreven. Deze 'smeltelasticiteit' is van groot belang voor de praktische verwerkingstechnologie en voor sommige andere eigenschappen. Het is duidelijk dat we daarbij niet om de hogere gemiddelden,  $\bar{M}_z$  en  $\bar{M}_{z+1}$ , heen kunnen.

### 2.2.3. Voorbeeld ketenlengteverdeling

In een polymeervormingsproces wordt de ketenlengteverdeling of molmassaverdeling (MMV) bepaald door een groot aantal factoren en omstandigheden, waarbij de kinetiek van de reactie een grote rol speelt. Het berekenen van de resulterende MMV is daardoor zeer gecompliceerd. Alleen voor een der eenvoudigste gevallen, een stapreactie bij polycondensatie, volgt hier een eerste-orde benadering. We nemen als voorbeeld een hydroxyzuur HO-R-COOH, dat bij condensatie een keten  $[-O-R-CO-]_n$  vormt.

Bij iedere stap reageren een -COOH en een -OH groep met elkaar, waarbij een estergroep en een watermolecuul worden gevormd. Noemen we de aantallen -COOH en -OH groepen beide  $U$ , dan is bij het begin van de reactie  $U = U_0 =$  het totaal aantal hydroxyzuurmoleculen. Na een tijd  $t$  is  $U = U(t)$ ; er zijn  $(U_0 - U)$  -COOH en evenveel -OH groepen verdwenen en evenveel estergroepen gevormd. We definiëren de *omzettingsgraad*  $p$  als de fractie van het aantal groepen dat gereageerd heeft:

$$p = \frac{U_0 - U}{U_0} \quad \text{of} \quad U = (1 - p)U_0$$

Er zijn nu  $U$  moleculen, die samen  $U_0$  basiseenheden bevatten; het gemiddelde aantal schakels per keten, de gemiddelde *polymerisatiegraad*,  $\bar{P}$ , is dus:

$$\bar{P} = \frac{U_0}{(1 - p)U_0} = \frac{1}{1 - p}$$

Voorbeeld: Bij een omzettingsgraad van 0,99 is  $\bar{P} = 100$ . Deze  $\bar{P}$  is duidelijk een aantalgemiddelde, dus  $\bar{P}_n$ .

De vraag is nu, hoe de verdeling van  $P$  (dus van  $M$ ) er uit ziet. Daartoe bekijken we, tijdens de reactie, bij omzettingsgraad  $p$ , een enkele  $-\text{COOH}$  groep. De kans dat de  $-\text{OH}$  groep van dat monomeer gereageerd heeft met een andere  $-\text{COOH}$ , is  $p$ ; de kans dat hij niet gereageerd heeft, is  $1 - p$ .

De kans op  $\text{HOOC-R-OH}$  is dus  $(1 - p)$   
 de kans op  $\text{HOOC-R-OOCR}$  is  $p$   
 de kans op  $\text{HOOC-R-OOCR-OH}$  is  $p(1 - p)$   
 de kans op  $\text{HOOC-R-OOC-R-OOCR}$  is  $p^2$   
 etc.

De kans op  $(i - 1)$  maal aansluiting is  $p^{i-1}$   
 de kans op het niet reageren van het  $i^{\text{e}}$  monomeer is  $(1 - p)$   
 de kans op het voorkomen van de beide laatste gevallen, dus op het voorkomen van een keten van  $i$  eenheden, is het produkt  $p^{i-1} (1 - p)$ . Dit is dus de aantalfraction  $n_i$ .

$$\frac{N_i}{N} = n_i = p^{i-1} (1 - p)$$

Gemakkelijk blijkt dat:

$$\sum_1^{\infty} n_i = 1$$

Met deze formule kan nu ook het eerder gevonden aantalgemiddelde gecontroleerd worden:

$$\bar{P}_n = \bar{i} = \frac{\sum n_i \cdot i}{\sum n_i} = \frac{1 - p}{1 - p} \cdot \frac{1 + 2p + 3p^2 + \dots}{1 + p + p^2 + \dots} = \frac{1}{1 - p}$$

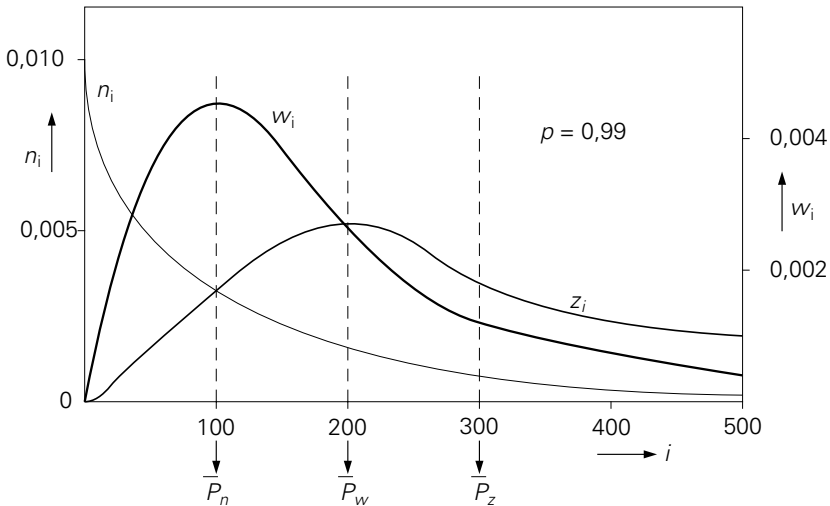
Het gewichtgemiddelde is:

$$\bar{P}_w = \frac{\sum W_i \cdot i}{\sum W_i} = \frac{\sum n_i \cdot i^2}{\sum n_i \cdot i} = \frac{\sum p^{i-1} (1 - p) i^2}{\sum p^{i-1} (1 - p) i} = \frac{1 + 4p + 9p^2 + 16p^3 + \dots}{1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \dots}$$

$$= \frac{1+p}{\frac{(1-p)^3}{(1-p)^2}} = \frac{1+p}{1-p}$$

De verhouding  $D = \bar{P}_w/\bar{P}_n$  is hier dus  $D = (1 + p)$ . Voor hoge omzettinggraad (bijvoorbeeld 99,5%) is  $D$  dus praktisch 2.

De ketenlengteverdeling kan op diverse manieren grafisch worden uitgezet, bijvoorbeeld als aantalfracties of als massafracties. Figuur 2.1 geeft deze beide gevallen (en ook de  $z$ -fracties) weer voor een  $p$ -waarde van 0,99. Uit de aantalverdelingfunctie blijkt dat het monomeer numeriek het sterkst vertegenwoordigd is! Voor de gewichtsverdelingfunctie  $w_i$  ligt het maximum bij de aantalgemiddelde polymerisatiegraad,  $\bar{P}_n = 100$ , terwijl  $\bar{P}_w = 199$ . Verder rekenen geeft:  $\bar{P}_z = 299$ .



Figuur 2.1. Kettenlengteverdeling van een polycondensaat.

#### 2.2.4. Bepalingsmethoden

Het *aantalgemiddelde*  $\bar{M}_n$  kan in principe bepaald worden door de moleculen in een gram polymeer te tellen. Dit gebeurt door colligatieve eigenschappen van het polymeer in oplossing te meten; dat zijn eigenschappen die strikt afhankelijk zijn van het *aantal* moleculen per volume-eenheid in de oplossing, en onafhankelijk van hun aard en grootte. Colligatieve eigenschappen zijn:

- dampspanningverlaging,
- vriespuntverlaging,
- kookpuntverhoging,
- osmotische druk.

Bij polymeren met normale, hoge molmassa's is alleen de osmotische druk bruikbaar; bij andere methoden is het effect meestal te gering (te weinig moleculen). Hoogstens kan bij laag-moleculaire componenten, zoals epoxies, ebulliometrie (kookpuntverhoging) worden toegepast om de molmassa te bepalen.

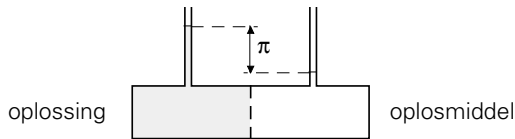
De *osmotische druk*,  $\Pi$ , is het drukverschil tussen oplossing en oplosmiddel aan weerszijden van een semi-permeabel membraan (zie figuur 2.2). Voor sterk verdunde oplossingen geldt:

$$\Pi = kT \frac{N}{V}$$

waarin  $N$  het aantal moleculen in een volume  $V$ ,  $k$  de Boltzmann constante en  $T$  de absolute temperatuur.  $N$  kan via de molfractie en de gewichtfractie uitgedrukt worden in de concentratie  $c$  (g/dl) en de molmassa  $M$ ; de formule wordt dan:

$$\Pi = RT \frac{c}{\bar{M}_n}$$

Uit  $\Pi/c$  zou nu direct  $\bar{M}_n$  moeten volgen, echter is  $\Pi/c$  nog enigszins afhankelijk van  $c$ . Men meet bij een aantal verschillende concentraties; in een grafiek van  $\Pi/c$  tegen  $c$  wordt dan naar  $c = 0$  geëxtrapoleerd.



Figuur 2.2. Principe van osmometrie.

Voor de bepaling van het *gewichtgemiddelde*,  $\bar{M}_w$ , is *lichtverstrooiing* de standaardmethode. Dit berust op het feit dat een dichtheidfluctuatie in een oplossing, veroorzaakt door de aanwezigheid van een molecuulkluwen, een lichtstraal doet afbuigen. De amplitude van de verstrooide golven is evenredig met de de massa van het deeltje; de intensiteit is evenredig met het kwadraat van de amplitude dus met (massa)<sup>2</sup>. Hieruit is begrijpelijk (doch niet strikt bewezen) dat de gewichtgemiddelde molmassa bepaald wordt.

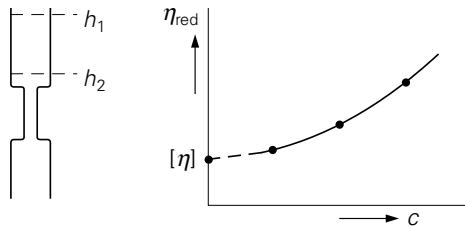
Een voorwaarde is, dat geen interferentie van verstrooide golven mag optreden, dus dat de oplossing zeer verdund moet zijn. Bovendien moeten de afmetingen van de deeltjes kleiner zijn dan de golflengte van het gebruikte licht. Lichtverstrooiing is een zeer bewerkelijke en moeilijke methode. Zelfs de geringste verontreinigingen zijn funest voor het resultaat. De methode wordt alleen gebruikt wanneer absolute bepalingen van  $\bar{M}_w$  vereist zijn.

Hogere gemiddelden kunnen worden bepaald met behulp van sedimentatiemetingen aan oplossingen in een ultracentrifuge. Dit berust op het feit dat de sedimentatiesnelheid afhangt van de molmassa. Metingen leveren meestal  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$ , soms  $\bar{M}_{z+1}$ .

Het viscositeitsgemiddelde,  $\bar{M}_v$ , hoort niet thuis in de reeks  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$  enz. De meting geeft geen absolute waarde van de molmassa, maar is, in tegenstelling tot de bovengenoemde, gemakkelijk uit te voeren. Het principe is, dat een polymeer, al in zeer geringe hoeveelheid opgelost, de viscositeit van de vloeistof duidelijk doet stijgen; de stijging is, behalve van de concentratie, ook van de molmassa afhankelijk. De meting verloopt dan als volgt:

In een capillair-viscosimeter wordt de tijd bepaald waarin de vloeistof vanaf niveau  $h_1$  tot  $h_2$  gedaald is (zie figuur 2.3); deze doorlooptijd is evenredig met de viscositeit van de vloeistof. Noemen we de viscositeit van het oplosmiddel  $\eta_0$  en van de oplossing  $\eta$ , dan wordt de *specifieke viscositeit* gedefinieerd als:

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$



Figuur 2.3. Principe van bepaling intrinsieke viscositeit.

Dit is de relatieve toename van de viscositeit, en deze blijkt in eerste benadering evenredig te zijn met de concentratie  $c$ . Een betere maat is dus:

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} = \eta_{\text{red}},$$

de *gereduceerde viscositeit*.

Deze  $\eta_{\text{red}}$  is nog enigszins afhankelijk van de concentratie. Men bepaalt  $\eta_{\text{red}}$  bij een aantal (lage) concentraties en extrapoleert naar  $c = 0$ . Dit levert de *intrinsieke viscositeit*, aangeduid als  $[\eta]$  :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c}$$

$[\eta]$  heeft niet de dimensie van viscositeit, maar van  $c^{-1}$ ; meestal wordt  $[\eta]$  aan-



gegeven in dl/g.

Een sterk geschematiseerd voorbeeld: van een bepaald polymeer in een bepaald oplosmiddel vindt men bij een aantal concentraties de in de tabel aangegeven doorlooptijden. De specifieke viscositeiten  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$  kunnen berekend worden als  $(t - t_0)/t_0$ ; daaruit volgen de gereduceerde viscositeiten, en extrapolatie naar  $c = 0$  levert (in dit geval heel gemakkelijk omdat het lineair is):

$$[\eta] = 1,525 \text{ dl/g}$$

$c$ (g/dl)	$t$ (sec)	$\eta_{sp}$ (-)	$\eta_{red}$ (dl/g)
0	10		
0,2	13,3	0,33	1,65
0,4	17,1	0,71	1,775
0,6	21,4	1,14	1,90

De intrinsieke viscositeit blijkt afhankelijk te zijn van de molmassa volgens de *Mark-Houwink* relatie:

$$[\eta] = k \cdot M^a$$

waarin  $k$  en  $a$  constanten zijn voor een bepaalde combinatie van polymeer, oplosmiddel en temperatuur.  $k$  heeft de grootte-orde  $10^{-3}$  als  $[\eta]$  in dl/g wordt uitgedrukt;  $a$  ligt meestal tussen 0,5 en 1. De meting van de molmassa is niet absoluut; voor elke combinatie moeten  $k$  en  $a$  empirisch bepaald worden met behulp van absolute meetmethoden zoals lichtverstrooiing. Waarden voor  $k$  en  $a$  zijn uitvoerig getabelleerd in handboeken.

De vraag is nu, wat voor soort gemiddelde molmassa gevonden wordt uit de intrinsieke viscositeit en de Mark-Houwink vergelijking. We denken het polymeer opgesplitst in een aantal monodisperse fracties. Elk dezer fracties veroorzaakt een viscositeitsverhoging, die voor de  $i$ -de fractie bedraagt:  $\eta_{sp,i} = (\eta_i - \eta_0)/\eta_0$ . We nemen aan dat de totale viscositeitsverhoging eenvoudig de som is van de bijdragen van alle fracties, waarbij de concentratie van de  $i^e$  fractie  $c_i$  is. Dan is

$$\eta_{red} = \frac{\sum \eta_{sp,i}}{\sum c_i} = \frac{\sum (\eta_{red,i} \cdot c_i)}{\sum c_i}$$

Na de limietovergang  $c \rightarrow 0$  wordt dit:

$$[\eta] = \frac{\sum [\eta]_i \cdot c_i}{\sum c_i} = \sum \left\{ [\eta]_i \cdot \frac{c_i}{\sum c_i} \right\} = \sum w_i \cdot [\eta]_i$$

want

$$\frac{c_i}{\sum c_i} = w_i$$

$$[\eta] = \sum (w_i \cdot k \cdot M_i^a) = k \cdot \sum (w_i \cdot M_i^a) \equiv k \cdot (\overline{M}_v)^a$$

Hiermee is het gemiddelde  $\overline{M}_v$  gedefinieerd als

$$\overline{M}_v = [\sum w_i \cdot M_i^a]^{1/a}$$

Voor  $a = 1$  is dus  $\overline{M}_v = \overline{M}_w$ ; voor gebruikelijke waarden van  $a$ , zoals bijvoorbeeld 0,8, ligt  $\overline{M}_v$  tussen  $\overline{M}_n$  en  $\overline{M}_w$  in, maar dichterbij  $\overline{M}_w$ . In de praktijk vervangt men de hele procedure van meten bij diverse concentraties en extrapolatie, dikwijls door een eenvoudiger standaardmethode, waarbij voor een bepaald polymeer in een bepaald oplosmiddel slechts bij een enkele concentratie wordt gemeten. Eventueel kan dan nog een correctiefactor worden toegepast om uit  $\eta_{\text{red}}$  de beste schatting van  $[\eta]$  te maken.

Soms wordt ook uit een eenpuntbepaling een maat voor de oplosviscositeit in willekeurige eenheden gedefinieerd, die voor een bepaald polymeer in ieder geval een goede vergelijkingmaatstaf geeft, zoals bij PVC de  $k$ -waarde, die bijvoorbeeld 60, 65 of 70 bedraagt voor typen met steeds hogere molmassa.

De *smeltindex* s.i. (Eng.: melt-index m.i. of melt-flow-index, m.f.i.) is een ruwe empirische maat voor de molmassa van sommige polymeren. Men bepaalt het vloeigedrag van het gesmolten polymeer door in een standaard capillair viscosimeter onder een voorgeschreven belasting de doorgestroomde hoeveelheid polymeer in een vaste tijd te meten, uiteraard bij een voorgeschreven temperatuur. De s.i. is dan het aantal grammen per 10 minuten (dg/min). De methode wordt vooral gebruikt bij PE en PP ten behoeve van de specificatie van de molmassa. De waarden liggen globaal tussen 0,1 (hoge  $M$ ) en 50 (lage  $M$ ) dg/min. In feite bepaalt men een reciproke smeltviscositeit. In eerste benadering is deze afhankelijk van  $\overline{M}_w$  en wel volgens  $\eta(\cdot) \overline{M}_w^{3,4}$  (zie later). In zekere zin is deze karakterisering van de molmassa functioneel; de verwerkbaarheid is immers het voornaamste criterium voor de keus uit een aantal typen van hetzelfde polymeer.

### Molmassaverdeling MMV

De oudste methode om de hele molmassaverdeling te bepalen, is *fractioneren*. Deze methode berust op het feit dat in sommige oplosmiddelen korte ketens beter oplosbaar zijn dan lange. Het polymeer wordt neergeslagen op een kolom, bijvoorbeeld op glasbolletjes, waar een mengsel van oplosmiddel en precipitatie middel (solvent en non-solvent) doorgeleid wordt met in de tijd toenemende concentratie van het oplosmiddel. Kleine moleculen worden het eerst meegenomen, later volgen de grotere. De fracties worden verzameld en gekarakteriseerd qua concentratie en molmassa (bijvoorbeeld door middel van viscositeitsmeting). Hieruit volgt de molmassaverdeling in een aantal (bijvoorbeeld 20) verschillende fracties. Deze Baker-Williams methode is zeer tijdrovend: fractioneren en karakteriseren van een monster kost in totaal ongeveer een week.

Een modernere methode om de MMV te bepalen is *GPC*, *gel-permeatiechromatografie*. Een polymeeroplossing wordt geleid over een kolom met poreuze korrels. De verblijftijd van de ketens op de kolom hangt af van de diameter van de ketenkluwen: kleine ketens migreren door meer poriën (ze ‘passen’ ook in de kleinere), en zijn dus langer onderweg; de grootste passen nergens in, volgen de kortste weg en lopen het snelst door de kolom. Men meet de concentratie van de doorgestroomde oplossing als functie van de tijd (of van het elutievolume). De meting is continu; in de uitloopopening is apparatuur aangebracht om de brekingsindex te meten in vergelijking met die van het zuivere oplosmiddel.

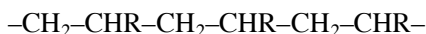
Men verkrijgt hierdoor een concentratie-volume curve, waaruit, na voorafgaande ijking, de molmassaverdeling volgt. De ijking kan geschieden met bekende monodisperse ijkpolymeren en behoeft voor een bepaald type polymeer en een bepaalde kolom maar eenmaal te gebeuren. De meting vergt niet meer dan enkele uren. Uit de gemeten MMV kunnen de diverse gemiddelden gemakkelijk berekend worden.

Men kan ook van het polymeer dat in oplossing de uitstroomopening passeert, behalve de concentratie ook de molmassa direct meten bijvoorbeeld met laser-lichtverstrooiing. Hierdoor is ijking van de kolom overbodig.

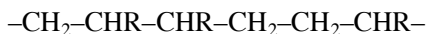
### 2.3. Ketenregelmaat

Polymeerketens zijn over het algemeen regelmatig opgebouwd, doch er zijn enkele variaties mogelijk. We zullen achtereenvolgens bezien: aansluiting van monomeren, plaatsing van zijgroepen, rangschikking rondom een dubbele binding, vertakkingen, en copolymeerstructuur.

- *aansluiting van monomeren* kan in principe als ‘kop-staart’ of als ‘kop-kop’, dat wil zeggen, voor een vinylpolymeer  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ :

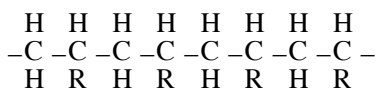


of:

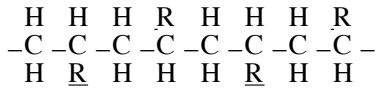


Vrijwel altijd vindt de kop-staart aansluiting plaats; in enkele gevallen ook de kop-kop opeenvolging. Een van die uitzonderingen is polyvinylalcohol, waarin tussen 1,5 en 2% kop-kop sequenties voorkomen.

- *plaatsing van zijgroepen* bij de keten  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  kan regelmatig of onregelmatig zijn:



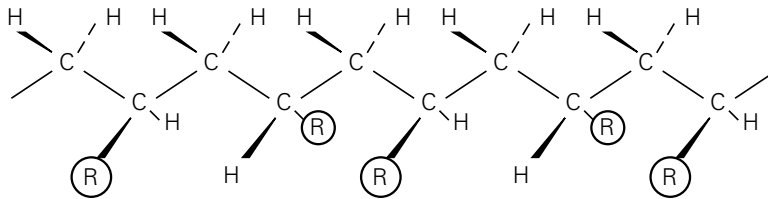
regelmatig; alle R’s aan een kant: *isotactisch*.



regelmatig; de R's om en om geplaatst: *syndiotactisch*.

onregelmatig: *atactisch*.

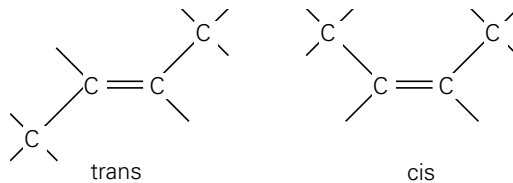
Dit is duidelijker te zien bij ruimtelijke weergave in verband met de werkelijke valentiehoeken (tetraedisch,  $109^\circ$ ); de  $-\text{C}-\text{C}-$  hoofdketen ligt in het vlak van tekening (figuur 2.4); de zijgroepen steken er voor- of achteruit (syndiotactische configuratie).



Figuur 2.4. Syndiotactische keten.

Bij gewone polymerisaties worden overwegend atactische ketens gevormd; voor de opbouw van iso- en syndiotactische ketens is een speciaal katalysatorsysteem vereist, bijvoorbeeld Ziegler-Natta katalysatoren. Men spreekt van *stereospecifieke* polymerisatie. Dit proces maakt het o.a. mogelijk om technisch bruikbaar PP en ook onvertakt PE te vervaardigen (zie later bij kristallisatie). De nieuwste ontwikkeling is de metallocenen-katalysator; hiermee kunnen 'ketens naar maat' worden opgebouwd met zeer hoge graden van ketenregelmaat; ook het maken van syndiotactisch PS is daarmee technisch mogelijk.

- Rondom een *dubbele binding* in de hoofdketen kan de keten twee verschillende configuraties vertonen:



Figuur 2.5. Cis- en trans-configuratie. Bijvoorbeeld polybutadiëen en polyisopreen.

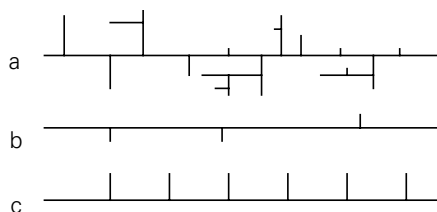
Cis-1,4 polyisopreen (natuurrubber of ook synthetische isopreenrubber) en trans-1,4 polyisopreen (balata of guttah-percha) vertonen sterk verschillende eigenschappen.

Ook kunnen binnen een enkele keten cis- en transconfiguraties in toevalsrangschikking voorkomen; de keten is dan onregelmatig (bij sommige soorten

polybutadiëen). Dit heeft gevolgen voor de mogelijkheid tot kristalliseren onder rek (zie later).

- *Vertakkingen* verstoren de ketenregelmaat als ze op willekeurige plaatsen langs de keten voorkomen. Vooral bij PE zijn er vele varianten (figuur 2.6):
  - *sterk vertakt* met onregelmatige zijtakken: lage-dichtheid PE (LDPE)
  - *weinig vertakt* : hoge-dichtheid PE, (HDPE)
  - *sterk vertakt*, doch regelmatig: lineair-lage-dichtheid PE (LLDPE)

De namen weerspiegelen het effect van de vertakkingen op de kristalliniteit en daarmee op de dichtheid en de stijfheid.

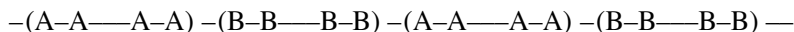


Figuur 2.6. a. Sterk vertakt met onregelmatige zijtakken; b. weinig vertakt; c. sterk vertakt doch regelmatig.

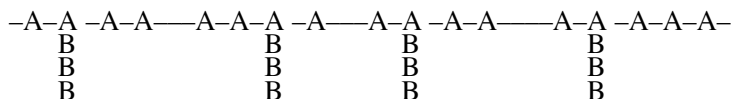
- Bij *copolymerisatie* ontstaan onregelmatige ketens als de volgorde der bouwstenen willekeurig is:



Men spreekt dan van een *random-copolymeer*. Een voorbeeld is styreen-butadiëen rubber, SBR. Een regelmatig opbouw zien we bij *blokcopolymeren*:



(voorbeeld: thermoplastische rubbers, zie § 9.1.4) en bij *entcopolymere*n (sommige typen ABS)::



en, heel in het bijzonder, bij *alternerende copolymeren*:



Men zou, strikt genomen, condensatiepolymeren zoals polyesters onder deze categorie kunnen rekenen.

## 2.4. Ketconformaties

Polymeerketens liggen vrijwel nooit gestrekt, doch, door hun beweeglijkheid en hun flexibiliteit, gekluwend. De kluwenvorm wordt door het toeval bepaald en kan zeer grillig zijn; in eerste benadering kunnen we uitgaan van een bolvormige kluwen. De diameter van die bol is moeilijk te definiëren; de dichtheid neemt af van binnen naar buiten. Het gemakkelijkste criterium is de *eindpuntsafstand*  $r_0$ ; dit is een sterk fluctuerende statistische grootte, waarvan we dus een soort gemiddelde moeten beschouwen. Dit gemiddelde hangt samen met de effectieve kluwendiameter.

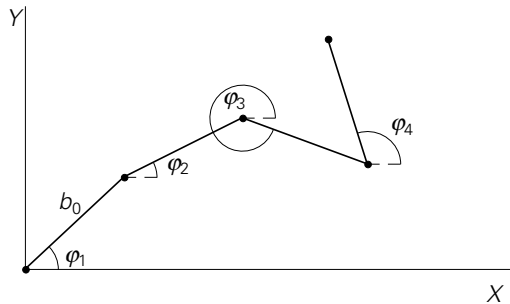
Om een schatting te maken van de eindpuntsafstand  $r_0$  nemen we als eerste benadering aan dat de ketensegmenten geheel vrij ten opzichte van elkaar kunnen scharnieren in alle richtingen en onder alle hoeken. De keten is opgebouwd uit  $n$  segmenten, elk met lengte  $b_0$ . De volgende vereenvoudiging is, dat we alles in twee dimensies bekijken. We hebben nu een simpel 'random-walk' probleem ('drunkenman-wandeling'). Het ene eindpunt leggen we in de oorsprong van een  $x$ - $y$  coördinatenstelsel en bouwen de keten stap voor stap op met willekeurige hoeken  $\varphi$  (zie figuur 2.7). De positie van het andere eindpunt is dan:

$$x = b_0 \cdot \cos \varphi_1 + b_0 \cdot \cos \varphi_2 + \dots + b_0 \cdot \cos \varphi_n$$

$$y = b_0 \cdot \sin \varphi_1 + b_0 \cdot \sin \varphi_2 + \dots + b_0 \cdot \sin \varphi_n$$

of:

$$x = b_0 \cdot \sum_{i=1}^n \cos \varphi_i; \quad y = b_0 \cdot \sum_{i=1}^n \sin \varphi_i$$



Figuur 2.7. 'Random walk'.

De eindpuntsafstand is  $r_0 = \sqrt{x^2 + y^2}$ .

$$r_0^2 = x^2 + y^2 = b_0^2 \cdot (\sum \cos \varphi_i)^2 + b_0^2 \cdot (\sum \sin \varphi_i)^2$$

$$\begin{aligned} \frac{r_0^2}{b_0^2} &= \sum^i \cos^2 \varphi_i + \sum^i \sum^j \cos \varphi_i \cdot \cos \varphi_j + \sum^i \sin^2 \varphi_i + \sum^i \sum^j \sin \varphi_i \sin \varphi_j = \\ &= \sum_1^n (\cos^2 \varphi_i + \sin^2 \varphi_i) + \sum^i \sum^j \cos(\varphi_i - \varphi_j) = \\ &= n \cdot 1 + 0 = n \end{aligned}$$

De tweede som is 0 omdat  $\varphi_i - \varphi_j$  willekeurig verdeeld is.

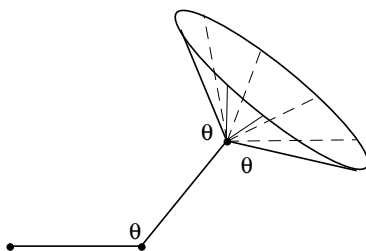
De statistische waarde (het gemiddelde) van het kwadraat van de eindpuntsafstand wordt weergegeven door:

$$\langle r_0^2 \rangle = n \cdot b_0^2 \quad \text{of} \quad \sqrt{\langle r_0^2 \rangle} = b_0 \cdot \sqrt{n}$$

Bij iets meer rekenwerk blijkt dat een driedimensionale 'randomwalk' precies dezelfde waarde oplevert.

In een tweede benadering moeten we de hoek tussen de schakels fixeren; de hoek tussen twee valentiebindingen van het C-atoom is immers steeds  $\theta = 109,5^\circ$  (figuur 2.8). De draaibaarheid houden we voorlopig vrij van belemmeringen. Nu wordt het vanzelfsprekend meteen drie-dimensionaal. De behandeling is analoog aan de voorgaande, en levert:

$$\langle r_0^2 \rangle = n \cdot b_0^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta}$$

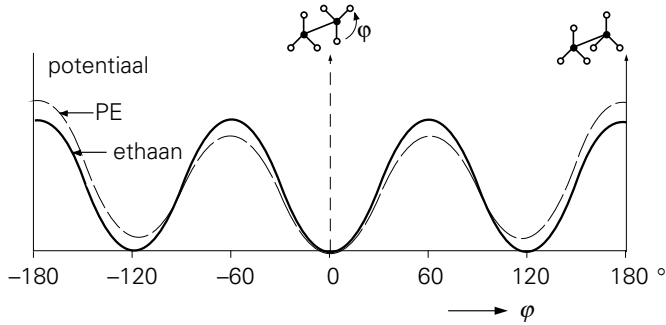


Figuur 2.8. Vrije draaibaarheid met vaste valentiehoek.

Deze formule geldt niet als  $\theta$  dicht bij  $0^\circ$  of  $180^\circ$  ligt. Het blijkt dat de correctiefactor

$$\begin{aligned} &= 1 \quad \text{voor } \theta = 90^\circ \\ &< 1 \quad \text{voor } \theta < 90^\circ \\ &> 1 \quad \text{voor } \theta > 90^\circ \\ &= 2 \quad \text{voor } \theta = 109,5^\circ \end{aligned}$$

In een derde benadering beperken we ook de rotatievrijheid. Dit kan geïllustreerd worden met ethaan  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ; bij rotatie om de C-C band worden energiedrempels gepasseerd ten gevolge van de interacties tussen de H-atomen. (zie figuur 2.9). Bij PE kan een soortgelijke potentiaalcurve berekend worden; deze is nu gecompliceerder (gestippeld in figuur 2.9).



Figuur 2.9. Potentiaalverloop bij rotatie.

Door rotatiehinderling wordt de formule voor  $\langle r_0^2 \rangle$  aangevuld met een extra factor waarin  $\langle \cos \varphi \rangle$  optreedt.  $\langle \cos \varphi \rangle$ , de gemiddelde cosinus van de rotatiehoeken, is 0 bij vrije rotatie, (alle waarden voor  $\varphi$  even waarschijnlijk), doch verschilt van 0 als er potentiaaldrempels zijn, en kan uit de potentiaalcurves berekend worden. De formule wordt nu:

$$\langle r_0^2 \rangle = n \cdot b_0^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}$$

Een vereenvoudigde formule is:

$$\langle r_0^2 \rangle = n \cdot b^2$$

waarin  $b$  de effectieve bindingafstand is, dat is de fictieve schakellengte die zich onbelemmerd als 'random walk' gedraagt. We houden  $n$  constant als het aantal primaire schakels (soms neemt men  $n$  als het aantal fictieve schakels), en definiëren  $b^2/b_0^2$  als de karakteristieke ketenstijfheid  $C_\infty$  (Engels: *characteristic ratio*). Deze is dus = 2 voor een -C-C- keten met onbelemmerde rotatie;  $b/b_0 > 2$  bij gehinderde rotatie.

Nog verdere benaderingen zijn nodig om recht te doen aan het 'uitgesloten volume'; de schakels kunnen niet samenvallen. Een belangrijke complicatie treedt op als zijgroepen zo groot zijn dat ze elkaar ruimtelijk hinderen (zie ketenflexibiliteit). Steeds blijft echter  $\langle r_0^2 \rangle = n \cdot C_\infty \cdot b_0^2$  gelden al wordt  $C_\infty$  groter ten gevolge van al deze effecten. Enkele geschatte waarden:



	PE	PVC	PMMA	PVAc	PS
$C_\infty$	6.7	6.8	8.8	9.0	10.0

We kunnen nu de vraag stellen: Hoe groot is de *kluwendichtheid*? Hoe ijel is de statistische kluwen die we in het voorgaande beschouwd hebben? Hoeveel mono-meereenheden zitten er in een volume-eenheid? Men kan berekenen hoe de dichtheid  $\rho$  afhangt van de afstand tot het zwaartepunt en van het aantal schakels  $n$ . Het blijkt dat de volumefractie in het centrum gelijk is aan  $f_0 = 1/\sqrt{n}$ , dat wil zeggen:

$$\begin{array}{ll} \text{voor } n = 1000 & f_0 = 0,03 \\ \text{voor } n = 10000 & f_0 = 0,01 \end{array}$$

met andere woorden: de kluwens zijn, zelfs in hun centrum, zeer ijel!

Een ruwe schatting kan ook zonder veel theorie gemaakt worden, namelijk vanuit  $\langle r_0^2 \rangle = n C_\infty b_0^2$ , bijvoorbeeld voor PE met  $M = 140.000$ . Er zijn dan 10.000  $\text{CH}_2$ -schakels, dus  $n = 10.000$ . De lengte van een schakel is  $b_0 = 0,154 \text{ nm}$ , en  $C_\infty = 6.7$  (bovenstaande tabel). We vinden dan:

$$\langle r_0^2 \rangle = 10.000 \cdot 6.7 \cdot (0,154 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2$$

Denken we, heel slordig, aan een bol met straal  $r_0$  dan is het volume van die bol:

$$V = \frac{4}{3} \pi \langle r_0^2 \rangle^{3/2} = 2.66 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3$$

De massa is  $m = 140.000 \text{ g} / 6 \cdot 10^{23} = 2,3 \cdot 10^{-22} \text{ kg}$ . De soortelijke massa van de kluwen is:

$$\rho = m/V = 0.99 \text{ kg/m}^3$$

Vergelijken we dit met amorf PE ( $\rho = 855 \text{ kg/m}^3$ ), dan blijkt het polymeer in de kluwen 855 maal verdund te zijn. In aanmerking nemend dat de formule  $f_0 = 1/\sqrt{n}$  gold voor het dichtst gepakte centrum, dan liggen de resultaten in dezelfde grootte-orde.

Ketenkluwens zijn dus sterk in elkaar verweven; in elk volume-element ter grootte van een kluwen bevinden zich ketendelen behorend tot vele honderden afzonderlijke ketens!

Bovenstaande behandeling berust op de aanname dat het tot stand komen van de diverse conformaties van een keten niet beïnvloed wordt door zijn omgeving, dat wil zeggen: er zijn geen speciale interacties, aantrekkend of afstotend, met naburige moleculen. Dit is dus het geval in een onverdund polymeer in vloeibare toestand; de wisselwerkingen met omgevende ketens zijn niet anders dan die tussen ketendelen van de beschouwde keten zelf.

Kijken we nu naar oplossingen, dan zijn er drie gevallen mogelijk:

- Een zeer goed oplosmiddel; dat betekent een extra wisselwerking tussen ketendelen en oplosmiddel, zodat de ketensegmenten de neiging hebben, zich met meer oplosmiddelmoleculen te omringen, met andere woorden: er is voorkeur voor een wijder liggende conformatie, dus de kluwen wordt ijler.
- Een slecht oplosmiddel; ketendelen omringen zich liever met segmenten van de eigen keten, dus de kluwen wordt compacter.
- Hier tussen in: een theta-oplosmiddel, dat zich, althans wat de interacties betreft, bij een bepaalde temperatuur gelijk gedraagt als het polymeer.

Onze berekening van  $\langle r_0^2 \rangle$  is dus, wat oplossingen betreft, alleen geldig voor theta-condities.

In het voorgaande hebben we gezien dat er voor lineaire polymeren een eenvoudige uitdrukking voor de eindpuntsafstand<sup>1</sup> kan worden gevonden. Er kleven echter wat nadelen aan de eindpuntsafstand; ten eerste bestaat er geen detectie methode waarmee deze experimenteel kan worden bepaald, en ten tweede zijn er situaties waarin de eindpuntsafstand niet gedefinieerd kan worden, zoals bijvoorbeeld bij cyclische ketens (geen uiteinden) of bij vertakte ketens (meerdere uiteinden).

Een grootheid die deze nadelen niet kent, is de zgn gyratiestraal  $r_g$ . Deze geeft een gemiddelde van de afstand die segmenten tot het “massa-zwaartepunt” van de keten hebben. Voor lineaire ketens bestaat er een relatie tussen de gyratiestraal  $r_g$  en de eindpuntsafstand  $r_0$ :

$$r_g = \sqrt{\frac{\langle r_0^2 \rangle}{6}}$$

## 2.5. Keteflexibiliteit

De flexibiliteit van ketens wordt bepaald door de draaibaarheid van de hoofdketen alsook door de beïnvloeding door zijgroepen. Eerst kijken we naar de *hoofdketen*. In het voorgaande hebben we al gezien dat de draaibaarheid van de hoofdketen belemmerd wordt door potentiaalbarrières. Enkele voorbeelden van eenvoudige stoffen:

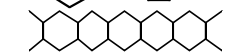
CH <sub>3</sub> –(CH <sub>3</sub> )	2,8 kcal/mol
CH <sub>3</sub> –(CH <sub>2</sub> –CH <sub>3</sub> )	3,3
CH <sub>3</sub> –(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> –CH <sub>3</sub> )	3,9
CH <sub>3</sub> –(OH)	1,0
CH <sub>3</sub> –(O–CH <sub>3</sub> )	2,7

<sup>1</sup> Hier gedefinieerd als de wortel van het gemiddelde kwadraat van de eindpuntsafstand (Engels: root-mean-square end-to-end distance).

$\text{CH}_3\text{-(COH)}$	1,0
$\text{CH}_3\text{-(C}\equiv\text{C)}$	0,5

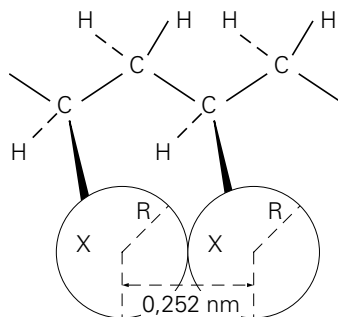
Dubbele ( $\text{C}=\text{C}$ ) en drievoudige ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) banden zijn *niet* draaibaar; de draaibaarheid van de naastliggende enkele bindingen wordt er echter door vergroot.

De hierna gegeven reeks typen hoofdketens van polymeren staat gerangschikt naar afnemende flexibiliteit:

$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	bijvoorbeeld POM, polyoxymethyleen
$-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$	bijvoorbeeld PA, polyamide, nylon
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$	bijvoorbeeld BR, butadieenrubber
$-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$	bijvoorbeeld PE, polyetheen
$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-$	bijvoorbeeld PC, polycarbonaat
$-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-$	PI, polyimide
	ladderpolymeren

*Zijgroepen* hebben voornamelijk invloed op de ketenflexibiliteit bij flexibele hoofdketens. Een voorbeeld is *sterische hindering* bij  $-\text{[CH}_2\text{-CHX-]}$ – (zie figuur 2.10):

$\text{X} = \text{H}$ :	$R = 0,09 \text{ nm}$ ,	weinig hindering
$\text{X} = \text{F}$ :	$R = 0,14 \text{ nm}$ ,	enige hindering
$\text{X} = \text{Cl}$ :	$R = 0,18 \text{ nm}$ ,	aanzienlijke hindering
$\text{X} = \text{CH}_3$ :	$R = 0,20 \text{ nm}$ ,	aanzienlijke hindering



Figuur 2.10. Sterische hindering.

Het hierboven gegeven beeld klopt niet precies, want bij substitutie van een zijgroep verandert ook  $\theta$ .

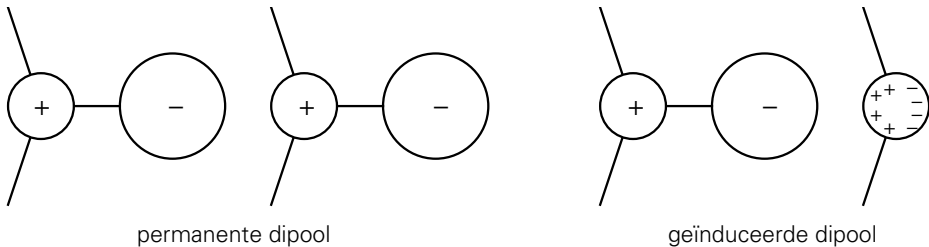
Bij aanzienlijke hindering is geen zig-zag vorm van de keten mogelijk; het aantal conformaties is hierdoor sterk beperkt.

Het effect van draaibaarheidsbelemmering is een vergroting van  $C_{\infty}$ , dus van de effectieve kluwendiameter  $\sqrt{\langle r_0^2 \rangle}$ .

De ketenflexibiliteit heeft onder andere grote invloed op de glas-rubber-overgangstemperatuur en (eventueel) het smeltpunt.

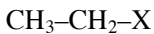
## 2.6. Keteninteracties

Tussen ketendelen treden interactiekrachten op, de secundaire bindingskrachten, die aanzienlijk kleiner zijn dan de primaire chemische bindingen waaruit de ketens zijn opgebouwd. Er zijn diverse soorten secundaire bindingen:



Figuur 2.11. Permanente en geïnduceerde dipolen.

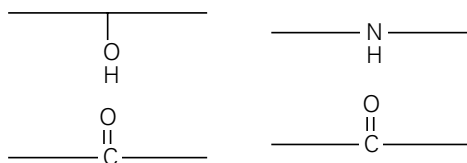
- *dipoolbindingen*; hierbij is de ladingsverdeling binnen een atoom of atoomgroep asymmetrisch ten opzichte van het zwaartepunt (zie figuur 2.11). Polaire groepen vormen permanente dipolen, die zich richten in het elektrisch veld van elkaar; dit geeft een elektro-statische aantrekkingskracht. De interactiekracht is evenredig met  $1/r^3$  ( $r$  = afstand) en enigszins afhankelijk van de temperatuur ten gevolge van de thermische beweging van de dipolen. Een maat voor de interactiekracht is het *dipoolmoment*, waarvan de waarde voor enkele groepen in de tabel gegeven wordt.



X	dipoolmoment	X	dipoolmoment
–CH <sub>3</sub>	0	–COOH	1,73
–O–CH <sub>3</sub>	1,2	–COOCH <sub>3</sub>	1,76
–NH <sub>2</sub>	1,2	–COCH <sub>3</sub>	2,78
–OH	1,69	–NO <sub>2</sub>	3,68
–Cl	2,05	–CN	4,0

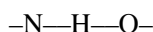
- *geïnduceerde dipool*; deze ontstaat wanneer een neutrale groep tijdelijk gepolariseerd wordt door inductie vanuit een naburige permanente dipool. De aantrekkingskracht is evenredig met  $1/r^6$  en is enigszins temperatuurafhankelijk.

- *dispersiekrachten* ontstaan door toevalsfluctuaties in de ladingsverdeling van een geheel apolaire groep ten gevolge van de omloop van de elektronen. Een fluctuerende dipool induceert een andere; hieruit resulteert netto een aantrekkingskracht. Dispersiekrachten, ook genoemd London-Van der Waals krachten, zijn onafhankelijk van de temperatuur en evenredig met  $1/r^6$ . Ze vormen de belangrijkste klasse interactiekrachten, zoals bijvoorbeeld in koolwaterstoffen.
- *waterstofbruggen* treden tussen ketens op in bijvoorbeeld de in figuur 2.12 getekende situaties.



Figuur 2.12. Waterstofbruggen.

De H-valentie wordt gedeeld met het buuratom, bijvoorbeeld:



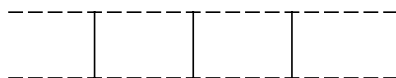
Dit geeft relatief sterke bindingen, zoals in nylon en cellulose. De waterstofbruggen zijn trouwens ook de oorzaak van de sterke binding tussen watermoleculen; vandaar dat water voor zo'n klein molecuul zo'n hoog kookpunt heeft!

Consequenties van keteninteracties voor het polymeergedrag zijn, evenals bij ketenflexibiliteit, voornamelijk de ligging van de glas-rubber overgangstemperatuur en van het smeltpunt.

## 2.7. Vernetting

De belangrijkste karakteristiek van een netwerk is de maaswijdte, die samenhangt met de vernettingsgraad. Enkele veel gebruikte begrippen zullen in een eenvoudig schematisch voorbeeld worden toegelicht.

Stel dat we twee ketens hebben, elk van 20 schakels, die op gelijke afstanden op drie punten zijn verbonden door dwarsbruggen (cross-links), zoals in figuur 2.13 schematisch weergegeven.



Figuur 2.13. Cross-links.

Men definieert de vernettingsdichtheid (cross-link-density) als

$$\rho = \frac{\text{aantal verbonden eenheden}}{\text{totaal aantal eenheden}} = \frac{6}{40} = 0,15$$

De grootheid  $\rho$  ligt tussen 0 en 1;  $\rho$  is laag voor ge vulcaniseerde rubbers, namelijk 0,01 – 0,02, en veel hoger voor thermo-harders.

Verder definiëren we:

$M_0$  = molmassa van de ketenbouwsteen (hier bijvoorbeeld  $M = 50$ )

$M_c$  = molmassa tussen cross-links (hier  $5 \times 50 = 250$ )

$M$  = molmassa hele keten (hier  $20 \times 50 = 1000$ )

$\nu$  = aantal ketendelen, gescheiden door cross-links (hier  $\nu = 8$ )

$\nu_e$  = effectief aantal ketendelen, bijdragend tot de samenhang en de elasticiteit van het netwerk (hier  $\nu_e = 4$ ).

$\nu_e$  hangt samen met  $\nu$ ,  $M$  en  $M_c$  volgens

$$\nu_e = \nu \left[ 1 - 2 \cdot \frac{M_c}{M} \right]$$

omdat de keten in  $n = M/M_c$  stukken verdeeld is, waarvan altijd 2 los, dus fractie effectief  $(n - 2)/n = 1 - 2/n$ .

In ons geval is  $\nu_e = 8(1 - 2 \times 250/1000) = 4$ .

In het voorbeeld doet slechts de helft van de ketendelen mee aan het echte netwerk; de rest, de losse einden, wordt niet gedeformeerd bij rek.

De diverse grootheden kunnen bepaald worden uit metingen van de elasticiteitsmodulus (zie later) en van de zwellings in oplosmiddelen.

Vernetting komt over het algemeen tot stand door chemische bindingen tussen de ketens aan te brengen; het netwerk is dan stabiel, zoals bij:

- zwavelbruggen bij rubbers,
- polystyreenketens bij onverzadigde polyesters,
- tweewaardige met drie- (of meer-)waardige reagerende componenten,
- vernetting door bestraling; via radicaalvorming volgt een chemische verbinding tussen ketens,
- andere brugvormers zoals peroxyden.

Daarnaast bestaat ook fysische vernetting:

- kristallisatie (zie later),
- domeinvorming bij blokcopolymeren, ‘zelf-vulcaniserende rubber’ of ‘thermo-plastische rubber’.

- tijdelijke verknoping, die bij ongevulcaniseerde rubber en vloeibare thermoplasten rubberachtig gedrag teweegbrengt.

# 3

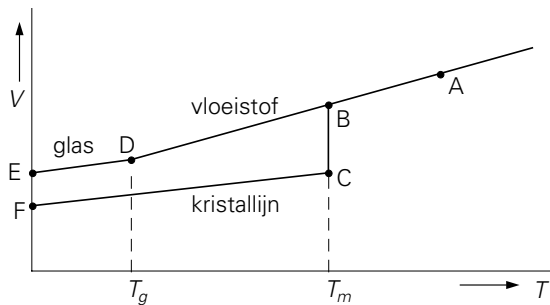
## Glastoestand en glas-rubber overgang

### 3.1. Glastoestand

In het normale schema ‘vast-vloeibaar’ is de vaste stof kristallijn en gaat bij het smeltpunt  $T_m$  over in de vloeibare fase. Deze overgang gaat vrijwel altijd gepaard met een toename in het volume (een der uitzonderingen is water!), en met een verhoging van de warmte-inhoud (enthalpie), de smeltwarmte.

De volumesprong is geïllustreerd in figuur 3.1; de helling van de lijn FC is de uitzettingscoëfficiënt van de kristallijne fase; bij het smeltpunt springt het volume van C naar B, waarna de helling van BA de grotere uitzettingscoëfficiënt van de vloeistof weergeeft.

Er zijn ook stoffen die niet kunnen kristalliseren, zoals gewoon glas, tengevolge van een te onregelmatige molecuulopbouw; als zo'n stof wordt afgekoeld uit de vloeibare fase, en daarbij de lijn AB volgt, blijft het van B tot D nog een vloeistof, en gaat pas bij D over in een vaste stof. Het vervolg is de lijn DE met een vergelijkbare helling (uitzettingscoëfficiënt) als CF; nu echter is de stof niet in een kristaltoestand maar in een ongeordende, amorse toestand, en heeft, daardoor, een groter volume.



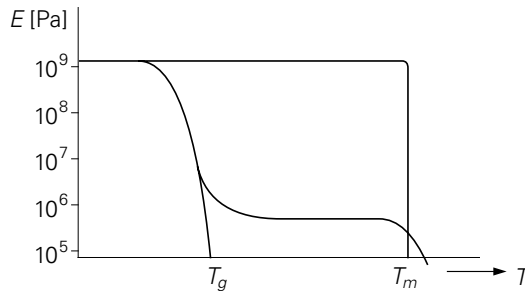
Figuur 3.1. Volume als functie van de temperatuur.

De overgang bij D wordt het *glaspunt* genoemd,  $T_g$ .  $T_g$  is altijd lager dan het smeltpunt  $T_m$ . Het is van *groot belang* om  $T_g$  en  $T_m$  altijd zorgvuldig van elkaar te onderscheiden!



Polymeren zijn soms geheel amorf en niet-kristalliseerbaar. Ze volgen dan de lijn ABDE. Bij de glasovergang  $T_g$  gaat een polymeer, bij opwarming, echter niet onmiddellijk over in vloeibare toestand, maar eerst nog in een rubberachtige toestand, die bij verder verwarmen geleidelijk in een vloeistof overgaat.  $T_g$  wordt daarom genoemd: *glas-rubber overgangstemperatuur*.

Het is wat meer aanschouwelijk om te kijken naar de stijfheid van het materiaal, die immers terugvalt naar nul als de stof overgaat in de vloeibare toestand. In termen van de stijfheid (elasticiteitsmodulus)<sup>1</sup> is het gedrag geïllustreerd in figuur 3.2; voor een laag-moleculaire stof valt de E-modulus bij  $T_g$  direct naar nul (hoewel geleidelijker dan bij smelten van een kristallijne stof); bij een polymeer is er, na een daling over een factor 1000 à 10.000, een stabilisatie van de elasticiteitsmodulus. Het polymeer bevindt zich nu in de rubbertoestand. De lengte van dit ‘rubberplateau’ neemt toe naarmate de ketenlengte groter is. Bij de vloeitemperatuur  $T_v$  gaat het polymeer over in de vloeibare toestand.



Figuur 3.2. Rubberplateau bij polymeren.

Soms is kristallisatie mogelijk; in vaste toestand zijn polymeren echter nooit geheel kristallijn maar nog partieel amorf. Het amorf gedeelte kan zich boven of beneden  $T_g$  bevinden, dus in de rubber- of in de glastoestand.

De verschijningsvorm en de eigenschappen van polymeren worden dus beheerst door twee verschillende schema's:

1. glas — rubber — vloeistof
2. kristallijn — vloeistof.

Om te beginnen zullen we de glastoestand nader bezien.

In de glastoestand is de moleculaire structuur ongeordend, en vergelijkbaar met die van een vloeistof. Dit wordt het duidelijkst gedemonstreerd door Röntgendiffractie

<sup>1</sup> Zie appendix A1 voor een eenvoudige introductie.

opnamen, waarin alleen een diffuse verstrooiingsring te zien is, duidend op enige korte-afstands ordening; dit in tegenstelling tot de scherpe reflecties die de lange-afstands ordening van kristallen aangeven.

De ongeordende amorfe toestand neemt een groter volume in dan een kristal, vandaar de afstand tussen de lijnen ED en FC in figuur 3.1, het zogenaamde *vrije volume*. Beneden  $T_g$  is het vrije volume,  $V_f$ , vrijwel constant; boven  $T_g$  neemt het snel toe met toenemende temperatuur.

Het is belangrijk om in te zien dat de structuur van een amorf polymeer identiek is voor zowel de glas-, de rubber- als de vloeibare toestand. Voor alle drie bestaat de structuur uit polymeerketens die ongeordend door elkaar liggen. De glas-rubber overgang wordt dan ook niet gekenmerkt door een overgang op een andere aggregatie toestand, maar wel door een toename van de beweeglijkheid van de ketens.

In de glastoestand zijn de ketens als het ware ingevroren. Gedurende de belasting van het materiaal verandert de conformatie van de ketens nauwelijks. Als gevolg van de belasting worden de ketens wel iets uit elkaar getrokken; de E-modulus wordt hier dan ook gedomineerd door de secundaire interacties die tussen de ketens heersen. De hoogte van de E-modulus hangt af van de sterkte van de interactie; voor een vanderWaals-interactie is dit typisch 3.0-3.5 GPa, voor waterstofbrug interactie zal dit iets hoger zijn, ca 4 GPa.

De belangrijke verandering die in het polymeer optreedt bij het passeren van de glas-rubber overgang is dat de polymeerketens *volledige segmentele bewegingsvrijheid* van de hoofdketen verkrijgen. De ketens zijn dus niet langer ingevroren zoals in de glastoestand, maar kunnen voortdurend van conformatie veranderen. Een direct gevolg hiervan is dat de polymeerketens kunnen *meebewegen* bij belasting waardoor de E-modulus van een rubber ordes lager is dan die van een polymeer in de glastoestand, typisch iets van 0.1-10 MPa.

De enige reden dat het polymeer bij de glas-rubber overgang niet direct in de vloeibare toestand overgaat, is de aanwezigheid van “entanglements”; fysische verknoppingen van de polymeer ketens die zorgen voor samenhang<sup>2</sup>. Bij de rubber-vloeistof overgangstemperatuur ( $T_v$ ) is de mobiliteit van de ketens zo groot geworden dat de ketens geheel langs elkaar kunnen glijden, de entanglements vormen geen belemmering meer; het polymeer gaat over in de vloeibare toestand. Zoals we in § 5.2 nog in detail zullen bespreken hangt  $T_v$  sterk af van de ketenlengte.

<sup>2</sup> Dit geldt natuurlijk alleen indien de polymeerketens lang genoeg zijn om een entanglementnetwerk te vormen! (zie ook § 5.1)

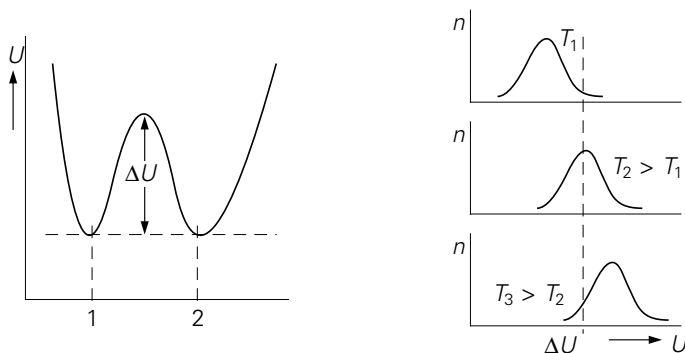
## 3.2. Moleculair beeld

### 3.2.1. Glas-rubber overgang

Om te begrijpen hoe de verandering van de ketenbeweeglijkheid rond de glas-rubber overgang tot stand komt, zullen we proberen ons voor te stellen wat er, moleculair gezien, gebeurt als we een polymeer verwarmen vanaf het absolute nulpunt,  $T = 0$  K. Bij  $T = 0$  is het polymeer in absolute rust. Er is geen warmtebeweging; alle bewegingsmogelijkheden zijn geheel ingevroren. De ketendelen worden bij elkaar gehouden door secundaire bindingen, de keteninteractiekrachten (besproken in § 2.6).

Bij verwarming vanaf  $T = 0$  neemt de warmtebeweging toe en komt er geleidelijk enige bewegingsmogelijkheid voor korte ketendelen of zijgroepen, die binnen het zeer beperkte vrije volume aanleiding kunnen geven tot geringe conformatieveranderingen. Hierbij is sprake van een competitie tussen de thermische bewegingsenergie ( $kT$ ) en de keteninteracties. De laatste kunnen worden uitgedrukt als een potentiaalbarrière die overwonnen moet worden om een plaatsverandering te realiseren. Aangezien de thermische energie statistisch verdeeld is, zal een fractie van de groepen in staat zijn de barrière te overwinnen, een fractie die bij temperatuurverhoging snel toeneemt.

Dit wordt geïllustreerd in figuur 3.3. De potentiaaldrempel om van toestand 1 naar toestand 2 te bewegen, is  $\Delta U$ ; de verdeling van de thermische energie is voor drie temperaturen schematisch weergegeven. Bij  $T_1$  heeft slechts een klein aantal groepen genoeg energie om over de drempel te komen, bij  $T_2$  veel meer en bij  $T_3$  bijna alle.  $T_2$  is dus voor die beweging de overgangstemperatuur. Als  $T < T_2$  is de beweging ingevroren; als  $T > T_2$  is de beweging vrij.



Figuur 3.3. Potentiaalbarrière voor plaatsverandering.

Bij verdere verhoging van de temperatuur gaan grotere ketendelen vrij bewegen. Kluwens kunnen vrij transformeren naar andere conformaties zonder daarbij belemmerd te worden door interacties: het gedrag wordt rubberachtig. Dit gebeurt bij bewegingsvrijheid van ketendelen met gemiddeld 20 à 50 eenheden. Hele ketens kunnen ten gevolge van verknoppingen (entanglements) nog niet ten opzichte van elkaar bewegen.

De glasovergangstemperatuur blijkt sterk af te hangen van de experimentele tijdschaal waarop men het materiaal observeert. Dit is te begrijpen als we de competitie tussen de thermische bewegingsenergie ( $kT$ ) en de keteninteracties nader bekijken (fig. 3.3). We moeten ons realiseren dat dit hele gebeuren een kansspel is, en dat daarbij de tijd dat je wacht tot er iets gebeurt een belangrijke rol speelt. We moeten dus kijken naar de frequentie waarmee de sprongen van toestand 1 naar toestand 2 optreden; deze frequentie,  $f$ , volgt uit de Arrhenius-vergelijking:

$$f = f_0 \exp(-\Delta U/kT)$$

Hierin is  $f_0$  de eigenfrequentie van de trillingen rondom de evenwichtstoestand.

De sprongfrequentie bepaalt de tijdschaal,  $\tau$ , waarbij de overgang plaatsvindt;  $\tau$  is namelijk omgekeerd evenredig met  $f$ :

$$\tau = A \exp(\Delta U/kT) .$$

Deze vergelijking geeft een fundamenteel verband tussen de karakteristieke tijdschaal  $\tau$  (relaxatietijd) van de overgang en de temperatuur, en geeft daarmee de oorsprong aan van temperatuursafhankelijk gedrag in polymeren.

Bij lage temperatuur is de relaxatietijd zeer groot. Bij verhoging van de temperatuur gaat de tijdschaal omlaag en vinden conformatieveranderingen dus veel sneller plaats. Essentieel in het geheel is dat conformatieveranderingen *altijd* plaatsvinden, alleen de frequentie waarmee dit gebeurt wordt door de temperatuur beïnvloed. Of we het polymeer als een glas of als een rubber ervaren wordt dus niet alleen door de temperatuur bepaald, maar ook door de tijdschaal waarin wij het gedrag observeren; de karakteristieke tijdschaal van het experiment  $\tau_{\text{exp}}$ .

Om dit te illustreren beschouwen we twee verschillende experimenten:

- 1) een impactproef, waar de elasticiteitsmodulus wordt bepaald op een tijdschaal  $\tau_{\text{exp}} = 10^{-3}$  s en
- 2) een statische beproeving, bv. een relaxatieproef, waarbij de modulus wordt gemeten, onder constante rek, op een tijdschaal  $\tau_{\text{exp}} = 10^4$  s.

We kiezen nu een temperatuur waarbij de karakteristieke tijdschaal voor conformatieverandering gelijk is aan  $\tau = 1$  s, en kijken hoe het materiaal zich in beide experimenten zal gedragen. Bij de impactproef is de belastingstijd ( $\tau_{\text{exp}} = 10^{-3}$  s) ordes kleiner dan deze karakteristieke overgangstijd en dus zullen er gedurende de proef nauwelijks conformatieveranderingen optreden. De conformatie van de polymeerketens lijkt (op deze tijdschaal) ingevroren, de ketens bewegen niet en dus wordt de modulus volledig bepaald door de secundaire interacties tussen de ketens: het materiaal gedraagt zich als een glas. Bij de relaxatieproef is de experimentele tijdschaal ordes groter dan de karakteristieke tijdschaal voor conformatieverandering en dus zullen er tijdens deze proef aanzienlijke conformatieveranderingen optreden: we ervaren het materiaal als een rubber.

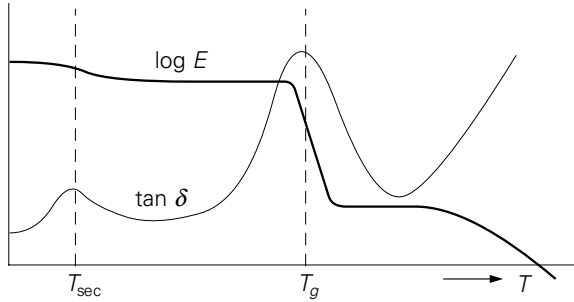
Voor de detectie van  $T_g$  speelt de tijdschaal van de observatie dus een belangrijke rol. In principe detecteert men dat het materiaal  $T_g$  passeert op het moment dat de experimentele tijdschaal gelijk is aan de karakteristieke tijdschaal van de overgang, waarvan de laatste daalt met toenemende temperatuur. Indien we de twee bovenstaande experimenten zouden toepassen om de glasovergangs-temperatuur te bepalen, zou de impactproef dus een hogere waarde voor  $T_g$  opleveren dan de relaxatieproef.

### 3.2.2. Secundaire glasovergangen

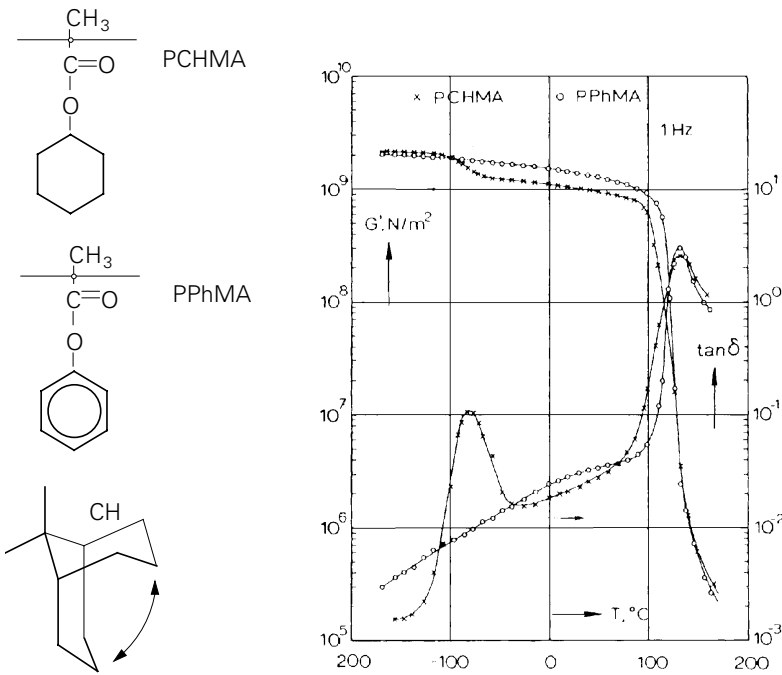
Bij de glasovergang verkrijgt de polymeerketen volledige segmentele beweeglijkheid. Voor sommige polymeren blijkt het mogelijk om al bij een lagere temperatuur gedeeltelijke beweeglijkheid te verkrijgen; hetzij voor kleine gedeelten van de hoofdketen, of, en dit is meestal het geval, voor zijgroepen. Deze “overgangen” kunnen al bij lage temperatuur optreden omdat de potentiaalbarrière (activeringsenergie) voor deze bewegingsmogelijkheden lager is dan voor volledige beweeglijkheid van de hoofdketen. De secundaire glasovergang manifesteert zich als een betrekkelijk geringe daling in de stijfheid bij een bepaalde temperatuur, namelijk waarbij deze bewegingsmogelijkheden ‘vrijkomen’. Omdat deze daling aanzienlijk geringer is dan bij de glas-rubber overgang, noemt men deze overgangen in de glastoestand: ‘*secundaire glasovergangen*’. Naast  $E$  is ook de mechanische demping een goed criterium voor de overgangen. De demping is gedefinieerd als de tangens van de verlieshoek bij trillingsexperimenten of ook als de snelheid waarmee een vrije trilling uitdempt (zie later bij visco-elastisch gedrag). De demping,  $\tan \delta$ , vertoont rondom  $T_g$  een sterk maximum, en kleinere maxima bij de secundaire glasovergangen  $T_{\text{sec}}$  (figuur 3.4).

Een voorbeeld van een secundaire overgang is de zijgroeprotatie  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$  bij PMMA, die bij ongeveer  $25^\circ\text{C}$  vrijkomt op een tijdschaal rond 1 sec. PVC heeft een zwakke overgang bij  $-30^\circ\text{C}$  als gevolg van rotatievrijheid van de Cl-atomen. Een

zeer fraaie illustratie wordt gegeven door polycyclohexylmethacrylaat in vergelijking met polyfenylmethacrylaat (Heijboer). De polymeren zijn bijna identiek; het verschil is dat het eerste een verzadigde zesring als zijgroep heeft en het tweede een onverzadigde:



Figuur 3.4. Aanwezigheid van een secundaire glasovergang.



Figuur 3.5. Effect van de aard der zijgroep op secundaire glasovergang (J. Heijboer, 'Mechanical properties of glassy polymers containing saturated rings, dissertatie', RU-Leiden, Waltman, Delft, 1972).

De verzadigde ring van PCHMA kan bij  $-80^{\circ}\text{C}$  omklappen, hetgeen, in tegenstelling met de starre ring van PPhMA, resulteert in een forse secundaire overgang

(figuur 3.5). Dit voorbeeld illustreert duidelijk het optreden van een secundaire glasovergang, maar is ietwat kunstmatig omdat het hier geen technisch gebruikte polymeren betreft.

Een praktisch voorbeeld vinden we bij polycarbonaat PC. Dit polymeer vertoont rond  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  een stevige secundaire overgang waarin de E-modulus ongeveer 30% daalt. Deze overgang hangt samen met vrijkomende bewegingsmogelijkheden van stukjes van de hoofdketen. Het gevolg is, vanzelfsprekend, dat PC ietwat minder stijf is dan een aantal andere glasachtige polymeren.

### 3.3. Thermodynamische aspecten van de glas-rubber overgang

Bij de overgang op een andere aggregatietoestand (bv. van kristal naar vloeistof) speelt de thermodynamische grootte  $G$ , de vrije enthalpie, een belangrijke rol. Deze is gedefinieerd als:

$$G = U - TS + pV = H - TS$$

waarbij

$U$  = inwendige energie, bijvoorbeeld ten gevolge van de aantrekkingskrachten tussen de moleculen

$T$  = absolute temperatuur

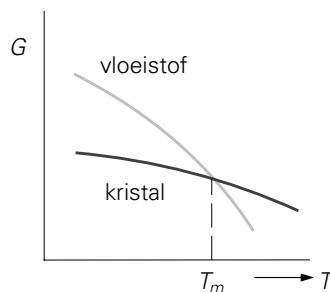
$S$  = de entropie, een maat voor de wanorde in het systeem

$p$  = druk

$V$  = volume

$H = U + pV$  = enthalpie of warmte-inhoud

= inwendige energie + arbeid uitgeoefend op de omgeving.



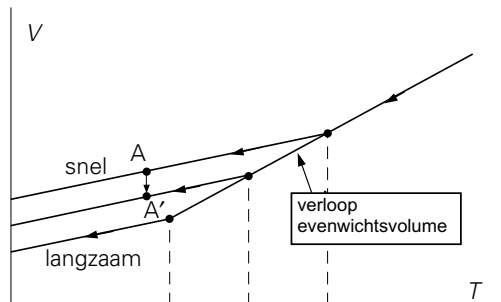
Figuur 3.6. Verloop van de vrije enthalpie  $G$  als functie van de temperatuur voor vloeistof en kristal.

Zoals geïllustreerd in figuur 3.6 is de vrije enthalpie een dalende functie van de temperatuur. Het verloop is verschillend voor vloeistof en kristal; de  $G(T)$  curves

snijden elkaar bij het smeltpunt  $T_m$ . De essentie van een evenwichtsovergang is nu dat de natuur ernaar streeft om de vrije enthalpie  $G$  te minimaliseren. Dit betekent dat bij temperaturen onder het smeltpunt het kristal thermodynamisch gezien de gunstigste toestand is, en boven het smeltpunt is dit de vloeibare toestand. Op het smeltpunt is er geen verschil in vrije enthalpie tussen vloeistof en kristal ( $\Delta G = 0$ ).

Een dergelijk scenario gaat echter niet op voor de glas-rubber overgang; er vindt nl. geen verandering plaats in de structuur van het polymeer. Zowel in de glas- als in de rubbertoestand bestaat de structuur uit polymeerketens die ongeordend met elkaar verstrengeld zijn. Het belangrijke verschil tussen beide toestanden is de mate van beweeglijkheid van de polymeerketens. In de glastoestand is de bewegingsfrequentie laag, in de rubbertoestand kunnen de ketens zeer snel van conformatie veranderen. De glas-rubber overgang is dan ook geen thermodynamische evenwichtsovergang, maar lijkt uitsluitend kinetisch bepaald als invriesverschijnsel.

Dit wordt bevestigd door experimenten waarbij het volume van een amorf polymeer wordt gemeten onder verschillende afkoelsnelheden vanuit de rubbertoestand naar de glastoestand. Een schematische weergave van de resultaten is weergegeven in figuur 3.7. De overgang van onderkoelde vloeistof of rubber naar de glastoestand is duidelijk afhankelijk van de afkoelsnelheid; de 'vloeistoflijn' loopt verder door naarmate de afkoeling langzamer gaat; het glaspunt ligt dan lager (enkele °C) en het specifiek volume komt op een lager niveau (figuur 3.7).



Figuur 3.7. Effect van de tijdschaal op de glasovergang.

Dit verschijnsel is eenvoudig te verklaren. Boven  $T_g$  zijn de polymeerketens volledig beweeglijk, en het materiaal bevindt zich hierdoor altijd in thermodynamisch evenwicht. Het volume, behorende bij thermodynamisch evenwicht, neemt af met afnemende temperatuur volgens de aangegeven lijn in figuur 3.7.

Indien, bij een gegeven afkoelsnelheid, het polymeer deze evenwichtsvolume lijn wil blijven volgen, moet het materiaal in principe voldoende mobiliteit bezitten om aan de hiervoor vereiste krimpnelheid te voldoen. Aangezien de ketenbeweeg-



lijkheid afneemt met dalende temperatuur (zie § 3.2), zal het polymeer op een bepaald moment de evenwichtsvolume lijn niet langer kunnen volgen; het materiaal verglaast en de uitzettingcoëfficiënt neemt af. Het polymeer is dus niet langer in thermodynamisch evenwicht!

Bij snel koelen zal de verglazing bij een hogere temperatuur gebeuren omdat de hoge afkoelsnelheid een hoge ketenmobiliteit vereist teneinde de evenwichtsvolumelijntje te kunnen blijven volgen (hoge krimpsnelheid nodig). Snel koelen geeft dus een hogere  $T_g$  én een hoger specifiek volume dan langzaam koelen.

Een hiermee nauw samenhangend verschijnsel is de *volumeretardatie* in de glastoestand. Als na snel koelen het punt A bereikt is (figuur 3.7), zal, bij constant blijvende temperatuur, het volume geleidelijk afnemen tot bijvoorbeeld A'. Geringe bewegingsmogelijkheden van de ketendelen doen het vrije volume geleidelijk afnemen, hoewel, naar we nu weten, een evenwichtstoestand nooit bereikt wordt. De volumeretardatiesnelheid is vanzelfsprekend kleiner naarmate dieper beneden  $T_g$  gekoeld is.

Dit verschijnsel, ook *fysische veroudering* genoemd, is, zoals we later zullen zien, van zeer groot belang voor de mechanische eigenschappen van polymeren.

### 3.4. Factoren die $T_g$ bepalen

De hoogte van de glas-rubber overgangstemperatuur wordt in eerste instantie beheerst door de competitie tussen thermische beweging en aantrekkingskrachten tussen de ketens.

De thermische beweging is afhankelijk van de bewegingsmogelijkheden van de keten. Een keten met meer conformatiemogelijkheden is aan sterkere thermische beweging onderhevig dan een keten die, bijvoorbeeld door rotatiebelemmeringen, starrer is. De in § 2.4 besproken karakteristieke ketenstijfheid speelt hierbij dus een grote rol.

De voornaamste criteria zijn dus:

- ketenflexibiliteit
- keteninteracties.

Van beide zullen we een aantal voorbeelden bezien. Hierbij zullen, naast amorfe, ook kristalliseerbare polymeren genoemd worden; die bevatten immers altijd een amorfe fractie, die ook aan de glas-rubber overgang onderhevig is.

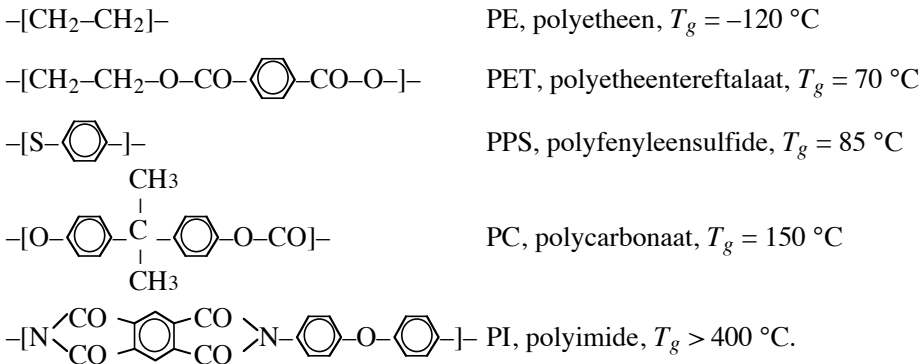
#### 3.4.1. Keteflexibiliteit

Hogere ketenstijfheid treedt op als het aantal mogelijke conformaties kleiner is; dit

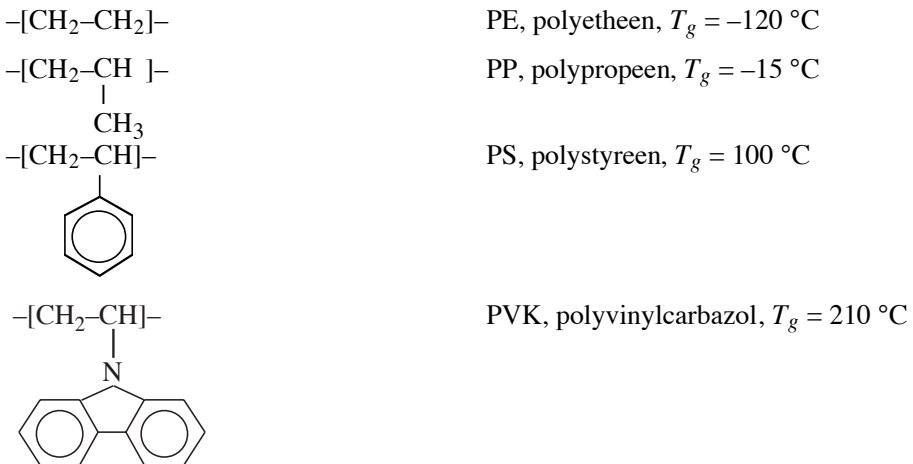
kan door

- grotere stijfheid der hoofdketen,
- grote zijgroepen,
- dwarsbruggen.

Eerst enkele voorbeelden van stijfheidsverschillen in de *hoofdketen*; de voorbeelden zijn niet geheel zuiver, omdat ook zijgroepen een rol kunnen spelen qua flexibiliteit en interacties, maar ze geven een globale trend weer.



Vervolgens enkele voorbeelden van de invloed van zijgroepen op de flexibiliteit:



De toenemende grootte van de zijgroep bewerkstelligt een afname van de flexibiliteit en een toename van  $T_g$ .

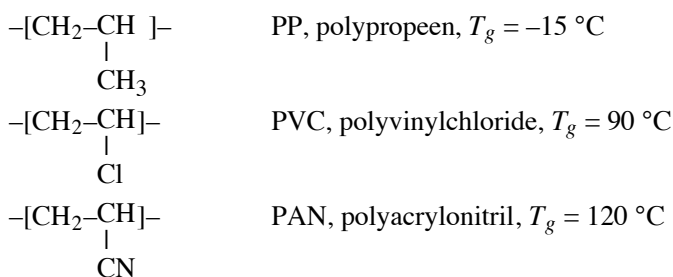
*Dwarsbruggen* (cross-links) belemmeren de beweeglijkheid van macromoleculaire ketens, en geven daardoor aanleiding tot een verhoging van  $T_g$ . Bij een zeer geringe

concentratie is dit effect nauwelijks merkbaar. Proeven met het systeem PS + divinylbenzeen wezen uit dat pas bij een concentratie DVB van 0,4% een meetbare verhoging van  $T_g$  optreedt. Bij rubbers, gevulcaniseerd met zwavel, bleek de detectiegrens voor een  $T_g$  verhoging bij 2% zwavel te liggen, zodat voor technische gevulcaniseerde rubbers de hoogte van  $T_g$  niet of nauwelijks door het vulcanisatieproces beïnvloed wordt.

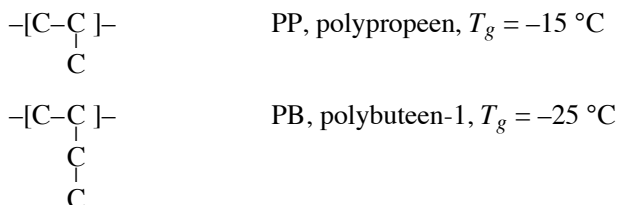
Hogere vernettingsgraden hebben een duidelijk effect: voor een onverzadigde polyesterhars met korte stijve bruggen bleek  $T_g$  21° verhoogd te zijn als het aantal atomen tussen cross-links 50 bedroeg, terwijl bij 24 atomen vrije ketenlengte deze verhoging 93° bedroeg. Bij thermoharders heeft de vernettingsdichtheid dus een grote invloed op  $T_g$  en daarmee op de technische bruikbaarheid bij hogere temperaturen.

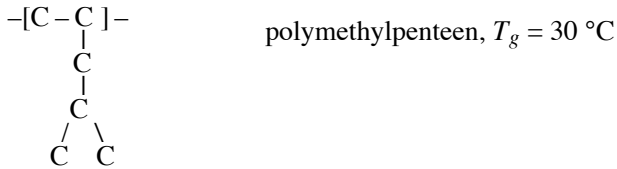
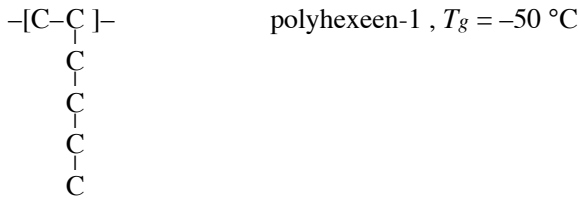
### 3.4.2. Keteninteracties

In 2.6 hebben we gezien welke soorten interactiekrachten tussen ketens kunnen optreden. Tot de sterkste behoren de dipoolkrachten. Hun effect op de ligging van  $T_g$  wordt geïllustreerd door de reeks PP, PVC en PAN, waarin de ketenbeweeglijkheid weinig varieert omdat de zijgroepen ongeveer even groot zijn, maar waarbij, in de gegeven volgorde, de dipoolinteracties toenemen.



Interacties kunnen verminderd worden door de afstand tussen de ketens te vergroten, bijvoorbeeld met lange zijgroepen, waardoor  $T_g$  daalt; het effect blijkt groter dan dat van de verhoging van de ketenstijfheid; bij PMP geeft de compactere opbouw van de zijgroep een duidelijk andere balans:





Afstandsvergroting en afscherming van interacties spelen een zeer duidelijke rol bij *weekmaking*, bijvoorbeeld bij PVC:

$$\text{PVC} \quad T_g = 90 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{PVC} + 30\% \text{ dioctylftalaat (DOP)} \quad T_g = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 3.4.3. Invloed ketenlengte op $T_g$

Een empirische relatie voor de invloed van de molmassa  $M$  op  $T_g$  is:

$$T_g = T_{g\infty} - K/M$$

waarin  $T_{g\infty}$  de waarde van  $T_g$  voor oneindig lange ketens is en  $K$  een constante die bijvoorbeeld de waarde  $10^5$  heeft. Hieruit volgt dat voor de meeste praktisch gebruikte polymeren  $T_g$  hooguit enkele graden kan variëren. Het kan aannemelijk gemaakt worden dat het effect van  $M$  op  $T_g$  terug te voeren is op het effect van het aantal keteneinden. Daarom stelt  $M$  in bovengenoemde vergelijking de aantalgemiddelde molmassa,  $\bar{M}_n$ , voor. Voor vertakte polymeren is er de complicatie dat elke keten meer dan twee uiteinden heeft; een groot aantal lange zijtakken werkt dus glaspuntsverlagend.

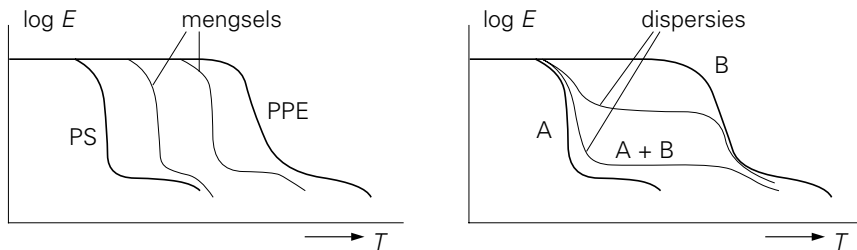
### 3.4.4. Invloed van tijd op $T_g$

De invloed van de tijd op  $T_g$  is al eerder besproken; bij zeer snel koelen kunnen waarden gemeten worden die  $5^\circ$  of zelfs  $10^\circ\text{C}$  hoger liggen dan bij zeer langzaam koelen.

### 3.5. Glas-rubber overgang bij mengsels en copolymeren

Polymeermengsels kunnen in eerste instantie onderscheiden worden in twee soorten: mengsels van compatibele en mengsels van incompatibele polymeren. Echte mengbaarheid (compatibiliteit) komt weinig voor; een voorbeeld is PS met PPE (polyfenyleenether, ook PPO, polyfenyleenoxyde, genoemd). Deze twee polymeren zijn in alle verhoudingen mengbaar tot op een zo kleine schaal dat die niet van echte moleculaire mengbaarheid te onderscheiden is. Er is dan ook slechts een enkele glas-rubber overgang te detecteren, die tussen die van de basispolymeren in ligt.

De meeste polymeermengsels zijn echter samengesteld uit incompatibele polymeren; het mengsel is dan een dispersie, waarin beide componenten hun eigen individualiteit behouden. Elk polymeer heeft dan zijn eigen glas-rubber overgang. Een schematisch beeld van beide gevallen wordt gegeven in figuur 3.7.

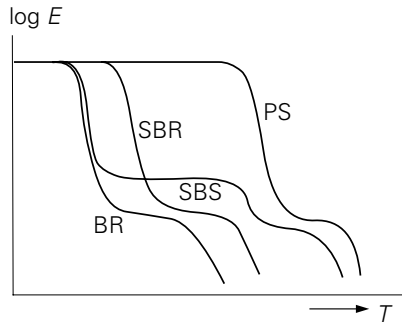


Figuur 3.7. Glas-rubber-overgangen bij echte mengsels (links) en bij dispersies (rechts).

Bij copolymeren hebben we een analoge situatie als bij mengsels. Ook hierbij kunnen de componenten moleculair compatibel zijn of niet. Als het copolymeer 'random' is, dat wil zeggen: de bouwstenen volgen elkaar in de keten in toevalsvolgorde op, dan is het vanzelfsprekend homogeen op moleculaire schaal, zelfs al zijn de componenten incompatibel. Een voorbeeld is SBR, copolymeer van styreen en butadieen. Het heeft een enkele glas-rubber overgang bij  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ , hetgeen ruw in overeenstemming is met het styreengehalte (23%) en de  $T_g$ 's van polybutadieen ( $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en van polystyreen ( $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Anders ligt de situatie bij blokcopolymeren. Als voorbeeld nemen we weer een styreen-butadieen copolymeer, maar nu als drie-blok copolymeer, SBS. De volstrekte incompatibiliteit van polystyreen en polybutadieen leidt nu tot fasescheiding, die mogelijk gemaakt wordt doordat de blokken lang genoeg zijn om als het ware een eigen leven te gaan leiden. De polystyreen uiteinden van de ketens verenigen zich in PS-domeintjes, die ingebed liggen in een polybutadieen rubber omgeving. De glasachtige domeintjes zorgen voor 'fysische cross-linking', zodat het copolymeer het karakter heeft van een thermoplastische rubber. De glas-rubber overgangen van PS

en BR blijven beide bestaan; daartussen is het polymeer in een enigszins verstijfde rubbertoestand (zie figuur 3.8). Meer over het gedrag van mengsels en copolymeren wordt gegeven in Hoofdstuk 9.



*Figuur 3.8. Glas-rubber overgangen bij twee soorten copolymeer.*

### 3.6. Bepalingsmethoden van $T_g$

De belangrijkste bepalingmethoden van  $T_g$  berusten op respectievelijk de verandering in soortelijke warmte en de scherpe daling van de elasticiteitsmodulus, gepaard met een maximum in de demping.

De soortelijke warmte als functie van de temperatuur wordt calorimetrisch bepaald, meestal met DSC (differential scanning calorimetry). Bij  $T_g$  vindt men dan een sprong naar een hoger niveau.

De elasticiteitsmodulus wordt meestal gemeten in dynamisch-mechanische experimenten, bijvoorbeeld met een torsieslinger, op een tijdschaal van enkele seconden. Deze proef geeft, naast de glijdingsmodulus,  $G$  (gerelateerd aan  $E$ ), tevens de demping  $\tan \delta$ , die een sterk maximum bij  $T_g$  vertoont.

Tenslotte kan met behulp van een dilatometer ook het volume als functie van de temperatuur bepaald worden. Bij  $T_g$  is er een knik in de curve, die de sprong in uitzettingscoëfficiënt aangeeft.

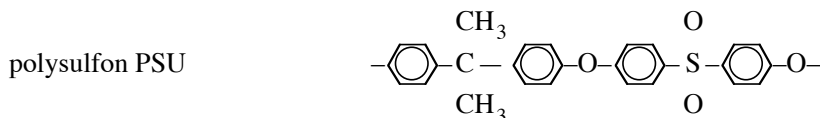
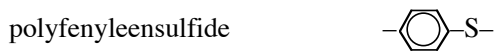
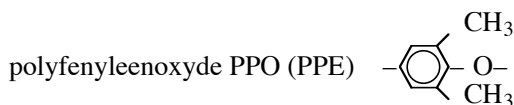
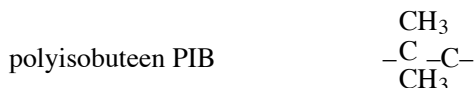
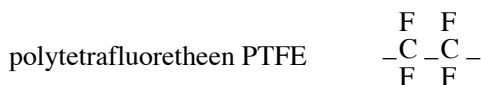
# 4

## Semikristallijne polymeren

### 4.1. Voorwaarden voor kristallisatie

De primaire voorwaarde (doch niet voldoende) voor kristalliseerbaarheid is een regelmatige ketenbouw, die het vormen van kristallieten in een roosterstructuur mogelijk maakt. Hiervoor zijn verschillende mogelijkheden:

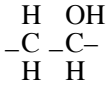
- Als de zijgroepen aan weerszijden van een atoom in de hoofdketen gelijk zijn, dus de keten *symmetrisch* is. Voorbeelden:



etc.

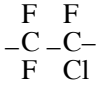
- Als de zijgroepen klein genoeg zijn om in een kristalrooster te passen. Voorbeelden:

polyvinylalcohol PVAL;

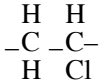


de OH- groep is klein genoeg om, hetzij met enige vervorming, kristallisatie in een polyetheen-kristalrooster toe te laten;

polychlorotrifluoretheen PCTFE;

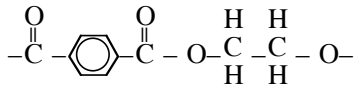


het Cl atoom is niet zoveel groter dan het F atoom dat kristallisatie onmogelijk is; in PVC daarentegen, is Cl zoveel groter dan H dat geen inpassing in een rooster mogelijk is.

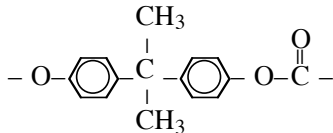


– Slechts *een zijgroep* aan een atoom in de hoofdketen:

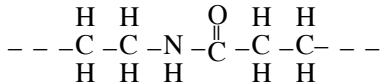
polyetheentereftalaat PET,



polycarbonaat PC,

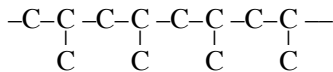


polyamiden PA,



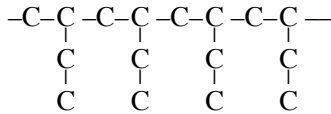
– De *zijgroepen* zijn *regelmatig geplaatst* (stereospecifiek). Voorbeelden: (zie ook 2.3)

polypropreen (isotactisch) PP



polybuteen (isotactisch) PB





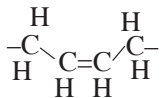
Niet-stereospecifiek gepolymeriseerde vinylpolymeren kunnen nog genoeg regelmatige sequenties bevatten, meestal syndiotactische, om nog enigszins te kunnen kristalliseren. Voorbeelden hiervan zijn:

polyvinylchloride PVC  $-CH_2-CHCl-$  (uiterst gering), en

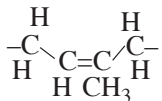
polyacrylonitril PAN  $-CH_2-CHCN-$

- Bij *onverzadigde* hoofdketens is de ruimtelijke opbouw rondom de dubbele binding van belang. Alleen als de keten geheel of grotendeels de cis-vorm of de trans-vorm heeft, is kristallisatie mogelijk. Ook hierbij is dus stereospecifieke polymerisatie vereist. Voorbeelden (zie ook § 2.3):

cis-1.4-polybutadieen, BR:



cis-1.4-polyisopreen, IR, ook natuurrubber:



- Bij al deze voorbeelden moet worden opgemerkt dat niet alle, in principe kristalliseerbare polymeren ook daadwerkelijk spontaan kristalliseren. De kristallisatiesnelheid kan te laag zijn zoals bij PPO, PC, PIB, BR en IR. In het bijzonder voor de rubbers in dit rijtje (de laatste drie) geldt dat ze wel kristalliseren in sterk gerekte toestand, dus bij een hoge ketenoriëntatie.

## 4.2. Het smeltpunt

Bij het smeltpunt  $T_m$  zijn de vaste en de vloeibare toestand met elkaar in thermodynamisch evenwicht. In § 3.3 hebben we al gezien dat dan de vrije enthalpieën gelijk zijn:

$$G_2 = G_1 \quad \text{of} \quad H_2 - TS_2 = H_1 - TS_1$$

Hieruit volgt het smeltpunt:

$$T_m = \frac{H_2 - H_1}{S_2 - S_1} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Een soortgelijke thermodynamische relatie bestaat niet voor de glas-rubber overgang, omdat dit geen thermodynamische evenwichtsovergang is.  $\Delta H$  is het *enthalpieverschil* tussen kristal en vloeistof, ofwel de smeltwarmte.  $\Delta H$  wordt voornamelijk beheerst door het verschil in *interactiekrachten* in vaste en in vloeibare toestand; het is de energie die nodig is om het kristalrooster te verstoren.

$\Delta S$  is het *entropieverschil* tussen kristal en vloeistof, en heeft te maken met de toename in wanorde bij het smelten van een kristal, ofwel met de waarschijnlijkheden der toestanden in beide fasen. Dit volgt uit de definitie van de entropie  $S$  vanuit de statische thermodynamica:

$$S = k \ln W \quad ,$$

waarbij  $k$  de constante van Boltzmann is en  $W$  het aantal realisatiemogelijkheden, in dit geval het aantal mogelijke conformaties van de ketens. Met deze relatie volgt voor het verschil in entropie tussen kristal en vloeistof:

$$\Delta S = k \ln \frac{W_{\text{vloeistof}}}{W_{\text{kristal}}}$$

$\Delta S$  wordt dus beheerst door de vergroting van het aantal conformatiemogelijkheden der ketens bij het smelten, dus onder andere door de *ketenflexibiliteit*.

We komen dus weer dezelfde criteria tegen als bij de glas-rubber overgang, namelijk interacties en flexibiliteit, doch nu op kwantitatieve thermodynamische basis. De voorbeelden voor de effecten van interacties en flexibiliteit op het smeltpunt lopen daarom parallel aan die voor het glaspunt.

Grotere interactiekrachten geven een hogere  $\Delta H$ , dus een hoger  $T_m$ :

$$\text{PP} \quad T_m = 170 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{PVC} \quad T_m = 280 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (syndiotactisch)}$$

$$\text{PAN} \quad T_m = 320 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{(vergelijk § 3.4)}$$

Grotere ketenstijfheid geeft een lagere  $\Delta S$  dus een hogere  $T_m$ :

$$\text{PE} \quad T_m = 135 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{PS} \quad T_m = 240 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (isotactisch)}$$

$$\text{PTFE} \quad T_m = 325 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{(vergelijk § 3.4).}$$

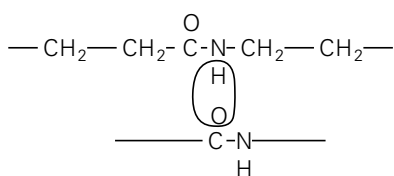
Niet altijd is dit soort conclusies zo gemakkelijk te trekken. Voor het effect van ketenflexibiliteit op  $T_m$  wordt wel het voorbeeld gebruikt van polyetheenoxyde,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  ( $T_m = 67 \text{ °C}$ ) in vergelijking met polyetheen  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  ( $T_m = 135 \text{ °C}$ ); immers is de C–O rotatie gemakkelijker dan C–C.

Bekijken we echter een langere reeks van het type  $-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$ , dan klopt er weinig meer van:

$n = 1$ , polyoxymethyleen,	$T_m = 181 \text{ °C}$
2, polyetheenoxyde,	67 °C
3, polytrimethyleenoxyde,	35 °C
4, polytetrahydrofuraan,	37 °C
∞, polyetheen,	135 °C.

Kennelijk zijn er ook andere effecten werkzaam, namelijk wellicht de polariteit van het  $-\text{O}-$  segment in de keten en de topologie van de ketens in het kristalrooster; de grootte van de interactiekrachten wordt mede bepaald door de afstand tussen de groepen. Wat dit laatste betreft is een vergelijking tussen kristallijne dichtheden van PTHF ( $1,1 \text{ g/cm}^3$ ) en POM ( $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) instructief: het POM kristal is aanzienlijk dichter gepakt, zodat de werkelijke interacties een veel grotere rol spelen in de hoogte van het smeltpunt.

Een tweede voorbeeld: vergelijken we het smeltpunt van een polyamide, bijvoorbeeld PA 6.6 ( $260 \text{ °C}$ ), met dat van polyetheen ( $135 \text{ °C}$ ) dan zou oppervlakkig kunnen worden geconcludeerd dat het hogere smeltpunt veroorzaakt wordt door een hogere  $\Delta H$  ten gevolge van de in de polyamide werkzame waterstofbruggen:



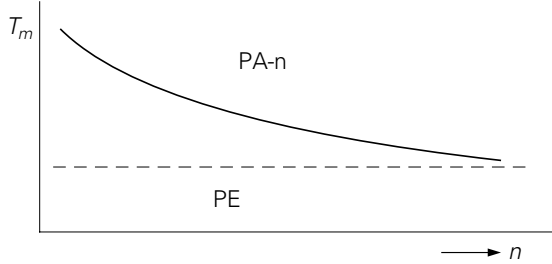
Experimenteel blijkt echter dat de smeltwarmte  $\Delta H$  van nylons niet hoger, doch lager is dan die van PE! Uit  $T_m = \Delta H/\Delta S$  volgt dan dat  $\Delta S$  voor PA zeer aanzienlijk lager moet zijn dan voor PE. De verklaring is dat in PA de H-bruggen ook in de smelt nog actief zijn; deze aanwezige H-bruggen beperken de ketenbeweeglijkheid, zodat  $\Delta S$  aanzienlijk lager is dan verwacht.

De effecten van de H-bruggen worden overigens kleiner bij afnemend aantal  $-\text{CO}-\text{NH}-$  groepen in de hoofdketen, dus bij toenemende  $n$  in PA- $n$ . Bij zeer grote  $n$  nadert het smeltpunt tot dat van PE (figuur 4.1).

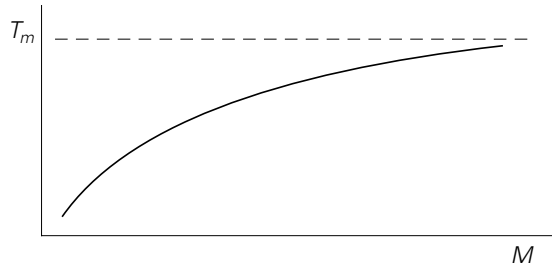
– Het smeltpunt wordt verder bepaald door de *ketenlengte* volgens de vergelijking

$$\frac{1}{T_m} = a + \frac{b}{M} \quad (\text{figuur 4.2})$$

Bij gangbare polymeren is de invloed slechts gering.

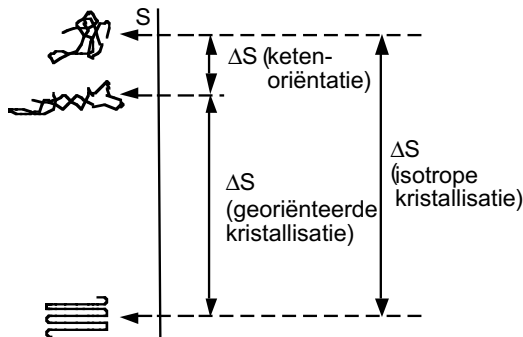


Figuur 4.1. Smeltpunten van polyamiden.

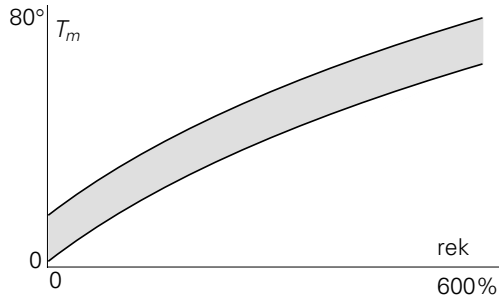


Figuur 4.2. Invloed molmassa op smeltpunt.

- *Ketenoriëntatie* beïnvloedt het smeltpunt, wat begrijpelijk is vanuit  $T_m = \Delta H/\Delta S$ . Als het polymeer in de rubberelastische toestand gerekt is, is de entropie al zoveel verlaagd (zie figuur 4.3 en later bij rubberelasticiteit), dat  $\Delta S$  verminderd is. Voor natuurrubber (cis-1.4-polyisopreen) is een relatie tussen  $T_m$  en de rek gevonden als in figuur 4.4 schematisch weergegeven.



Figuur 4.3. Entropie-effecten bij rekken en bij smelten.

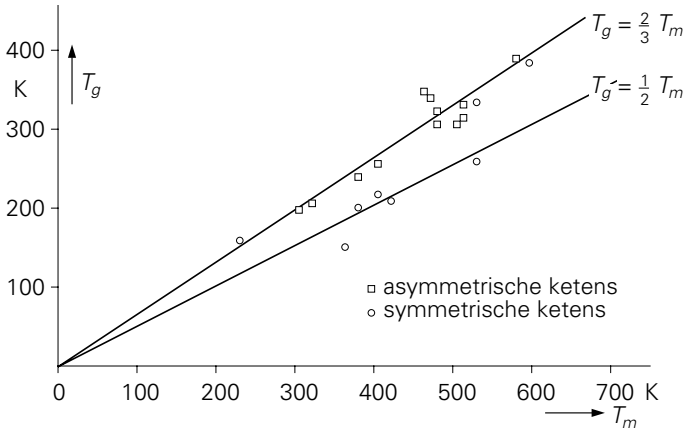


Figuur 4.4. Smeltpunt van natuurrubber als functie van de rek.

- *Stoorplaatsen* in de keten verlagen het smeltpunt omdat het kristal minder perfect wordt. Een voorbeeld is polyetheen PE; onvertakt is het smeltpunt 135 °C; met drie zijtakken per 100 schakels slechts 110 °C. Een imperfect kristal heeft een lagere  $\Delta H$ .
- Ook door andere oorzaken kunnen stoorplaatsen in een kristal optreden. Deze zijn willekeurig over de kristallieten verdeeld, zodat een spreiding in  $\Delta H$  aanwezig is. Er is dus ook een spreiding in  $T_m$ , een *smeltraject*, met als bovengrens het smeltpunt van het ‘beste’ kristal.
- Voorts is het smeltpunt enigszins afhankelijk van de *kristal grootte*; vooral als de kristallen erg klein zijn is  $T_m$  lager. Dit hangt onder andere samen met beperkingen in de ketenconformaties vlak bij het kristaloppervlak. Spreiding in de kristal grootte draagt dus ook bij tot het aanwezig zijn van een smeltraject. Dit blijkt in extreme mate bij de (nieuwe) PE’s met zeer lage dichtheid, copolymeren van etheen met 1-octeen (eveneens trouwens LLDPE); de kristallieten zijn zó klein dat  $T_m$  slechts 30 °C bedraagt!
- Met bovengenoemde factoren hangt samen dat het smeltpunt afhangt van de temperatuur waarbij het kristal gevormd is. Bij een lagere *kristallisatietemperatuur* verloopt de kristallisatie sneller en minder regelmatig, terwijl de kristal grootte kleiner is; dit resulteert in een lagere  $T_m$ .
- Al met al kunnen we concluderen dat het smeltpunt  $T_m$  weliswaar een goed gedefinieerde hoogste waarde heeft, maar dat het door allerlei omstandigheden nogal eens lager kan zijn.
- *Vergelijking  $T_g$  en  $T_m$*   
Aangezien  $T_g$  en  $T_m$  primair door dezelfde keteneigenschappen bepaald worden, namelijk flexibiliteit en interacties, kan een ruwe relatie tussen beide verwacht worden. In figuur 4.5 zijn  $T_g$  en  $T_m$  tegen elkaar uitgezet voor een aantal polymeren. In eerste benadering blijkt:
  - voor symmetrische ketens  $T_g \approx \frac{1}{2}T_m$ ,

– voor asymmetrische ketens  $T_g \approx \frac{2}{3}T_m$ ,

waarbij  $T_g$  en  $T_m$  uiteraard in Kelvin zijn uitgedrukt. In werkelijkheid treedt rondom deze relaties een spreiding op van enkele tientallen graden.



Figuur 4.5. Relatie tussen  $T_g$  en  $T_m$ .

## 4.3. Het kristallisatieproces

### 4.3.1. Kiemvorming en kristalgroei

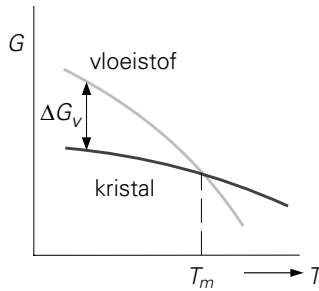
Bij een temperatuur beneden het smeltpunt  $T_m$  is de vrije enthalpie van het kristal lager dan die van de vloeistof; er zal dus neiging tot kristallisatie zijn. Een kristal kan echter alleen gevormd worden vanuit een kiem. Het kristallisatieproces valt dus uiteen in twee processen: kiemvorming en kristalgroei.

Laten we eerst kijken naar *kiemvorming*. Het kan zijn dat er al kiemen aanwezig zijn, bijvoorbeeld als verontreiniging, hulpstoffen, of als opzettelijk ingebrachte kristallisatieversnellers. Het kan ook zijn dat kiemen door het polymeer zelf gevormd worden; statistische fluctuaties van dichtheid en ketenconformaties kunnen een eerste aanzet tot een kristal teweeg brengen. In het eerste geval spreekt men van *heterogene nucleatie*, in het tweede van *homogene nucleatie*. In beide gevallen moet, bij een bepaalde temperatuur, de kiem een bepaalde minimumgrootte hebben om tot een kristal te kunnen uitgroeien. Dit kan als volgt worden begrepen:

Beschouw een zgn. “onderkoelde” vloeistof: een vloeistof die een temperatuur heeft die lager is dan het smeltpunt  $T_m$ . In deze situatie is de vrije enthalpie van de kristalfase lager dan die van de vloeistof; er is dus een verschil in vrije enthalpie  $\Delta G_v$ , zoals aangegeven in figuur 4.6. Stel nu dat er door toevalsfluctuaties een bolvormige kiem met een straal  $r$  ontstaat in de vloeistof. Om te beoordelen of deze kiem stabiel uit kan gaan groeien, bekijken we het verschil in vrije enthalpie  $\Delta G$  tussen een kristal

en een even groot vloeistofbolletje.  $\Delta G$  is opgebouwd uit twee bijdragen, namelijk A, de daling in de vrije enthalpie bij het kristalliseren, en B, de stijging in vrije enthalpie ten gevolge van de vorming van het grensvlak. Als  $\Delta G_v$  het verschil in vrije enthalpie per volume eenheid is tussen kristal en vloeistof, en  $\gamma$  de grensvlakenergie, dan is:

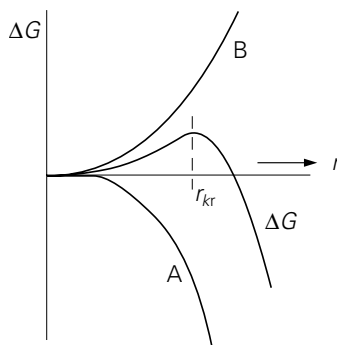
$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma = \text{A} + \text{B}$$



Figuur 4.6. Verloop van de vrije enthalpie  $G$  als functie van de temperatuur voor vloeistof en kristal.

Figuur 4.7 geeft de afhankelijkheid van  $r$  voor beide bijdragen; bij kleine  $r$  wint het kwadraat, en stijgt  $\Delta G$  bij groei; de kiem groeit niet maar verdwijnt. Vanaf een bepaalde  $r$ , de *kritische kiemgrootte*,  $r_k$ , daalt  $\Delta G$  bij groei; de kiem is dan stabiel en groeit verder.  $r_k$  kan gemakkelijk berekend worden: bij  $r_k$  is

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0 \quad r_k = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$



Figuur 4.7 Competitie grensvlak- en kristallisatie-energie.

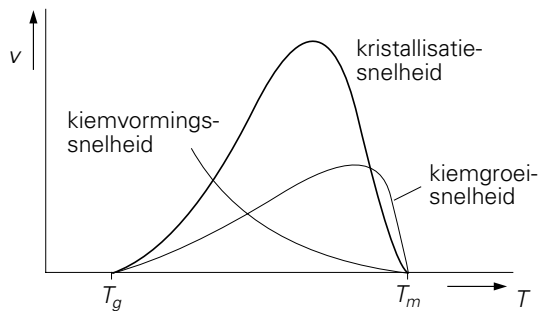
De invloed van de mate van onderkoeling wordt duidelijk als we figuur 4.6 bestuderen. Het is duidelijk dat  $\Delta G_v$  een functie van de temperatuur is; op het smeltpunt geldt  $\Delta G_v = 0$ , bij toenemende onderkoeling neemt  $\Delta G_v$  toe!

Dit betekent dat vlak onder  $T_m$  zeer grote kiemen nodig zijn; bij verdere onder-

koeling worden steeds kleinere kiemen stabiel, dus in staat het kristallisatieproces te starten. Een soortgelijke redenering kan gevolgd worden voor heterogene nucleatie; ook dan worden bij dalende temperatuur steeds kleinere deeltjes actief als kiemen.

Algemeen geldt dus: de kiemvormingssnelheid is nul bij het smeltpunt en neemt toe bij dalende temperatuur.

De *groeisnelheid* van een kristal vanuit een kiem is eveneens sterk afhankelijk van de temperatuur. Bij geringe onderkoeling is de groeisnelheid nog laag omdat het verschil in vrije enthalpie,  $\Delta G_v$ , tussen vloeistof en kristal, de thermodynamische drijvende kracht voor kristallisatie, nog klein is. Bij temperatuurverlaging neemt deze snel toe en daarmee de kristalgroeisnelheid. Er is echter een tegenwerkende factor: bij het groeien van een kristal komen grote ketendelen, zelfs hele ketens, ten opzichte van elkaar in beweging; dit vereist het losmaken van warpunten op dezelfde manier als dit het geval is bij het stromen van de smelt. De ketenbeweeglijkheid die vereist is voor kristalgroei is dus gerelateerd aan de smeltviscositeit, en sterk afhankelijk van de temperatuur en van de ketenlengte ( $\bar{M}_w$ ). Ten gevolge van deze twee concurrerende effecten vertoont de kristalgroeisnelheid een maximum op enkele tientallen graden onder het smeltpunt en neemt bij verder afkoelen af tot nul bij  $T_g$ .



Figuur 4.8. Temperatuurafhankelijkheid van kristallisatiesnelheid.

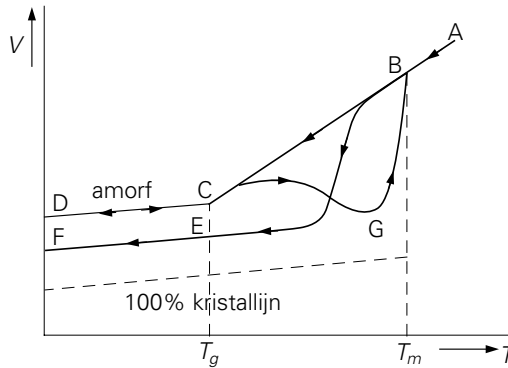
De uit kiemvormingssnelheid en kristalgroeisnelheid resulterende *kristallisatiesnelheid* kan schematisch worden voorgesteld als het product van deze twee, zoals weergegeven in figuur 4.8. De kristallisatiesnelheid is nul bij  $T_g$  en bij  $T_m$  en vertoont ergens een maximum, dat lager is naarmate de ketens langer zijn.

De maximale kristallisatiesnelheid,  $v_{\max}$ , is sterk verschillend voor verschillende polymeren, bijvoorbeeld zeer groot voor PE, matig bij PET, en zeer klein tot nul bij PC.

De uiteindelijk bij afkoeling bereikte kristalliniteit is afhankelijk van de verhouding van de koelsnelheid tot  $v_{\max}$ . Bij snel koelen kan  $v_{\max}$  ontoereikend zijn om een aantoonbare kristalliniteit te bereiken; het polymeer blijft dan amorf en gaat bij  $T_g$  in



zijn geheel over in de glastoestand. Het volgt dan de lijn ABCD in plaats van de lijn ABEF, die voor een kristalliserend monster geldt bij lage koelsnelheid (figuur 4.8). Als het amorf gebleven monster vanuit D langzaam wordt opgewarmd, zal het vanaf  $T_g$  kunnen gaan kristalliseren, om daarna vanaf G het smelttraject binnen te gaan (DCGBA).

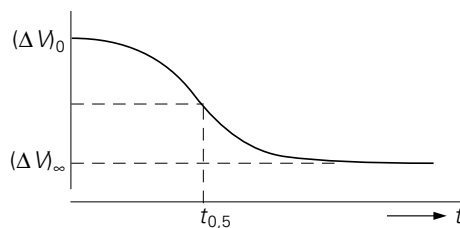


Figuur 4.9.  $V(T)$  relatie voor semikristallijne polymeren.

#### 4.3.2. Isotherme kristallisatie

Analyse van het kristallisatiemechanisme kan het beste gebeuren bij een vaste temperatuur; een proefmonster wordt dan vanuit de smelt zeer snel gekoeld naar een temperatuur beneden  $T_m$  en daarop constant gehouden. De kristallisatie kan dan gevolgd worden door het volume als functie van de tijd te meten in een dilatometer. Men vindt dan een curve zoals figuur 4.10, waar de volumeverandering als functie van de tijd staat weergegeven. Het volume nadert tot een evenwichtswaarde bij optimale kristallisatie, en de kristallisatiesnelheid kan bijvoorbeeld weergegeven worden als  $1/t_{0,5}$ , waar  $t_{0,5}$  de tijd is waarin de helft van het traject afgelegd is. Door dit te doen bij een aantal temperaturen tussen  $T_g$  en  $T_m$  kan de curve voor de kristallisatiesnelheid, zoals in figuur 4.8, bepaald worden.

Aan verdere analyse ligt een eenvoudig model ten grondslag. Stel dat we te maken hebben met bolvormige kristallieten, die in drie dimensies groeien. Het ligt voor de hand om aan te nemen dat bij kristalgroei de straal van de bol evenredig is met de tijd,



Figuur 4.10. Volumeverandering bij kristallisatie.

$r = v \cdot t$  constante radiale groeisnelheid.

Het volume van de bol is dan

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi v^3 t^3$$

Om het totale kristallijne volume  $V_k$  voor te stellen, moet  $V$  vermenigvuldigd worden met het aantal bollen. Bij een constant aantal kiemen (heterogene nucleatie) is dit constant, dus

$$V_k (\cdot) t^3$$

Bij homogene nucleatie vindt steeds doorgaande kiemvorming plaats; het aantal groeiende bollen is evenredig met de tijd,

$$N = vt \quad \text{dus} \quad V_k (\cdot) t^3 \times t = t^4$$

Als de kristallen niet in drie, doch in twee dimensies uitgroeien, dus bijvoorbeeld als schijven, volgt uit dezelfde redenering:

$$V_k (\cdot) t^3 \text{ voor homogene nucleatie}$$

$$V_k (\cdot) t^2 \text{ voor heterogene nucleatie}$$

Evenzo bij ééndimensionale groei (bijvoorbeeld naalden):

$$V_k (\cdot) t^2 \quad \text{respectievelijk} \quad V_k (\cdot) t$$

Algemeen vinden we dus:

$$V_k = b \cdot t^a$$

$V_k$  wordt niet direct gemeten, het totale volume wel; de relatie tussen  $V_k$  en  $V$  volgt uit de volgende berekening:

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{krist}} + V_{\text{amorf}} = V_k + V_a = V_k + \frac{m_a}{\rho_a} \\ &= V_k + \frac{m - V_k \rho_k}{\rho_a} = \frac{m}{\rho_a} - V_k \left[ \frac{\rho_k}{\rho_a} - 1 \right] \end{aligned}$$

waarin  $m$  = totale massa,  $m_a$  = massa amorf deel enz,  $\rho_k$  en  $\rho_a$  de dichtheden.

De volumedaling vanaf de begintoestand is  $\Delta V = V_0 - V$ , waarin  $V_0 = m/\rho_a$ , want in het begin is alles amorf.

$$\Delta V = \frac{m}{\rho_a} - \frac{m}{\rho_a} + V_k \left[ \frac{\rho_k}{\rho_a} - 1 \right] = V_k \left[ \frac{\rho_k}{\rho_a} - 1 \right] = \left[ \frac{\rho_k}{\rho_a} - 1 \right] \cdot b t^a = c t^a$$

Dit is een eerste-orde benadering, die alleen geldt voor het begin van kristallisatie (anders zou  $\Delta V \rightarrow \infty$ ). Zodra groeiende kristallen contact maken is er een groei-belemmering. Een betere benadering is de Avrami-vergelijking:

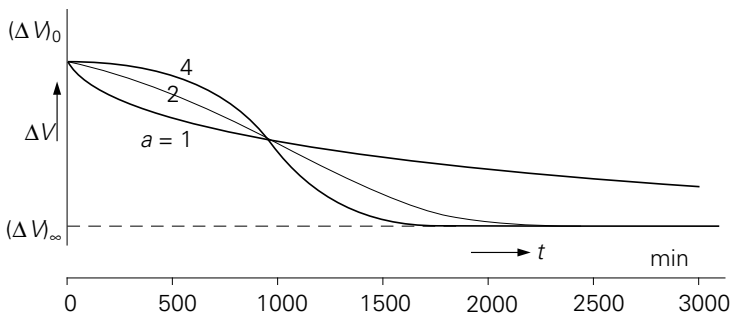
$$\Delta V = (\Delta V)_{\infty} \cdot (1 - \exp(-ct^a))$$

Voor kleine waarden van  $t$  komt dit op hetzelfde neer als de eerste benadering, immers is dan  $\exp(-ct^a) \approx 1 - ct^a$ .

Om wat inzicht te krijgen in het verloop van  $\Delta V$  als functie van de tijd voor verschillende waarden van  $a$ , is in figuur 4.11 een verzonnen voorbeeld gegeven voor drie gevallen:  $a = 1, 2$  en  $4$ , waarbij steeds  $t_{0,5} = 1000$  min is genomen.

Een betere indruk kan verkregen worden door de Avrami-vergelijking anders te schrijven:

$$1 - \frac{\Delta V}{(\Delta V)_{\infty}} = \exp(-ct^a) \quad \ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{(\Delta V)_{\infty}} \right) = -ct^a$$



Figuur 4.11. Volumeverloop met diverse Avrami-exponenten.

$$\ln \left[ -\ln \left( 1 - \frac{\Delta V}{(\Delta V)_{\infty}} \right) \right] = \ln c + a \ln t$$

Uit experimentele gegevens van  $\Delta V$  als functie van  $t$  kan met de juiste wijze van plotten  $a$  bepaald worden als de helling van een rechte lijn.

Tenslotte valt onder het hoofd kristallisationsnelheid ook nog het effect van *oriëntatie*. In gerekte, georiënteerde toestand wordt de kristallisatie zeer aanmerkelijk versneld. Oriëntatie verhoogt de ordening; de ketens komen dichterbij de kristallijne toestand. Er is uiteraard verband met de reeds eerder besproken verhoging van het smeltpunt: bij rek wordt de onderkoeling  $\Delta T$  groter, maar dit verklaart de kristallisatie-versnelling slechts voor een deel.

## 4.4. Kristallijne structuur

### 4.4.1. Kristallijn gehalte

Aangezien polymeren nooit volledig kristallijn zijn, is het van belang te weten hoe hoog in een bepaald geval de kristallijne fractie is. De volumefractie kristallijn,  $\varphi_k$ , kan bepaald worden uit de soortelijke massa,  $\rho$ , als de dichtheden van de amorfte stof,  $\rho_a$ , en die van het kristal,  $\rho_k$ , bekend zijn; immers is:

$$\rho = \varphi_k \cdot \rho_k + (1 - \varphi_k) \cdot \rho_a \quad \text{of} \quad \varphi_k = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a}$$

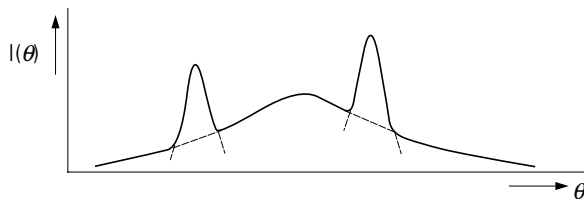
Gemakkelijk is af te leiden dat de massafractie,  $\psi_k$ , gegeven wordt door:

$$\psi_k = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot \frac{\rho_k}{\rho}$$

$\rho_k$  kan bepaald worden uit röntgendiffractie diagrammen; deze leveren de geometrie van de eenheidscel, dus de som van de atoommassa's in zo'n cel en zijn volume.  $\rho_a$  wordt gemeten bij een aantal temperaturen boven  $T_m$ ; uit extrapolatie naar kamertemperatuur volgt de gezochte waarde (tenzij  $T_g$  gepasseerd wordt!). Onderstaande tabel geeft voor enkele polymeren karakteristieke waarden zoals het gebied waarin  $\varphi_k$  zich praktisch bevindt, en een gemiddelde waarde voor de dichtheid.

	$\varphi_k$ (%)	$\rho_k$	$\rho_a$	$\rho$
PA 6.6	35–45	1,22	1,07	1,14
POM	70–80	–	–	1,41
PET	30–40	1,455	1,335	1,38
PBT	40–50	–	–	1,30
PTFE	60–80	–	–	2,1
PP	70–80	0,937	0,834	0,905
HDPE	70–85	1,00	0,855	0,95
LDPE	45–55	1,00	0,855	0,92

Bij een andere methode wordt gebruik gemaakt van de intensiteit van röntgenverstrooiing als functie van de verstrooiingshoek  $\theta$ ; de verhouding van de oppervlakken der kristallijne pieken en de amorfte band levert  $\varphi_k$  (figuur 4.12).



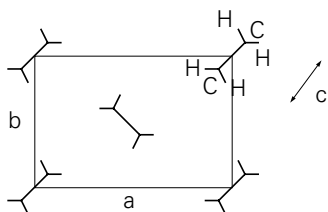
Figuur 4.12. Röntgendiffractie-bepaling van kristalliniteit.

Ten slotte kan  $\phi_k$  bepaald worden uit de smeltwarmte van een monster via calorimetrie, in vergelijking met de in handboeken getabellerde smeltwarmte van het pure kristal.

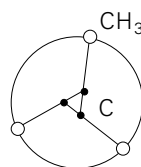
#### 4.4.2. Kristalvorm en morfologie

Een voorbeeld van een polymeerkristal wordt gegeven in figuur 4.13; het betreft PE, waarbij de ketens zich in gestrekte zig-zag vorm loodrecht op het vlak van tekening moeten worden ingedacht; de tekening geeft dus de projecties van de C- en H-atomen. Het kristal is orthorhombisch met  $a = 0,740$  nm,  $b = 0,493$  nm en  $c$ , de verticale afmeting van de cel, =  $0,253$  nm. Ook andere polymeren kristalliseren met gestrekte ketens, zoals PA-6 (monoklien) en PA-6.6 (triklien).

Isotactische vinylpolymeren  $-(CH_2-CH_X)-$  kunnen door sterische hindering meestal niet in zig-zag vorm liggen; de keten neemt dan, als regelmatigste vorm, veelal een spiraalvorm aan. Een voorbeeld geeft figuur 4.14, alweer op het vlak van tekening geprojecteerd, voor PP, dat als helix monoklien kristalliseert.



Figuur 4.13 PE-rooster.

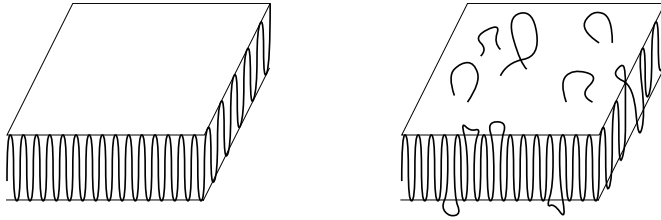


Figuur 4.14. Projectie PP-keten.

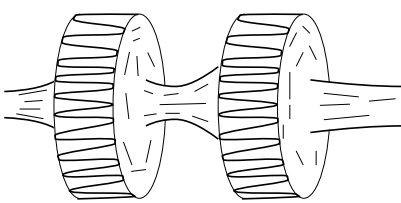
Vanwege de onvolledige kristallisatie hebben we bij polymeren te maken met een ruimtelijke rangschikking van kristallijne en amorphe gebieden. In de vijftiger jaren werd er een detailmodel van het enkele kristal geïntroduceerd door Keller e.a. (1957). De ketens (figuur 4.15) liggen meer of minder regelmatig opgevouwen in lamellen.

De vouwlengte, dus de lameldikte, blijkt groter naarmate de kristallisatietemperatuur hoger is. Het merkwaardigste is dat bij omkristalliseren dichter bij  $T_m$  de lamellen in dikte groeien!

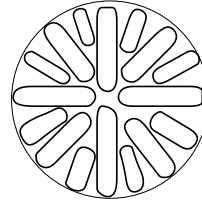
Bij kristallisatie vanuit een georiënteerde smelt van bijvoorbeeld PE, ontstaat primair een gestrekte, sterk georiënteerde vezelbundel, die daarna in dwarsgerichte lamellen uitgroeit, de zogenaamde shish-kebab structuur (figuur 4.16)



Figuur 4.15. Lamelmodellen.



Figuur 4.16. 'Shish-kebab' model.



Figuur 4.17. Sferuliet.

In vanuit de smelt gekristalliseerde polymeren neemt men meestal de sferuliet structuur waar: bolvormige aggregaten van kristallieten met ingesloten amorphe gebieden, die vanuit een primaire kiem gegroeid zijn via opvolgende (secundaire) nucleatie. (figuur 4.17). De afmetingen der sferulieten liggen gewoonlijk tussen  $5 \mu\text{m}$  en  $1 \text{mm}$ . Bij het uitgroeien tijdens de kristallisatie raken ze elkaar en worden gescheiden door platte vlakken. In een microtoomcoupe zijn ze in gepolariseerd licht zeer fraai gekleurd zichtbaar.

## 4.5. Effect op eigenschappen

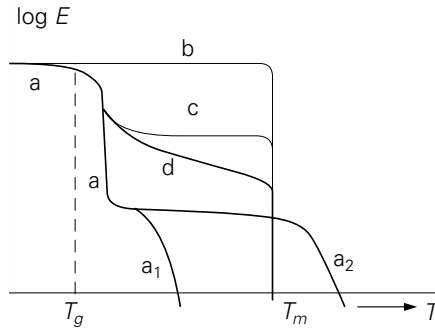
Door kristallisatie wordt het patroon van eigenschappen sterk gewijzigd ten opzichte van amorphe polymeren; op het schema glas-rubber-vloeistof wordt nu het schema kristal-vloeistof gesuperponeerd, omdat de amorphe fase altijd nog aanwezig is.

Het gemakkelijkst wordt dit duidelijk vanuit het  $\log E - T$  diagram. Het amorphe polymeer volgt curve *a*, waarbij in figuur 4.18 twee gevallen zijn getekend:  $a_1$  en  $a_2$ , respectievelijk voor een lagere en een hogere molmassa.

Een volledig kristallijn polymeer zou curve *b* volgen: geen glas-rubber overgang en een scherpe daling bij  $T_m$ , al dan niet gevolgd door een laatste restant van het rubbergebied ( $a_2$ ). Strikt genomen moet curve *b* hoger getekend worden dan *a* in het glasgebied: de elasticiteitsmodulus van het kristal is hoger dan die van het glas; het figuurtje is dus overgesimplificeerd.

Een partieel-kristallijn polymeer zou curve *c* kunnen volgen; bij  $T_g$  gaat het amorphe deel over in de rubbertoestand, met het kristallijne deel gebeurt niets. De werkelijke

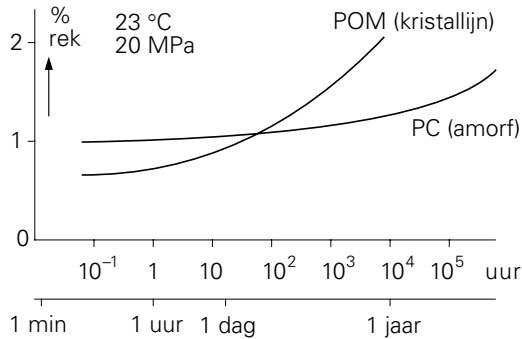
curve lijkt echter meer op *d*, onder andere als gevolg van een breed smelttraject.



Figuur 4.18. Effect kristallisatie op *E*-modulus.

Enkele consequenties van kristallisatie voor het praktisch gedrag van polymeren zijn:

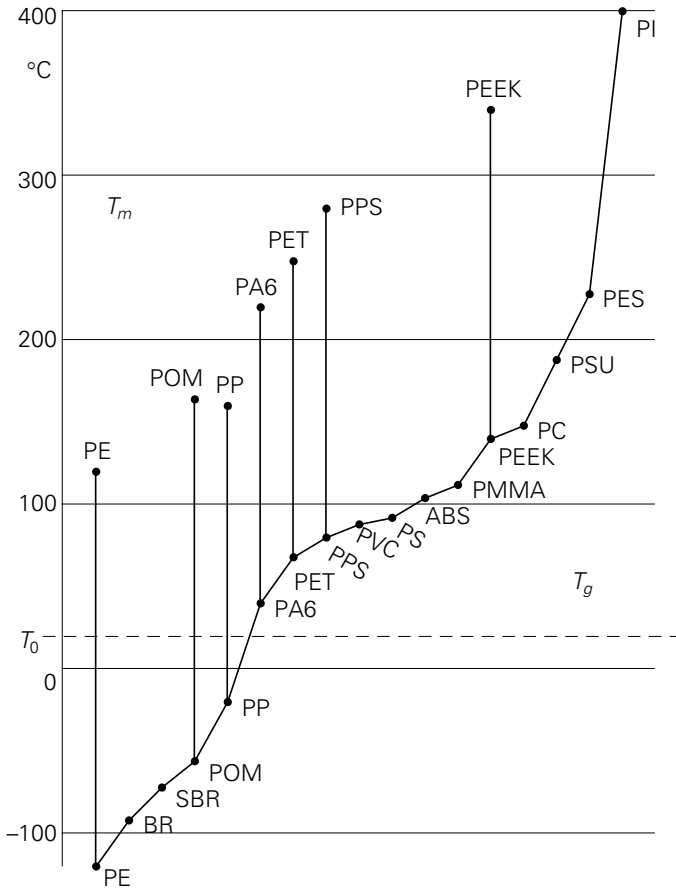
- Boven  $T_g$  is het polymeer bruikbaar als vast materiaal tot even onder  $T_m$ , hoewel de stijfheid geringer is dan van een glasachtig polymeer en veel sterker temperatuurafhankelijk (vergelijk bijvoorbeeld  $E(\text{PP}) \approx 1400 \text{ MPa}$ ,  $E(\text{HDPE}) \approx 1000 \text{ MPa}$  met  $E(\text{PVC}) \approx 3200 \text{ MPa}$ ).
- Het niveau van de elasticiteitsmodulus tussen  $T_g$  en  $T_m$  is sterk afhankelijk van de kristallisatiegraad. Dit wordt het duidelijkst gedemonstreerd door PE, waar de dichtheid tussen LDPE en HDPE varieert tussen 0,91 en 0,97, de kristallisatiegraad tussen 0,40 en 0,85, en de *E*-modulus tussen 100 en 1200 MPa bij 20 °C.
- Het rubberplateau is geheel of grotendeels gemaskeerd door de kristalliniteit; het elastisch gedrag van de smelt is dus aanzienlijk minder uitgesproken.
- Parallel aan de sterkere temperatuurafhankelijkheid van *E* voor semi-kristallijne polymeren staat de sterkere tijdsafhankelijkheid: kristallijne polymeren kruipen meer dan amorf, glasachtige polymeren (figuur 4.19), althans bij temperaturen boven en zelfs iets beneden  $T_g$ .
- Een kristallijn polymeer is een twee-fasen systeem; voor  $T < T_g$  bestaat het uit glasfase + kristallijne fase, met een, over het algemeen, lage slagsterkte; voor  $T > T_g$  uit een rubberachtige fase + kristallijne fase, met een hoge slagsterkte.
- Vanwege het bestaan uit een twee-fasen systeem zijn semi-kristallijne polymeren vrijwel nooit transparant; de breking van licht aan de kristalgrenzen zorgt voor sterke lichtverstrooiing.



Figuur 4.19. Kruip van een amorf en een semikristallijn polymeer.

- Kristallisatie van georiënteerde ketens is in diverse opzichten belangrijk voor polymeereigenschappen. Al eerder is genoemd dat stereospecifieke rubbers zoals cis-1,4 polybutadien onder rek kunnen kristalliseren. De spontaan gevormde kristallieten dragen in hoge mate bij tot de sterkte van het vulcanisat. Zo heeft een natuurrubber vulcanisat zonder roetversterking een treksterkte van 40 MPa, terwijl een onversterkte SBR niet hoger komt dan ca. 3 MPa. SBR kan dergelijke hoge treksterkten alleen bereiken door versterking met roet.
- Een ander effect van oriëntatie en kristallisatie vinden we bij vezels. De kristallisatie van georiënteerde ketens bewerkstelligt een stijfheid en sterkte die een veelvoud zijn van de eigenschappen in ongeoriënteerde toestand, uiteraard slechts in één richting.
- Tenslotte nog een overzichtsplaatje (figuur 4.20) van diverse polymeren, gerangschikt naar  $T_g$ ; de kristallijne polymeren hebben een verticale verbindingslijn naar hun smeltpunt  $T_m$ . Uit dit overzicht is het karakter der diverse polymeren duidelijk herkenbaar: voor rubbers ligt  $T_g$  diep beneden de omgevingstemperatuur  $T_o$ ; voor amorfe thermoplasten ligt  $T_g$  ruimschoots boven  $T_o$ . Bij semi-kristallijne thermoplasten kan  $T_g < T_o$  zowel als  $> T_o$  zijn; in het laatste geval zijn de materialen extra hoog-temperatuur bestand.





Figuur 4.20. Overzicht glas- en smeltpunten.

## 4.6. Vloeibaar-kristallijne polymeren

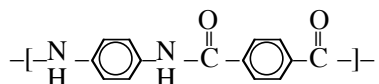
Al eerder hebben we gezien dat polymeren in de rubber- of vloeibare toestand aanzienlijk sneller kristalliseren als hun ketens georiënteerd worden. Daardoor kan een gerekte (stereospecifieke) rubber kristalliseren ver boven zijn evenwichtsthermodynamische smeltpunt; daardoor kan ook een gesmolten of opgeloste thermoplast zoals polyetheen snel kristalliseren als de ketens in een elongatiestroom uitgelijnd worden. Dit laatste geval wordt benut bij het vanuit verdunde oplossing spinnen van PE vezels (gelspinproces), die een superhoge stijfheid en sterkte verkrijgen.

Terwijl bij PE de keten zeer flexibel is, doet zich een soortgelijke situatie voor bij zeer stijve ketens; deze hebben door hun veel grotere karakteristieke ketenstijfheid (zie § 2.4) een veel geringer aantal conformatiemogelijkheden. Ze hebben, sterk overdreven, meer het karakter van staafjes dan van kluwens, vooral in een elongatiestroming, waarbij de staafjes zich gemakkelijk richten en evenwijdig komen te liggen

(als boomstammen in een rivier). In zo'n stromende vloeistof is dus al een aanzienlijke ordening aanwezig, die al op een kristalstructuur lijkt, hoewel deze ordening alleen de oriëntatie en niet de positie der ketens (zoals in een echt kristal) betreft. Men spreekt van een *vloeibaar kristal*. Bij stollen vanuit een geöriënteerde smelt of oplossing ontstaat een materiaal dat in de oriëntatierichting uiterst stijf en sterk is.

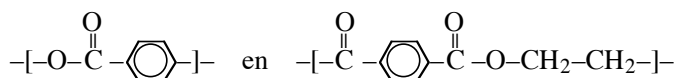
We onderscheiden twee soorten LCP's (liquid-crystalline polymers), namelijk *lyotrope* en *thermotrope*. De eerste worden in oplossing gevormd; het betreft dan polymeren die door hun zeer hoge smeltpunt (lage  $\Delta S$ , zie § 4.2) niet in gesmolten toestand gehanteerd kunnen worden zonder ontleding. Is dit wel mogelijk dan kan de oriëntatie in de smelt worden aangebracht; men spreekt dan van thermotrope LCP's.

Een bekend voorbeeld van een lyotroop LCP is de aramidevezel (Twaron of Kevlar), een aromatische polyamide met de structuur:



De keten is uitzonderlijk stijf door de korte opeenvolging der phenylringen. De vezel wordt gesponnen en verstrekt vanuit een oplossing in geconcentreerd zwavelzuur, en bezit (in één richting) vrijwel onovertroffen mechanische eigenschappen.

Een voorbeeld van een thermotroop LCP is een copolymeer van polyhydroxybenzoëzuur en polyetheentereftalaat:



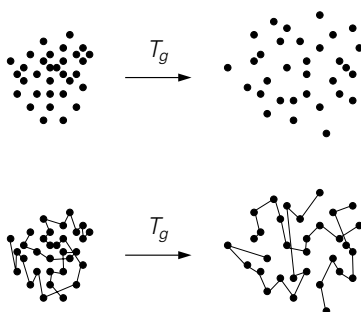
Het flexibeler comonomeer wordt ingebracht om het materiaal in de smelt nog te kunnen hanteren. Dit polymeer kan in normale vormgevingsprocessen zoals spuitgieten en extruderen tot eindprodukten worden verwerkt, die bijzondere mechanische eigenschappen vertonen, doch uiteraard sterk anisotroop zijn.

# 5

## Rubbertoestand en vloeibare toestand

### 5.1. Rubbertoestand

Boven de glas-rubber overgangstemperatuur,  $T_g$ , zijn grote ketendelen vrij om te bewegen; de thermische energie is voldoende om de interactiekrachten te overwinnen, en het vrije volume neemt toe met stijgende temperatuur. Toch is het polymeer nog niet in de vloeistoestand; de ketenkluwens zijn onderling verstrengeld, in tegenstelling tot een laag-moleculaire amorfe stof boven zijn glaspunt (figuur 5.1).



Figuur 5.1. Een polymeer is niet direct boven  $T_g$  een vloeistof.

Afhankelijk van de mate van ketenverstrengeling, dus van de ketenlengte, is er een temperatuurgebied waarin het polymeer nog niet vloeit, doch wel zeer zacht, rubberachtig en elastisch is. Weliswaar zijn de ketenverstrengelingen niet permanent; ze worden bij toenemende temperatuur en ook bij langduriger belasting ontrafeld, maar ze fungeren als tijdelijke, fysische cross-links.

We begrijpen nu dat het materiaal in deze toestand zacht is en nog samenhang vertoont, maar de vraag is, hier en bij ge vulcaniseerde rubbers: waarom veert het terug na deformatie? Als model nemen we een kettinkje waarvan de schakels geheel vrij draaibaar zijn; er is geen arbeid nodig om het vanuit een gekluwende toestand te strekken, en, indien gestrekt, blijft het in die toestand liggen.

Dit beeld geldt echter alleen, wat ketenmoleculen betreft, bij het absolute nulpunt van de temperatuurschaal. Als  $T \neq 0$  is er temperatuurbeweging; door trillen bewegen de schakels in willekeurige richtingen, hetgeen altijd resulteert in een samen-

trekking van de gestrekte keten. De keten streeft naar een waarschijnlijker toestand, en komt uiteindelijk terecht in een geheel ongeoriënteerde toevalsconformatie, zoals eerder beschreven als ‘random-walk’ conformatie. Om dit te verhinderen moet er een kracht op worden uitgeoefend, die des te groter is naarmate de trilling heftiger, dus de temperatuur hoger is. Dit impliceert het bestaan van een eindige elasticiteitsmodulus en tevens van elastische terugvering.

### 5.1.1. Rubberelasticiteits theorie

Het geheel wordt duidelijker als we gebruik maken van een thermodynamische beschouwing. De eerste hoofdwet van de thermodynamica is de zgn. wet van behoud van energie. Deze kan uitgedrukt worden als:

$$dU = dq + dw$$

oftewel: de verandering van de inwendige energie van een systeem  $U$  is gelijk aan de som van de, met de omgeving uitgewisselde, warmte  $q$  en de op het systeem (of door het systeem) verrichte arbeid  $w$ . Voor een 1-dimensionale trekproef kan dit herschreven worden tot:

$$dU = TdS + Kdl$$

waarbij  $K$  de kracht is om een staaf van lengte  $l$  te verlengen tot  $l + dl$ . We introduceren nu de hulpvariabele  $F$ , de vrije energie, als:

$$F = U - TS ; \text{ of } dF = dU - TdS - SdT.$$

Met de bovenstaande uitdrukking voor  $dU$  volgt:

$$dF = -SdT + Kdl$$

Hieruit volgt dat, bij constante temperatuur  $T$ :

$$K = \frac{dF}{dl} = \frac{d(U - TS)}{dl} = \frac{dU}{dl} - T \frac{dS}{dl}$$

Hieruit wordt duidelijk dat, vanuit thermodynamisch oogpunt, er twee verschillende bijdragen aan de kracht onderscheiden kunnen worden.

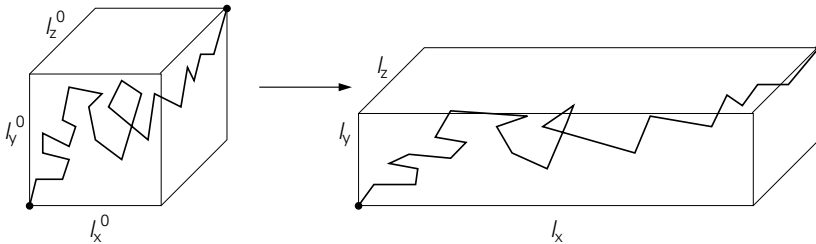
- 1) Een bijdrage als gevolg van de toename van de verandering van de inwendige energie  $U$ . We noemen dit ook wel *energie-elasticiteit*.
- 2) Een bijdrage als gevolg van de verandering van de entropie  $S$ . We noemen deze bijdrage *entropie-elasticiteit*.

In de glastoestand wordt de kracht voornamelijk geleverd door energie-elasticiteit:

de potentiaal interacties tussen de ketens. In de rubbertoestand, waar de ketens volledig beweeglijk zijn, speelt energie-elasticiteit nauwelijks meer een rol; als gevolg van de thermisch geïnduceerde beweeglijkheid zijn er geen interacties werkzaam. De kracht wordt in de rubbertoestand dus vrijwel alleen bepaald door entropie elasticiteit. Bij uitrekken in de rubbertoestand is er geen energie-verandering doch een entropieverandering: de gerekte toestand heeft veel minder conformatiemogelijkheden, dus een lagere entropie  $S = k \cdot \ln W$  (zie ook figuur 4.3). Het systeem streeft naar een grotere  $W$ , dus een hogere  $S$ .

De volgende vraag is, hoe  $S$  met  $l$  verandert. Dit kan berekend worden op een puur-statistische manier. Het is mogelijk om uit te rekenen hoe het aantal conformaties tussen twee knooppunten afhangt van de afstand tussen die knooppunten. Aan-nemend dat de afstandsverandering recht evenredig is met de totale rek, verloopt de berekening als volgt:

Stel dat het netwerk ideaal is, met  $N$  ketendelen tussen knooppunten, terwijl de beginafmetingen zijn:  $l_x^0$ ,  $l_y^0$  en  $l_z^0$  (figuur 5.2). Het netwerk wordt gedeformeerd naar de afmetingen  $l_x$ ,  $l_y$ ,  $l_z$ . Toepassing van de statistiek der mogelijke keten-conformaties tussen knooppunten levert, met  $S = k \cdot \ln W$ :



Figuur 5.2. Deformatie van een rubbernetwerk.

$$\Delta S = -k \cdot N \cdot [(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)/2 - \ln \lambda_x \lambda_y \lambda_z]$$

waarin  $\lambda_x = l_x/l_x^0$  etc., de deformaties in de drie hoofdrichtingen, met  $\epsilon_x = \lambda_x - 1$  etc.

Bij eenzijdige rek in de  $x$ -richting, dus  $\lambda_y = \lambda_z \neq \lambda_x$ , geldt voor het volume:  $V = \lambda_x \lambda_y \lambda_z \cdot V_0$ , en aangezien voor rubbers het volume bij deformatie vrijwel constant is (de Poissonverhouding  $\nu \approx 0,5$ ), is  $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$ , dus  $\lambda_y^2 = \lambda_z^2 = 1/\lambda_x$ , en

$$\Delta S = -k \cdot N \cdot \left[ \frac{\lambda_x^2}{2} + \frac{1}{\lambda_x} - \frac{3}{2} \right]$$

De kracht is

$$K = -T \frac{dS}{dl} \quad \text{of} \quad K = -T \frac{d\Delta S}{dl}$$

of, met  $l = l_x^0 \cdot \lambda$ :

$$K = - \frac{T}{l_x^0} \frac{d\Delta S}{d\lambda_x} = \frac{NkT}{l_x^0} \left( \lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right)$$

Om de invloed van de dimensies van de staaf kwijt te raken introduceren we de nominale spanning  $\sigma$ , gedefinieerd als kracht gedeeld door het *oorspronkelijke, ongedeformeerde* oppervlak:

$$\sigma = \frac{K}{l_y^0 l_z^0} = \frac{NkT}{l_x^0 l_y^0 l_z^0} \cdot \left( \lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right)$$

of

$$\sigma = N^* kT \cdot \left( \lambda_x - \frac{1}{\lambda_x^2} \right)$$

waarin  $N^*$  het aantal verbonden ketendelen per volume-eenheid is, ook wel aangegeven als de *netwerkdichtheid*. Deze uitdrukking geeft ons dus in principe het theoretische spannings-rek verloop van een rubber.

### 5.1.2. Analyse van de voorspelling van een trekproef

Het is illustratief om even het gedrag bij kleine en grote deformaties apart te bekijken. Bij kleine rek geldt:  $\lambda_x = 1 + \varepsilon_x$ ,  $\lambda_x^2 \approx 1 + 2\varepsilon_x$ ,  $1/\lambda_x^2 \approx 1 - 2\varepsilon_x$ , dus:

$$\sigma = N^* kT \cdot (1 + \varepsilon_x - 1 + 2\varepsilon_x) = 3N^* kT \cdot \varepsilon_x$$

dit geeft voor de elasticiteitsmodulus:

$$E = \sigma / \varepsilon_x = 3N^* kT$$

Omdat de deformatie bij constant volume plaatsvindt ( $\nu = 0.5$ ), is er een eenvoudige relatie tussen de elasticiteitsmodulus  $E$ , gemeten in een trekproef, en de afschuifmodulus  $G$ , die de elastische respons beschrijft in een afschuifproef. Voor een elastische vaste stof geldt:

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)}$$

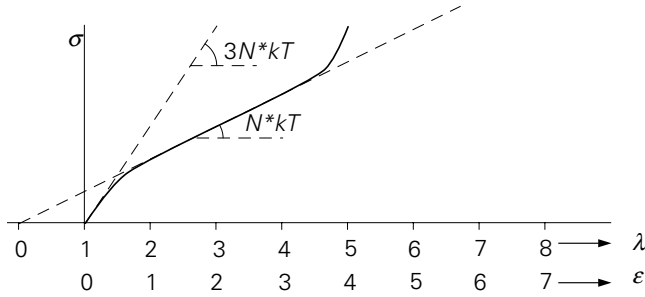
Aangezien er geldt dat  $E = 3G$ , volgt:

$$G = N^* kT$$

Bij grote rek vereenvoudigt de uitdrukking voor de spanning tot

$$\sigma = N^*kT \cdot \lambda_x$$

Deze betrekking geldt tot 300 à 500% rek ( $\lambda = 4$  à 6); bij nog grotere deformaties naderen sommige ketendelen hun gestrekte conformaties; bovendien kan kristallisatie optreden; in beide gevallen neemt de helling van de spannings-rek curve toe. Figuur 5.3 geeft het resulterende diagram:



Figuur 5.3. Spannings-rek-diagram van rubber.

Aangezien bij een rubber de deformatie plaatsvindt onder (nagenoeg) constant volume kunnen we ook een eenvoudige uitdrukking vinden voor het verloop van de ware spanning, gedefinieerd als de kracht gedeeld door het *momentane* oppervlak. In een trekproef is de ware spanning altijd groter dan de nominale spanning omdat het dwarsoppervlak afneemt met toenemende rek. Om het onderscheid te kunnen maken met de nominale spanning geven we de ware spanning aan met  $\sigma_t$  (internationaal: true stress).

Omdat het volume constant is geldt:<sup>1</sup>

$$V_0 = l_x^0 l_y^0 l_z^0 = l_x l_y l_z = V$$

dit betekent dat:

$$\lambda_x = \frac{l_x}{l_x^0} = \frac{l_y^0 l_z^0}{l_y l_z} = \frac{A_0}{A}$$

met  $\sigma = \frac{K}{A_0}$  en  $\sigma_t = \frac{K}{A}$  volgt eenvoudig dat:

$$\sigma_t = \sigma \cdot \lambda_x = N^* kT \cdot \left( \lambda_x^2 - \frac{1}{\lambda_x} \right) = G \cdot \left( \lambda_x^2 - \frac{1}{\lambda_x} \right)$$

<sup>1</sup> Zie ook de Appendix.

De afschuifmodulus,  $G = N^*kT$ , kan ook geschreven worden als

$$G = \frac{\rho RT}{M_c}$$

waarin  $\rho$  de dichtheid,  $R$  de gasconstante en  $M_c$  de molmassa tussen knooppunten. Immers

$$N^*M_c \cdot \frac{k}{R} = \frac{N^* \cdot M_c}{N_A} = \rho$$

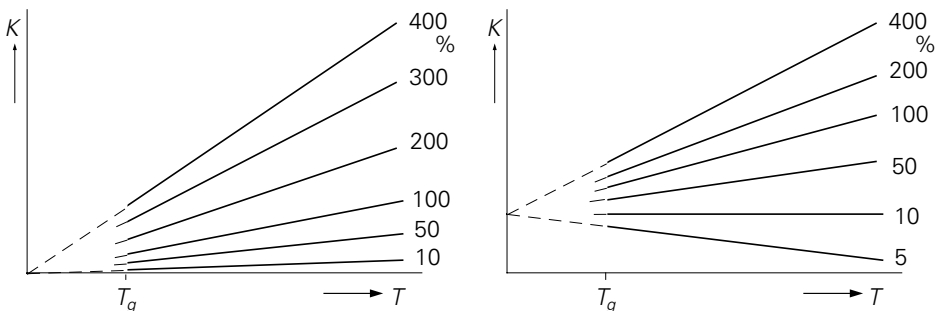
( $N_A$  = Avogadro-getal, het aantal ketens in 1 mol)

### 5.1.3. Invloed van temperatuur

De elasticiteitsmodulus in het begin, en ook de spanning bij hogere rekken, blijken evenredig te zijn met de absolute temperatuur, hetgeen we al vermoedden uit het eenvoudige model van het trillende kettinkje. Bij een ideale ge vulcaniseerde rubber, waarbij uitsluitend entropie-elasticiteit optreedt, is dit inderdaad goed waarneembaar. Een proef met een ventielslangetje, met een gewicht tot enkele malen zijn beginlengte uitgerekt, waar we beurtelings water van 0 en 100 °C door laten stromen, toont duidelijk de ‘negatieve uitzettingscoëfficiënt’ aan, hoewel de theoretische rekverhouding, 373/273, niet gehaald wordt.

Afwijkingen van de evenredigheid  $\sigma$  ( $:$ )  $T$  zijn een gevolg van onder andere een drietal complicaties waarmee in de vereenvoudigde afleiding geen rekening is gehouden:

- Ten eerste treedt altijd nog wel een beetje energie-elasticiteit op; de lijnen in de  $K$ - $T$ -grafiek (figuur 5.4) gaan, vanaf het glaspunt terug geëxtrapoleerd, niet door de oorsprong maar snijden een stukje, evenredig met  $\Delta U$ , van de as af.



Figuur 5.4. Afwijkingen van ideaal rubberelastisch gedrag.

- Ten tweede wordt geen rekening gehouden met de uitzettingscoëfficiënt; deze manifesteert zich als een verkleining van de helling; beneden een bepaalde rek (het ‘thermo-elastisch inversiepunt’) is de helling zelfs negatief.

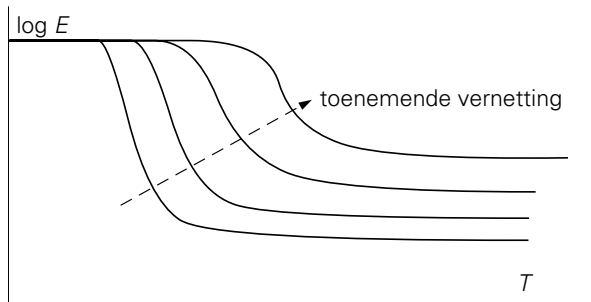


– Ten derde is, ter vereenvoudiging, de vrije energie  $F = U - TS$  beschouwd in plaats van de vrije enthalpie  $G = F + pV$ ; het volume is weliswaar vrijwel constant bij rekken, maar niet volkomen.

Ook moet opgemerkt worden dat we de knooppunten als vast hebben verondersteld; dit geldt voor vernette rubbers, doch in onge vulcaniseerde toestand laten de warpunten geleidelijk los onder rek, om zich op andere plaatsen weer te vormen. Gevolg is dat een toename van  $E$  met  $T$  voor onvernette polymeren niet of nauwelijks merkbaar is; veelal daalt  $E$  bij toenemende temperatuur, hetgeen samenhangt met een geleidelijke overgang naar de vloeibare toestand.

De elasticiteitsmodulus bleek omgekeerd evenredig te zijn met de afstand tussen knooppunten, dus, bij benadering, recht evenredig met het aantal knooppunten. Als er geen permanente cross-links zijn, dus in onge vulcaniseerde toestand, wordt  $E$  bepaald door het aantal fysische knoop-(war-)punten. Lichte vulcanisatie voegt daar slechts weinig aan toe; daarom is bij licht verknoopte vulcanisaten, zoals technische rubbers, de modulus vrijwel onafhankelijk van de vulcanisatiegraad.

Bij sterk vernette systemen zoals thermoharders is de modulus in de rubbertoestand wel aanzienlijk hoger dan die van een rubbervulcanisat, doch altijd nog veel lager dan in de glastoestand. Figuur 5.5 geeft schematisch het  $E - T$  verloop van systemen met toenemende vernettingsgraad; ook de in § 3.4.1 besproken verhoging van  $T_g$  is hierin te zien.

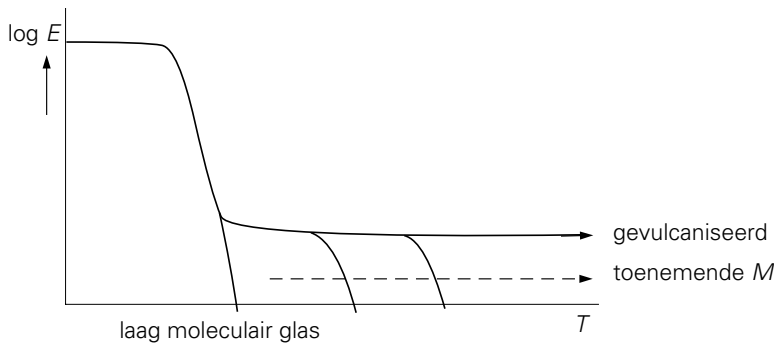


Figuur 5.5.  $E(T)$  voor vernette systemen.

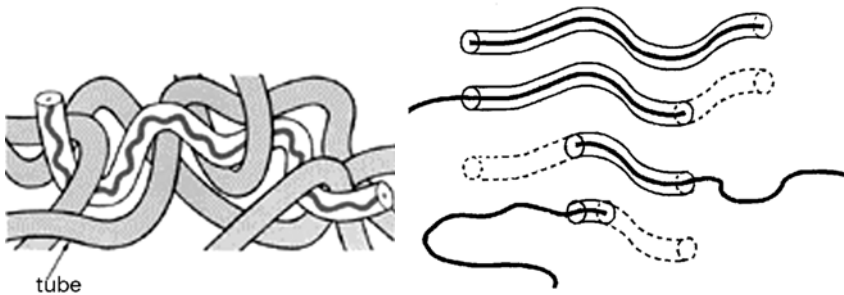
## 5.2. Overgang rubber – vloeistof

Met toenemende temperatuur gaat de rubbertoestand zeer geleidelijk over in de vloeibare toestand; het temperatuurgebied waarin dit plaatsvindt blijkt sterk afhankelijk van de ketenlengte (zie figuur 5.6). De overgang van rubber naar vloeistof is, net als de glas-rubberovergang, voornamelijk kinetisch bepaald. Met toename van de temperatuur neemt de beweeglijkheid van de polymeerketens verder

toe, waardoor gehele ketens langs elkaar kunnen bewegen. Het proces waarmee dit gebeurt heet *reptatie* (De Gennes, Nobelprijs 1991). De essentie hierbij is dat de beweging van een keten in laterale richting is beperkt door de aanwezigheid van naburige ketens: deze “begrenzungen” vormen als het ware een denkbeeldige “buis” (Engels: tube). De beweging van de keten in de buis is weliswaar lateraal beperkt, in de longitudinale richting echter niet. Bij hoge temperatuur krijgt de keten de mogelijkheid om langs zijn keten-as te bewegen en zodoende in een heen-en-weer gaande beweging “uit” de oorspronkelijke buis te kruijen. Effectief slippen de ketens dan dus volledig langs elkaar: men kan zich dit voorstellen als de beweging van slangen in een nest; ze kunnen langs hun lichaamsas door elkaar bewegen (figuur 5.7). In de rubbertoestand is deze “reptatie”-beweeglijkheid laag en dus zullen de ketens dan hun buis niet verlaten, waardoor de deformatie reversibel blijft (rubber-elastische respons).



Figuur 5.6. Effect ketenlengte op rubberplateau.



Figuur 5.7. Schematische weergave van de reptatie-beweging van een polymeerketen langs zijn keten-as.

Als voorbeeld vergelijken we even het gedrag van een vernet systeem met dat van een onvernet systeem. Stel dat we het gecrosslinkte systeem oprekken en vervolgens op constante rek houden. Bij het oprekken zullen de ketens georiënteerd worden, waardoor er een entropie-elastische respons komt. Doordat de ketens onderling covalent gebonden zijn zal deze oriëntatie blijven bestaan; pas bij het ontlasten

kunnen de ketens hun random configuratie weer in nemen. Het onverniete systeem zal echter een totaal andere respons geven. Bij belasting oriënteert de buis zich doordat het entanglement netwerk gedeformeerd wordt. Daarna zullen de ketens door reptatie wegkruipen van hun oorspronkelijke “buren” (oftewel uit de oorspronkelijke “buis”) en nemen ze weer hun meest waarschijnlijke conformatie aan (in een nieuwe “buis”, waardoor men dit proces (in het Engels) ook wel met “tube renewal” aanduidt). Het oorspronkelijke entanglement-netwerk valt dus uit elkaar en een nieuw netwerk wordt gevormd. Het gevolg hiervan is dat initieel aangelegde belasting wegreaxeert; de spanning gaat naar nul en bij het “ontlasten” zal het materiaal niet meer terugdeformereren (er is immers geen thermodynamische stimulans meer, de entropie is al maximaal).

De tijdschaal waarop het reptatieproces plaatsvindt wordt bepaald door twee factoren:

1) De temperatuur

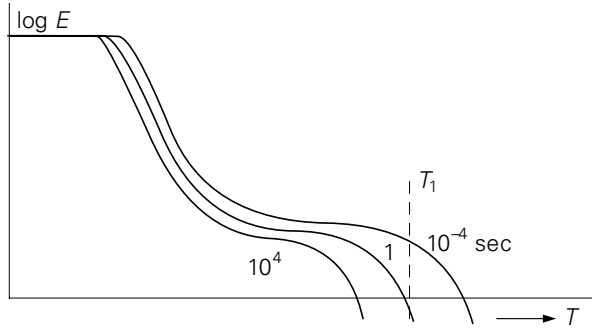
Met toenemende temperatuur zal de bewegingsfrequentie toenemen en dus zal de karakteristieke relaxatietijd dalen.

2) De ketenlengte

De karakteristieke relaxatietijd schaalt met  $M^3$ . Langere ketens hebben dus een hoger relaxatietijd; een twee maal zo lange keten heeft acht maal langer nodig om langs zijn volledige contour te bewegen. Aangezien de langste ketens in het polymeer hierbij een overwegende rol spelen, wordt de rubber-vloeistof overgang bepaald door hogere gemiddelden zoals  $\bar{M}_z$  en  $\bar{M}_{z+1}$ .

Omdat de rubber-vloeistof overgang een karakteristieke tijdschaal bezit, zal, net als bij de glas-rubber overgang, de experimentele tijdschaal een grote rol spelen; immers bij een bepaalde temperatuur kan een warpunt na een wat langere tijd ook losraken. Figuur 5.8 geeft, heel schematisch, het  $\log E$  verloop met  $T$  weer bij verschillende tijdschalen van belasting; de tijdschaalafhankelijkheid van  $T_g$  is hierin te zien en, vooral, het tijdeffect van de vloeiovergang. Op korte tijdschaal is, bij de aangegeven temperatuur,  $T_1$ , het polymeer sterk rubber-elastisch; op deze tijdschaal kan er geen noemenswaardige slip (reptatie) van de ketens optreden. Bij de lange tijdschaal kan er volledige “tube renewal” optreden en dus gedraagt het polymeer zich als een vloeistof; de ketens slippen langs elkaar.

Deze invloed van de tijdschaal (visco-elastisch gedrag) is niet alleen van belang in de speelgoedsfeer (‘silly puttee’, een siliconrubber) maar heeft een groot aantal praktisch-technologische consequenties, zoals verder in § 5.4 besproken.



Figuur 5.8. Effect tijdschaal op rubber – vloeï overgang.

### 5.3. Vloeibare toestand

#### 5.3.1. Viscositeit

In de vloeibare toestand bewegen de ketens als geheel ten opzichte van elkaar. De vele verstrengelingen moeten echter telkens weer opnieuw uit elkaar worden getrokken; daarom is de viscositeit van vloeibare polymeren zeer hoog. Ter vergelijking met andere stoffen geeft de tabel een aantal waarden voor de viscositeit, uitgedrukt in Pa·s (= N·s/m<sup>2</sup> = 10 poise) bij 20 °C tenzij anders aangegeven.

Water	0,001
Alcohol	0,0012
vloeibare metalen	0,001 – 0,002
Glycol	0,02
Lijnolie	0,05
Olijfolie	0,08
Machineolie	0,1 - 0,5
Glycerol	1,5
Polymeren	100 – 10.000
(bij verwerkingstemperatuur)	

De viscositeit van polymeren is sterk afhankelijk van de molmassa, namelijk volgens  $\eta (\cdot) \bar{M}_w^{3,4}$  (gewichtsgemiddelde). De hoge waarde van de exponent, 3,4, reflecteert de grote invloed van ketenverstrengeling op het vloeigedrag; als de ketens tweemaal zo lang zijn, is het aantal verstrengelingen zoveel groter dat de smeltviscositeit ruim vertienvoudigd is!

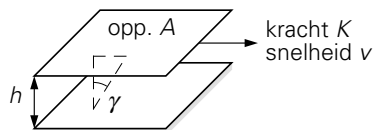
Uiteraard is de viscositeit voor de technologie van groot belang in verband met de verwerkbaarheid. Een vloeibare polymeermassa met een hoge viscositeit vereist hoge drukken om te kunnen worden getransporteerd in vormgevingsmachines. Hoezeer dit belang soms prevaleert hebben we gezien bij de bepalingsmethoden voor de

molmassa; bij sommige thermoplasten, zoals PE, PP en ABS, is het gebruikelijk om een indeling van typen naar molmassa te maken op grond van hun vloeieigenschappen, uitgedrukt in de smeltindex, die bepaald wordt als doorgestroomde hoeveelheid door een standaard capillair.

Bij rubbers vinden we iets soortgelijks, doch nu met behulp van een rotatie-viscosimeter. De Mooney-viscositeit wordt bepaald als het koppel benodigd om twee evenwijdige vlakke platen, waartussen de rubbermassa, ten opzichte van elkaar te laten roteren. Langs deze weg wordt ook een ruwe indruk verkregen van de viscositeit, en daarmee van de molmassa. Hierbij kan worden opgemerkt dat deze meting ook kan dienen om het vulcanisatiegedrag in eerste instantie te karakteriseren; onder vulcanisatiecondities geeft het stijgen van de Mooney-viscositeit aan wanneer het netwerk zich begint te vormen. De viscositeit zal namelijk tijdens het begin van het geleren sterk toenemen. Wil men het hele proces geheel volgen, dan kan een continue rotatie natuurlijk niet gebruikt worden omdat de viscositeit onbegrensd toeneemt; men neemt dan zijn toevlucht tot een oscillatiemeting (met kegel-plaat opstelling), die aanvankelijk de viscositeit weergeeft en later het opbouwen van de elasticiteitsmodulus van het netwerk, zoals bij de Monsanto-Rheometer.

Deze eenvoudige standaard karakteriseringsmethoden verschaffen slechts een aller-eerste indruk van het verwerkingsgedrag. In werkelijkheid treden aanzienlijke complicaties op, met name doordat we bij het definiëren van de viscositeit al in verlegenheid komen als gevolg van niet-Newtons gedrag.

### 5.3.2. Niet-Newtons gedrag



Figuur 5.9. Definitie van viscositeit.

Het spreken over een viscositeit houdt in, dat we stilzwijgend een evenredigheid aannemen tussen spanning en afschuifsnelheid. Dit betekent dat, als we twee platen ten opzichte van elkaar bewegen met daartussen een vloeistof, de benodigde kracht  $K$  evenredig is met de snelheid  $v$  (figuur 5.9), ofwel de schuifspanning,  $\tau = K/A$  evenredig met de snelheidsgradiënt  $v/h$ . De snelheidsgradiënt is gelijk aan de afschuifsnelheid  $\gamma/t$  of  $d\gamma/dt$  of  $\dot{\gamma}$ . Dus:

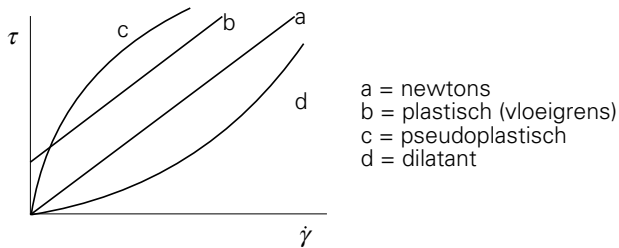
$$K(\cdot) v \quad \text{en} \quad \tau = K/A(\cdot) v/h = \dot{\gamma}$$

De evenredigheidsconstante is per definitie de viscositeit  $\eta$ :

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Als  $\tau$  en  $\dot{\gamma}$  met elkaar evenredig zijn noemen we de vloeistof Newtons. Diverse vloeistoffen wijken echter af van Newtons gedrag, zoals weergegeven in figuur 5.10.

Vloeibare polymeren vertonen vrijwel altijd *pseudoplastisch* gedrag: de vloeisnelheid  $\dot{\gamma}$  neemt sterker dan evenredig toe met de schuifspanning. Een echte viscositeitswaarde is dan ook niet te definiëren; als bijvoorbeeld bij een bepaalde  $\dot{\gamma}$  een waarde voor  $\tau$  gemeten wordt, is  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$  slechts een *schijnbare viscositeit*, die uitsluitend geldt voor één enkel niveau van  $\tau$  of van  $\dot{\gamma}$ .



Figuur 5.10. Mogelijke afwijkingen van Newtons gedrag.

Volledige karakterisering van het vloeigedrag vereist dus de bepaling van de schijnbare viscositeit over een groot bereik van  $\tau$  of van  $\dot{\gamma}$ . Voor lage afschuifnelheden kan gemeten worden met cilindrische of kegel-plaat rotatieviscosimeters, voor hogere  $\dot{\gamma}$  (vanaf  $\approx 1 \text{ sec}^{-1}$ ) met behulp van capillair-viscosimeters.

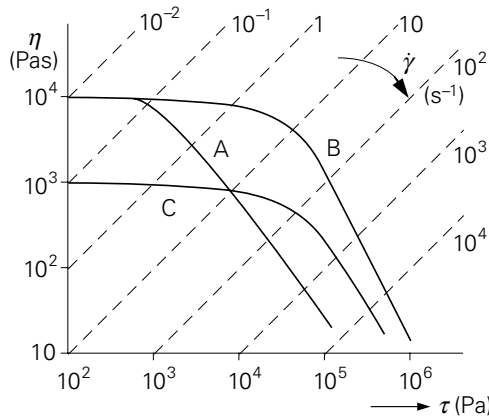
De schijnbare viscositeit kan in het gebied van praktisch voorkomende waarden van de afschuifnelheid onder verwerkingsomstandigheden een factor 10 tot 500 dalen bij toenemende  $\dot{\gamma}$ . Meestal wordt  $\eta$  als functie van  $\tau$  (of ook wel van  $\dot{\gamma}$ ) weergegeven op een log-log schaal. Een voorbeeld is gegeven in figuur 5.11 voor een drietal typen van hetzelfde polymeer.

A en B hebben dezelfde viscositeit bij lage spanning, de 'nulviscositeit' of 'zero-shear viscosity'. Ze hebben dus dezelfde  $\bar{M}_w$ , want de eerder gegeven relatie  $\eta = \bar{M}_w^{3,4}$  geldt voor deze nulviscositeit. C heeft een tien maal lagere waarde, en heeft dus een ongeveer twee maal lagere  $\bar{M}_w$ .

Het verschil tussen A en B ligt aan de molmassaverdeling; bij A is deze breder dan bij B (en bij C). Een bredere molmassaverdeling geeft aanleiding tot een sterkere afwijking van Newtons gedrag. Een eerste benadering van de breedte van de MMV is  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ; wat betreft het effect op het niet-Newton's gedrag is  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  een betere maat. Verder valt op dat, bij hogere schuifspanningen, het effect van de MMV de invloed van  $\bar{M}_w$  op de schijnbare viscositeit zelfs kan overtreffen: de lijnen voor A en C snijden elkaar. Uit figuur 5.11 zou men kunnen concluderen: er is een 'Newton's

gebied' voor A tot  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ sec}^{-1}$  of tot  $\tau = 10^3 \text{ Pa}$ , en voor B tot  $\dot{\gamma} = 1 \text{ sec}^{-1}$  of tot  $\tau = 10^4 \text{ Pa}$ . In dit 'Newtons gebied' is de viscositeit vrijwel constant. Om het niet-Newtons gedrag van polymeren in een formule weer te geven, gebruikt men dikwijls de 'power-law':

$$\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$$



Figuur 5.11. Niet-Newtons gedrag van drie polymeren van dezelfde soort, verschillend in molmassa en -verdeling.

De exponent,  $n$ , de 'power-law-index' is  $n = 1$  voor Newtons gedrag, en  $n < 1$  voor pseudoplastisch gedrag. De schijnbare viscositeit wordt dan gegeven door:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = k \cdot (\dot{\gamma})^{n-1}$$

of door

$$\eta = k^{1/n} \cdot \tau^{(n-1)/n}$$

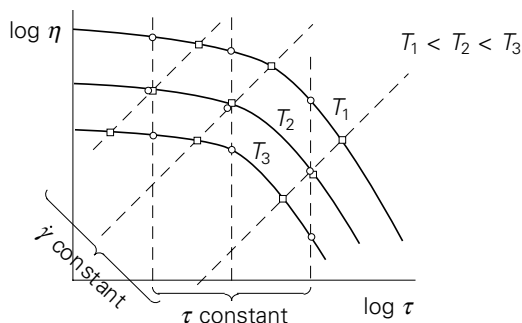
Deze uitdrukkingen geven een redelijke benadering in het gebied waar de curves zoals in figuur 5.11 niet al te veel van rechte lijnen afwijken, dus bijvoorbeeld voor A boven  $1 \text{ sec}^{-1}$  of  $\tau > 3000 \text{ Pa}$ . Voor lagere waarden faalt de power-law, en wel in het bijzonder omdat de viscositeit voor  $\tau = 0$  of  $\dot{\gamma} = 0$  oneindig groot zou worden. Diverse andere benaderingen zijn voorgesteld om aan dit bezwaar tegemoet te komen; bij het doorrekenen van een stroming in een vormgevingsmachine kiest men een formule die in het relevante gebied het beste voldoet.

De temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit wordt soms uitgedrukt in een Arrheniusvergelijking:

$$\eta = c \cdot \exp(\Delta U/kT)$$

Praktisch veranderen de meeste polymeren met een factor tussen 1,5 en 5 per  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bij niet-Newtons gedrag is het belangrijk, hoe de temperatuurafhankelijkheid,

bijvoorbeeld de waarde van de activeringsenergie  $\Delta U$ , wordt vastgelegd, namelijk bij constante afschuifspanning of bij constante afschuifsnellheid. Constante  $\tau$  geeft over het algemeen een meer constante waarde voor  $\Delta U$ , omdat bij temperatuurverandering de  $\log \eta - \log \tau$ -curve in verticale richting opschuift (net als bij verandering van  $M$ ), terwijl met constante  $\dot{\gamma}$  het patroon meer vervormd wordt (zie figuur 5.12).



Figuur 5.12. Temperatuurafhankelijkheid van viscositeit.

De boven beschreven afwijking van Newtons gedrag kan ook in verband worden gebracht met de elasticiteit van de smelt. Dit is immers een rubberelasticiteit, die een gevolg is van de entropiedaling bij het oriënteren van de meest waarschijnlijke, chaotische vorm tot ‘sigaarvormige’ kluwens. Deze glijden in afschuiving gemakkelijker langs elkaar omdat hun onderlinge verstrengelingen geringer worden, met als gevolg een lagere viscositeit.

Wanneer begint dit effect een duidelijke rol te spelen? Als de relaxatietijd van zo’n elastische deformatie groter is dan de tijdschaal waarop deze deformatie plaatsvindt, dus de reciproke afschuifsnellheid  $1/\dot{\gamma}$ . We hebben eerder gezien dat voor een aantal gelijksoortige polymeren met dezelfde vorm van de ketenlengteverdeling, de afwijking van Newtons gedrag begint bij dezelfde waarde van de afschuifspanning, dus (volgens  $\dot{\gamma} = \tau/\eta$ ) bij waarden van  $\dot{\gamma}$  die omgekeerd evenredig zijn met de (nul)viscositeit  $\eta$ . Het is plausibel te veronderstellen dat (alweer bij gelijkvormige molmassaverdelingen) de relaxatietijd van de elastische deformatie evenredig is met de viscositeit (zie ook het volgende hoofdstuk), waarmee bovengenoemde waarneming verklaard is.

Het wordt anders bij een bredere molmassaverdeling. Bij dezelfde  $\bar{M}_w$ , dus dezelfde  $\eta_0$ , worden dan  $\bar{M}_z$  en  $\bar{M}_{z+1}$  groter, en daarmee wordt het elastisch gedrag sterker uitgesproken, hetgeen betekent: een langere relaxatietijd, dus een lagere waarde van  $\dot{\gamma}$  (en van  $\tau$ ), waarbij de viscositeit merkbaar afneemt. De  $\log \eta - \log \tau$  curve wordt dan naar links verschoven.



In feite moeten we spreken over een spectrum van relaxatietijden (zie bijvoorbeeld figuren 5.11 en 6.8), waarbij dan de  $\dot{\gamma}$  waarbij de eerste afwijking van Newtons gedrag optreedt een (reciproke) maat is voor de langste relaxatietijd.

### 5.3.3. Smeltelasticiteit

Zoals al eerder besproken (§ 5.2) vertoont een vloeibaar polymeer op korte tijdschaal ook elastisch gedrag: de vloeistof is visco-elastisch. In een eenvoudig experiment komt dit op twee manieren tot uiting. Laten we een staaf om zijn as roteren in een visco-elastische vloeistof, dan zal, na loslaten, de staaf een eindje terugdraaien. Bovendien zal tijdens het draaien de vloeistof tegen de staaf opkruipen, hetgeen er op wijst dat behalve tangentiële (schuif-)spanningen ook normaalspanningen optreden.

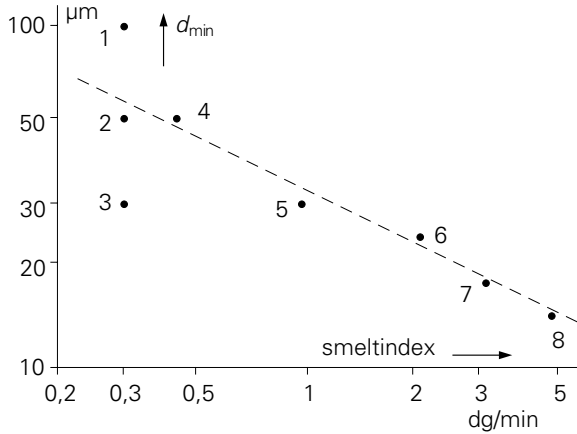
Het elastisch gedrag is sterker uitgesproken bij hogere  $M$ ; hierbij spelen hogere gemiddelden,  $\bar{M}_z$  en  $\bar{M}_{z+1}$  een belangrijke rol, dus in het bijzonder de uitloop van de molmassaverdeling aan de kant van de lange ketens. Enkele zeer lange ketens temidden van veel korte brengen als het ware een samenbindend effect teweeg.

## 5.4. Enkele consequenties voor de verwerking

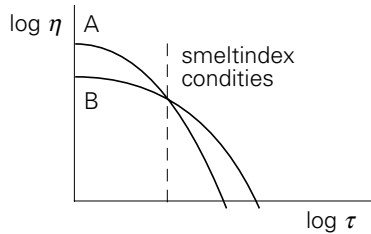
De meeste vormgevingstechnieken gebeuren in de vloeibare fase. Hierbij is de smeltviscositeit de belangrijkste parameter. Deze wordt meestal ruw uitgedrukt in de smeltindex, s.i. (zie § 2.2.4), die een maat voor de reciproke viscositeit genoemd kan worden bij een bepaalde afschuifspanning. Een hogere s.i., dus een lagere viscositeit, betekent een betere verwerkbaarheid. Dit komt bijvoorbeeld tot uiting bij spuitgieten, waar voor lange vloeiwegen typen met een hoge smeltindex worden aanbevolen, en bij foliefabricage, waar een hoge smeltindex de produktie van dunnere folies mogelijk maakt. Een voorbeeld van dit laatste wordt gegeven in figuur 5.13, ontleend aan een door DSM uitgegeven lijst van PE-typen, waarin de minimum bereikbare foliedikte is uitgezet tegen de smeltindex. De nummers 1 en 3 vallen buiten het algemene patroon, waarover straks meer.

De smeltindex is slechts een eenpuntsbepaling van het vloeigedrag en is geen goed criterium voor de verwerkbaarheid als typen van eenzelfde polymeer met sterk verschillende molmassaverdelingen worden vergeleken. Dit blijkt bijvoorbeeld uit figuur 5.11 en ook uit figuur 5.14, waar twee typen van eenzelfde polymeer met dezelfde smeltindex doch met verschillende spreiding in ketenlengte schematisch zijn weergegeven. De curves snijden elkaar bij de schuifspanning zoals die heerst in een smeltindex bepaling ( $2 \cdot 10^4$  Pa). A heeft een hogere  $\bar{M}_w$  doch een bredere distributie. Voor spuitgieten is A aantrekkelijker, aangezien het vulproces van een spuitgietmatrijs bij zeer hoge afschuifsnelheden plaatsvindt. Het sterker uitgesproken

elastisch gedrag verhoogt echter het risico van ingevroren (rubberelastische) deformaties, dus van anisotropie, slechte vorm- en maatstabiliteit en brosheid bij het aanspuitpunt. Dit laatste is een gevolg van het feit dat dwars op de oriëntatierichting de sterkte geringer is.



Figuur 5.13. Minimum foliedikte als functie van smeltindex.



Figuur 5.14. Twee typen met zelfde smeltindex.

Type B uit figuur 5.14 is typisch geschikt voor rotatievormen (rotational moulding). De spanningen en afschuifsnelheden zijn bij dit proces, waarbij de poederdeeltjes voornamelijk onder hun eigen gewicht in verwarmde toestand moeten samenvloeien, zeer klein, zodat de nulviscositeit zo laag mogelijk moet zijn. Voor een gegeven waarde van de smeltindex impliceert dit dus een smalle MMV. Dit brengt ook met zich mee dat, voor een gegeven  $\bar{M}_w$  (samenhangend met de lage viscositeit), de  $\bar{M}_n$  hoger is; de voor rotatiegietsprodukten zo belangrijke eigenschappen als slagsterkte en weerstand tegen spanningscorrosie zijn voornamelijk afhankelijk van het aantal keteneinden dus van  $\bar{M}_n$ .

Een snel transport van een vloeibaar polymeer door een convergerend kanaal veroorzaakt een elongatiestroming, die naast normale visceuze deformatie ook een aanzienlijke elastische component kan bevatten. Na uitstroming kan de aldus elastisch gedeformeerde massa elastische terugvering vertonen, dus een verdikking van de

uittredende straal, de zogenaamde ‘die-swell’, zeer bekend bij extrusie.

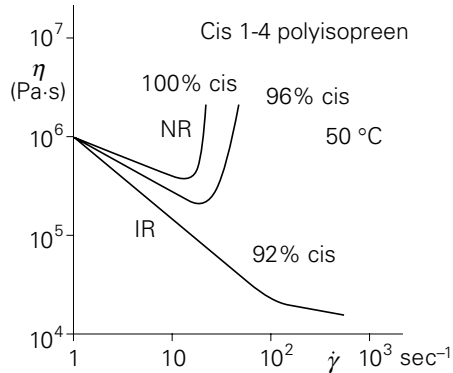
De rubberelastische deformatie van de vloeistofstroom kan dermate groot worden dat de vloeistof breekt. Hoewel de brokstukken naderhand, in het verdere deel van de vormopening, wel weer aan elkaar geplakt worden, is deze ‘smeltbreuk’ een beruchte beperking in de produktiesnelheid bij extrusieprocessen; de enige remedie is het werken op een wat langere tijdschaal zodat het elastisch gedrag minder uitgesproken is.

De snelle vorming van een eindprodukt vereist een snel afkoelen vanuit de smelt; wanneer de smelt nog rubberelastisch gedefformeerd is, worden deze deformaties als ketenoriëntaties ingevroren en veroorzaken anisotropie in de eigenschappen van het eindprodukt en vorm-instabiliteit bij temperatuurverhoging. Van dit invriezen van oriëntaties wordt overigens nuttig gebruik gemaakt bij het fabriceren van vezels en georiënteerde folies; het invriezen vindt daarbij plaats door kristallisatie. Behalve voor het verhogen van stijfheid en sterkte in vezels en folies, kan dit dienstig zijn voor het vervaardigen van krimpfolies voor verpakkingsdoeleinden. Hoe lager de smeltindex des te beter is het polymeer voor dit doel geschikt. Het afwijkende punt 3 in figuur 5.13, waarbij de bereikbare foliedikte extra laag is, behoort dan ook bij een PE-type met extra brede MMV; de vloeit is beter dan op grond van de s.i. verwacht zou worden, en het elastisch gedrag is sterker uitgesproken (hogere  $\bar{M}_2$ ). Punt 1 in dezelfde figuur heeft vermoedelijk een extra smalle MMV blijkens zijn slechtere vloeigedrag bij dezelfde s.i.. Dit type heeft dan ook een zeer hoge scheursterkte en taaiheid, eigenschappen die voornamelijk door  $\bar{M}_n$  bepaald worden.

Een ander voorbeeld betreft polycarbonaat PC. Ook hier zijn reeksen met verschillende  $M$  verkrijgbaar. Van actueel belang is het type met de laagste  $M$ , de laagste smeltviscositeit, voor het vervaardigen van CD-plaatjes, waarbij uiterst fijne detaillering vereist is. De lage  $M$  zorgt tevens voor de laagst mogelijke ingevroren (rubberelastische) deformaties; dit is essentieel om de optische dubbelbreking laag te houden. De slagsterkte van PC is hoog genoeg om bij lage  $M$  toch nog een goed produkt te kunnen maken.

Een duidelijk geval van het belang van oriëntatie tijdens vloeit vinden we bij het spuitgieten van rubbers, met name bij rubbers met stereospecifieke ketenopbouw zoals natuurrubber NR en synthetisch polyisopreenrubber IR. Dit soort rubbers zal namelijk onder rek spontaan kristalliseren (overigens zeer nuttig voor de eigenschappen van het vulcanisaat, zie § 4.5). Bij verwerking, bijvoorbeeld spuitgieten, speelt dit verschijnsel echter een tegenwerkende rol; door de oriëntatie in het convergerend kanaal vlak voor de inspuiting, kan kristallisatie de viscositeit ontoelaatbaar verhogen (figuur 5.15). Met natuurrubber NR (100% cis) is spuitgieten daarom aanzienlijk moeilijker dan met IR met bijvoorbeeld 92% cis. In de praktijk is voor

synthetische polyisopreenrubber slechts ca. 40% nodig van de injectiedruk voor NR.



Figuur 5.15. Vloeigedrag wordt beïnvloed door kristallisatie.

Er zijn vormgevingsprocessen die zich voornamelijk in de rubbertoestand afspelen. Bij plaatvormen, zoals vacuümvormen, moet het plaatvormige halffabrikaat rubberachtige eigenschappen hebben om hanteerbaar te zijn op de machine. De vervorming is dan ook geheel of voornamelijk rubberelastisch, hetgeen gemakkelijk gedemonstreerd wordt door volledig terugveren boven  $T_g$  of eventueel  $T_m$ . Ook bij kalenderen is er zo'n situatie: het afnemen van het vel van de laatste kalenderrol vereist uitgesproken rubberelastisch gedrag.

De verwerkbaarheid bij deze processen is dan ook afhankelijk van de lengte van het rubberplateau op de temperatuurschaal. Amorfe polymeren geven geen probleem; bij kristallijne polymeren is het rubberplateau grotendeels of geheel gemaskeerd door de kristalliniteit (zie § 4.5). Alleen bij hoge molmassa's maken zulke polymeren, zoals PE en PP, nog een kans, en kunnen, onder zeer scherp gecontroleerde temperatuurcondities, nog marginaal vacuümgevormd worden, doch bijvoorbeeld polyamiden hebben te korte ketens.

# 6

## Visco-elasticiteit

### 6.1. Illustratie van elastisch gedrag

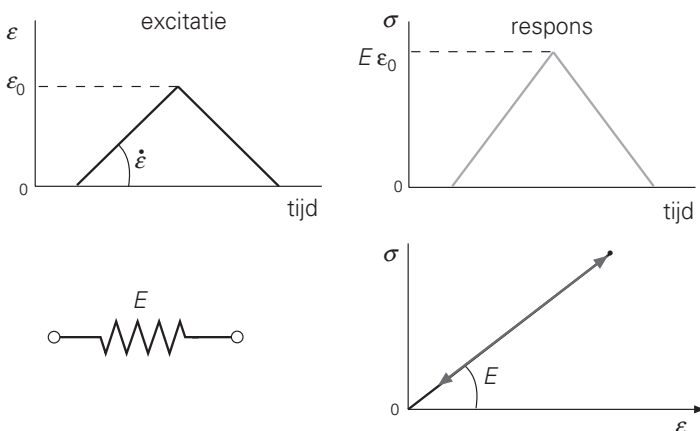
Het gedrag van een lineair elastisch materiaal kan worden beschreven met de wet van Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Deze wetmatigheid stelt dat de spanning rechtvenredig is met de aangelegde rek; de evenredigheidsfactor  $E$  wordt de elasticiteitsmodulus genoemd. Het mechanisch analogon van een elastisch materiaal is een veer.

#### 6.1.1. Respons op constante reksnelheid

Beschouwen we nu een “trekproef” excitatie, weergegeven in figuur 6.1, waarbij het materiaal met een constante reksnelheid  $\dot{\varepsilon}$  wordt belast tot een eindrek  $\varepsilon_0$ , en vervolgens met dezelfde reksnelheid weer wordt ontlast tot  $\varepsilon = 0$ . De respons op deze excitatie volgt rechtstreeks uit de wet van Hooke: de spanning neemt lineair toe als functie van de tijd en bij het ontlasten lineair af. Indien we de spanning uitzetten als functie van de rek vinden we een rechte lijn met helling  $E$ , de elasticiteitsmodulus.



Figuur 6.1. Respons van een elastisch materiaal op een constante reksnelheidsexcitatie.

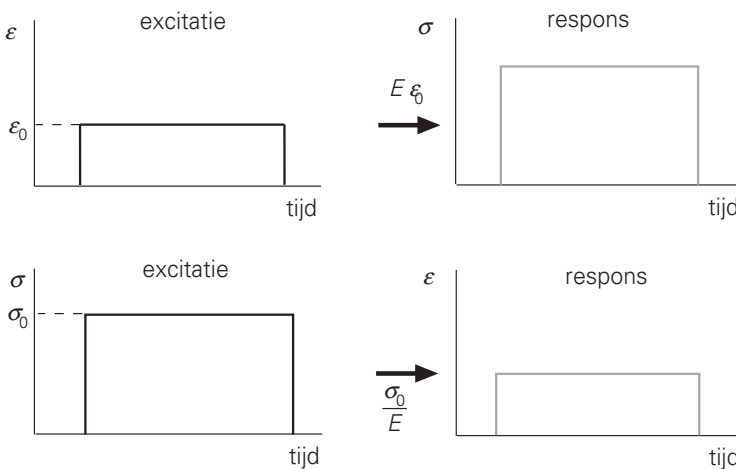
Essentieel voor een elastisch materiaal is dat het belasten en ontlasten langs hetzelfde (spanning-rek) pad gebeurt. Dit betekent namelijk dat alle energie die aan het

materiaal is toegevoerd bij het belasten, bij het ontlasten weer volledig wordt teruggegeven. Er wordt dus *geen* energie gedissipeerd!

Hetzelfde geldt in principe ook voor een niet-lineair elastisch materiaal; er wordt geen energie gedissipeerd, alleen is nu het belastingspad niet meer rechtlijnig.

### 6.1.2. Respons op statische excitatie

Voor de volledigheid kijken we nog naar een aantal andere excitaties. Ten eerste de zgn. “statische” belastingen: constante rek en constante spanning. Beide zijn in figuur 6.2 weergegeven.



Figuur 6.2 Respons van een elastisch materiaal op een statische rek resp. statische spanningexcitatie.

In het eerste geval wordt de *rek* op een willekeurig tijdstip instantaan aangebracht, een bepaalde periode constant gehouden, en vervolgens wordt het materiaal instantaan ontlast. Voor een elastisch materiaal zal de spanning op het moment van het aanbrengen van de rek instantaan toenemen naar  $\sigma = E \cdot \epsilon_0$  en vervolgens deze waarde houden totdat de rek weer instantaan verwijderd wordt.

In het tweede geval wordt de *spanning* op een willekeurig tijdstip instantaan aangebracht, een bepaalde periode constant gehouden, en vervolgens weer verwijderd. Op het moment van het aanbrengen van de spanning zal de rek voor een elastisch materiaal instantaan toenemen naar  $\epsilon = \sigma_0 / E$ . Ook hier zal het materiaal deze waarde behouden tot de spanning verwijderd wordt.

Het is overigens handig om hier al de compliantie  $D$  te introduceren:  $D = 1/E$ . Gebruikmakend van de compliantie  $D$  is de elastische rek na aanleggen van de spanning  $\epsilon = D \cdot \sigma_0$ .

### 6.1.3. Respons op dynamische excitatie

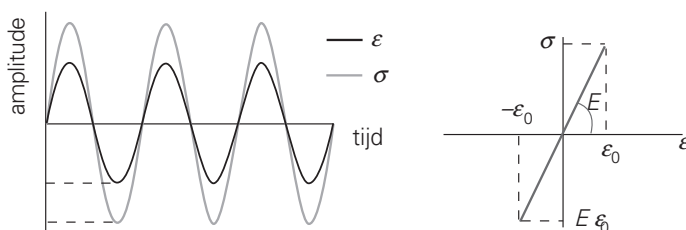
Beschouw nu een elastisch materiaal dat wordt belast met een sinusvormige rekexcitatie:

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

Gebruikmakend van de wet van Hooke ( $\sigma = E \cdot \varepsilon$ ) is de spanningsrespons direct op te schrijven:

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$$

Dit betekent dat het spanningssignaal volledig *in fase* gaat met het reksignaal. De amplitude van het spanningssignaal is gelijk aan  $E\varepsilon_0$ , en dus onafhankelijk van de frequentie  $\omega$ . Indien we beide signalen tegen elkaar uitzetten (spanning vs. rek) zien we wederom dat het belasten en ontlasten van een elastisch materiaal langs hetzelfde pad gebeurt. Alle energie die bij het belasten aan het materiaal wordt toegevoerd, wordt bij ontlasten volledig aan de omgeving teruggegeven.



Figuur 6.3. Respons van een elastisch materiaal op een dynamische rekexcitatie.

## 6.2. Illustratie van visceus gedrag

Het gedrag van een lineaire vloeistof kan worden beschreven met de wet van Newton:

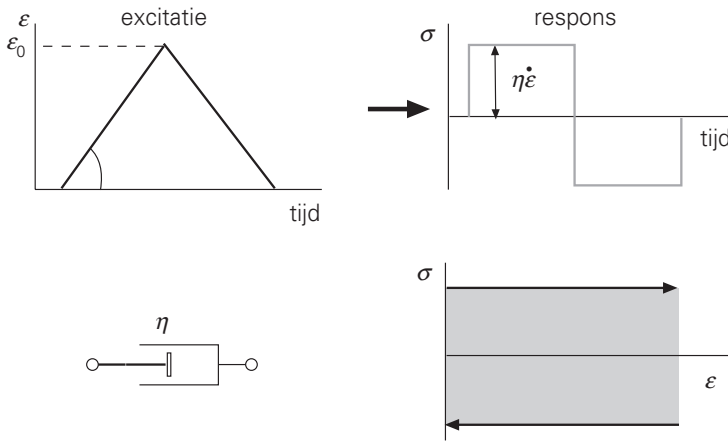
$$\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$$

Deze wetmatigheid stelt dat de spanning recht evenredig is met de aangelegde reksnelheid; de evenredigheidsfactor  $\eta$  wordt viscositeit genoemd. Het mechanisch analogon van een visceus materiaal (vloeistof) is een demper.

### 6.2.1. Respons op constante reksnelheid

Beschouwen we nu weer de “trekproef” excitatie, dan zien we dat op het moment dat de vloeistof met een constante reksnelheid wordt belast, de spanning instantaan naar

een constante waarde springt. Bij het ontlasten verandert de spanning, simultaan met de reksnelheid, van teken.



Figuur 6.4. Respons van een visceus materiaal op een constante reksnelheids excitatie.

Indien we nu de spanning uitzetten als functie van de rek zien we dat het belasten en ontlasten nu niet langs hetzelfde pad gebeurt. Sterker nog, om de vloeistof terug te deformereren naar  $\epsilon = 0$  moet dezelfde hoeveelheid energie toegevoerd worden als voor het “belastingspad”. Uit het voorbeeld is wel duidelijk dat voor een vloeistof *alle* energie die aan het materiaal wordt toegevoerd volledig wordt gedissipeerd (grijs oppervlak in figuur 6.4).

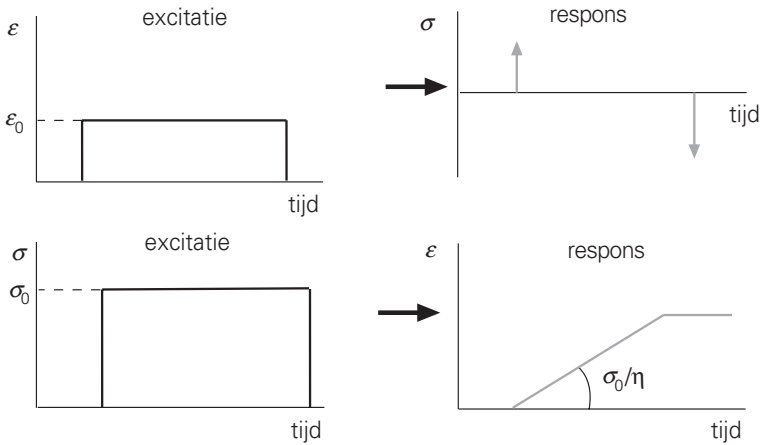
### 6.2.2. Respons op statische excitatie

Ook voor een vloeistof kijken we even naar de respons op een statische spanning of rek excitatie. Beide zijn in figuur 6.5 weergegeven.

Aangezien bij een vloeistof de spanning is gekoppeld aan de reksnelheid, zal bij een statische rekexcitatie alleen bij het aanleggen en verwijderen van de rek een spanningspiek optreden. Gedurende de tijd dat de rek constant wordt gehouden zal er geen spanning op de vloeistof staan.

Bij een statische spanningsexcitatie zal bij het aanbrengen van de spanning de vloeistof met een constante reksnelheid gaan deformereren. De waarde van de reksnelheid volgt rechtstreeks uit de wet van Newton:  $\dot{\epsilon} = \sigma_0/\eta$ . Op het moment dat de spanning wordt verwijderd zal de reksnelheid gelijk aan nul worden. Als gevolg daarvan zal de vloeistof niet terugdeformereren en dus een “blijvende” deformatie vertonen.





Figuur 6.5. Respons van een visceus materiaal op een statische rek resp. statische spanningexcitatie.

### 6.2.3. Respons op dynamische excitatie

Beschouwen we nu een vloeistof die wordt belast met een sinusvormige rekexcitatie:

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

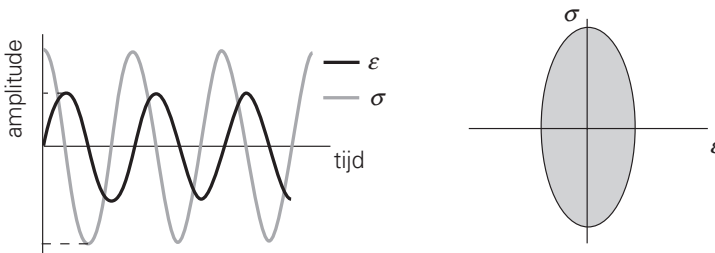
Aangezien voor een Newtonse vloeistof de spanning schaal met de reksnelheid nemen we de tijdsafgeleide hiervan:

$$\dot{\varepsilon}(t) = \omega \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) = \omega \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \pi/2)$$

De spanningsrespons is nu gelijk aan:

$$\sigma(t) = \eta \dot{\varepsilon}(t) = \eta \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \pi/2)$$

Dit betekent dat het spanningssignaal bij een vloeistof  $\pi/2$  radialen ( $90^\circ$ ) zal *voorijlen* op het reksignaal. De amplitude van het spanningssignaal is gelijk aan  $\eta \omega \varepsilon_0$ , en is dus afhankelijk van de opgelegde frequentie.



Figuur 6.6. Respons van een visceus materiaal op een dynamische rekexcitatie.

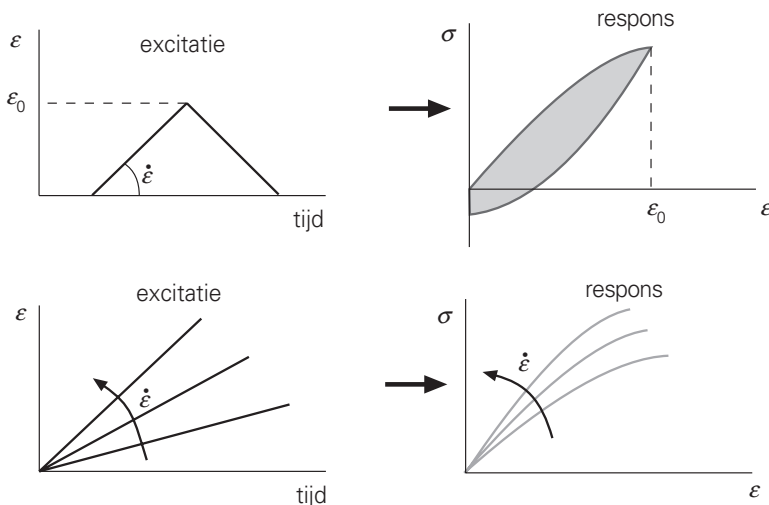
Indien we beide signalen tegen elkaar uitzetten (spanning vs. rek) zien we wederom dat alle energie die bij het belasten aan het materiaal wordt toegevoerd, volledig gedissipeerd wordt (grijs oppervlak in figuur 6.6).

### 6.3. Illustratie van viscoelastisch gedrag

In het voorafgaande hebben we kunnen zien dat een elastisch materiaal *geen* energie dissipeert, terwijl een visceus materiaal *volledige* energiedissipatie vertoont. Kijken we nu naar een viscoelastisch materiaal dan zal dat *gedeeltelijke* energiedissipatie vertonen. Het materiaal kan dus gedeeltelijk energie opslaan, zoals een elastische stof, en de rest wordt gedissipeerd, zoals bij een vloeistof. Een viscoelastisch materiaal heeft dus zowel “visceuze” als “elastische” trekjes. Deze combinatie geeft aanleiding tot tijdsafhankelijk gedrag, waarvan we enkele voorbeelden zullen presenteren.

#### 6.3.1. Respons op constante reksnelheid

In een “trekproef” excitatie zien we dat een viscoelastisch materiaal, net als een elastisch materiaal, een geleidelijke spanningsopbouw vertoont. Bij het ontlasten is echter duidelijk dat het materiaal niet volledig elastisch is: de toegevoerde energie wordt gedeeltelijk gedissipeerd (grijs oppervlak in figuur 6.7).

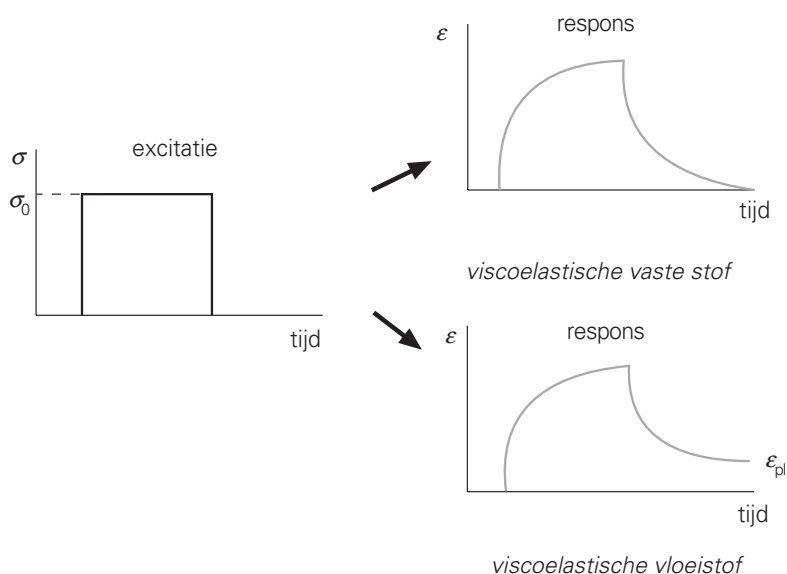


Figuur 6.7. Respons van een viscoelastisch materiaal op een constante reksnelheids excitatie.

Karakteristiek voor viscoelastisch materialen is dat de spannings-rekcurve afhankelijk wordt van de aangelegde reksnelheid. Hoe hoger de reksnelheid, des te hoger de modulus van het materiaal.

### 6.3.2. Respons op statische excitatie

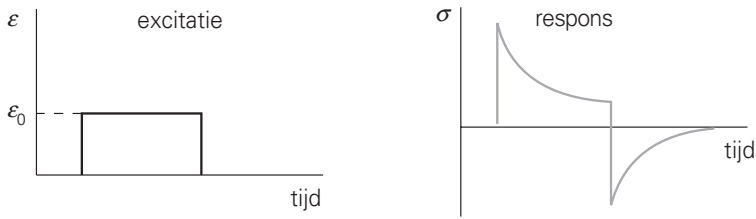
In figuur 6.8 is de respons van een viscoelastisch materiaal op een statische spanningsexcitatie weergegeven. Bij het aanbrengen van de spanning zal het materiaal initieel een elastische respons vertonen: de rek neemt instantaan toe. In tegenstelling tot een elastische stof zal het materiaal echter onder de invloed van de spanning in de tijd verder gaan deformeren, een verschijnsel dat we ook wel “kruip” noemen. Bij het ontlasten zal er weer een initiële elastische respons optreden (instantane afname van de rek), waarna de rek als functie van de tijd verder af zal nemen. In sommige gevallen zal de rek volledig terugkeren naar nul; we spreken dan over een *viscoelastische vaste stof*. In andere gevallen zal er een blijvende deformatie resteren ( $\epsilon_{pl}$ ); we spreken dan over een *viscoelastische vloeistof*.



Figuur 6.8. Respons van een viscoelastische vaste stof en een viscoelastische vloeistof op een statische spanningsexcitatie.

Een goed voorbeeld van een viscoelastische vaste stof is een gecrosslinked polymeer. Het chemische netwerk zorgt ervoor dat het materiaal altijd in zijn oorspronkelijke staat terug keert, het materiaal is dus vormvast.

De respons op een statische rekexcitatie is weergegeven in figuur 6.9. Bij het aanleggen van de rek neemt de spanning ook instantaan toe: de initiële elastische respons. Met verloop van tijd neemt de spanning af: men noemt dit verschijnsel *spanningsrelaxatie*. Als we de rek instantaan terugbrengen naar nul zien we dat de spanning negatief wordt: we moeten het materiaal dus terugdrukken naar rek nul. Na verloop van tijd relaxeert deze spanning weg, het materiaal verkeert dan weer in de oorspronkelijke staat.



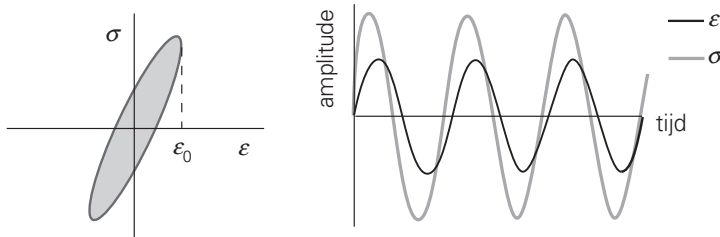
Figuur 6.9. Respons van een viscoelastisch materiaal op een statische rekexcitatie.

### 6.3.3. Respons op dynamische excitatie

De algemene respons van een viscoelastisch materiaal op een sinusvormige rekexcitatie met amplitude  $\epsilon_0$  kan worden beschreven met:

$$\sigma(t) = E_d(\omega) \cdot \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \delta(\omega))$$

D.w.z. dat het spanningsignaal ook sinusvormig is, met dezelfde frequentie  $\omega$  als de rekexcitatie, maar in fase vóórrijlt over een hoek  $\delta$  (de zgn. *verlieshoek*). De waarde van  $\delta$  ligt altijd tussen  $0^\circ$  (elastische stof) en  $90^\circ$  (vloeistof). De spanningsamplitude is gelijk aan  $E_d \epsilon_0$ , waarbij  $E_d$  de *dynamische modulus* wordt genoemd. Zowel de dynamische modulus  $E_d$  als de verlieshoek  $\delta$  zijn afhankelijk van de opgelegde frequentie  $\omega$ , en in het geval van polymeren, ook sterk afhankelijk van de temperatuur. Indien we spanning- en reksignaal tegen elkaar uitzetten (figuur 6.10) zien we dat een gedeelte van de energie wordt gedissipeerd. Een viscoelastisch materiaal vertoont dus demping (ook wel hysteresis genoemd).



Figuur 6.10. Respons van een viscoelastisch materiaal op een sinusvormige rekexcitatie.

Om dit gedrag beter te kunnen begrijpen is het illustratief om de spanningsrespons te herschrijven. Hiervoor maken we gebruik van de goniometrische relatie dat:

$$\sin(\alpha + \beta) = \cos(\alpha) \sin(\beta) + \sin(\alpha) \cos(\beta)$$

Hiermee volgt voor de spanningsrespons:

$$\sigma(t) = E_d \cdot \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \epsilon_0 \cdot [E_d \cos(\delta) \sin(\omega t) + E_d \sin(\delta) \cos(\omega t)]$$

Door de introductie van twee nieuwe grootheden, de opslagmodulus  $E'$  en de verliesmodulus  $E''$  volgens:

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

volgt:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot [E' \cdot \sin(\omega t) + E'' \cdot \cos(\omega t)]$$

We zien nu dat de spanningsrespons is opgebouwd uit twee bijdragen: één die, net als bij een elastische vaste stof, volledig *in fase* met de excitatie is, en een die, net als bij een vloeistof,  $90^\circ$  voorijlt. De “elastische” bijdrage wordt bepaald door de opslagmodulus  $E'$ , de “vloeistof” bijdrage door de verliesmodulus  $E''$ . De benaming “verliesmodulus” wordt duidelijk als we berekenen hoeveel energie gedissipeerd wordt in één cyclus:

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

dit blijkt namelijk gelijk te zijn aan:

$$W = \pi \varepsilon_0^2 E''$$

Dit betekent dat de gedissipeerde energie recht evenredig is met  $E''$ , vandaar de naam *verliesmodulus*. De *opslagmodulus*  $E'$  geeft het vermogen aan van het materiaal om elastisch energie op te slaan (deze energie komt bij ontlasten weer volledig vrij). De opslagmodulus geeft dus de elastische bijdrage van het viscoelastische materiaal, de verliesmodulus geeft de visceuze (vloeistof) bijdrage.

Net als de dynamische modulus  $E_d$  en de verlieshoek  $\delta$  zijn de opslagmodulus  $E'$  en de verliesmodulus  $E''$  afhankelijk van de belastingsfrequentie  $\omega$  en de temperatuur. Uiteraard zijn  $E_d$  en  $\delta$  ook eenvoudig te bepalen als men de waarden van  $E'$  en  $E''$  kent:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'}; E_d = \sqrt{E'^2 + E''^2};$$

## 6.4. Lineaire viscoelasticiteitstheorie

### 6.4.1. Lineair viscoelastisch gedrag

Voor het beschrijven van de tijdsafhankelijke respons van een viscoelastisch materiaal is een wiskundige methode beschikbaar: de klassieke lineaire visco-

elasticiteitstheorie. Deze theorie is gebaseerd op twee belangrijke aannamen: 1) proportionaliteit en 2) superpositie.

Proportionaliteit houdt in dat de respons van een viscoelastisch materiaal altijd proportioneel is met de excitatie. Dit wil bijvoorbeeld zeggen dat als een rekverloop  $\varepsilon_1(t)$  leidt tot een respons  $\sigma_1(t)$ , een rekverloop van  $c \cdot \varepsilon_1(t)$  zal leiden tot een respons  $c \cdot \sigma_1(t)$ . Een verdubbeling van de grootte van de excitatie zal, voor een lineair viscoelastisch materiaal, leiden tot een verdubbeling van de spanningsrespons.

Het superpositie-principe is iets complexer. Het stelt dat de respons op een volgorde van verschillende excitaties kan worden gezien als de som van de responsen van iedere individuele excitatie. Dit wil zeggen dat als een rekverloop  $\varepsilon_1(t)$  leidt tot een respons  $\sigma_1(t)$ , en een rekverloop  $\varepsilon_2(t)$  leidt tot een respons  $\sigma_2(t)$ , een gecombineerde excitatie  $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$  zal leiden tot de respons  $\sigma_1(t) + \sigma_2(t)$ . De combinatie van proportionaliteit en superpositie houdt dus bijvoorbeeld in dat de excitatie:

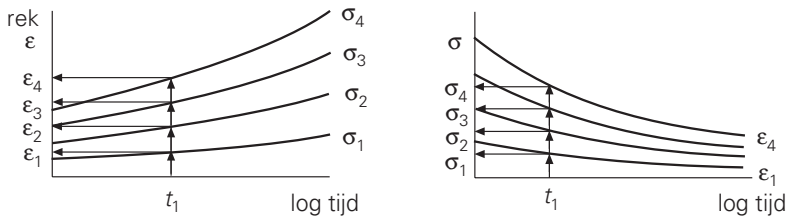
$$a \cdot \varepsilon_1(t) + b \cdot \varepsilon_2(t)$$

een respons zal geven van :

$$a \cdot \sigma_1(t) + b \cdot \sigma_2(t)$$

Zonder al te veel in de formules te duiken zullen we in het volgende de essentie van proportionaliteit en superpositie iets uitgebreider bekijken.

#### 6.4.2. Proportionaliteit: theorie en praktijk



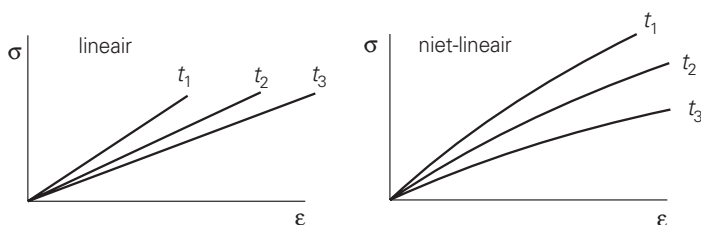
Figuur 6.11. Kruip- en relaxatie-respons van een viscoelastisch materiaal.

In figuur 6.11 is schematisch de kruiprespons van een lineair viscoelastisch materiaal gegeven. Bij de kruipproef wordt er instantaan (in theorie!) een spanning  $\sigma$  aangelegd, die vervolgens constant wordt gehouden. Als gevolg van deze belasting zal een viscoelastisch materiaal kruip vertonen: de rek neemt toe als functie van de belastingstijd. Voor een lineair viscoelastisch materiaal zal de rek altijd proportioneel zijn met de aangelegde spanning:  $\varepsilon(t) = D(t) \cdot \sigma$ . De functie  $D(t)$  is de zogenaamde *kruipcompliantie* (dimensie  $\text{Pa}^{-1}$ ). In figuur 6.11 is ook de spanningsrelaxatierespons geschetst. Bij deze proef wordt er instantaan een rek  $\varepsilon$  aangelegd, die vervolgens constant wordt gehouden. In deze belastingvorm zal de spanning als functie van de

tijd afnemen. Voor een lineair viscoelastisch materiaal zal de spanning altijd proportioneel zijn met de aangelegde rek:  $\sigma(t) = E(t) \cdot \varepsilon$ . De functie  $E(t)$  is de zogenaamde *relaxatiemodulus* (dimensie Pa).

Of een materiaal echt proportioneel gedrag vertoont kan eenvoudig worden onderzocht met behulp van *isochronen*. Een isochroon is als het ware een weergave van het spannings-rek gedrag van het materiaal voor één bepaald tijdstip. De constructie van een *isochroon* voor het tijdstip  $t = t_1$  is weergegeven in figuur 6.11. Voor een zg. kruipisochroon wordt bij  $t = t_1$  gekeken welke rek er bereikt is voor de verschillende spanningen. De zo verkregen spanning-rek combinaties worden grafisch tegen elkaar uitgezet. Het resultaat is weergegeven in figuur 6.12 voor een lineair viscoelastisch materiaal, en zoals dit er in de praktijk voor een polymeer uit zou zien.

Voor een lineair viscoelastisch materiaal zijn de kruipisochronen perfect lineair. De helling is lager naar mate de tijd hoger is. Dit is eenvoudig in te zien:



Figuur 6.12. Kruipisochronen: links voor een lineair viscoelastisch materiaal (theorie), rechts een meer realistische curve, zoals men ze in de praktijk vindt.

Op tijdstip  $t_1$  geldt  $\varepsilon(t) = D(t) \cdot \sigma$ , en dus geldt er voor de isochroon:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{D(t_1)}$$

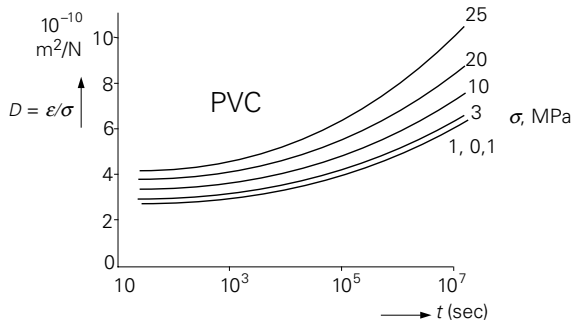
In de praktijk meet men echter bijna nooit lineaire isochronen. Een meer realistisch gedrag is ook weergegeven in figuur 6.12. Het is hier direct duidelijk dat het gedrag sterk niet-lineair is. Alleen bij zeer lage  $\sigma$  en  $\varepsilon$  is er lineariteit als limietgeval.  $D(t)$  is eigenlijk dus  $D(t, \sigma)$ .

Een andere manier om deze niet-lineariteit zichtbaar te maken is het reduceren van de kruipcurves:  $D(t) = \varepsilon(t)/\sigma$ . Voor een lineair viscoelastisch materiaal zou voor elk spanningsniveau  $D(t)$  hetzelfde moeten zijn. Zoals weergegeven in figuur 6.13 voor PVC blijkt het kruipgedrag echter duidelijk niet-lineair.

Hetzelfde verhaal gaat overigens ook op voor relaxatie. Er kan vanuit de spanningsrelaxatie respons (figuur 6.11) ook een isochroon geconstrueerd worden:

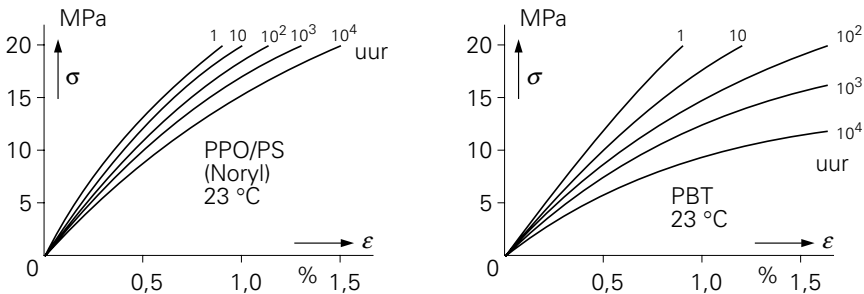
de *spanningsrelaxatie isochroon*. Het verloop van deze isochroon is kwalitatief gelijk aan dat van de kruipisochroon, echter niet kwantitatief!!!

De beschikbare isochronen zijn meestal met kruipmetingen bepaald. De reden hiervoor is dat een lange duur kruipproef vanuit een experimenteel oogpunt veel eenvoudiger (minder storingsgevoelig) is.



Figuur 6.13. Niet-lineariteit van kruip bij PVC.

Figuur 6.14 geeft enkele isochronenbundels zoals verstrekt door een grondstoffenfabrikant (GE). Evenals we eerder gezien hebben bij vergelijking van POM met PC, blijkt ook hier de grotere kruipsnelheid van semi-kristallijn polymeer (polybuteen-tereftalaat PBT vergeleken met het amorphe mengsel van polyfenyleenoxyde PPO en polystyreen PS).



Figuur 6.14. Voorbeelden van kruipisochronen.

### 6.4.3. Superpositie: theorie en praktijk

Het superpositiebeginsel stelt dat elke ingreep zijn eigen bijdrage tot een (later) effect heeft, onafhankelijk van de andere ingrepen. Deze formulering is van belang omdat niet alleen de grootte van de ingreep, maar ook de tijdsduur, die hierna tot de waarneming van het effect verloopt, invloed heeft op de grootte van het effect.

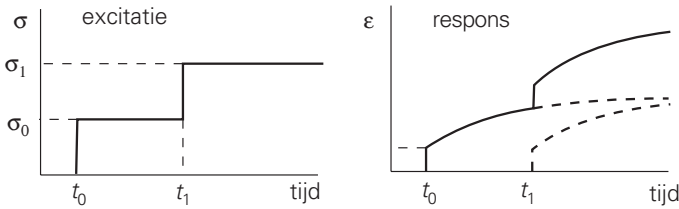
Ter verduidelijking van het superpositieprincipe gaan we kijken naar een tweestaps kruipproef (zie figuur 6.15). Hierbij wordt op het tijdstip  $t = t_0$  instantaan een



spanning  $\sigma_0$  aangelegd. Deze wordt constant gehouden totdat op tijdstip  $t = t_1$  de spanning instantaan wordt verhoogd tot  $\sigma_1$ .

De kruiprespons voor  $t_0 \leq t < t_1$  kan eenvoudig worden beschreven met behulp van de kruipcompliantie  $D(t)$ :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \cdot D(t - t_0)$$



Figuur 6.15. Superpositie bij een tweestaps kruipproef.

De compliantiefunctie loopt over  $t - t_0$  omdat in dit voorbeeld de belasting op tijdstip  $t = t_0$  en niet op tijdstip  $t = 0$  wordt aangelegd. Om de respons voor  $t \geq t_1$  te kunnen beschrijven maken we gebruik van het superpositieprincipe. Dit stelt dat de respons op de twee stappen gezien kan worden als de som van de twee individuele responsen. Indien we de tweede stap, ter grootte  $\sigma_1 - \sigma_0$ , individueel bekijken, dan is de respons daarvan (voor  $t \geq t_1$ ):

$$\varepsilon(t) = (\sigma_1 - \sigma_0) \cdot D(t - t_1)$$

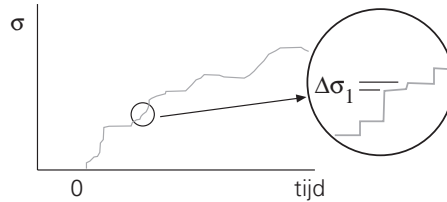
Gebruikmakend van superpositie wordt de totale respons voor  $t \geq t_1$ :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \cdot D(t - t_0) + (\sigma_1 - \sigma_0) \cdot D(t - t_1)$$

Deze sommering kan ook grafisch gebeuren; dit is weergegeven in figuur 6.15.

De essentie van superpositie is dus eigenlijk dat iedere ingreep invloed heeft op de respons van het materiaal. Het is wel zo dat de invloed van een belastingsverandering alleen bij korte tijden grote invloed heeft. Dit kan men inzien indien we naar ons voorbeeld kijken voor  $t \gg t_1$ ; voor zeer lange belastingstijden is er nauwelijks meer verschil tussen  $(t - t_0)$  en  $(t - t_1)$ . Dit betekent dat voor lange tijden de respons van ons voorbeeld niet meer te onderscheiden is van de respons op een excitatie waarbij  $\sigma_1$  ineens op tijdstip  $t = t_0$  wordt aangelegd. Men noemt dit verschijnsel ook wel “fading memory”. Het is overigens te bewijzen dat het verschil al kleiner dan 1% is indien  $t \geq 10 \cdot t_1$ .

Het superpositieprincipe kan ook worden gebruikt om de respons op een willekeurige excitatie te voorspellen. In principe neemt men dan bijvoorbeeld een volgorde van een  $n$ -tal excitaties; telkens met een verandering van de spanning ter grootte  $\Delta\sigma_i$  op tijdstip  $t_i$  (zie figuur 6.16).



Figuur 6.16. Schematische weergave van de aanpak van een willekeurig belastingspad.

Geheel analoog aan ons vorige voorbeeld is er nu voor  $t \geq t_n$  af te leiden dat:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i \cdot D(t - t_i)$$

Als in dit voorbeeld  $n$  naar oneindig gaat, is het eleganter om een integraalnotatie te gebruiken. Deze werd eind 19e eeuw ontwikkeld door Boltzmann; de zgn. Boltzmann superpositie-integraal. In de kruip- (of retardatie-)vorm luidt deze:

$$\varepsilon(t) = \int_0^t D(t - t') \cdot \dot{\sigma}(t') dt'$$

In de situatie dat de rek wordt voorgeschreven kennen we de relaxatievorm:

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t - t') \cdot \dot{\varepsilon}(t') dt'$$

waarbij  $E$  de relaxatiemodulus is. Het feit dat er twee formuleringen zijn doet vermoeden dat de retardatievorm alleen voor spanningsexcitatie, en de relaxatievorm alleen voor rekexcitatie is. Dit is echter een misverstand: met ieder van de twee formuleringen is het volledige gedrag te beschrijven.

De functies  $E(t)$  en  $D(t)$  zijn om twee redenen belangrijk. Ze geven enerzijds aan hoe het gedrag van een polymeer in de praktijk, in belaste toestand, van de tijd afhangt; ze zijn dus van belang voor het construeren met kunststoffen. Anderzijds verschaft de kennis van deze functies inzicht in de moleculaire mechanismen die eraan ten grondslag liggen, en vormt dus een waardevolle bijdrage in de kennis van de relaties tussen structuur en eigenschappen.

## 6.5. Viscoelastische functies

In het voorafgaande hebben we gezien dat met behulp van de Boltzmann superpositie-integraal het gedrag van een lineair viscoelastisch materiaal in principe volledig te beschrijven is. Natuurlijk vereist dit wel dat één van de viscoelastische

functies  $E(t)$  of  $D(t)$  bekend is. Hierbij worden we geconfronteerd met een heel praktisch probleem: de wiskundige beschrijving van deze functies.

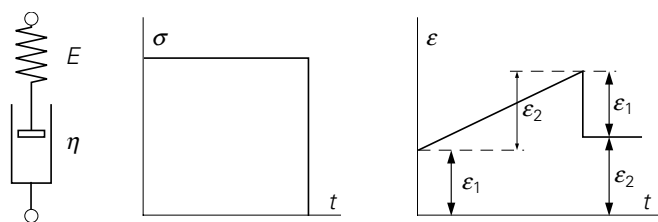
Voor een elastisch materiaal hebben we als mechanisch analogon een veer-element. Het gedrag wordt volledig beschreven door de wet van Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Voor een visceus materiaal hebben we als mechanisch analogon een demper. Het gedrag hiervan wordt volledig beschreven door de wet van Newton:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon}$$

Door nu combinaties van veren en dempers als model te gebruiken, bijvoorbeeld een serieschakeling of een parallelschakeling, kunnen eenvoudige visco-elastische *basis-functies* gevonden worden. De serieschakeling van een veer en een demper (figuur 6.17) wordt het *Maxwell-element* genoemd; het gedrag onder constante spanning  $\sigma$  is de som van dat der samenstellende delen:



Figuur 6.17. Responsie van een Maxwell-element.

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \cdot t = \sigma \left[ \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right]$$

dus een spontane elastische rek die bij  $\sigma = 0$  terugveert plus permanente vloeï. Ruwweg zou dit element het gedrag van een vloeibaar polymeer kunnen representeren; we hebben immers gezien dat daarbij behalve het gewone vloeistofgedrag ook een elastische component optreedt, die bij het opheffen van de belasting terugveert.

Naast dit geval van kruip bij constante belasting beschouwen we ook de spanningsrelaxatie die optreedt bij constante rek. Op het tijdstip  $t = 0$  wordt het model sprongsgewijs gedeformeerd tot een rek  $\varepsilon$ . De instantane respons is een spanning  $\sigma_0 = E \cdot \varepsilon$ ; de veer wordt gerekt, de demper doet niets. De demper is op  $t = 0$  aan dezelfde spanning onderworpen en gaat dus vloeïen, waarbij de rek in de veer afneemt en daarmee de spanning.

Op het tijdstip  $t$  is de deformatie van de veer  $\varepsilon_1$  en die van de demper  $\varepsilon_2$ , terwijl in beide de spanning  $\sigma_1 = \sigma_2$ . Nu geldt:

$$\sigma_1 = E \cdot \varepsilon_1 = \sigma_2 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \eta \frac{d(\varepsilon - \varepsilon_1)}{dt} = -\eta \frac{d\varepsilon_1}{dt}$$

want

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$$

$$-\eta \frac{d\varepsilon_1}{dt} = E \cdot \varepsilon_1$$

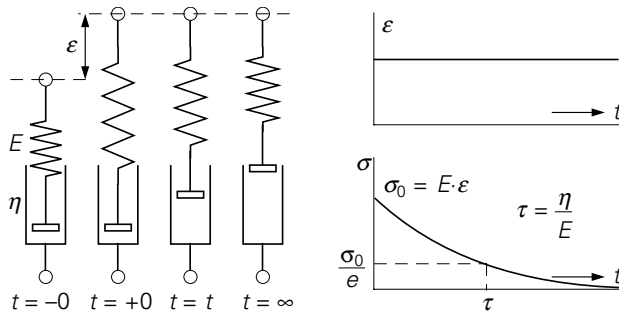
$$\frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} = -\frac{E}{\eta} dt$$

$$\ln \varepsilon_1 = -\frac{E}{\eta} \cdot t + c$$

$$\varepsilon_1 = \exp(-(E/\eta) \cdot t) \cdot c'$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon_1 = E \cdot \exp(-(E/\eta) \cdot t) \cdot c'$$

Op  $t = 0$  is  $\sigma = E \cdot \varepsilon$ , dus  $\sigma(t) = E \cdot \varepsilon \exp(-(E/\eta)t) = E \cdot \varepsilon \exp(-t/\tau)$  waarin  $\tau = \eta/E$ , de *relaxatietijd*. De relaxatietijd, zoals aangegeven in figuur 6.18, is de tijd waarin de spanning terugvalt tot op  $1/e$  maal zijn beginwaarde (ongeveer 37%).



Figuur 6.18. Spanningsrelaxatie Maxwell element.

Parallel schakelen van  $E$  en  $\eta$  levert een *Kelvin-Voigt* element. Dit model laat geen instantane deformatie toe (de kracht op de demper zou oneindig groot worden), en vertoont geen spanningsrelaxatie. Bij constante spanning treedt *kruip* op; op het tijdstip  $t$  is de rek  $\varepsilon(t)$ ; de spanning in de veer is dan

$$\sigma_1 = E \cdot \varepsilon(t)$$

die in de demper

$$\sigma_2 = \eta \cdot \frac{d\varepsilon(t)}{dt}$$

en de totale spanning,  $\sigma_1 + \sigma_2 = \sigma$  is constant.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

$$\eta \frac{d\varepsilon}{dt} = -E \cdot \varepsilon + \sigma$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking is:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} [1 - \exp(-t/\tau)]$$

met  $\tau = \eta/E$ .

Op  $t = 0$  is  $\varepsilon = 0$ , voor  $t = \infty$  is  $\varepsilon = \sigma/E$ ; deze einddeformatie wordt asymptotisch bereikt. Na opheffen van de spanning op een nieuw tijdstip  $t = 0$ , waarbij  $\varepsilon = \varepsilon_1$ , volgt uit:

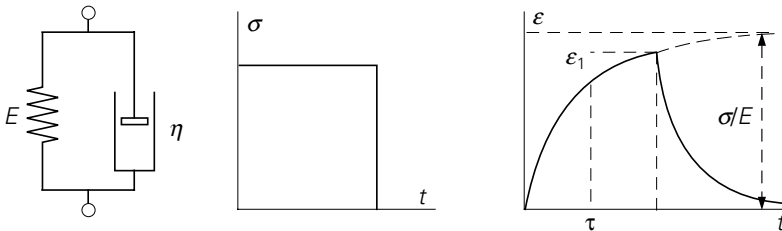
$$\sigma = 0 = E \cdot \varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

en

$$\eta \frac{d\varepsilon}{dt} = -E \cdot \varepsilon$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \exp(-t/\tau)$$

dat wil zeggen: het vormherstel verloopt asymptotisch naar  $\varepsilon = 0$  met dezelfde relaxatietijd  $\tau = \eta/E$ ; zie figuur 6.19.



Figuur 6.19. Kruip van een Kelvin-Voigt element.

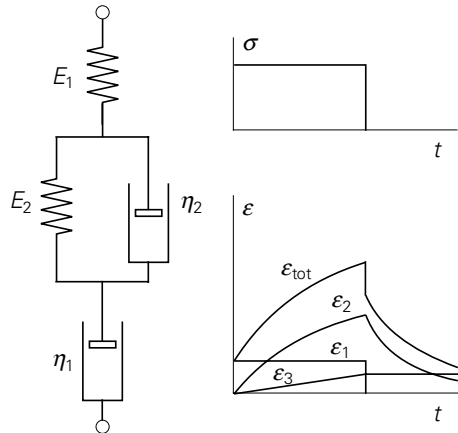
Beide modellen, het Maxwell element en het Kelvin-Voigt element, zijn beperkt in hun weergave van het werkelijke viscoelastisch gedrag; het eerste beschrijft wel spanningsrelaxatie doch slechts irreversibele vloeï; het tweede beschrijft kruip, doch zonder instantane deformatie, en beschrijft geen spanningsrelaxatie. Een combinatie van beide in serie-schakeling, het *Burgers* model, biedt meer mogelijkheden. Het is zeer goed geschikt om, in kwalitatieve zin, kruip te beschrijven. We denken het opgebouwd uit een serieschakeling van een veer  $E_1$ , een Kelvin-Voigt element met  $E_2$  en  $\eta_2$ , en een demper  $\eta_1$  (figuur 6.20).

Onder constante belasting  $\sigma$  onderscheiden we nu drie typen deformaties:

- de veer:  $\varepsilon_1 = \sigma/E_1$
- het Kelvin-Voigt element:  $\varepsilon_2 = \sigma/E_2 \cdot [1 - \exp(-E_2 \cdot t/\eta_2)]$
- de demper:  $\varepsilon_3 = \sigma(t/\eta_1)$ .

De totale deformatie is:

$$\varepsilon = \sigma \left[ \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} (1 - \exp(-t/\tau)) + \frac{t}{\eta_1} \right]$$



Figuur 6.20. Kruip van het Burgers model.

$$\tau = \frac{\eta_2}{E_2}$$

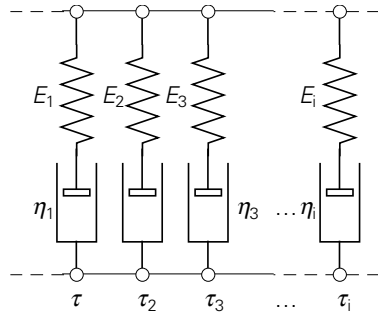
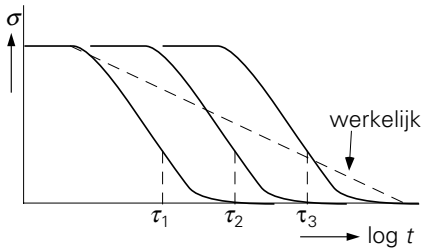
dat wil zeggen:

- een spontane elastische deformatie,
- een vertraagde elastische deformatie, of reversibele kruip,
- irreversibele kruip (vloeit).

De tot dusver beschreven modellen geven een kwalitatieve illustratie van het visco-elastisch gedrag van polymeren. Daarbij is het Maxwell element het meest geschikt ter illustratie van het gedrag van vloeibare polymeren; de blijvende vloeit overheerst op wat langere termijn, terwijl op korte termijn de respons elastisch is. Het Kelvin-Voigt element, aangevuld met een veer en eventueel met een demper, is meer geschikt om het vaste stof karakter te illustreren. Bij verdere behandeling van het kruipgedrag van polymeren komen we daarom het Kelvin-Voigt element weer tegen; nadere beschrijving van het vloeigedrag van polymeren, de reologie, maakt gebruik van het Maxwell element.

Kwantitatief bieden de genoemde eenvoudige modellen niet voldoende mogelijkheden om het werkelijke *polymeergedrag* weer te geven. Een der belangrijkste

tekorten is, dat met behulp ervan alleen processen met een enkele relaxatietijd beschreven kunnen worden. Ter illustratie kijken we ditmaal naar de spanningsrelaxatie van een Maxwell model. Op een  $\sigma$ -log  $t$  schaal zien de relaxatiecurves voor drie verschillende waarden van de relaxatietijd eruit als in figuur 6.21 getekend; de log  $t$  schaal zorgt voor een evenwijdige verschuiving met behoud van vorm. Ook is aangegeven een realistisch verloop van de relaxatie; dit strekt zich uit over een veel breder stuk van de log  $t$  schaal dan een enkel element.



Figuur 6.21. Relaxatie van drie enkelvoudige Maxwell elementen vergeleken met werkelijk gedrag.

Figuur 6.22 Gegeneraliseerd Maxwell model.

De werkelijkheid wordt beter benaderd door een ‘gegeneraliseerd Maxwell model’ (figuur 6.22), een parallelschakeling van een groot aantal Maxwell modellen, elk met eigen relaxatietijd,  $\tau_i$ , en eigen bijdrage tot de stijfheid,  $E_i$ . Het gedrag wordt beschreven door:

$$\sigma(t) = \varepsilon E_1 \cdot \exp(-t/\tau_1) + \dots + \varepsilon E_i \cdot \exp(-t/\tau_i) + \dots + \varepsilon E_n \cdot \exp(-t/\tau_n)$$

of:

$$\sigma(t) = \varepsilon \sum_{i=1}^n E_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

Hieruit wordt de relaxatiefunctie,  $E(t)$ , gedefinieerd als

$$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i \cdot \exp(-t/\tau_i)$$

Liever gebruiken we een continu spectrum  $H(t)$ , het *relaxatiespectrum*:

$$E(t) = \int_0^{\infty} H(\tau) \cdot \exp(-t/\tau) \cdot d\tau$$

waarbij  $H(\tau)d\tau$  de bijdrage tot de stijfheid is in het interval tussen  $\tau$  en  $\tau + d\tau$ .

Op een soortgelijke wijze kunnen we kruip beschrijven als een serieschakeling van

een aantal Kelvin-Voigt elementen:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} \cdot [1 - \exp(-t/\tau_1)] + \dots + \frac{\sigma}{E_i} \cdot [1 - \exp(-t/\tau_i)] + \dots + \frac{\sigma}{E_n} \cdot [1 - \exp(-t/\tau_n)]$$

of

$$\frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{1}{E_i} \cdot (1 - \exp(-t/\tau_i)) \right]$$

Bij kruip werken we liever met de reciproke modulus, de *compliantie*,  $D = 1/E$ ; dan wordt de kruipfunctie:

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \sum_{i=1}^n D_i \cdot [1 - \exp(-t/\tau_i)]$$

of, als continu spectrum in integraalvorm:

$$D(t) = \int_0^{\infty} L(\tau) \cdot [1 - \exp(-t/\tau)] \cdot d\tau$$

Het spectrum  $L(\tau)$  wordt het *retardatiespectrum* genoemd. Bij de integratie van  $\tau = 0$  tot  $\tau = \infty$  worden de onmiddellijke elastische respons en de irreversibele deformatie (respectievelijk) automatisch verdisconteerd.

## 6.6. Praktische karakterisering

### 6.6.1. Combinatie van experimentele technieken

Kruip- en relaxatieproeven leveren gegevens op tijdschalen vanaf een tiental seconden tot, zo nodig, vele jaren. Wil men ook het visco-elastisch gedrag kennen bij kortere tijden, dan zijn daarvoor trillingsproeven (dynamisch-mechanische experimenten) van belang.

Door verschillende technieken te combineren kunnen we tot een totaalbereik van  $\approx 10^{-8}$  s tot  $10^8$  s (3 jaar) komen. De gebruikelijke technieken om de respons van een polymeer over dit bereik te meten zijn schematisch weergegeven in figuur 6.23.

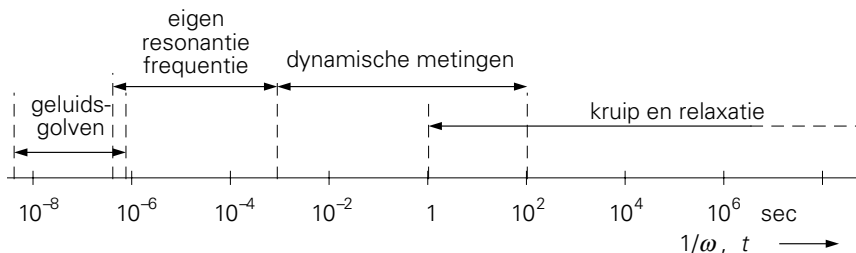
Het belangrijkste probleem van het gebruik van verschillende technieken is dat voor de bepaling van de viscoelastische functie ( $E(t)$ ,  $D(t)$  of  $E_d(\omega)$  en  $\delta(\omega)$ ) de experimentele data van de ene naar de andere techniek “vertaald” moeten worden. Dit vergt doorgaans een intensief gebruik van de lineair viscoelastische theorie.

Om deze reden maakt men weinig gebruik van deze “combinatie” methode. De karakterisering wordt meestal volledig in één techniek gemeten. De resultaten van de



andere technieken worden vervolgens ter verificatie van het model gebruikt.

Om toch een voldoende grote tijdschaal te kunnen bestrijken, maakt men doorgaans gebruik van de zgn. “tijd-temperatuur superpositie”.



Figuur 6.23. Tijd- en frequentiebereik van diverse methoden.

### 6.6.2. Tijd-temperatuur superpositie

Een eenvoudigere weg naar globale kennis van het gedrag over een groot gebied van tijden en frequenties wordt verschaft door de tijd-temperatuur equivalentie. Deze komt, in zijn eenvoudigste vorm, neer op de aanname dat de invloed van de temperatuur op een moleculair proces vaak goed kan worden beschreven door de Arrhenius-vergelijking

$$\tau = c \cdot \exp(\Delta U/kT)$$

waarin  $\tau$  de relaxatietijd van het desbetreffende proces is. Ook de veelgebruikte modelvoorstellingen met veren en dempers leiden tot dit resultaat. Nemen we de veerconstanten  $E_i$  als temperatuurafhankelijk aan en de viscositeiten  $\eta_i$  als  $\eta_i = c_i' \exp(\Delta U/kT)$  (gebruikelijk gedrag van een viscositeit), dan wordt de relaxatietijd:

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i} = \frac{c_i'}{E_i} \exp(\Delta U/kT)$$

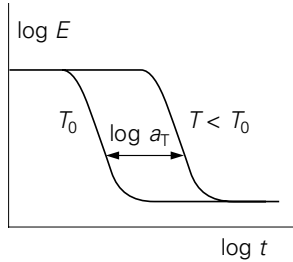
Bij een temperatuurverandering van  $T_0$  naar  $T$  zal daardoor de moduluscurve langs de log  $t$ -as verschuiven over een afstand

$$\ln a_T = \frac{\Delta U}{k} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

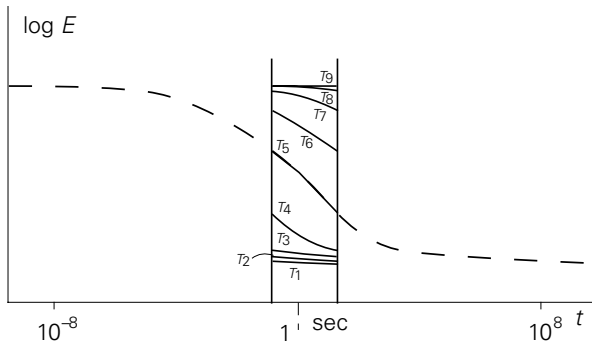
waarbij de grootheid  $a_T$  gedefinieerd is als:

$$a_T(T) = \frac{\tau_i(T)}{\tau_i(T_0)} \quad (\text{figuur 6.24}).$$

Dit geeft de mogelijkheid om in een beperkt interval van  $\log t$  (of  $\log \omega$ ) metingen bij een reeks temperaturen te verrichten, daaruit de verschuivingsfactor  $a_T(T)$  af te leiden en een zogenaamde mastercurve over een zeer breed  $t$ -gebied te construeren. Dit is geïllustreerd in figuur 6.25.



Figuur 6.24. Tijd-temperatuur verschuiving.



Figuur 6.25. 'Mastercurve'.

Tijd-temperatuur superpositie gaat niet altijd op. Voornamelijk bij semi-kristallijne polymeren, en bij amorf polymeren waar een secundaire glasovergang dicht bij de glasovergangstemperatuur ligt (bijvoorbeeld PMMA). Een voorbeeld uit de praktijk is gegeven in figuur 6.26; deze geeft kruipcurves van PVC, gemeten tot 1000 sec bij temperaturen van 20 tot 70 °C. De curves kunnen gemakkelijk door  $t$ - $T$  superpositie tot dekking gebracht worden in een mastercurve, hier getekend voor 20 °C. Deze curve zou voorspellende waarde kunnen worden toebedacht voor lange-duur kruip. Dit is echter niet waar (zie § 6.6.3)!!

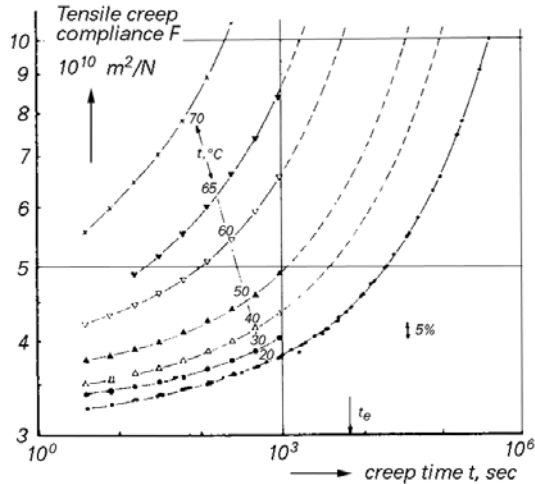
Om het kruipgedrag te beschrijven maakt men vaak gebruik van empirische relaties. Eén daarvan is de zgn. Kohlrausch-vergelijking (Kohlrausch, 1866).

$$D(t) = D_0 \cdot \exp(t/t_0)^m$$

Deze blijkt zeer goed bruikbaar voor een groot aantal amorf glasachtige polymeren en ook vele andere materialen;  $m$  heeft vrijwel altijd de waarde  $\frac{1}{3}$  zodat met twee parameters,  $D_0$  en  $t_0$ , de kruip vrij universeel beschreven kan worden (inclusief de

onmiddellijke elastische deformatie).  $D_0$  en  $t_0$  zijn voor een bepaald polymeer uiteraard temperatuurafhankelijk.

Voor de praktijk is deze twee-parameter voorstelling echter onvoldoende in verband met complicaties in het kruipgedrag: enerzijds hebben we de sterke spanningsafhankelijkheid (niet-lineariteit) en anderzijds (bij amorphe glazen) het effect van fysische veroudering. Deze laatste speelt een enorme rol in het lange duur gedrag en wordt daarom even apart belicht.

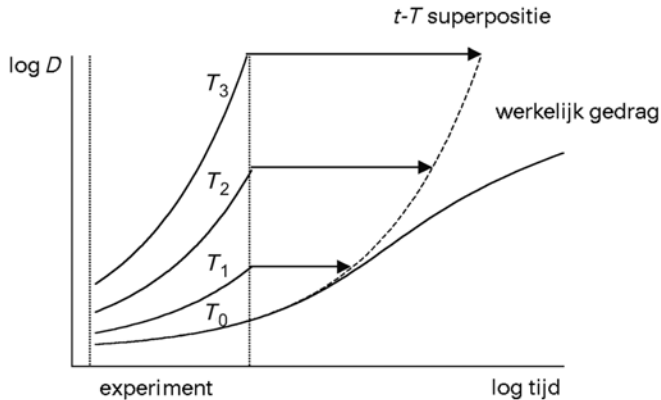


Figuur 6.26. Kruip PVC als functie van temperatuur (L.C.E. Struik, 'Physical aging in amorphous polymers and other materials', proefschrift TH-Delft, TNO, Delft 1977).

### 6.6.3. Fysische veroudering

In § 3.3 is het effect van de afkoelsnelheid op het vrije volume in de glastoestand besproken. Snel afgekoelde glasachtige polymeren hebben een groter vrij volume, maar vertonen volumeretardatie. Deze volumeverandering, hoewel op zichzelf gering, heeft een grote invloed op het kruipgedrag: alle kruip-relaxatietijden verschuiven naar hogere waarden. Dit verschijnsel is uitvoerig bestudeerd door Struik (diss. TH Delft 1977).

Een belangrijke consequentie van de fysische veroudering is, dat tijdens een kruip-proef of kruip in de praktijk, de kruipsnelheid steeds verder gereduceerd wordt. Kwantitatieve beschouwingen, gesteund door experimentele resultaten, geven het beeld dat in figuur 6.27 is weergegeven: de gestippelde lijn geeft de kruip weer zoals geëxtrapoleerd uit proeven bij hogere temperatuur; de getrokken lijn is het resultaat van experimenten. De afwijkingen in gunstige zin zijn enorm!!



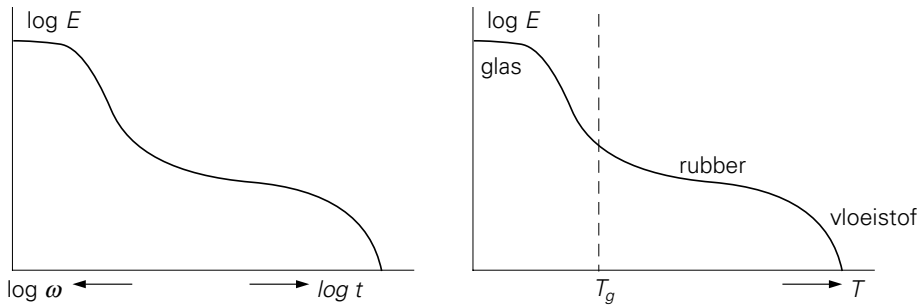
Figuur 6.27. Effect van fysische veroudering op kruip (L.C.E. Struik, 'Physical aging in amorphous polymers and other materials', proefschrift TH-Delft, TNO, Delft 1977).

De enorme verschillen tonen de onmogelijkheid van tijd-temperatuur extrapolaties in een verouderend glasachtig polymeer duidelijk aan. De veroudering gaat bij een temperatuur beneden  $T_g - 25^\circ$  zeker duizenden jaren door en is daarom een essentieel verschijnsel bij langdurige belasting van kunststoffen: als de veroudering niet zorgde voor een voortdurende verhoging van de weerstand tegen kruip, zouden kunststoffen geen mechanische belastingen over lange tijden kunnen weerstaan; de kruip zou doorgaan, want de bovengrens is dan immers de rubbercompliantie!

Kruipgegevens van polymeren moeten dus met voorbehoud bekeken worden. Meestal zijn de sterkste verouderingseffecten wel min of meer automatisch verdisconteerd.

#### 6.6.4. Moleculaire achtergrond

Langs de boven geschetste wegen lukt het, op langere of kortere manier, om de relaxatiemodulus  $E(t)$  over een brede tijdspanne te karakteriseren. Na wat gezegd is over de  $t$ - $T$  equivalentie, zal het niet verbazen dat deze tijdafhankelijkheid sterk lijkt op de  $T$ -afhankelijkheid die we eerder uitvoerig hebben bekeken (zie figuur 6.28). In  $E(\log t)$  zien we inderdaad dezelfde toestanden en overgangen als in  $E(T)$ . Ook als functie van de tijd zien we de overgangen van glas naar rubber naar vloeistof, uiteraard bepaald door dezelfde moleculaire mechanismen als beschreven in § 3.2 (segmentele beweging van de hoofdketen) en § 5.2 (reptatie). Eerlijkheid gebiedt te vermelden dat, bijvoorbeeld voor PC, alleen de overgang van glas naar rubber zich al over zo'n  $10^{14}$  s uitstrekt (in het lineair viscoelastische gebied). De tijdschaal is dus zeer uitgestrekt.



Figuur 6.28. Vergelijking van tijd- en temperatuurschaal.

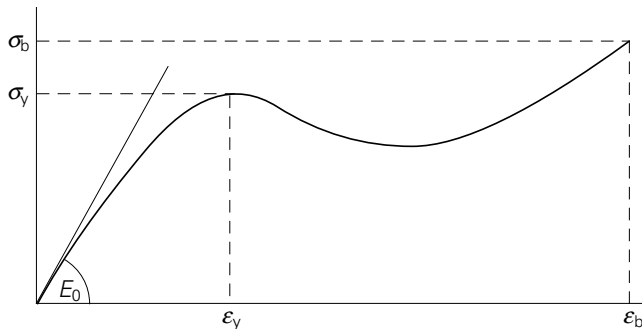
De relatie tussen  $E(\log t)$  en  $E(T)$  geeft echter een mogelijkheid om zeer snel het verloop van het viscoelastisch gedrag van een polymeer af te schatten. Praktisch is  $E(T)$  namelijk veel gemakkelijker te bepalen dan  $E(t)$ ; het kan met een enkel apparaat, bijvoorbeeld een DMTA (dynamisch mechanische thermische analyse), bij constante frequentie.

# 7

## Mechanische eigenschappen

### 7.1. Macroscopische respons in een trekproef

Een eenvoudige weergave van een aantal mechanische eigenschappen is te vinden in het kracht-rek diagram. Zo'n diagram kan bepaald worden in een trekproef, waarbij de kracht gemeten wordt als functie van de uitrekking, die met constante snelheid toeneemt. De spanning wordt dan berekend door de kracht te delen door de begindoorsnede (nominale of engineering spanning<sup>1</sup>) en de rek door de uitrekking te delen door de beginlengte (nominale rek), zodat een spannings-rek curve ontstaat die onafhankelijk is van de afmetingen van de proefstaaf. Een schematisch voorbeeld van een spannings-rek diagram is gegeven in figuur 7.1. Hieruit zijn de volgende eigenschappen af te lezen. De elasticiteitsmodulus is de helling van het eerste, bij benadering rechte, deel van de curve. Hier geldt  $E = \sigma/\varepsilon$  of, bij een reeds vanaf het begin gekromde lijn,  $E = (d\sigma/d\varepsilon)$  voor  $\varepsilon = 0$ .

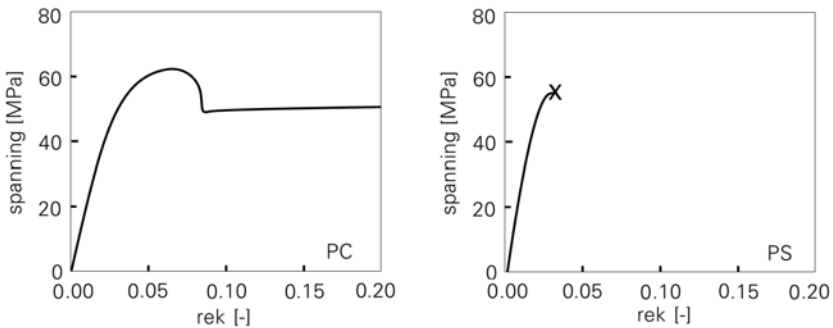


Figuur 7.1. Spannings-rek-diagram.

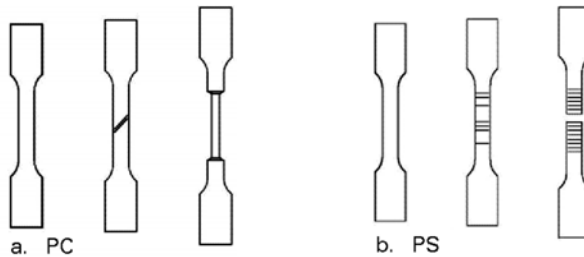
Dikwijls vertoont het materiaal een vloeigrens  $\sigma_y$  (yield stress): de spanning neemt bij toenemende rek nog slechts weinig toe of neemt zelfs tijdelijk af. In feite bezwijkt het materiaal reeds bij deze vloeigrens; werkelijke breuk treedt op bij een wat hogere spanning  $\sigma_b$  (treksterkte) en een aanzienlijk hogere rek  $\varepsilon_b$ . Het totale oppervlak onder de curve is de per volume-eenheid benodigde arbeid om het materiaal te breken en is een maat voor de taaiheid.

<sup>1</sup> Een beknopt overzicht van van enkele basistermen en definities is gegeven in de appendix.

Hoe verschillend de respons in een trekproef kan zijn, illustreren we aan de hand van een tweetal glasachtige polymeren, te weten PS en PC. De spannings-rek curves voor deze materialen staan weergegeven in figuur 7.2, en laten grote verschillen tussen deze materialen zien. De taaiste respons heeft PC; kort nadat de vloeispanning is bereikt ontstaat er een zgn. insnoering, een lokale plastische deformatiezone die vervolgens uitgroeit over de volledige lengte van de staaf (zie figuur 7.3a). De groei van de insnoering geschiedt onder vrijwel constante spanning. Nadat de insnoering over de volledige staaf is uitgroeid stijgt de spanning weer (niet weergegeven in figuur 7.2) totdat er uiteindelijk breuk optreedt. De breukrek ligt rond de 80% rek.



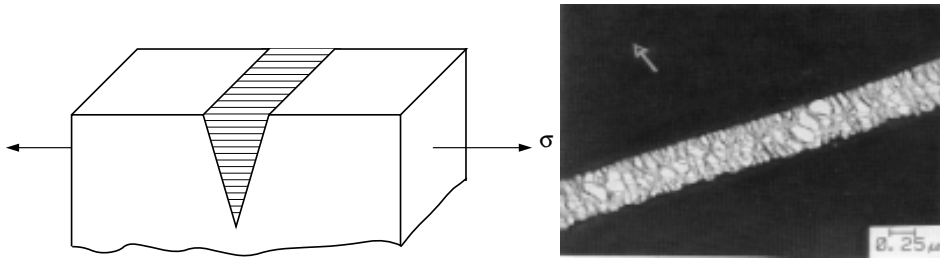
Figuur 7.2. Voorbeelden van de spannings-rek curves van PC en PS.



Figuur 7.3. De diverse stadia in de deformatie van PC en PS..

PS geeft een totaal ander beeld; het breekt bros, ruim vóór de vloeispanning bereikt wordt. Vlak voor er breuk optreedt ontstaan er zeer veel zgn. crazes (figuur 7.3). Crazes zijn microscopische scheurtjes waarbij de beide breukvlakken met zeer fijne vezeltjes van verstrekt materiaal zijn verbonden: de zgn. fibrillen. Een schematische weergave van een craze, alsmede een microscopische (TEM: transmissie electronen microscopie) opname ervan, staan in figuur 7.4. Het belangrijkste verschil tussen een scheur en een craze is dat een craze, als gevolg van de fibrillen, nog steeds belasting kan dragen! Als gevolg daarvan kan de spanning nog een beetje stijgen, waardoor er elders in het materiaal andere crazes gevormd kunnen worden. Bij verdere verhoging van de belasting zullen de fibrillen bezwijken, waardoor een craze in een fatale scheur verandert.

De macroscopische rek waarbij breuk optreedt in PS is erg laag (2%), maar de lokale deformatie in een fibril kan meer dan 400% bedragen!! Op microscopische schaal deformeert PS (400%) dus veel verder dan PC (80%). De deformatie is in PS echter zo sterk gelokaliseerd, dat er slechts een gering gedeelte van het materiaal plastisch gedeformeerd is: macroscopisch is het materiaal dus bros.



Figuur 7.4. Schematische weergave en een TEM-opname van een craze.

De grote vraag die nu rijst is waar de verschillen tussen PC en PS vandaan komen. Beide materialen vertonen lokalisatieverschijnselen, maar bij PS lokaliseert de deformatie veel sterker, op microschaal (crazing), dan bij PC waar de insnoering macroscopisch uit kan groeien. Om deze vraag te kunnen beantwoorden moeten we gaan kijken naar het zgn. intrinsieke spannings-rek gedrag van deze polymeren: het spannings-rek gedrag in een situatie waar te allen tijde de rek overal in de staaf gelijk is, zgn. *homogene deformatie*.

## 7.2. Intrinsiek deformatiegedrag in de glastoestand

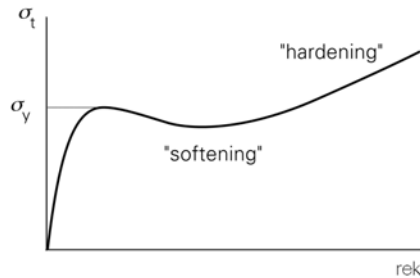
### 7.2.1. Intrinsiek spannings-rekgedrag

Een eenvoudige beproevingsmethode waarbij rek-lokalisatie, zoals crazing of insnoering, niet op kan treden is een uniaxiale compressieproef. Hierbij wordt een cilindrisch proefstuk met een constante reksnelheid samengedrukt. Het proefstuk heeft doorgaans een hoogte/diameter verhouding van 1 zodat uitknikken voorkomen wordt en grote plastische deformaties kunnen worden bereikt. Crazing zal niet optreden aangezien het materiaal onder druk staat; insnoering wordt verhinderd doordat het dwarsoppervlak toeneemt tijdens plastische deformatie; dit heeft een sterk stabiliserend effect. Als gevolg blijft de deformatie homogeen, d.w.z. de rek is constant over het proefstuk. Het op deze manier gemeten spannings-rek gedrag noemen we het *intrinsieke deformatiegedrag*.

Een voorbeeld van het intrinsieke deformatiegedrag van een glasachtig polymeer in een drukproef is gegeven in figuur 7.5. Het gedrag voorafgaande aan de vloeispanning (ook wel *pre-yield* gedrag) is goed vergelijkbaar met het gedrag dat werd geobserveerd in een trekproef. De grote verschillen treden pas op na het

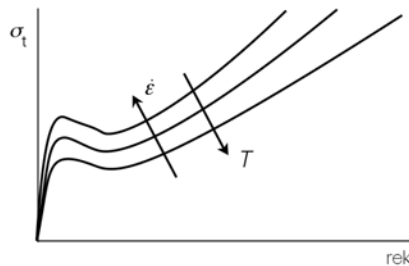


vloeipunt, want, in tegenstelling tot de trekproef, blijft de deformatie hier homogeen waardoor het intrinsieke gedrag na het vloeipunt (ook wel *post-yield* gedrag) kan worden geobserveerd. Na het vloeipunt neemt de ware spanning  $\sigma_t$  af met toenemende deformatie; een verschijnsel dat men aanduidt met de Engelse term (intrinsic) *strain softening*. Na het strain softeningsgebied neemt de spanning bij verdere deformatie weer toe; men noemt dit verschijnsel *verstevinging* (strain hardening).



Figuur 7.5. Schematische weergave van het intrinsieke deformatiegedrag van een amorf polymeer in de glastoestand.

Het intrinsieke deformatiegedrag blijkt, zoals weergegeven in figuur 7.6, sterk afhankelijk van de aangelegde reksnelheid  $\dot{\epsilon}$  en de temperatuur  $T$ . Met toenemende reksnelheid neemt de vloeispanning toe, terwijl een stijgende temperatuur het tegengestelde effect heeft. Softening en verstevinging worden in mindere mate beïnvloed. De tendens is echter dat beide toenemen met stijgende reksnelheid of dalende temperatuur.



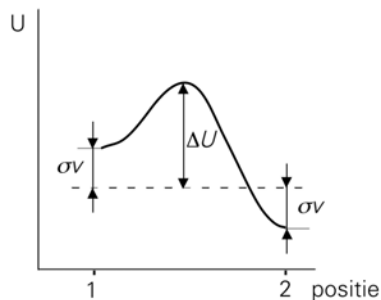
Figuur 7.6. Invloed van reksnelheid en temperatuur op het intrinsieke deformatie-gedrag van een polymeer glas.

### 7.2.2. De vloeispanning

Voor polymeren in de glastoestand blijkt de vloeispanning gerelateerd aan de glas-rubberovergang. Bij de vloeispanning krijgen de ketens segmentele beweeglijkheid waardoor ze van conformatie kunnen veranderen en mee gaan bewegen met de belasting; de ketens worden georiënteerd. Het belangrijkste verschil met de glas-

rubberovergang is dat de verkregen mobiliteit van de hoofdketen niet wordt veroorzaakt door een stijging van de temperatuur (thermisch geïnduceerde beweging), maar door een stijging van de spanning (spannings-geïnduceerde beweging). Men zou kunnen stellen dat het aanleggen van een spanning equivalent is aan het verhogen van de temperatuur. Het tekort aan thermische energie wordt mechanisch gecompenseerd en feitelijk wordt het polymeer mechanisch door de glas-rubberovergang gebracht. Gezien het bovenstaande is het niet verwonderlijk dat de moleculaire factoren die de vloeispanning van een amorf glas bepalen vergelijkbaar zijn met de intra- en intermoleculaire parameters die de glas-rubberovergangstemperatuur  $T_g$  bepalen. Daarnaast, zoals we in de volgende paragraaf zullen zien, speelt ook de thermische geschiedenis van het materiaal een grote rol.

Om het principe van spanningsactivering uit te leggen grijpen we even terug naar § 3.2, waar het begrip activeringsenergie werd geïntroduceerd (figuur 3.3). In figuur 7.7 is dezelfde figuur weergegeven, maar nu is ook aangegeven wat de invloed van een aangelegde spanning zal zijn. Het belangrijkste verschil is dat er in de onbelaste toestand geen verschil zal zijn in de inwendige energie  $U$  van positie 1 t.o.v. positie 2. Als gevolg daarvan zal de sprongfrequentie van 1 naar 2 even groot zijn als die van 2 naar 1: bij een thermisch geïnduceerde beweging is er dus geen voorkeursrichting; de beweging is random.



Figuur 7.7. Beïnvloeding van de potentiaalbarrière voor plaatsverandering door een aangelegde spanning.

Om de invloed van een aangelegde spanning te kunnen modelleren, introduceerde Eyring een relatief eenvoudige, doch zeer bruikbare benadering. Zoals geschetst in figuur 7.7 stelde Eyring voor dat het aanleggen van een spanning  $\sigma$  bij de ene positie leidt tot een verhoging van de inwendige energie, en bij de andere positie tot een (even grote) verlaging ervan. De grootte van de energieverandering is gelijk  $\sigma v$ , waarbij  $v$  het zogenaamde *activeringsvolume* is (dimensie  $[m^3]$ ).

Voor de onbelaste situatie geldt voor de sprongfrequentie  $f_T$ :

$$f_T = f_0 \exp(-\Delta U/kT)$$

De index  $T$  is hier bijgevoegd om aan te duiden dat het hier om een thermisch geïnduceerde beweging gaat. Een aangelegde spanning zal ervoor zorgen dat de potentiaalbarrière voor een voorwaartse beweging wordt verlaagd met  $\sigma \cdot v$ . Voor de voorwaartse sprongfrequentie leidt dit vervolgens tot:

$$f_v = f_0 \exp[-(\Delta U - \sigma \cdot v)/kT] \quad \text{ook uit te drukken als} \quad f_v = f_T \exp[\sigma \cdot v/kT].$$

De voorwaartse beweging neemt dus toe als gevolg van het aanleggen van de spanning.

Voor de achterwaartse beweging geldt een verhoging van de potentiaalbarrière met  $\sigma \cdot v$ ; dit leidt voor de achterwaartse sprongfrequentie  $f_a$  tot:

$$f_a = f_0 \exp[-(\Delta U + \sigma \cdot v)/kT] \quad \text{ook uit te drukken als} \quad f_a = f_T \exp[-\sigma \cdot v/kT].$$

De achterwaartse beweging wordt dus minder.

De resulterende plastische reksnelheid zal evenredig zijn met het verschil tussen de voorwaartse en achterwaartse sprongfrequenties:

$$\dot{\epsilon} \doteq (f_v - f_a) = f_T \cdot \left[ \exp\left(\frac{\sigma v}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\sigma v}{kT}\right) \right]$$

Aangezien:

$$\sinh(x) = \frac{1}{2} \cdot [\exp(x) - \exp(-x)]$$

kan het geheel worden omschreven tot:

$$\dot{\epsilon} = C_0(T) \cdot \sinh\left(\frac{\sigma v}{kT}\right)$$

met

$$C_0(T) = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$$

en  $\dot{\epsilon}_0$  een constante. Deze relatie geeft duidelijk aan dat een glasachtig polymeer onder de invloed van een aangelegde spanning zal gaan deformeren met een constante plastische reksnelheid: een typisch visceuze respons; het materiaal heeft een “vloeistofkarakter” gekregen.

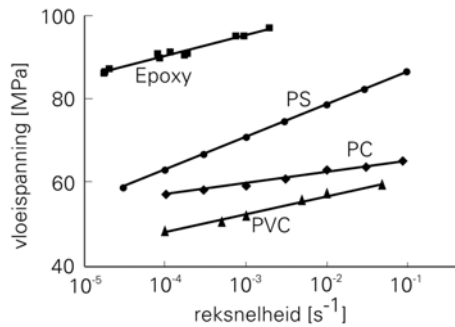
Bovenstaande relatie voor de plastische reksnelheid als functie van de aangelegde spanning blijkt uitermate goed toepasbaar op het plastische vloeigedrag van polymeren. Om dit duidelijk te maken kijken we even naar het gedrag indien  $\sigma \gg kT/v$ . In dat geval is de achterwaartse beweging verwaarloosbaar zodat:

$$\dot{\epsilon} = C_1 \cdot \exp\left(\frac{\sigma v}{kT}\right) \quad (\text{waarbij } C_1 = C_0/2)$$

Deze expressie is eenvoudig om te schrijven tot:

$$\sigma = \frac{kT}{v} \cdot \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}}{C_1}\right)$$

Hetgeen inhoudt dat de Eyring theorie een lineair verband tussen de vloeispanning en de logaritme van de reksnelheid voorspelt. Dit blijkt een zeer realistische voorspelling te zijn aangezien zeer veel polymeren over een beperkt temperatuur- en reksnelheidsgebied dit gedrag vertonen. Een voorbeeld hiervan is weergegeven in figuur 7.8, waar de reksnelheidsafhankelijkheid van de vloeispanning voor enkele polymeren is weergegeven.



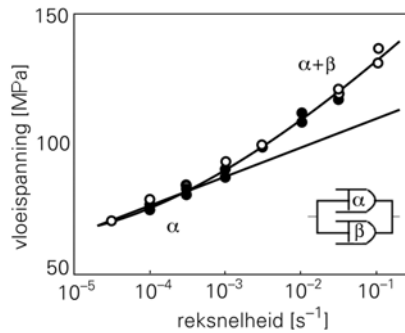
Figuur 7.8. Reksnelheidsafhankelijkheid van de vloeispanning voor enkele polymeren.

Over een grotere range van snelheden en/of temperaturen blijkt het gedrag altijd iets complexer, zoals weergegeven in figuur 7.9 voor PMMA. Duidelijk is te zien dat bij hoge reksnelheden de helling van de curve toeneemt. In de zestiger jaren werd door Roetling (PMMA, PP) en Bauwens (PC, PVC) aangetoond dat deze afwijking gerelateerd was aan de aanwezigheid van secundaire (glas-)overgangen. In hun visie draagt in principe iedere moleculaire transitie bij aan de vloeispanning: ieder met hun eigen karakteristieke waarden voor de activeringsenergie  $\Delta U$  en het activeringsvolume  $v$ . De bijdragen worden geacht parallel te werken, zodat de spanningsbijdragen, ieder gemodelleerd als een Eyring vloeiproces, gesommeerd kunnen worden. Dit levert:

$$\sigma = \sigma_\alpha + \sigma_\beta = \frac{kT}{v_\alpha} \cdot \sinh^{-1}\left(\frac{\dot{\epsilon}}{C_\alpha(T)}\right) + \frac{kT}{v_\beta} \cdot \sinh^{-1}\left(\frac{\dot{\epsilon}}{C_\beta(T)}\right)$$

De indices verwijzen hier ieder naar één moleculaire overgang; in dit geval is  $\alpha$  de glas-rubberovergang en  $\beta$  de secundaire glasovergang van PMMA. De parameters  $C_\alpha$

en  $C_\beta$  zijn beide een functie van de temperatuur, maar ieder met zijn eigen waarde van de activeringsenergie.

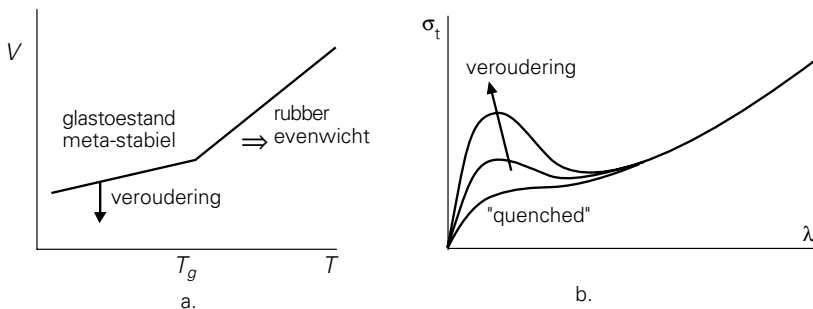


Figuur 7.9. Reksnelheidsafhankelijkheid van de vloeispanning voor PMMA.

Deze aanpak blijkt zeer algemeen toepasbaar voor plastische deformatie van polymeren; zowel amorf als semikristallijn. Als gevolg daarvan vormt hij dan ook vaak de basis voor het modelleren van plasticiteit bij polymeren.

### 7.2.3. Strain softening

De exacte moleculaire achtergrond van strain softening is nog steeds niet geheel bekend. Wel is er inmiddels overtuigend aangetoond dat het verschijnsel nauw in verband staat met het fenomeen van fysische veroudering (behandeld in § 3.3). Indien een PVC proefstuk wordt “gequenched” (snel gekoeld) vanuit de rubbertoestand, zal het een relatief hoog specifiek volume hebben en bij beproeving geen (of nauwelijks) strain softening vertonen (zie figuur 7.10). Aangezien het glas niet in thermodynamisch evenwicht verkeert, zal het specifiek volume in de tijd afnemen: fysische veroudering. Als gevolg van de toename van de dichtheid van het materiaal zal de elasticiteitsmodulus  $E$  en de vloeispanning  $\sigma_y$  toenemen.



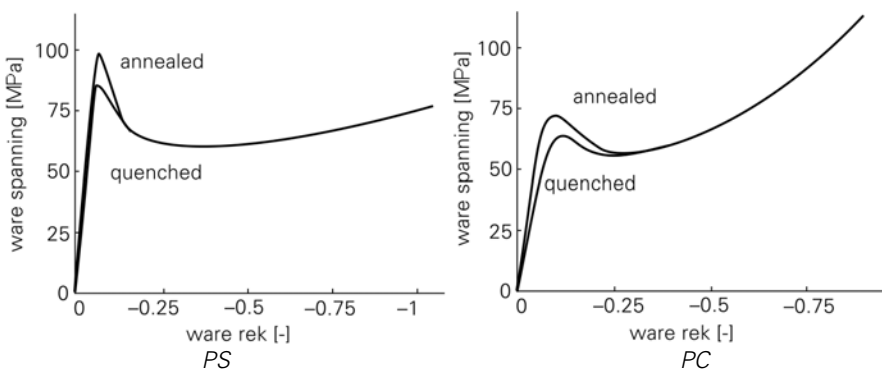
Figuur 7.10. Invloed van fysische veroudering op a) het specifiek volume en b) het intrinsieke deformatie gedrag.

Uit het verloop van het intrinsieke deformatiegedrag in figuur 7.10b wordt nog iets anders duidelijk: met toenemende plastische deformatie wordt de invloed van voorafgaande veroudering (thermische geschiedenis) verwijderd. Bij grote deformaties is het gedrag voor verschillende verouderingsniveaus namelijk identiek!! Om deze reden noemt men strain softening ook wel *mechanische verjonging*.

Als gevolg daarvan zal de mate van strain softening evenredig toenemen met de toename van de vloeispanning (als gevolg van veroudering). Een realistisch beeld hiervan is weergegeven in figuur 7.11 voor PC en PS, waar voor verschillende verouderingstoestanden het intrinsieke deformatiegedrag is gepresenteerd. Het is duidelijk te zien dat, na enige plastische deformatie, de invloed van thermische geschiedenis verdwijnt.

Het feit dat de vloeispanning en de modulus toenemen met fysische veroudering betekent ook dat deze eigenschappen met behulp van warmtebehandelingen *beïnvloedbaar* zijn. Door het materiaal op verhoogde temperatuur te brengen, maar wel  $T < T_g$ , kan het effect van het verouderingsproces worden versneld. Een dergelijke warmtebehandeling noemt men *annealen*. De laagste vloeispanning die met een warmtebehandeling kan worden bereikt is die na snel koelen vanuit de rubbertoestand; voor PC is deze dan ca. 57 MPa. Met behulp van annealen kan deze waarde “opgekrikt” worden tot 80 MPa. Zoals we later zullen zien heeft dit echter nadelige gevolgen voor de taaiheid van het materiaal.

Wat betreft het effect op de modulus: dit is duidelijk sterker voor PC dan voor PS. De reden hiervoor is dat bij PC de invloed van de secundaire glasovergang kleiner wordt met veroudering. Bij PS is dit effect afwezig.



Figuur 7.11. Intrinsiek spannings-rek gedrag in compressie voor PS en PC.

#### 7.2.4. Rekverstevinging: strain hardening

Na het strain softeninggebied stijgt de spanning weer: strain hardening of rekverstevinging. De oorsprong van dit verstevingingsgedrag blijkt te liggen in het feit dat de ketens bij plastische deformatie meebewegen met de deformatie. Immers, net als in de rubbertoestand kunnen de ketens tijdens plastische deformatie van conformatie veranderen. Er is wel één belangrijk verschil: in de rubbertoestand is de bewegingsvrijheid hetzelfde in alle richtingen, en tijdens plastische deformatie is dit niet zo; er is een duidelijke richtingsafhankelijkheid (dominant in de richting van de aangelegde spanning). De ketens oriënteren zich tijdens de deformatie, en net als in de rubbertoestand blijkt dit te leiden tot een elastische respons van het entanglement-netwerk.

Het geobserveerde intrinsieke deformatiegedrag bestaat dus eigenlijk uit twee verschillende componenten:

a) een *intermoleculaire* component

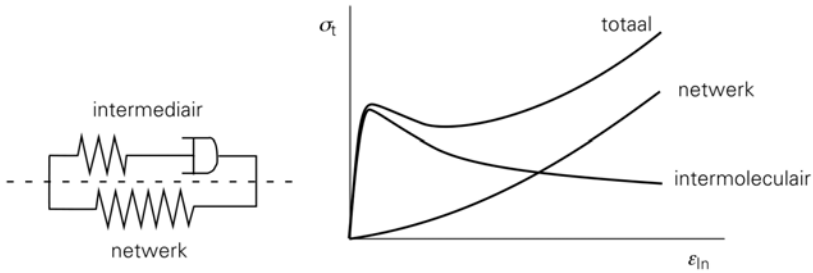
Deze component is gerelateerd aan de potentiaalinteracties tussen de ketens (vandaar *intermoleculair*). Zoals we al gezien hadden in § 3.2, bepalen deze keteninteracties de initiële elastische respons ( $E$ ) in de glastoestand, en (zoals beschreven in § 7.2.2) de vloeispanning (spanningsgeactiveerde beweging van de segmenten). Als gevolg van strain softening neemt (bij constante reksnelheid) deze bijdrage af met toenemende plastische deformatie.

b) een *netwerk* component

Een elastische component die is gerelateerd aan het entanglementnetwerk. Het is deze component die verantwoordelijk is voor het verstevingingsgedrag. De oorsprong is eenvoudig; voorbij het vloeipunt is er segmentele beweging in het materiaal, waardoor de ketens meebewegen met de deformatie. De combinatie van beweeglijkheid en oriëntatie (entropieverlaging) geeft, vergelijkbaar met het gedrag in de rubbertoestand, een rubberelastische respons.

De decompositie van de totale spanningsrespons in deze twee bijdragen staat geschetst in figuur 7.12. De intermoleculaire bijdrage kan schematisch worden gerepresenteerd door een Maxwell-model: een veer (voor de initiële elastische respons) in serie met een demper met een Eyring-vloeigedrag. De netwerkbijsdrage is (rubber)elastisch en wordt weergegeven door een veer.

De elastische bijdrage van het entanglementnetwerk blijkt uitstekend te beschrijven met de rubberelasticiteitstheorie (§ 5.1.1):



Figuur 7.12. Decompositie van het intrinsieke spannings-rek gedrag van een amorf glas in een intermoleculaire en een netwerkcomponent.

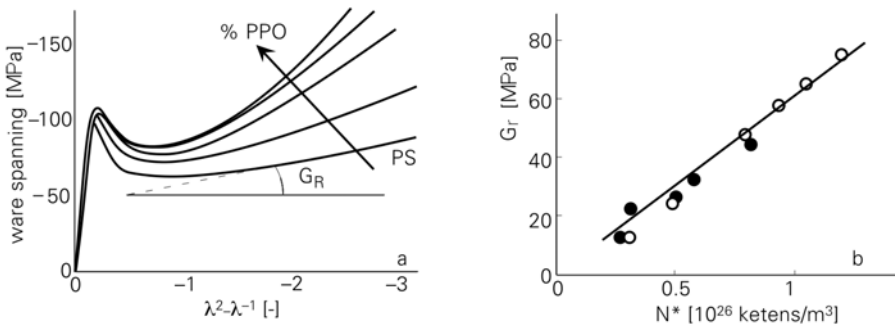
$$\sigma_t = G_r \cdot \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

waarbij men  $G_r$  de verstevigingsmodulus (strain hardening modulus) wordt genoemd.

Uit de rubberelasticiteits theorie volgde dat de (afschuif)modulus  $G$  in de rubber-toestand gelijk is aan:

$$G = N^* \cdot k \cdot T$$

dus recht evenredig met de netwerkdichtheid  $N^*$  en de absolute temperatuur  $T$ .



Figuur 7.13. Intrinsiek gedrag van PS/PPO mengsels en de daaruit bepaalde verstevigingsmodulus  $G_r$  als functie van de netwerkdichtheid  $N^*$ . Gesloten symbolen bepaald aan gecrosslinked PS.

De verstevigingsmodulus  $G_r$  blijkt deze wetmatigheid niet volledig te volgen. De invloed van netwerkdichtheid is duidelijk aanwezig. Dit wordt mooi geïllustreerd door het intrinsiek spannings-rek gedrag van PS/PPO mengsels, dat is weergegeven in figuur 7.13. PS en PPO zijn mengbaar op moleculaire schaal; er ontstaat een mengsel met één  $T_g$  en met een eigen karakteristieke netwerkdichtheid. De netwerkdichtheid van PS is lager dan die van PPO, en als gevolg daarvan zal deze

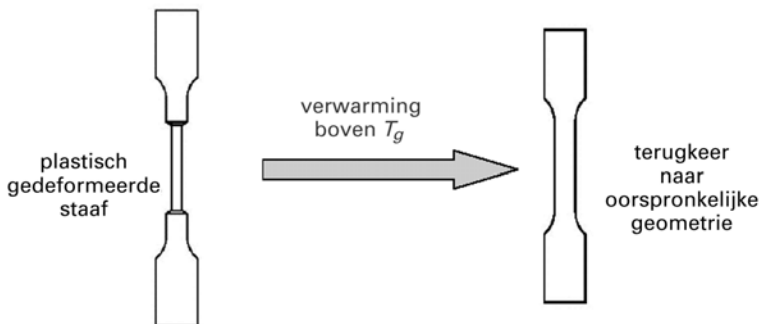


toenemen met toenemend vol% PPO. De versterkingsmodulus  $G_r$  wordt bepaald uit een curve van ware spanning tegen  $(\lambda^2 - \lambda^{-1})$ , zoals weergegeven in figuur 7.13. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat, voor dit systeem,  $G_r$  recht evenredig is met de netwerkdichtheid  $N^*$ . Het blijkt hierbij niet uit te maken of het gaat om een entanglementnetwerk of om een gecrosslinked netwerk.

In dit opzicht lijkt  $G_r$  dus te voldoen aan de rubberelasticiteitstheorie. Er is echter één zeer belangrijke afwijking: de temperatuursafhankelijkheid. In tegenstelling tot de rubberelasticiteitstheorie neemt de versterkingsmodulus niet *toe*, maar *af* met stijgende temperatuur. Dit lijkt erop te duiden dat er, analoog aan het tijdsafhankelijk gedrag van een amorf (niet-vernet) polymeer in de rubbertoestand, een relaxatiemechanisme (zoals bv. reptatie) in het netwerk actief is. Dit laatste lijkt te worden bevestigd door de observatie dat de rekversterking licht toeneemt met een stijging van de molmassa.

Tot slot even aandacht voor een zeer opmerkelijk aspect van plastische deformatie in glasachtige polymeren: bij verhitting tot boven  $T_g$  zal een plastisch vervormde staaf weer terugkeren naar zijn oorspronkelijke dimensies. Het gedrag is dus *reversibel!* De verklaring is vrij simpel: tijdens plastische deformatie is er spannings-geïnduceerde beweging van de ketens; er is rotatie-vrijheid, maar er is niet voldoende beweeglijkheid voor ketenslip: het entanglementnetwerk blijft intact en de ketens oriënteren zich met toenemende deformatie.

Bij het verwijderen van de belasting observeren we eerst “blijvende” deformatie. De reden hiervoor is dat op het moment dat de spanning wegvalt, ook de spannings-geïnduceerde beweging wegvalt: de ketens zijn “ingevroren”. Bij verhoging van de temperatuur tot boven  $T_g$  krijgen de ketens thermisch geïnduceerde bewegingsvrijheid, het materiaal komt in de rubbertoestand en de ketens keren weer terug naar de meest waarschijnlijke conformatie: de toestand vóór plastische deformatie.

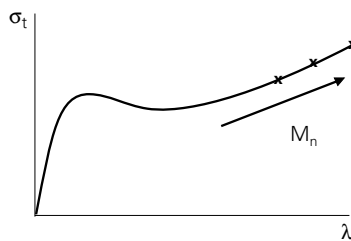


Figuur 7.14 Omkeerbaarheid van plastische deformatie van een glasachtig polymeer. Bij verwarming tot boven  $T_g$  neemt de staaf zijn oorspronkelijke vorm weer aan.

### 7.2.5. Faalgedrag

#### Treksterkte

Zelfs taaie polymeren zoals PC zullen in een trekproef uiteindelijk breuk vertonen; de spanning waarbij dit gebeurt noemt men de breukspanning of treksterkte  $\sigma_b$ . Er zijn twee, fundamenteel verschillende, mechanismen die dit breukverschijnsel kunnen veroorzaken. Het meest voor de hand liggende mechanisme is *ketenbreuk*: het bezwijken van de hoofdketen. Het tweede mechanisme is *ketenslip* (disentanglement), in feite een spanningsgeïnduceerde rubber-vloeistof overgang waarbij de ketens volledig langs elkaar slippen. Een aanwijzing dat ketenslip een belangrijke rol speelt is de geobserveerde stijging van de treksterkte bij een toename van de molmassa. Dit is schematisch weergegeven in figuur 7.15. Uit deze figuur mag duidelijk worden dat molmassa de rest van de curve niet (nauwelijks) beïnvloedt. Bij gelijke thermische geschiedenis blijven elasticiteitsmodulus, vloeispanning en de versterkingsmodulus vrijwel gelijk. Alleen de treksterkte blijkt toe te nemen, hetgeen specifiek gekoppeld blijkt te zijn aan de waarde van  $M_n$ .



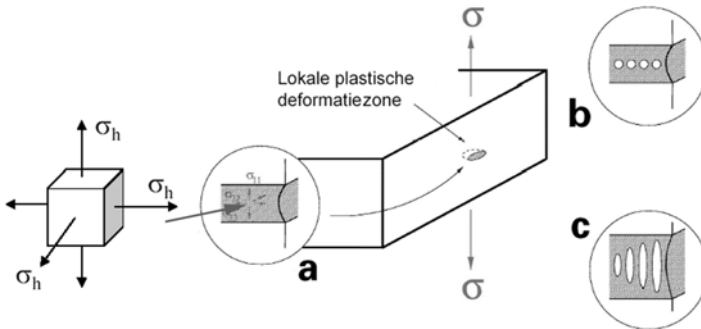
Figuur 7.15 Involed van aantalgemiddelde molmassa op het intrinsiek spannings-rekdrag van een polymeer glas; **x** geeft breuk aan.

Bij ketenbreuk verwacht men deze afhankelijkheid niet. Bepalend is hier de maximale kracht die door het netwerk op een keten kan worden overgedragen. Zodra de keten lang genoeg is om meerdere entanglements per keten te hebben, zal de sterkte niet verder toenemen.

#### Craze initiatie

Bij veel polymeren, zoals bijvoorbeeld bij PS, wordt breuk voorafgegaan door de ontwikkeling van crazes (§ 7.1). De verschillende stadia in het ontstaan van een craze zijn schematisch weergegeven in figuur 7.16. De eerste fase is dat er lokaal, in de buurt van een spanningsconcentratie, een plastische deformatiezone wordt gevormd. Deze groeit snel uit, en omdat het omliggende materiaal nog alleen elastisch vervormd is, ontstaat er tijdens het uitgroeien een alzijdige trekspannings-toestand. Hierbij wordt het materiaal lokaal in drie richtingen met een spanning  $\sigma_h$

belast: de hydrostatische spanningscomponent. Als deze hydrostatische spanning een kritische waarde  $\bar{\sigma}_h$  overschrijdt ontstaan er microholtes (voids) in de plastische zone. De ligamenten tussen deze microholtes worden zeer ver verstrekt en vormen de fibrillen. Bij verdere belasting zal de craze uitgroeien: zowel in de dikte, door uitgroei van de fibrillen, als in de breedte, door de vorming van nieuwe microholtes en fibrillen. Uiteindelijk bezwijken de fibrillen (ketenbreuk/ketenslip) en gaat de craze over in een (fatale) scheur.



Figuur 7.16. De initiatie van een craze: a) vorming van een lokale plastische zone, b) holtevorming(voiding) als gevolg van opbouw van drie-assige spanningstoestand c) verstreking van de ligamenten tussen de holten.

In de initiatie van een scheur spelen dus twee factoren een belangrijke rol:

- 1) de vorming van een lokale plastische zone
- 2) de vorming van een microholte (void) in de plastische zone

Zoals we in de volgende paragraaf zullen zien, is de vorming van een zéér lokale plastische zone afhankelijk van het *post-yield* gedrag van het polymeer: het gedrag na de vloeispanning. Voor de vorming van een microholte (void) is het noodzakelijk dat de hydrostatische trekspanning (alzijdige trekspanning) groter wordt dan een kritische waarde: de kritische hydrostatische trekspanning  $\bar{\sigma}_h$ .

Deze kritische hydrostatische trekspanning blijkt sterk afhankelijk van de (entanglement)netwerkdichtheid. Dit is aangegeven in onderstaande tabel, waar de waarden van  $\bar{\sigma}_h$  zijn gegeven voor enkele polymeersystemen. Opvallend is hier het grote verschil tussen PS en PC. PC heeft een zeer hoge netwerkdichtheid, hetgeen resulteert in een hoge weerstand tegen de vorming van een microholte. PS, met zijn lage netwerkdichtheid, is hier veel gevoeliger voor en zal dus makkelijker een craze vormen.

Tabel 7.1. Kritische hydrostatische trekspanning  $\bar{\sigma}_h$  voor enkele polymeersystemen.

Polymeer	Netwerkdichtheid [ $10^{25}$ ketens/m <sup>3</sup> ]	$\bar{\sigma}_h$ [MPa]
PS	3	40
PS/PPO (ratio 80/20 wt%)	4.9	50
PS/PPO (ratio 60/40 wt%)	7.9	55
PC	40	90

## 7.3. Intrinsiek deformatiegedrag van semi-kristallijne polymeren

### 7.3.1. Intrinsiek spannings-rek gedrag

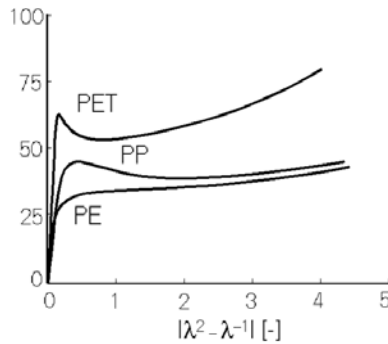
Semi-kristallijne polymeren bestaan uit een rangschikking van amorf en kristallijn materiaal. In grote lijnen vertonen zij daarom vrijwel hetzelfde intrinsieke spannings-rek gedrag als een amorf polymeer: na een initiële elastische respons volgt plastische vloeï, waarin altijd strain hardening en soms strain softening te zien is.

Wat betreft strain softening kunnen we ruwweg onderscheid maken tussen twee verschillende groepen:

1. polymeren die ver boven  $T_g$  worden belast
2. polymeren die onder, of in de buurt van,  $T_g$  worden belast.

Het belangrijkste verschil tussen deze twee groepen is dat de eerste géén strain softening vertoont, terwijl de tweede groep dat wel doet. Een voorbeeld hiervan is gegeven in figuur 7.17, waar het intrinsieke compressiegedrag is gepresenteerd van PET ( $T_g = 70$  °C), PP ( $T_g = -15$  °C) en PE ( $T_g = -120$  °C).

Bij PET is het aanwezige amorf materiaal in de glastoestand en zal, dientengevolge, strain softening vertonen. Voor PE bevindt het amorf materiaal zich in de rubbertoestand en er zal dus geen bijdrage van het amorf materiaal aan de vloeïspanning zijn; het vertoont geen strain softening. Toch gaat deze eenvoudige benadering niet zonder meer op. Een goed voorbeeld hiervan is PP dat, ondanks het feit dat bij kamertemperatuur de  $T_g$  van PP toch met 35 °C is overschreden, wel strain softening vertoont. Een reden hiervoor blijkt te zijn dat de beweeglijkheid van het amorf materiaal in de directe nabijheid van de kristallen lager is. Er is zelfs geopperd dat dit zou kunnen leiden tot een lokale verhoging van  $T_g$ . De observatie van strain softening in PP bij kamertemperatuur lijkt hiermee in overeenstemming.

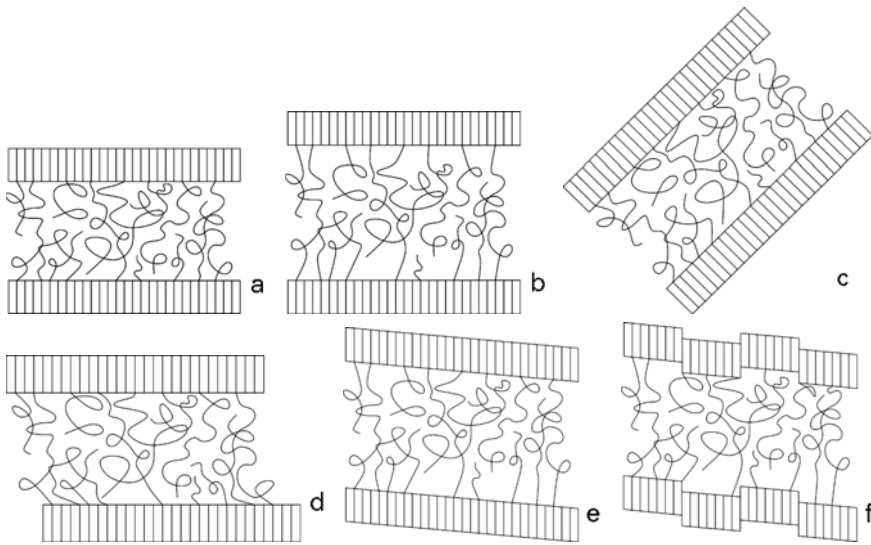


Figuur 7.17. Intrinsiek spannings-rek gedrag in compressie voor PET, PP en PE.

### 7.3.2. Elasticiteit en vloeï

Het intrinsieke deformatiegedrag van een semi-kristallijn polymeer vindt zijn oorsprong in een samenspel van inter- en intra-lamellaire afschuiving, zoals schematisch weergegeven in figuur 7.18a-f.

Initieel is de deformatie (visco)elastisch, hetgeen veroorzaakt wordt door het rekken en afschuiven van amorf domeinen tussen de lamellen: interlamellaire deformatie. Voorbeelden hiervan zijn weergegeven in figuur 7.18 b, c en d. De modulus van het semi-kristallijne materiaal wordt bepaald door de verhouding kristallijn/amorf en door de moduli van het kristallijne cq. het amorphe materiaal. Indien het amorphe materiaal zich in de rubbertoestand bevindt, zal de modulus in belangrijke mate bepaald worden door het fysische netwerk dat door de kristallen gevormd wordt. Bij hoge kristalliniteit is de netwerkdichtheid hiervan hoog, en als gevolg daarvan ook de rubberelastische modulus van het netwerk. In dit temperatuurgebied is de modulus dus zeer sterk afhankelijk van de kristalliniteit. Indien de amorphe domeinen zich in de glastoestand bevinden wordt de modulus van het amorphe materiaal niet meer door de (kristal)netwerkdichtheid bepaald, maar door de secundaire interacties tussen de (ingevroren) ketens. De modulus zal nu slechts licht afhankelijk zijn van de kristalliniteit; deze werkt nl. alleen modulusverhogend omdat de dichtheid van een kristal hoger is dan die van het omringende amorphe materiaal. Bij de vloeispanning zullen er twee intra-lamellaire afschuifprocessen geïnitieerd worden. Het eerste proces is ketenslip (figuur 7.18e); er kan nu ketentransport door het kristal plaatsvinden en de lamellen zullen gelijkmatige afschuiving vertonen. Het tweede proces is kristalslip (figuur 7.19f); er vindt geconcentreerde afschuiving plaats over enkele kristalvlakken in een lamel. Uiteindelijk zal dit leiden tot het opbreken van de lamellen. Bepalend voor de grootte van de vloeispanning blijken de lameldikte en de kristalliniteit. De sferulietgrootte heeft hierop *geen invloed*.



Figuur 7.18. a) Lamellen vóór deformatie, b) elastische deformatie: interlamellaire rek, c) elastische deformatie: interlamellaire rotatie, d) elastische deformatie: interlamellaire afschuiving, e) plastische deformatie: ketenslip, f) plastische deformatie: kristalslip.

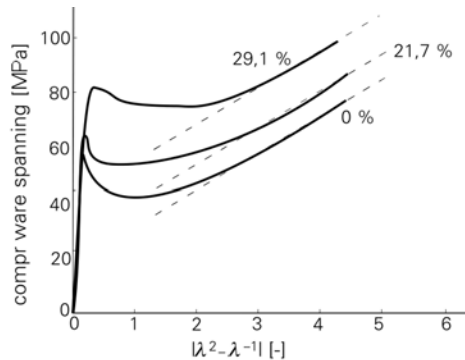
Uiteraard zal er ook een bijdrage van de amorfe fase aan de vloeispanning zichtbaar zijn indien de amorfe domeinen zich (geheel of gedeeltelijk) in de glastoestand bevinden. In dat geval zal er ook strain softening zichtbaar zijn.

### 7.3.3. Rekverstevinging: strain hardening

In eerste instantie zou men verwachten dat, analoog aan het gedrag in het elastische gebied, het fysische netwerk van kristallen een positieve invloed op het verstergingsgedrag zal hebben. Voor een groot aantal polymeren (PET, PE, PP) blijkt dit echter niet het geval te zijn; de rekverstevinging blijkt voor deze polymeren *onafhankelijk* van de kristalliniteit. Een mogelijke reden hiervoor zou kunnen zijn dat de kristallen niet langer als fysische knooppunten fungeren zodra er ketenslip in de lamellen optreedt.

Om de oorsprong van het verstergingsgedrag van een semi-kristallijn polymeer duidelijk te maken kijken we naar PET. We hadden in hoofdstuk 4 al gezien dat PET een lage kristallisatiesnelheid heeft en als gevolg daarvan bij snel afkoelen volledig tot een amorf glas te brengen is. Na deze behandeling wordt het materiaal bij een lage temperatuur van 100 °C (boven  $T_g$ !) langzaam gekristalliseerd. In figuur 7.19 is het intrinsiek spanning-rek gedrag in compressie weergegeven voor amorf PET, en twee semi-kristallijne, met verschillende kristalliniteiten. De figuur is heel duidelijk: met toename van de kristalliniteit neemt de vloeispanning toe (de bijdrage van het kristallijne materiaal), en het strain softening gedrag neemt af (minder amorfe fase).

Het meest opmerkelijke is echter dat het verstergingsgedrag voor alle drie hetzelfde is.



Figuur 7.19. Intrinsiek spannings-tek gedrag in compressie voor PET van verschillende kristalliniteiten (B.A.G. Schrauwen, 'Deformation and Failure of semi-crystalline polymer systems', proefschrift TU-Eindhoven, Eindhoven 2003).

Uit dit experiment kan worden geconcludeerd dat de oorsprong van rekversteriging (strain hardening) voor een semi-kristallijn materiaal gelijk is aan dat van een amorf glas; bepalende factoren zijn de (entanglement)netwerkdichtheid en de mate van relaxatie die er kan optreden, met als belangrijke parameters de temperatuur en de molmassa.

## 7.4. Relatie tussen intrinsiek en macroscopisch gedrag

### 7.4.1. Basis principes voor plastische lokalisatie

In deze paragraaf gaan we onderzoeken hoe het intrinsieke spannings-tek gedrag van invloed is op het macroscopische gedrag in een trekproef. De basis hiervoor werd eind 19<sup>e</sup> eeuw geponeerd door Considère. Deze stelde dat lokalisatie van deformatie zal optreden indien het ware spannings-tek gedrag aanleiding geeft tot een maximum in de nominale spanning  $\sigma$  of:

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = 0$$

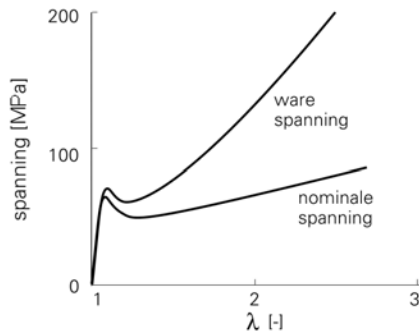
In feite betekent een maximum in  $\sigma$  een maximum in de optredende kracht  $F$ , aangezien  $\sigma = F/A_0$ . Het optreden van een maximum in  $\sigma$  betekent dus dat een trekstaaf verder zal deformereren bij dalende kracht  $F$ . Het vergt niet veel voorstellingsvermogen om te beseffen dat in dat geval de minste imperfectie in de staaf tot lokalisatie zal leiden. Immers, de deformatie kan zich onder dalende kracht

ontwikkelen op de plek waar lokaal het maximum in de nominale spanning het eerst optreedt.

Het intrinsiek verloop van de nominale spanning  $\sigma$  kan, onder de aanname van deformatie bij constant volume, worden bepaald uit het intrinsiek verloop van  $\sigma_t$  als functie van de deformatie<sup>2</sup>:

$$\sigma = \frac{\sigma_t}{\lambda}$$

Als voorbeeld zijn het verloop van de intrinsieke ware spannings-tek en het daaruit berekende nominale spannings-tekverloop voor PC weergegeven in figuur 7.20. Uit deze figuur wordt direct duidelijk dat een maximum in de ware spanning (als gevolg van softening) ook altijd zal leiden tot een maximum in de nominale spanning. Strain softening zal, diensengevolge, altijd tot lokalisatie leiden.



Figuur 7.20. Het intrinsieke verloop van ware spanning en nominale spanning van PC als functie van de verstrekgraad.

Dit betekent echter niet dat lokalisatie bij afwezigheid van strain softening niet zal optreden. Om dit te illustreren kijken we in figuur 7.21 naar het gedrag van een denkbeeldig materiaal dat geen softening vertoont. In dat geval zal er meteen na het bereiken van de vloeispanning rekversteving (strain hardening) optreden. Het gedrag na het vloeipunt (post-yield gedrag) kan beschreven worden met:

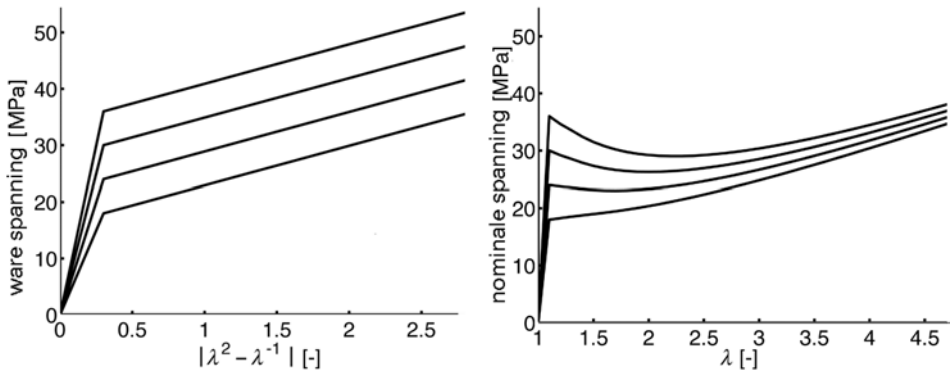
$$\sigma_t = \sigma_y + G_r \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

In figuur 7.21 staat een viertal spannings-tek curves, waarbij  $G_r$  constant gehouden is op 7 MPa, en de vloeispanning is gevarieerd (resp, 18, 24, 30 en 36 MPa). Bij de transformatie naar de nominale spanning blijkt dat de meeste van deze fictieve

<sup>2</sup> Zie appendix.



materiaal softening vertonen, alleen het materiaal met de laagste vloeispanning heeft dit niet.



Figuur 7.21. Het verloop van ware spanning en nominale spanning voor enkele fictieve materialen die alleen rekversteving vertonen.

Dit verschijnsel noemt men ook wel *geometrische softening*. Het wordt veroorzaakt door het feit dat het materiaal te weinig verstevt om de afname van het dwarsoppervlak (welke optreedt bij deformatie) te compenseren. Het al dan niet optreden van geometrische softening is te voorspellen met een eenvoudig criterium. Hiervoor kijken we even naar het verloop van de nominale spanning  $\sigma$  na het vloeipunt:

$$\sigma = \frac{\sigma_t}{\lambda} = \frac{\sigma_y}{\lambda} + G_r \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Vervolgens kijken we wanneer

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = 0 \text{ voor het limietgeval van } \lambda \rightarrow 1$$

Dit levert de conditie:

$$\frac{\sigma_y}{G_r} = 3$$

hetgeen inhoudt dat geometrische softening zal optreden indien:

$$\frac{\sigma_y}{G_r} > 3$$

Een eenvoudige manier om te beoordelen of het ware spannings-rek gedrag van een materiaal tot insnoering zal leiden is de zgn. Considère-constructie. Deze

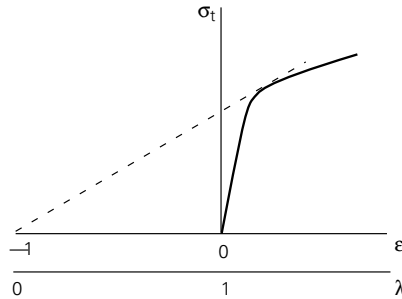
eenvoudige grafische methode maakt het mogelijk om direct te beoordelen of de conditie  $d\sigma/d\lambda = 0$  zal optreden. Met  $\sigma = \sigma_t/\lambda$  volgt voor deze conditie namelijk:

$$\frac{d\left(\frac{\sigma_t}{\lambda}\right)}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} \frac{d\sigma_t}{d\lambda} - \frac{1}{\lambda^2} \sigma_t = 0$$

wat leidt tot de relatie:

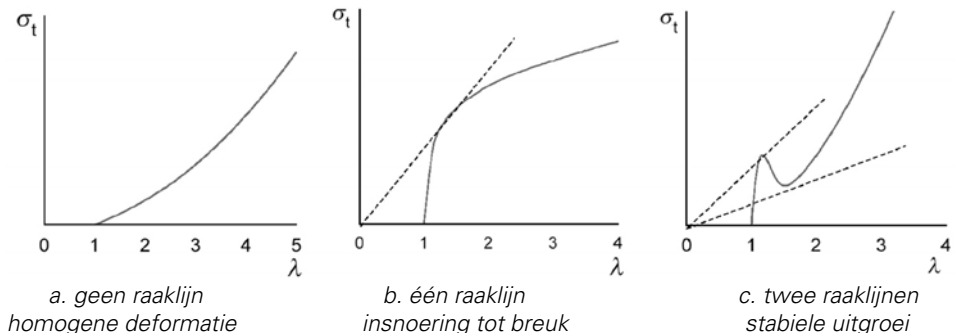
$$\frac{d\sigma_t}{d\lambda} = \frac{\sigma_t}{\lambda}$$

Dit houdt praktisch in dat de conditie  $d\sigma/d\lambda = 0$  zal optreden indien het mogelijk is om een raaklijn aan de ware spannings-rek curve te construeren die zijn oorsprong heeft in  $\lambda = 0$ . Een voorbeeld van deze methode is weergegeven in figuur 7.22.



Figuur 7.22 Schematische weergave van de Considère constructie.

In principe is er een drietal mogelijke uitkomsten bij een dergelijke analyse: alle drie zijn schematisch weergegeven in figuur 7.23.



Figuur 7.23. Mogelijke uitkomsten van een Considère analyse.

Er is echter een beperking aan deze analysemethode; hij kan niet voorspellen hoe sterk de lokalisatie zal zijn, oftewel hoever de lokale plastische zone zal moeten

deformeren om stabiel te kunnen uitgroeien. Een simpele afschattingsmethode behandelen we in de volgende paragraaf.

1) er kan geen raaklijn geconstrueerd worden.

Dit betekent dat de conditie  $d\sigma/d\lambda = 0$  niet zal optreden en als gevolg daarvan zal het materiaal homogeen deformeren. Een voorbeeld van een dergelijk materiaal is bijvoorbeeld een rubber.

2) er kan één raaklijn worden geconstrueerd.

Dit betekent dat de nominale spanning alleen een maximum vertoont. Na het maximum zal de nominale spanning dus blijven dalen. In praktische termen betekent dit dat de insnoeringszone nooit meer voldoende kracht zal kunnen dragen om de rest van de staaf verder te vervormen: alle deformatie zal dus op één plaats lokaliseren tot er breuk optreedt. Een bekend voorbeeld hiervan zijn metalen.

3) er kunnen twee raaklijnen geconstrueerd worden.

Dit houdt in dat de nominale spanning niet alleen een maximum, maar ook een minimum vertoont. De nominale spanning zal dus weer stijgen met als gevolg dat de insnoeringszone voldoende kracht kan dragen om ook de rest van de staaf plastisch te deformereren; de insnoering zal stabiel kunnen uitgroeien over de volle lengte van de trekstaaf. Dit gedrag wordt vertoond door glasachtige en semi-kristallijne polymeren.

#### 7.4.2. Afschatting van de mate van lokalisatie

Om een afschatting te kunnen geven van de verstrekkingsgraad in de insnoeringszone gaan we eerst kijken naar een materiaal dat geen strain softening vertoont. We hadden al gezien dat voor een dergelijk materiaal de ware spanning in het post-yield gebied verloopt volgens:

$$\sigma_t = \sigma_y + G_r \left( \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)$$

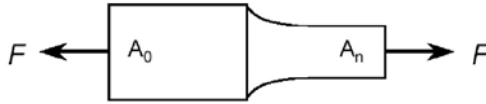
Voor onze afschatting nemen we aan dat er een insnoering ontstaan is die stabiel kan uitgroeien. We hebben dan de situatie die is geschetst in figuur 7.24. We nemen aan dat de insnoering stabiel zal uitgroeien op het moment dat de ware spanning in het “ongedeformeerde” stuk gelijk is aan de vloeispanning  $\sigma_y$ , dus:

$$F = \sigma_y \cdot A_0$$

In de insnoeringszone geldt, gebruikmakend van de hierboven genoemde relatie voor  $\sigma_i$ :

$$F = A_n \cdot \left[ \sigma_y + G_r \left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n} \right) \right]$$

waarbij  $A_n$  het dwarsoppervlak en  $\lambda_n$  de verstrekkingsgraad in de insnoeringszone is.



Figuur 7.24. Schematische weergave van (de helft van) een profestaaf die ingesnoerd is.

Omdat de deformatie bij constant volume plaatsvindt zal er ook gelden dat:

$$A_0 = \lambda_n \cdot A_n$$

Als we, hiervan gebruikmakend, het krachtenevenwicht gaan opstellen volgt:

$$\sigma_y \cdot \lambda_n \cdot A_n = \left[ \sigma_y + G_r \left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n} \right) \right] \cdot A_n$$

Met enig herschrijven volgt:

$$\frac{\sigma_y}{G_r} = \frac{\left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n} \right)}{(\lambda_n - 1)}$$

hetgeen een relatie geeft tussen de verhouding  $\sigma_y/G_r$  en de verstrekkingsgraad in de insnoeringszone. In figuur 7.25 is, gebaseerd op deze relatie, de verstrekkingsgraad in de insnoering  $\lambda_n$  weergegeven als functie van  $\sigma_y/G_r$ . De curve geeft hierbij de verstrekkingsgraad aan die bereikt wordt bij het stabiel uitgroeien van de insnoering. Voor  $\sigma_y/G_r \leq 3$  zal er homogene deformatie optreden, voor  $\sigma_y/G_r > 3$  zal de staaf insnoeren. De getrokken lijn geeft de waarde van de verstrekkingsgraad  $\lambda_n$  in de insnoering, waarbij stabiele groei zal optreden. Het is duidelijk dat met toenemende  $\sigma_y/G_r$  de verstrekkingsgraad  $\lambda_n$  in de insnoering zal toenemen; er treedt dus sterkere lokalisatie op.

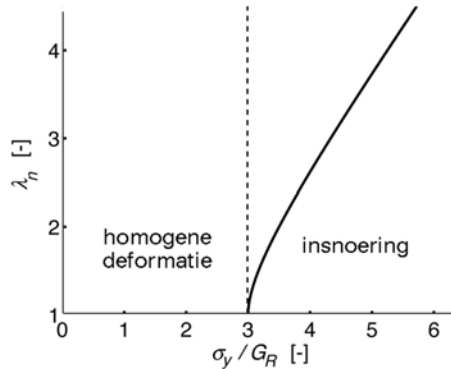
Voor een polymeer dat strain softening vertoont, is het diagram in figuur 7.25 niet geldig. Het is echter eenvoudig in te zien dat strain softening zal leiden tot sterkere lokalisatie. Hiervoor kijken we weer naar het krachtenevenwicht over een stabiel uitgroeierende insnoering. Voor het materiaal in de insnoering geldt:

$$F = A_n \cdot \left[ \sigma_{y,0} + G_r \left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n} \right) \right]$$

waarbij  $\sigma_{y,0}$  nu de zogenaamde “verjongde” vloeispanning is, de vloeispanning na strain softening, dus zonder invloed van enige veroudering (zie figuur 7.26a). Voor het nog ongedeformeerde materiaal hebben we een hogere vloeispanning, hier is nl. nog geen strain softening opgetreden:

$$F = \sigma_y \cdot A_0$$

waarbij de mate van strain softening wordt aangegeven door de verhouding  $\sigma_y / \sigma_{y,0}$  welke altijd groter of gelijk aan 1 moet zijn.



Figuur 7.25. Afhangelijkheid van de verstrekgraad  $\lambda_n$  in de insnoering van de verhouding  $\sigma_y / G_r$

Op deze wijze is weer eenvoudig het krachterevenwicht op te stellen:

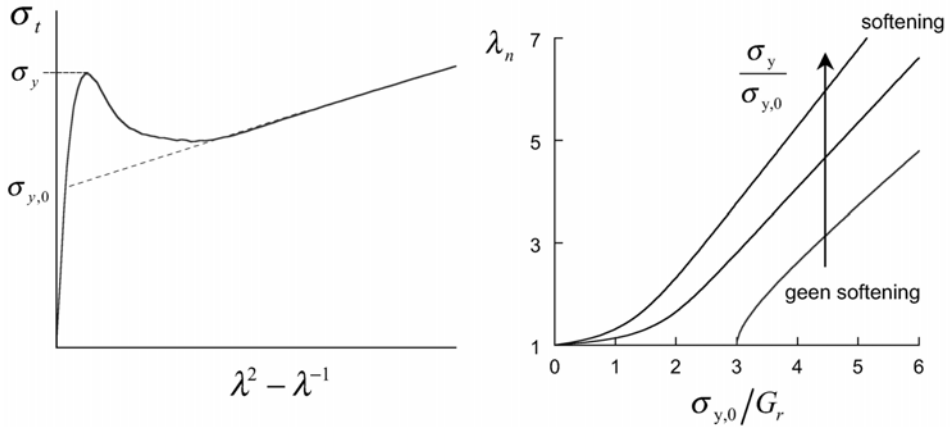
$$\sigma_y \cdot \lambda_n \cdot A_n = \left[ \sigma_{y,0} + G_r \left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n} \right) \right] \cdot A_n$$

Zonder dit in detail uit te werken is direct duidelijk dat  $\lambda_n$  zal toenemen met toenemende mate van softening, oftewel met toenemende verhouding  $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ .

Met enig herschrijven volgt:

$$\frac{\sigma_{y,0}}{G_r} = \frac{\left( \lambda_n^2 - \frac{1}{\lambda_n} \right)}{\left( \frac{\sigma_y}{\sigma_{y,0}} \cdot \lambda_n - 1 \right)}$$

Deze relatie is grafisch weergegeven in figuur 7.26b voor verschillende waarden van  $\sigma_y / \sigma_{y,0}$ , nl. 1.5 en 1.2. In vergelijking met het diagram in figuur 7.25b is er één heel belangrijk verschil: er is geen gebied meer waar homogene deformatie optreedt. Dit komt doordat strain softening altijd tot een maximum in de nominale spanning leidt en dus ook altijd tot insnoering zal leiden.

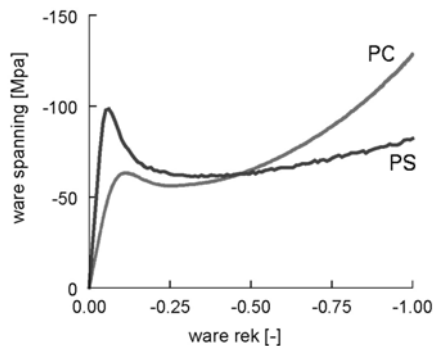


Figuur 7.26. a) Definitie van de “verjongde” vloeispanning  $\sigma_{y,0}$  voor een polymeer dat strain softening vertoont, b) schematische weergave van de invloed van strain softening op de afhankelijkheid van de verstrekgraad  $\lambda_n$  in de insnoering van  $\sigma_{y,0}/G_r$ .

### 7.4.3. Praktische voorbeelden

#### Waarom is PS bros en PC taai?

Als eerste zullen we de behandelde concepten gaan toepassen op twee glasachtige polymeren: PC en PS. In § 7.1 hebben we al gezien dat deze twee polymeren onderling sterk verschillen in de respons op een trekproef. PC gedraagt zich in een trekproef taai; er wordt een insnoering gevormd die stabiel uitgroeit over de volle staaflengte. PS gedraagt zich bros; er worden crazes gevormd die al bij zeer lage rek tot catastrofale breuk leiden. Om het verschil in macroscopisch gedrag tussen deze twee polymeren te begrijpen is het noodzakelijk om het intrinsieke deformatiegedrag van beide iets nader te bestuderen. In figuur 7.27 is het ware spannings-rek verloop, gemeten in compressie, voor beide weergegeven.



Figuur 7.27. Intrinsiek deformatiegedrag van PC en PS. Ware spanning in compressie tegen  $\lambda^2 - 1/\lambda$ .

De verschillen in het intrinsiek gedrag van beide materialen zijn hier goed zichtbaar:

1) PS vertoont meer strain softening dan PC

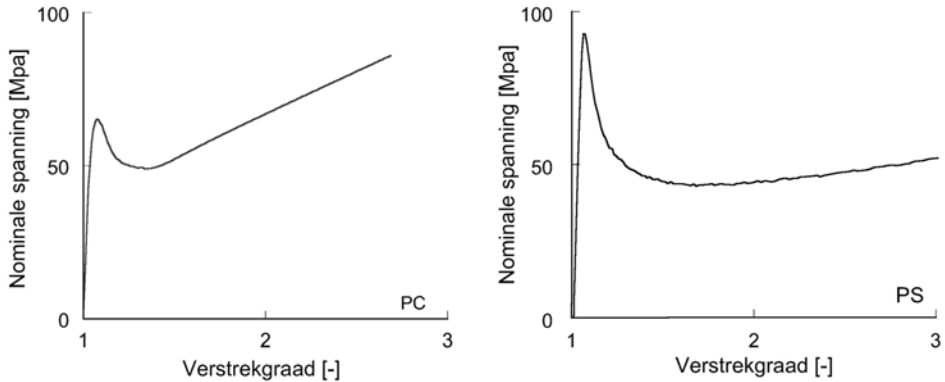
Zelfs bij snelle afkoeling (quenchen) heeft PS een sterker softeninggedrag dan PC. Dit duidt erop dat PS zelfs in zeer korte tijd aanzienlijke veroudering kan vertonen: de invloed van veroudering is dus hoog. Als gevolg van de sterke strain softening zal PS een veel instabieler deformatiegedrag vertonen. Zelfs zeer kleine spanningsconcentraties zullen leiden tot de initiatie van lokale plastische zones.

2) Het verstevigingsgedrag van PS is veel zwakker dan dat van PC.

Versteviging speelt een belangrijke rol in de stabilisatie van lokale plastische zones. Het bepaalt hoever de zone moet deformeren vóór stabiele groei kan plaatsvinden. PC heeft een vrij hoge verstevigingsmodulus  $G_r = 26$  MPa, die van PS is daarentegen slechts 15 MPa. Deze verschillen zijn gerelateerd aan de veel hogere (entanglement)netwerkdichtheid van PC ( $40 \cdot 10^{25}$  ketens/m<sup>3</sup>) t.o.v. die van PS ( $3 \cdot 10^{25}$  ketens/m<sup>3</sup>). Als gevolg van de hoge netwerkdichtheid zal een lokale deformatiezone in PC dus veel sneller stabiliseren dan in PS.

Beide materialen vertonen strain softening, dus beide zullen plastische lokalisatie vertonen. Door de combinatie van sterke strain softening en een relatief zwakke strain hardening zal PS echter een veel instabieler lokalisatiegedrag vertonen; lokale deformatiezones worden gemakkelijk gevormd en kunnen snel en vrijwel ongeremd uitgroeien. Om dit te illustreren transformeren we de ware spannings-rek curves, gemeten in compressie (figuur 7.27), naar het verloop van de nominale spanning in trek (figuur 7.28). Deze curves geven dus het *intrinsieke* verloop van nominale spanning  $\sigma$  tegen rek, het verloop zoals dat bij een volledig homogene deformatie zou optreden. Let wel, deze curves kun je dus onmogelijk meten; ze zijn echter wel te voorspellen (via modellering) uit de compressiedata in figuur 7.27.

In figuur 7.28 staat de nominale spanning weergegeven, oftewel  $\sigma = F/A_0$ , hetgeen dus in principe overeenkomt met het verloop van de kracht als functie van de rek. Als we nu kijken naar een echte trekproef, dan zal de spanningstoestand over de staaf nooit volledig homogeen zijn. Op de plaats waar de spanning het hoogst is zal de vloeispanning het eerste bereikt worden. Op deze positie zal de deformatie vervolgens lokaliseren, aangezien na het vloeipunt de nominale spanning daalt als functie van de rek. Bij PC treedt er snel voldoende versteviging op waardoor de nominale spanning weer hetzelfde niveau krijgt als bij het vloeipunt. Als gevolg daarvan kan de insnoeringszone dus weer voldoende kracht dragen om de rest van de staaf ook plastisch te deformeren; de insnoering groeit stabiel uit over de volle lengte van de staaf.



Figuur 7.28. Intrinsiek verloop van nominale spanning  $\sigma$  als functie van de verstrekkgraad  $\lambda$  in trek voor PC en PS.

Een enkele blik op het intrinsieke verloop van de nominale spanning voor PS maakt al duidelijk dat een dergelijke stabiele uitgroei voor PS onmogelijk is. De initiële vloeispanning is hoog en door de sterke softening daalt het spanningsniveau zeer sterk. De zwakke versterking van PS is vervolgens niet in staat om de nominale spanning weer op het niveau van de initiële vloeispanning te krijgen. In andere woorden: een plastische zone in PS kan nooit voldoende versterken om stabiel uit te groeien.

Een lokale plastische zone zal in PS een vrijwel ongeremde groei vertonen, terwijl in PC zeer snelle stabilisatie zal optreden. Een ongeremde groei van de plastische zone zal leiden tot een snelle opbouw van een lokale alzijdige trekspanning, en vervolgens tot craze-initiatie. Dit zal bij PS vrij snel gebeuren, want als gevolg van de lage netwerkdichtheid is de weerstand van PS tegen craze-initiatie ook nog eens veel lager dan die van PC (zie § 7.2.5).

Voor beide materialen geldt dat het optreden van lokalisatie volledig is toe te schrijven aan de aanwezigheid van strain softening. Dit is in te zien indien we voor PS en PC de verhouding  $\sigma_{y,0}/G_r$  berekenen. Voor PS geeft dit een waarde van 2.9 en voor PC geldt  $\sigma_{y,0}/G_r = 1.6$ ; in beide gevallen geldt dus dat  $\sigma_{y,0}/G_r < 3$ . Bij afwezigheid van strain softening zou er dus bij beide materialen geen lokalisatie moeten optreden! Dat deze situatie in realiteit ook te realiseren is bespreken we in het volgende voorbeeld.

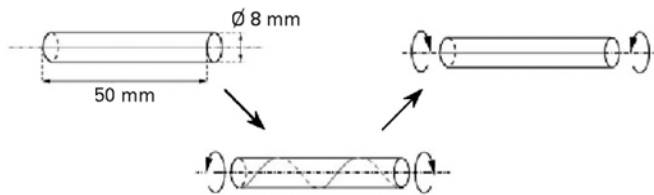
### Invloed van thermische geschiedenis: mechanische verjonging

In het voorafgaande hebben we gezien dat strain softening, veroorzaakt door fysische veroudering, de hoofdoorzaak voor lokalisatie in PC en PS is. In dit



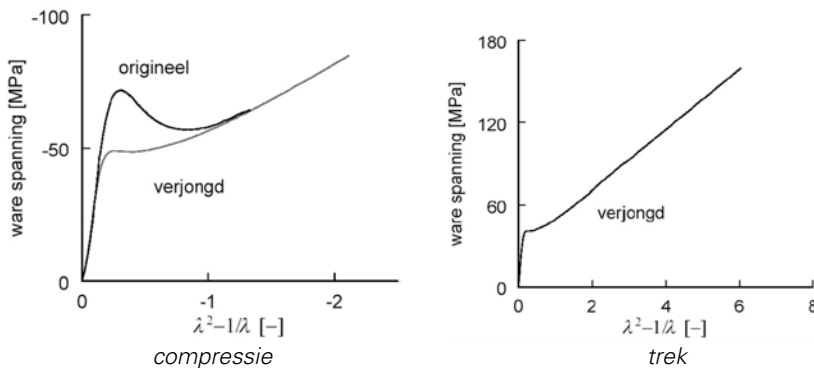
voorbeeld zullen we aantonen dat deze materialen ná verwijdering van strain softening inderdaad geen lokalisatieverschijnselen meer vertonen.

Het eerste voorbeeld dat we bekijken is de mechanische verjonging van PC. Bij mechanische verjonging deformeert men het materiaal plastisch, op een gecontroleerde manier, door het strain softeninggebied. Een methode die goed werkt bij PC is plastische torsie van een cilindrische staaf, weergegeven in figuur 7.29. In ons voorbeeld wordt een staaf met een diameter van 8 mm over een lengte van 50 mm over  $720^\circ$  plastisch getordeerd. Hierna wordt de staaf weer terug naar zijn oorspronkelijke toestand getordeerd. Als gevolg van deze behandeling is in vrijwel het volledige volume van de staaf het strain softeninggedrag verdwenen.



Figuur 7.29. Schematisch weergave van de mechanische verjonging van PC d.m.v. torsie.

Dat strain softening door deze behandeling vrijwel volledig verdwijnt is gedemonstreerd in figuur 7.30, waar het intrinsieke gedrag van de originele en van de mechanisch verjongde staaf met elkaar vergeleken worden. Een direct gevolg van de verdwijning van het strain softeninggedrag is dat de staaf nu, tijdens een trekproef, geen insnoering meer vormt maar volledig homogeen deformeert.



Figuur 7.30. Vergelijking van het compressiegedrag van PC vóór en ná mechanische verjonging. Rechts de respons van verjongd PC in een trekproef: er treedt geen insnoering op.

De verklaring is eenvoudig; nu er geen strain softening meer optreedt kan er alleen insnoering optreden als gevolg van geometrische softening. Zoals we zagen in

§ 7.4.1 zal lokalisatie dan alleen optreden indien de conditie  $d\sigma/d\lambda = 0$  kan optreden. Hiervoor is het noodzakelijk dat:

$$\sigma_y/G_r > 3$$

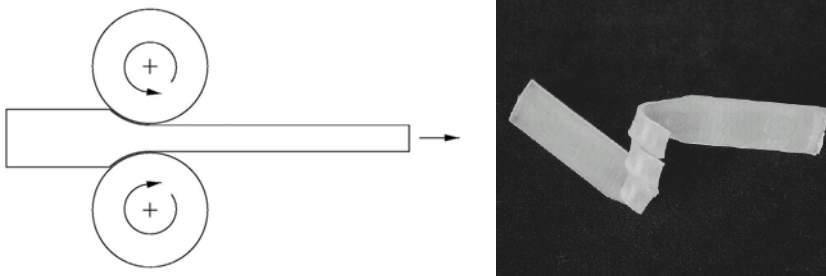
In de verjongde toestand geldt  $\sigma_y = \sigma_{y,0}$  en voor PC geldt dus:

$$\sigma_y/G_r = 1.6 < 3$$

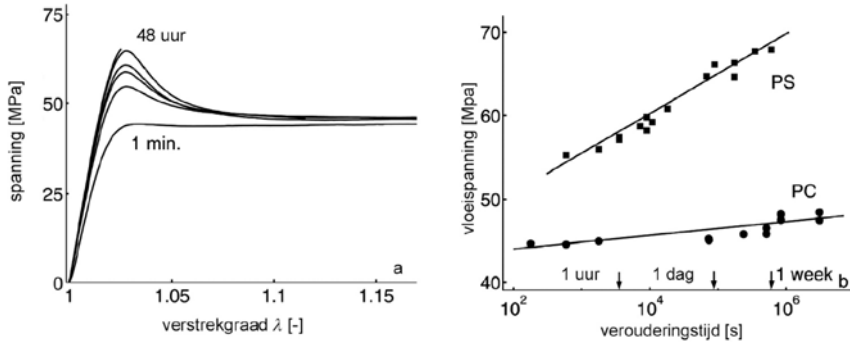
Er zal dus geen insnoering optreden. Na verloop van tijd zal, als gevolg van fysische veroudering, de vloeispanning weer stijgen en strain softening weer terugkeren. De tijdschaal waarop insnoering terugkeert ligt bij PC in de orde van maanden.

Een wat spectaculairder voorbeeld is de invloed van mechanische verjonging op het macroscopisch gedrag van PS. Voor PS geldt ook dat  $\sigma_{y,0}/Gr < 3$ , hetgeen aangeeft dat, bij verwijdering van strain softening, ook PS homogeen plastisch zou moeten deformeren in een trekproef. Dit laatste blijkt inderdaad zo te zijn, echter moet er nu een andere verjongingstechniek toegepast worden: walsen.

Een schematische voorstelling hiervan is weergegeven in figuur 7.31. Hier wordt een trekstaaf in lengterichting 30% uitgewalst (ook ca. 30% diktereductie). Na deze behandeling blijkt de staaf eenvoudig plastisch te verbuigen (zie foto in figuur 7.31). In een trekproef blijkt de breukrek toe te nemen van 2 tot 30%! Helaas blijkt dit effect slechts tijdelijk te zijn; zoals te zien in figuur 7.32 stijgt de vloeispanning vrij snel als functie van de tijd. Voor PS blijkt deze stijging veel sneller te gaan dan voor PC. Afhankelijk van de molmassa zal er bij PS na 1-100 uur weer bros breukgedrag optreden. De invloed van molmassa ontstaat doordat een hogere  $M_n$  leidt tot een hogere treksterkte van het materiaal.



*Figuur 7.31 Na 30% uitwalsen blijkt een PS trekstaaf zeer eenvoudig plastisch deformeerbaar.*



Figuur 7.32 a) Spanning-rek gedrag van verjongd PS op verschillende tijden na het uitwalsen. b) Stijging van de vloeispanning na verjonging als functie van de tijd voor PC en PS (H.G.H. van Melick, 'Deformation and Failure of polymer glasses', proefschrift TU-Eindhoven, Eindhoven 2002).

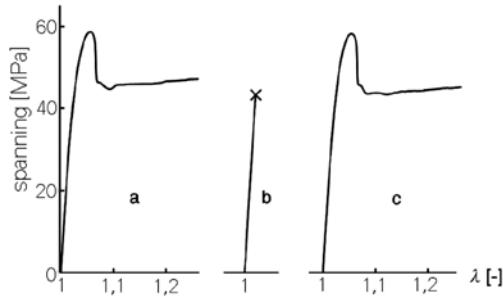
### Invloed van thermische geschiedenis: annealen van PC

Een mooi voorbeeld van de enorme invloed die veroudering op het faalgedrag van een glasachtig polymeer kan hebben is de verbrossing die er optreedt in PC na langdurig annealen op hoge temperatuur (maar onder  $T_g$ !). In figuur 7.33 is het effect van 1 week annealen bij 120 °C op PC gegeven.

Uit figuur 7.33 wordt duidelijk dat de annealbehandeling een enorme invloed heeft op het macroscopische gedrag van PC; in een trekproef breekt het materiaal brosvóór dat het vloeipunt wordt bereikt. We zullen nu aantonen dat dit gedrag puur te wijten is aan de veranderingen in het intrinsieke gedrag van het materiaal, en niet aan thermische degradatie. De invloed van de annealbehandeling op het intrinsieke spanning-rekgedrag van PC staat weergegeven in figuur 7.11; de vloeispanning en de mate van strain softening zijn sterk toegenomen. Deze sterke veroudering kan weer ongedaan worden gemaakt door het materiaal te verhitten tot boven  $T_g$  waar het weer in thermodynamisch evenwicht kan komen, en vervolgens weer snel af te koelen (quenchen). De oorspronkelijke thermische geschiedenis is dan weer hersteld; het materiaal is *thermisch* verjongd. Zoals in figuur 7.33c is weergegeven, gedraagt het materiaal zich dan weer taai in een trekproef. De oorsprong van deze "verouderingsbrosheid" wordt duidelijk als we gaan kijken wat de invloed van veroudering op het lokalisatiegedrag is.

Ten gevolge van veroudering zal de mate van softening die het materiaal vertoont toenemen. Dit betekent dat de verhouding  $\sigma_y/\sigma_{y,0}$  zal toenemen; de initiële vloeispanning  $\sigma_y$  stijgt en de verjongde  $\sigma_{y,0}$  blijft gelijk. De toename van de verhouding  $\sigma_y/\sigma_{y,0}$  leidt direct tot een toename van de lokalisatiesterkte. Dit betekent dat de verstrekkgraad waarbij de insnoering stabiel uit kan groeien,  $\lambda_n$ , zal toenemen (zie § 7.4.2, figuur 7.26). De enige vraag die nu nog rest, is of het polymeer wel

sterk genoeg is om de benodigde ware spanning in de insnoeringszone te dragen; oftewel “kan stabiele nekgroei optreden?”. Om daar antwoord op te kunnen geven moeten we dus controleren of in de insnoering de breukspanning  $\sigma_b$  wordt overschreden.



Figuur 7.33. Invloed van langdurig annealen op PC; a) onbehandeld, b) na 1 week bij 120 °C, c) indien het materiaal na annealen weer wordt verhit tot boven  $T_g$  en vervolgens snel gekoeld.

Beschouw hiervoor weer het krachteenevenwicht over een stabiel uitgroeiende insnoering (figure 7.24). De kracht op het ongedeformeerde gedeelte is:

$$F = \sigma_y \cdot A_0$$

Dit betekent dat de spanning in de insnoering,  $\sigma_n$ , gelijk is aan:

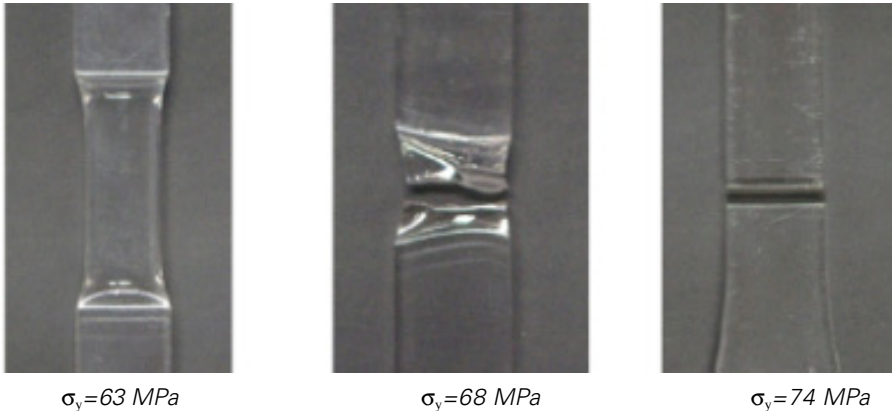
$$\sigma_n = \frac{F}{A_n} = \sigma_y \cdot \frac{A_0}{A_n} = \sigma_y \cdot \lambda_n$$

Stabiele uitgroei zal alleen kunnen optreden indien de treksterkte van de insnoering hoger is, dus als:

$$\sigma_y \cdot \lambda_n < \sigma_b \quad \text{oftewel als} \quad \sigma_b / \sigma_y > \lambda_n$$

Met toename van de initiële vloeispanning  $\sigma_y$  zal de insnoering steeds zwaarder belast worden, totdat uiteindelijk de insnoering breekt vóór er stabiele groei kan plaatsvinden.

Zoals geïllustreerd in figuur 7.34 zal de uiteindelijke overgang van “taai” naar “bros” niet stapsgewijs, maar geleidelijk verlopen. Bij de kritische waarde van de initiële vloeispanning, waarbij  $\sigma_y = \sigma_b / \lambda_n$ , zal de insnoering net vóór het optreden van stabiele groei bezwijken. Bij verdere stijging van de initiële vloeispanning zal de insnoeringszone steeds minder ver deformereren, totdat uiteindelijk volledig bros breukgedrag wordt waargenomen.



Figuur 7.34. Macroscopisch faalgedrag van PC voor verschillende waarden van de initiële vloeispanning (verschillende mate van veroudering).

Het optreden van “ouderdomsbrosheid” hangt sterk af van de molmassadistributie van het polymeer. Met stijgende  $M_n$  zal de treksterkte  $\sigma_b$  van het materiaal immers toenemen waardoor de insnoeringszone zwaarder belast kan worden. Een hogere molmassa stimuleert dus stabiele deformatie!

#### 7.4.4 Factoren die macroscopische taaigheid bepalen: overzicht

In het voorafgaande hebben we gezien dat de sterkte van de lokalisatie van deformatie wordt bepaald door:

1. De initiële vloeispanning  $\sigma_y$

De initiële vloeispanning hangt af van temperatuur (afstand tot  $T_g$ ), reksnelheid en thermische geschiedenis (mate van veroudering). De vloeispanning is vrijwel onafhankelijk van de molmassaverdeling.

2. De verjongde vloeispanning  $\sigma_{y,0}$

Deze hangt af van temperatuur (afstand tot  $T_g$ ) en reksnelheid. Thermische geschiedenis en molmassa spelen hierin geen rol.

3. De verstevigingsmodulus  $G_r$

Sterk afhankelijk van netwerkdichtheid (entanglements/crosslinks). In mindere mate afhankelijk van temperatuur, reksnelheid en molmassa.

De invloed hiervan is samengevoegd in twee dimensieloze kentallen die de stabiliteit van de deformatie bepalen:

- de verhouding  $\sigma_{y,0}/G_r$

- de verhouding  $\sigma_y/\sigma_{y,0}$

Voor beide geldt: hoe hoger de waarde, des te sterker zal het materiaal lokaliseren. Of het materiaal de lokale deformatie, benodigd voor stabiele groei, daadwerkelijk zal bereiken hangt in principe van twee faalcriteria af:

#### 4. De treksterkte $\sigma_b$

Deze wordt voornamelijk bepaald door de aantalgemiddelde molmassa; er is bovendien een lichte afhankelijkheid van temperatuur en reksnelheid.

#### 5. De craze-initiatiespanning $\bar{\sigma}_h$

Deze is voornamelijk afhankelijk van de netwerkdichtheid.

Het bovenstaande in overweging nemende blijkt dat er enkele standaardmethoden zijn waarmee de taaigheid van een polymeer verhoogd kan worden:

#### *I. Vermindering van strain softening door verlaging van de initiële vloeispanning $\sigma_y$ .*

Dit kan bv. door het toepassen van mechanische of thermische verjonging. Een alternatieve methode is het gebruik van plasticizers; deze verlagen  $T_g$  en als gevolg ook de vloeispanning (zowel initieel als verjongd!).

#### *II. Verhoging van de versterking $G_r$ .*

Dit kan door oriëntatie van het polymeer of crosslinken.

#### *III. Verhoging van de treksterkte $\sigma_b$*

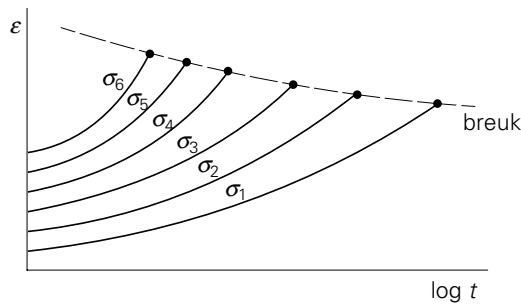
D.m.v. verhoging van de aantalgemiddelde molmassa  $M_n$ .

Hiernaast spelen de testparameters *temperatuur*  $T$  en *reksnelheid*  $\dot{\epsilon}$  een belangrijke rol. Bij verlaging van de temperatuur, cq. een verhoging van de reksnelheid, nemen zowel  $\sigma_y$  als  $\sigma_{y,0}$  toe, waarbij de toename van  $\sigma_y$  relatief het sterkste is. Als gevolg daarvan nemen zowel de verhouding  $\sigma_{y,0}/G_r$  als  $\sigma_y/\sigma_{y,0}$  toe, hetgeen tot een instabieler deformatiegedrag zal leiden.

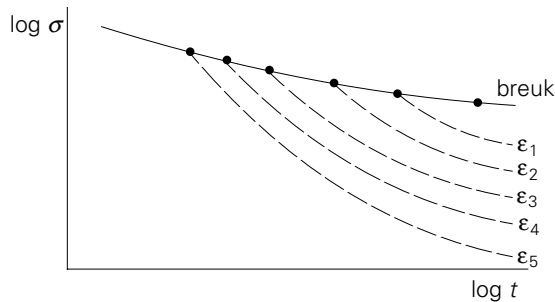
## 7.5. Faalgedrag op andere tijdschalen

### 7.5.1. Lange duur faalgedrag

Als we aan een materiaal kruipproeven uitvoeren bij verschillende spanningsniveaus dan zal bij hogere spanningen een aantal van deze proeven eindigen in breuk, zoals in figuur 7.35 aangegeven. Uit de spanningsniveaus en de tijden tot breuk kan nu figuur 7.36 worden opgebouwd, waarin tevens de tijden tot het bereiken van een bepaalde deformatie kunnen worden aangegeven (isometrische kruipcurves). Het gaat ons nu om de breuklijn, die weergeeft hoe de treksterkte afhangt van de belastingstijd voor taaie breuk. Voor praktisch gebruik zou men deze curve gemakkelijk kunnen extrapoleren langs de  $\log t$  schaal tot bijvoorbeeld 50 jaar, om daaruit een ‘veilige gebruiksspanning’ af te leiden.



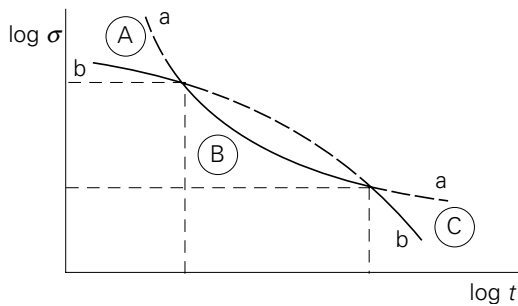
Figuur 7.35. Kruip tot breuk bij verschillende spanningen.



Figuur 7.36. Tijd tot breuk of tot bepaalde rek.

Er is echter een complicatie: behalve taaie breuk kan ook brossse breuk optreden, die niet een gevolg is van voortschrijdende deformatie en vloeien van het materiaal, maar van het initiëren en groeien van brossse haarscheuren. Aangezien deze beide processen ook tijd nodig hebben, kan de tijd tot brossse breuk eveneens als functie van de spanning worden weergegeven met een soortgelijke breuklijn als in figuur 7.36. Doordat het breukmechanisme nu geheel anders is dan bij taaie breuk, worden ligging en vorm van de curve voor brossse breuk door andere factoren bepaald; deze

kan bijvoorbeeld de gedaante hebben van de lijn b in figuur 7.37, die de lijn a voor taaie breuk op twee plaatsen snijdt. Bij een kunststof die dit beeld vertoont, kunnen we nu drie gebieden van de spanning  $\sigma$  onderscheiden: in het gebied bij de hoogste spanningsniveaus, A, zal de aangelegde spanning resulteren in een brosse breuk na zeer korte tijd. Bij een lagere spanning, in gebied B, is de tijd tot taaie breuk korter dan die tot brosse breuk, zodat het materiaal taai breekt. Bij nog lagere spanning, in gebied C, treedt weer brosse breuk op, nu na zeer lange belastingstijden. Deze situatie komt inderdaad veelvuldig voor, bijvoorbeeld bij PVC buizen, waar zeer hoge inwendige drukken tot explosieve brosse breuk leiden, terwijl bij lagere drukken na kortere of langere tijd ballonvormige breuken optreden. Nog lagere drukken veroorzaken, ook bijvoorbeeld bij PE, lekkage door brosse haarscheurtjes, weliswaar na zeer lange tijden (bijvoorbeeld enkele jaren), maar toch aanzienlijk eerder dan men verwachten zou op grond van de extrapolatie van de taaie-breuk curve.



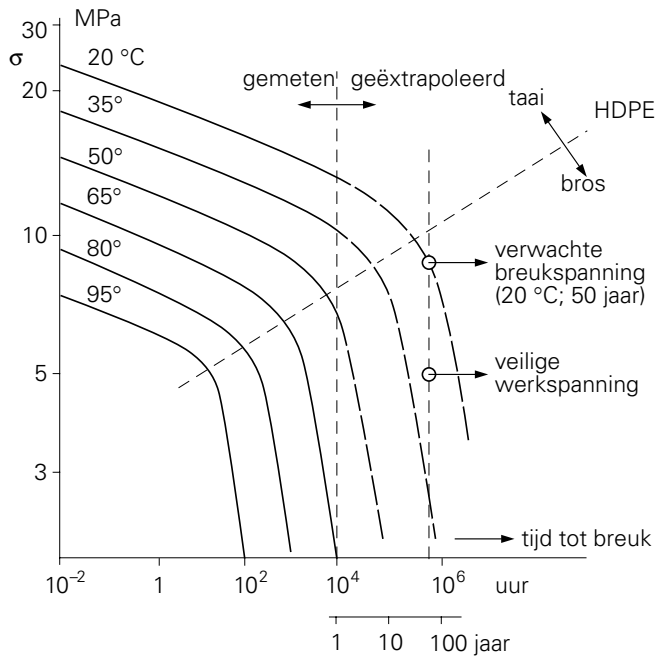
Figuur 7.37. Twee typen breuk.

Bij een dergelijk gecompliceerd breukgedrag is het moeilijk een betrouwbare schatting te maken van de toelaatbare spanning, dat wil zeggen de spanning waarbij in de gewenste gebruiksperiode, bijvoorbeeld 50 jaar, geen breuk zal optreden. Extrapolatie van breukproeven bij gebruikstemperatuur is kennelijk onvoldoende, zelfs als deze proeven zich tot een jaar uitstrekken. De overgang van taaie naar brosse breuk, en de daarmee gepaard gaande hellingsverandering van de breukcurve, kan immers enkele jaren duren. Men neemt daarom zijn toevlucht tot beproevingen bij hogere temperaturen, op grond van de gedachte dat temperatuurverhoging beide breukprocessen versnelt, dus ook de overgang van taai naar bros.

Figuur 7.38 geeft een voorbeeld van deze procedure. Uit breuktijdbepalingen bij verschillende spanningen op verschillende temperaturniveaus kan men door tweedimensionale extrapolatie een schatting maken van het verloop van de brosse-breuk tak bij bedrijfstemperatuur. Dat dit een zeer tijdrovende procedure is, behoeft geen betoog; vooral als we bedenken dat de spreiding in gemeten breuktijden (tot een factor 10 tussen de uitersten) voor elk meetpunt een 5- à 10-tal metingen nodig



maakt .

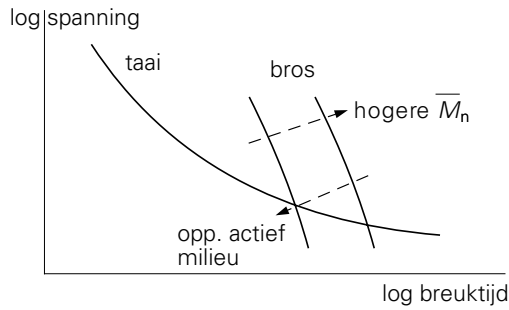


Figuur 7.38. Extrapolatie procedure voor HDPE buizen.

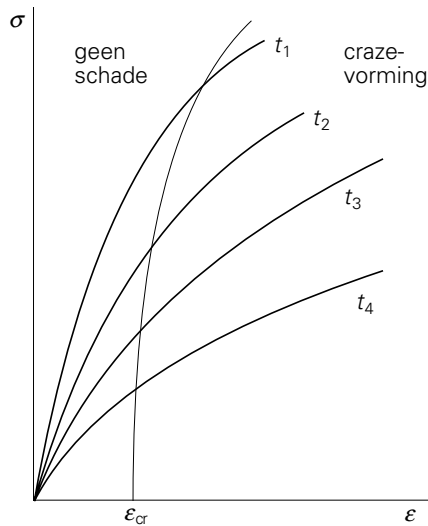
Deze procedure wordt voornamelijk gevolgd voor kunststofbuizen. Hierbij is immers vereist dat gedurende een zeer lange tijd bij permanente inwendige drukbelasting geen breuk optreedt. Bij andere constructieve toepassingen van kunststoffen speelt de uiteindelijke sterkte meestal een veel geringere rol, omdat veelal de deformatie, dus de kruip, de kritische grootheid is.

Opgemerkt kan nog worden dat de positie van de brossen-breuk curve sterk afhankelijk is van de ketenlengte. Verhoging van de molmassa verschuift de curve langs de  $\log t$  as naar langere tijden (dit in tegenstelling tot de taai-breuk lijn, die vrijwel onafhankelijk is van  $M$ ) zie figuur 7.39. Van belang is hierbij dat het aantalgemiddelde,  $\bar{M}_n$ , voor brossen breuk maatgevend is; het aantal keteneinden is de voornaamste bepalende grootheid.

Ook de omgeving speelt een rol; in sommige milieus wordt brossen breuk aanzienlijk versneld. Zo kunnen bijvoorbeeld oppervlakte-actieve stoffen als synthetische wasmiddelen de tijd tot brossen breuk bij PE met een factor tussen 10 en 50 versnellen (zie ook figuur 7.40). Dit verschijnsel valt onder het hoofd 'spanningscorrosie' (environmental stress cracking, ESC, zie § 8.5).



Figuur 7.39. Effect  $M$  en omgeving op tijd tot brossse breuk.



Figuur 7.40. Grenslijn voor vorming van crazes.

Lang voordat een brossse haarscheur tot volledige ontwikkeling gekomen is, is hij al als craze aanwezig en is het materiaal al irreversibel beschadigd.

Detectie van crazes is uiterst moeilijk; toch dient crazevorming in kritische toepassingen (gasbuizen!) vermeden te worden. Om dit te bereiken gebruikt men wel het begrip kritische rek. Het is namelijk gebleken dat, zolang een voor ieder polymeer verschillend deformatieniveau niet overschreden wordt, er geen crazes gevormd worden. Het zou gemakkelijk zijn als deze kritische rek onafhankelijk zou zijn van de aangelegde spanning; dit is helaas niet het geval, zoals geïllustreerd in de isochronenbundel van figuur 7.40.

Voor praktische doeleinden kan men in eerste benadering de ondergrens van de *kritische rek* als criterium hanteren. Deze waarde blijkt bovendien niet erg afhankelijk van de temperatuur en kan dus als materiaalconstante gezien worden. Hij varieert van ca. 0,3% voor PS tot ca. 2,2% voor PP. Uit kruip-isochronen kan nu vrij

gemakkelijk een spanningsniveau gevonden worden waarbij binnen een voorgeschreven gebruiksduur geen enkele materiaalbeschadiging te verwachten is. Dit spanningsniveau ligt uiteraard heel wat lager dan hetgeen we uit figuur 7.38 bepaalden.

### 7.5.2. Slagvastheid

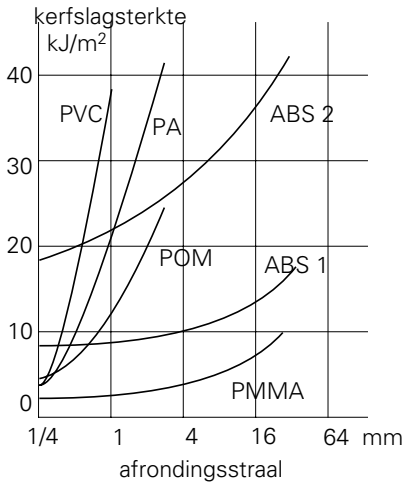
Voor zeer veel toepassingen is de weerstand van het materiaal tegen schokbelasting een belangrijke eigenschap. Voor deze grootheid bevinden we ons, in tegenstelling tot het hierboven behandelde, aan de zeer korte kant van de tijdschaal. Voor de slagvastheid spelen zowel de korte duur treksterkte als de breukrek een rol; de slagvastheid is in feite de energie benodigd voor breuk bij snelle deformatie, dus  $\int \sigma \cdot d\epsilon$ . Het is uiterst moeilijk om de slagvastheid nauwkeurig en eenduidig te karakteriseren.

Meestal vindt de bepaling plaats met een standaard slagproef waarbij een proefstaafje door een valhamer getroffen wordt, waarna de resterende energie van de hamer gemeten wordt. Het proefstaafje wordt veelal voorzien van een kerf. De spanningsconcentratie rond de top van de kerf zorgt ervoor dat de breuk zich afspeelt op een goed gedefinieerde plaats en niet door toevallige randbeschadigingen of inhomogeniteiten beïnvloed wordt. Bovendien is in de top van de kerf de vervormingssnelheid aanzienlijk hoger dan gemiddeld in het staafje, zodat de proef zich op een kortere tijdschaal afspeelt. Door de tijd-temperatuur equivalentie betekent dit dat de gevonden waarde bij een lagere temperatuur hoort, waar het materiaal meestal brosser is; de kerf forceert dus als het ware de vorming van een brosse breuk en de kerfslagproef geeft dus een scherpere indicatie van het materiaalgedrag onder extreme condities.

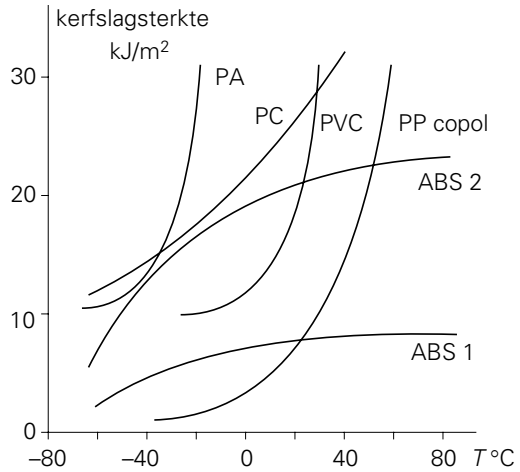
Figuur 7.41 en figuur 7.42 laten zien dat de invloeden van kerfscherpte en temperatuur globaal gelijkwaardig zijn; polymeren waarvan de slagsterkte sterk afhankelijk is van de temperatuur (PA en PVC), zijn over het algemeen ook meer kerfgevoelig en omgekeerd (ABS).

Resultaten van kerfslagproeven vindt men als materiaalgrootheden in diverse tabellen; een schematisch overzicht van een aantal kunststoffen is gegeven in figuur 7.43. Deze waarden geven een indruk van de rangorde van de diverse polymeren, beproefd onder standaardcondities. Onder andere condities kan de volgorde der materialen echter anders komen te liggen, zoals onder andere reeds uit figuur 7.42 blijkt. Bovendien zijn er diverse complicaties: inwendige spanningen ten gevolge van koelen en krimpen hebben een grote invloed op de slagsterkte. Ketensoriëntatie maakt een materiaal anisotroop: het verhoogt de slagsterkte in de oriëntatierichting, maar geeft een verzwakking in de dwarsrichting. Vulstoffen, ook versterkende,

verlagen meestal de slagsterkte, hoewel in enkele gevallen bij korte glasvezels, vooral bij lage temperaturen en bij zeer brosse polymeren, een verhoging wordt waargenomen (zie § 9.3).



Figuur 7.41. Slagsterkte als functie van kerfscherpte.



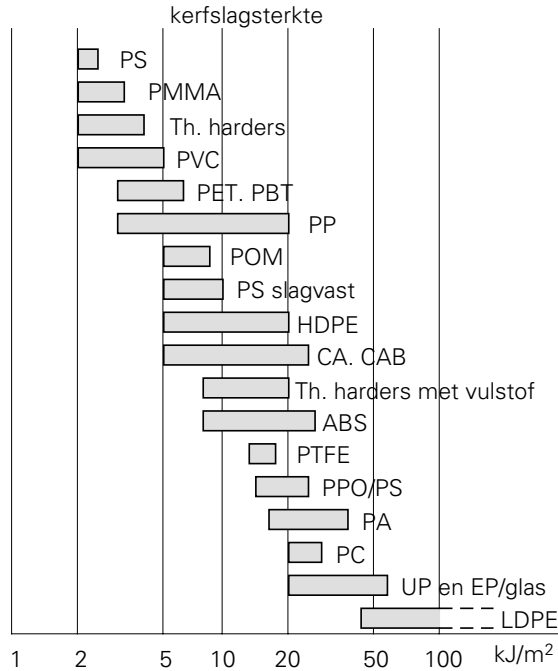
Figuur 7.42. Slagsterkte als functie van temperatuur.

Glasachtige amorphe polymeren zijn meestal bros (bijvoorbeeld PS), een uitzondering is PC dat een zeer hoge slagsterkte bezit.

Semi-kristallijne polymeren zijn taai boven  $T_g$ , zoals PE en PP; bij PP ligt de kritische temperatuurgrens echter rond kamertemperatuur, hoewel  $T_g \approx -15^\circ\text{C}$ ; ook hierbij speelt de tijd-temperatuur relatie weer een rol. Beneden  $T_g$  hebben semi-kristallijne polymeren een lage slagsterkte, tenzij secundaire overgangen in het glase gebied aanwezig zijn.

De slagsterkte van brosse polymeren wordt dikwijls verbeterd door het inbrengen van kleine rubberdeeltjes, hetzij door inmengen, hetzij langs de weg van copolymerisatie (bijvoorbeeld PP-copolymeer).

Tenslotte kan worden opgemerkt dat ook de slagsterkte afhankelijk is van de ketenlengte, eveneens voornamelijk van de aantalgemiddelde molmassa  $\bar{M}_n$  (aantal keteneinden is bepalend).



Figuur 7.43. Kerfslagsterkte van enkele kunststoffen.

## 7.6. Oppervlakte-eigenschappen

### 7.6.1. Wrijving

Wrijving is een uiterst gecompliceerd verschijnsel. De eenvoudigste fundamentele behandeling gaat uit van het feit dat de oppervlakken op microschaal ruw zijn, zodat het echte contactoppervlak slechts zeer klein is (figuur 7.44).



Figuur 7.44. Contact tussen twee oppervlakken.

De oppervlakken worden met een kracht  $N$  tegen elkaar gedrukt en raken elkaar over een werkelijk oppervlak  $A$ . De normaalspanning in het contactoppervlak bedraagt dus  $N/A$ . Dit kan beschouwd worden als de vloeispanning van het materiaal,  $\sigma_y$ , dus  $\sigma_y = N/A$  en  $A = N/\sigma_y$ .

Bij glijdende beweging worden de door vloeispanning aaneengehechte contactoppervlakjes steeds verbroken; hiervoor is een kracht  $\tau_b \cdot A$  nodig, waarin  $\tau_b$  de afschuifsterkte van het materiaal is. De wrijvingskracht is dus  $W = \tau_b \cdot A = \mu \cdot N$  waarin  $\mu$  de wrijvings-

coëfficiënt. Hieruit volgt een zeer eenvoudige relatie voor  $\mu$ :

$$\mu = \tau_b / \sigma_y$$

Er zijn echter complicaties:  $\tau_b$  en  $\sigma_y$  zijn beide functies van de tijd (visco-elasticiteit) en de temperatuur. Vooral het temperatuureffect speelt een grote rol; bij de voortdurende plastische deformatie wordt lokaal veel warmte ontwikkeld, die door het lage warmtegeleidingsvermogen van polymeren slecht wordt afgevoerd. Een schatting van de temperatuurverhoging kan worden gemaakt met:

$$T = T_0 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{q' \sqrt{t}}{\sqrt{\lambda \rho c}}$$

waarin

$q'$  = warmteproductie per tijds- en oppervlakte-eenheid

$\lambda$  = warmtegeleidingscoëfficiënt

$\rho$  = soortelijke massa

$c$  = soortelijke warmte

$q'$  kan worden gelijkgesteld aan de wrijvingswarmte (of -arbeid):

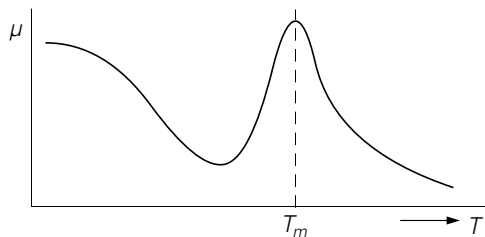
$$q' = \frac{W \cdot l}{F \cdot t} = \frac{W}{F} \cdot v = \frac{\mu \cdot N}{F} \cdot v = \mu \cdot \sigma_N \cdot v$$

( $F$  = totaaloppervlak,  $v$  = glijsnelheid,  $\sigma_N$  = normaaldruk), dus

$$\Delta T = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\mu}{\sqrt{\lambda \rho c}} \cdot \sigma_N \cdot v \sqrt{t}$$

Substitutie voor bepaalde polymeren en condities leidt al gauw tot waarden van vele tientallen graden.

De wrijvingscoëfficiënt als functie van de temperatuur ziet er voor een semi-kristallijn polymeer over het algemeen als volgt uit (figuur 7.45):

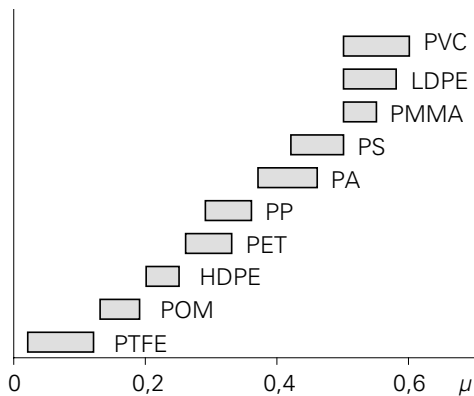


Figuur 7.45. Wrijvingscoëfficiënt als functie van  $T$ .

Na een aanvankelijke daling treedt een sterke stijging op ten gevolge van de verkleving der glijvlakken. Vanaf het smeltpunt daalt  $\mu$  weer sterk; de glijvlakken zijn dan gesmolten.

Tot dusver ging het over de wrijving tussen gelijke polymeren. Bij verschillende partners, bijvoorbeeld kunststof tegen staal, is het beeld anders. Ook dan zal het werkelijke contactoppervlak veel kleiner zijn dan het schijnbare, maar de stalen 'pieken' zullen, zelf niet afgeplat, doordringen in het polymeer, en daar bij glijdende beweging doorheen 'ploegen'. Het blijkt dat ook in dit geval de wrijvingscoëfficiënt kan worden weergegeven door  $\mu = \tau_b / \sigma_y$ , waarbij  $\tau_b$  en  $\sigma_y$  voor het polymeer gelden. Een groot verschil is de veel betere warmteafvoer, waardoor het hele beeld verandert. Waargenomen is dat de wrijving tussen metaal en kunststof, na een aanvankelijk hoge waarde, al snel tot een veel lagere waarde terugvalt. Afgesleten polymeerdeeltjes hechten zich aan het metaaloppervlak en veroorzaken dan polymeer-polymeer wrijving, nu echter met een voortreffelijke warmteafvoer.

Een globaal overzicht van wrijvingscoëfficiënten van diverse polymeren is gegeven in figuur 7.46 (alle bewegend tegen staal). In het algemeen treedt bij kunststoffen minder wrijving op dan bij metalen. De laagste waarden voor de wrijvingscoëfficiënt worden gevonden voor HDPE, POM en, vooral, PTFE.



Figuur 7.46. Wrijvingscoëfficiënt van enkele polymeren.

De oppervlaktestructuur van een kunststof kan een grote invloed hebben op de wrijving; zo hebben twee spuitgietstukken van PP ten opzichte van elkaar een  $\mu$  van 0,7, terwijl voor gezandstraalde oppervlakken een waarde van 0,3 gevonden wordt. Voor spuitgietstukken van nylon is  $\mu = 0,65$ , voor machinebewerkte oppervlakken 0,47. De smering speelt uiteraard ook een belangrijke rol: de waarde van 0,47 voor nylon wordt gereduceerd tot 0,19 met watersmering en tot 0,08 met oliesmering.

### 7.6.2. Slijtage

Slijtage is een ingewikkeld verschijnsel, niet of nauwelijks te voorspellen uit basis-eigenschappen, en wordt uitsluitend empirisch gemeten met behulp van een grote verscheidenheid aan standaardproeven.

Men kan onderscheid maken tussen enerzijds aantasting waarbij in het materiaal krassen en deukjes ontstaan zonder dat er materiaal wordt weggenomen, en anderzijds beschadiging van het oppervlak waarbij gewichtsvermindering optreedt. Het eerste geval is duidelijk verbonden met de tweede categorie hardheid (blijvende indrukking), het tweede geval is de eigenlijke slijtage en heeft te maken met een combinatie van wrijving en scheursterkte.

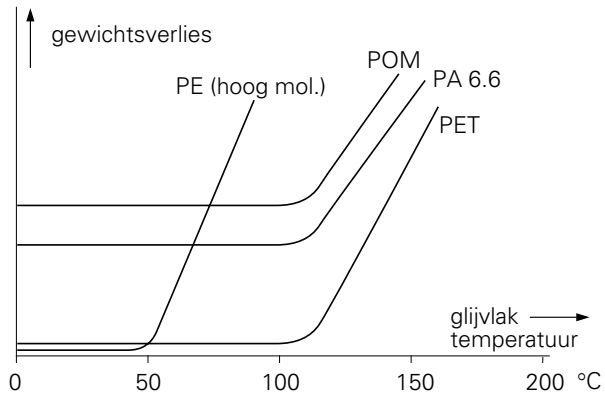
De resultaten van de talloze typen slijtproeven zijn niet in elkaar om te rekenen; de proeven dienen alleen om materialen die tot een bepaalde klasse behoren, met elkaar te vergelijken. De volgorde van de slijtvastheid die men voor een reeks materialen vindt, is niet zelden afhankelijk van de gekozen methode. Slechts enkele gegevens worden daarom hier vermeld.

De laagste slijtagewaarden worden gevonden voor polyamiden (de nylons), polyolefinen (PE en PP) en polyesters (PET, PBT). In het bijzonder moet hierbij HDPE met ultra-hoge molmassa (tot 5 miljoen) genoemd worden; dit polymeer heeft een onovertroffen hoge weerstand tegen slijtage.

De nauwe samenhang met wrijving blijkt uit figuur 7.47, waar voor enkele kristallijne polymeren de slijtage als functie van de temperatuur is weergegeven. Temperatuurverhoging geeft vanaf een bepaalde waarde een drastische stijging in slijtage, als gevolg van verkleefing der oppervlakken.

De slijtageweerstand blijkt aanzienlijk te stijgen bij het toevoegen van versterkende vulstoffen. Dit laatste geldt zeer in het bijzonder voor rubber: mengen met roet (bijvoorbeeld 40 gewichtsdelens per 100 delen rubber), geeft het loopvlak van een autoband een zoveel hogere slijtageweerstand dat de levensduur erdoor van 5000 tot 50.000 à 100.000 km gebracht wordt!





Figuur 7.47. Slijtage als functie van  $T$  voor enkele polymeren.

# 8

## Overige eigenschappen

### 8.1. Thermische eigenschappen

Het temperatuurgebied waarin een kunststof technisch bruikbaar is, wordt op diverse manieren aan de bovenkant begrensd. Begrenzing naar de kant der lage temperaturen is er uiteraard voor rubbers; hierbij geldt dat ze beneden de glas-rubber overgangstemperatuur hun rubberkarakter verliezen en overgaan in de glastoestand. Daarnaast is voor harde kunststoffen de voornaamste beperking dat ze bij lage temperaturen bros worden, dus sterk achteruitgaan in slagsterkte. De andere eigenschappen worden niet slechter doch meestal ( $E$ -modulus, treksterkte) beter bij temperatuurverlaging. We bekijken nu eerst bij welke temperatuur koudbrosheid begint op te treden.

#### 8.1.1. Brosheidstemperatuur

Brosheid komt voor bij semi-kristallijne polymeren beneden hun glas-rubber overgang  $T_g$ . Een voorbeeld: PP wordt bros omstreeks  $T_g \approx -10$  °C. PE ( $T_g \approx -120$  °C) behoudt zijn taai karakter tot zeer lage temperaturen. Andere kristallijne polymeren hebben een  $T_g$  van enkele tientallen °C boven kamertemperatuur zoals polyamiden en thermoplastische polyesters. Diverse mechanismen zorgen voor een redelijke slagsterkte bij kamertemperatuur; bij polyamiden is dat bijvoorbeeld de waterabsorptie; verder kunnen secundaire overgangen in het glasegebied een rol spelen.

Amorfe, glasachtige polymeren, gebruikt ver beneden  $T_g$ , zijn koud-bros als er geen andere mechanismen optreden. Een voorbeeld is PS. Is het polymeer slagvast gemaakt door toevoegen van een rubberfase (slagvast PS, PVC, ABS etc.) dan is de koudbrosheidstemperatuur gerelateerd aan de  $T_g$  van de toegevoegde rubber. Heeft het polymeer in het glasegebied een secundaire overgang (zoals PC) dan is deze maatgevend voor de broosheidstemperatuur.

De taai-bros overgangstemperatuur is een moeilijk te definiëren grootheid; hij is natuurlijk sterk afhankelijk van proefcondities zoals tijdschaal van het experiment, kerfwerking enz. Men karakteriseert de broosheidstemperatuur wel door een serie standaard slagproeven uit te voeren bij steeds lagere temperatuur; als 50% der proefstukken bros breekt is de broosheidstemperatuur bereikt.

### 8.1.2. Verweking

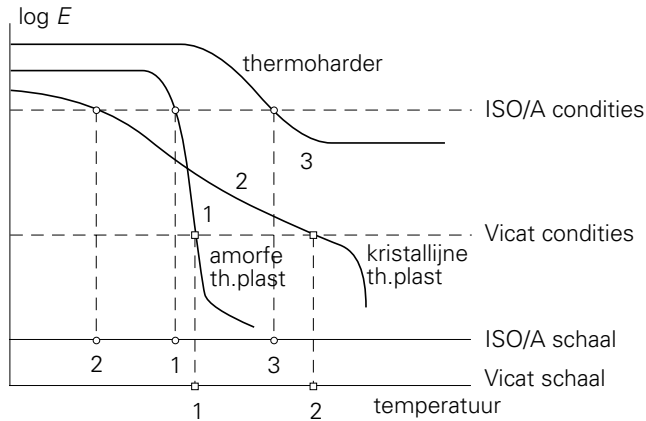
Bij hogere temperaturen verweken alle polymeren, afhankelijk van hun glas-rubber overgangstemperatuur  $T_g$  en/of hun smeltpunt  $T_m$ ; deze temperaturen begrenzen het praktisch gebruik van kunststoffen. Om het verwekingsgedrag te karakteriseren, worden in de praktijk diverse standaardkeuringen uitgevoerd, leidend tot op verschillende manieren gedefinieerde ‘verwekingstemperaturen’. De belangrijkste zijn: de ISO Heat Deflection Temperature (HDT) en de Vicat Softening Temperature (VST of ‘Vicat’).

De ISO-HDT berust op een doorbuigingsmeting aan een standaardstaafje, dat met een constante kracht op buiging wordt belast, en waarvan de temperatuur langzaam wordt opgevoerd. De temperatuur waarbij een bepaalde doorbuiging bereikt wordt, wordt de HDT genoemd. Alle condities zijn precies voorgeschreven: afmetingen van het staafje, opleglengte, opwarmingssnelheid (2 °C/min), belasting (twee gevallen: ISO-A met een maximale buigspanning van 1,81 MPa, ISO-B met 0,45 MPa), doorbuigingsgrens (0,32 mm). De spanning  $\sigma$  ligt vast, evenals de deformatie  $\varepsilon$  op het moment van aflezing, dus ook  $E = \sigma/\varepsilon$ . De proef bepaalt in feite de temperatuur waarbij  $E$  tot een tevoren vastgesteld niveau gedaald is. Deze  $E$ -waarden bedragen ongeveer 1000 en 250 MPa voor respectievelijk ISO-A en ISO-B.

Bij de Vicat methode wordt een stalen naald met een vlak einde met oppervlak 1 mm<sup>2</sup>, met een voorgeschreven kracht (1 kgf voor Vicat A, 5 kgf voor Vicat B) in een blokje van het materiaal gedrukt. De temperatuur wordt opgevoerd met 50 °C/uur totdat de pen 1 mm in het materiaal is gedrongen; het Vicat verwekingpunt is dan bereikt. Evenals we dit bij bijvoorbeeld de Shore-hardheid gezien hebben (7.5.1), wordt dit indringproces in feite ook door de  $E$ -modulus bepaald, zij het op een aanzienlijk gecompliceerdere manier. Globaal kan dan ook aan de Vicat-proef een karakteristieke  $E$  worden toegekend, die overigens lager is dan bij de ISO buigproeven, namelijk omstreeks 200 MPa voor Vicat B en 40 MPa voor Vicat A.

De waarden van de diverse verwekingstemperaturen kunnen nu in verband gebracht worden met de vorm en de ligging van de  $E(T)$  curves die in hoofdstuk 3 en 4 behandeld zijn. Een goede vergelijking is praktisch onmogelijk omdat de tijdschalen der bepalingen teveel verschillen;  $E(T)$  curves zijn meestal bepaald met dynamisch-mechanische proeven op een tijdschaal rond 1 sec, terwijl verwekingsproeven zich over tientallen minuten uitstrekken. In principe geldt echter het beeld van figuur 8.1. In deze figuur is schematisch het  $E$ -verloop geschetst van een drietal, qua verwekingsgedrag zeer verschillende, polymeren:

1. een amorf polymeer, waarvan  $E$  in het glas-rubber overgangstraject zeer snel daalt,



Figuur 8.1. Verwerkingstemperaturen en  $E(T)$  verloop.

2. een semi-kristallijn polymeer, dat tussen  $T_g$  en  $T_m$  een geleidelijke daling van  $E$  vertoont,
3. een thermoharder, waarvan  $E$ , ook boven  $T_g$ , niet ver genoeg daalt om een Vicat meting mogelijk te maken

Uit de eerste twee voorbeelden blijkt dat eenvoudig gebruik van een willekeurige verwerkingstemperatuur uit een tabel geen uitsluitel geeft over het meer of minder temperatuurbestand zijn van een materiaal: de volgorden van Vicat en ISO-HDT zijn omgekeerd!

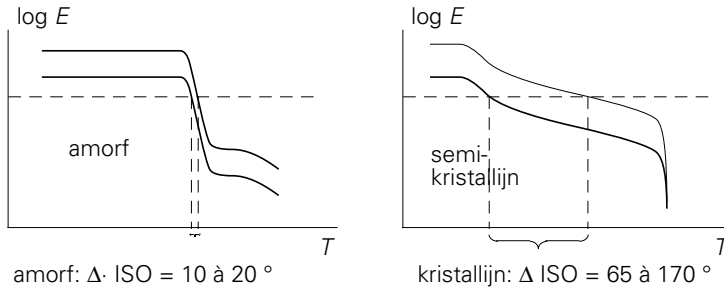
Kennelijk geeft Vicat de grens aan waar het materiaal zonder noemenswaardige spanning zijn vaste-stof karakter verliest, terwijl de ISO-HDT aangeeft welke grens onder mechanische belasting dient te worden aangehouden. Een praktisch voorbeeld van de discrepantie tussen Vicat en ISO-HDT is gegeven in onderstaande tabel.

	VICAT	ISO-HDT
PC	145 °C	135 °C
PA-6	210 °C	85 °C

Uiteraard geeft een  $E(T)$  curve veel meer informatie dan getabelleerde verwerkings-temperaturen, maar, gezien de tijdsafhankelijkheid van de mechanische eigenschappen, ook nog niet genoeg om als basis voor constructie te dienen. Voor gebruik van kunststoffen onder belasting bij hogere temperaturen zijn kruipgegevens nodig!

Verwerkingstemperaturen stijgen bij toevoeging van versterkende vulstoffen of korte vezels.  $T_g$  en  $T_m$  blijven uiteraard onveranderd, maar de stijfheidsverhoging doet de gehele  $\log E - T$  curve naar boven schuiven, bijvoorbeeld met een factor 2 voor verschillende poeders (kwarts, talk etc.) en een factor 3 à 4 voor korte glasvezels. Het effect van versterking is op ISO-HDT en op Vicat voor kristallijne polymeren

aanzienlijk groter dan voor amorf glasachtige polymeren. Dit blijkt uit figuur 8.2; het is alweer gewoon een kwestie van helling!



Figuur 8.2. Effect van glasvezels op verwekingstemperatuur.

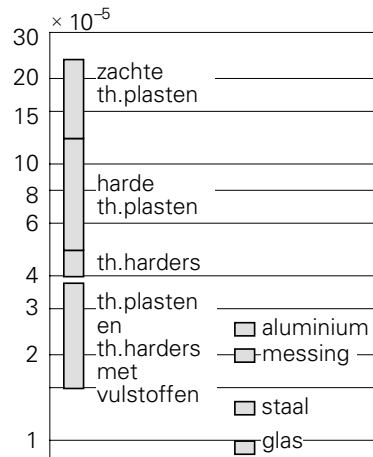
Het grote effect op kristallijne polymeren is enerzijds triviaal en vanzelfsprekend; anderzijds blijkt dat versterkende vezeltjes in kristallijne thermoplasten inderdaad de dalende stijfheid bij hogere temperaturen zodanig omhoog brengt dat het temperatuurtoepassingsgebied aanzienlijk wordt uitgebreid.

### 8.1.3. Thermische uitzetting

Polymeren hebben over het algemeen een aanzienlijk hogere thermische uitzetting dan andere materialen. Figuur 8.3 geeft een overzicht. Ruwweg is er een relatie tussen de uitzettingscoëfficiënt en de reciproke stijfheid.

De uitzettingscoëfficiënt is afhankelijk van de temperatuur, zoals reeds behandeld in hoofdstuk 3. In de glas-rubber overgang vertoont de uitzettingscoëfficiënt (u.c.) een sprong; bij kristallijne polymeren stijgt de u.c. vanaf enkele tientallen graden onder het smeltpunt sterk bij toenemende temperatuur (zie figuur 8.4).

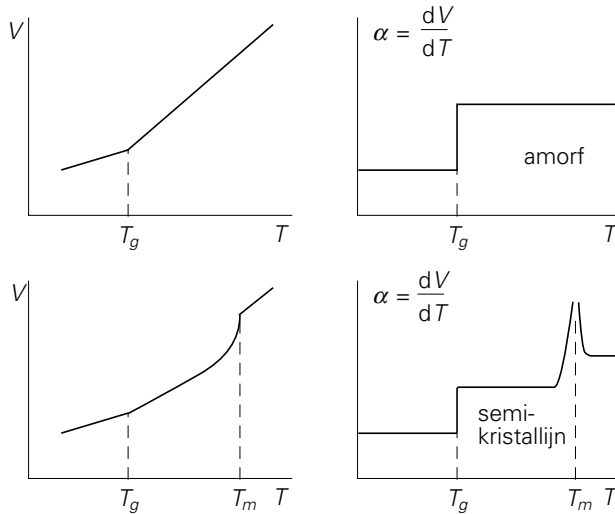
Vulstoffen hebben grote invloed op de thermische uitzetting; ze kunnen de u.c. met een factor 2 à 3 reduceren.



Figuur 8.3. Overzicht van uitzettingscoëfficiënten.

Ketenoriëntatie veroorzaakt anisotropie in de uitzetting; in de oriëntatierichting is deze aanzienlijk kleiner dan in de dwarsrichting. Bovendien moet rekening gehouden worden met een bij temperatuurverhoging toenemende neiging tot (irreversibele) krimp in de richting van de oriëntatie.

Geheel reversibele negatieve uitzetting wordt vertoond door een gerekte ideale rubber, dit ten gevolge van de entropie-elasticiteit, zoals behandeld in § 5.1.



Figuur 8.4.  $V(T)$  en  $\alpha(T)$  relaties.

#### 8.1.4. Thermische geleiding

De thermische geleidingscoëfficiënt  $\lambda$  wordt gedefinieerd volgens de formule:

$$\frac{Q}{t} = \lambda \cdot F \cdot \frac{T_1 - T_2}{d}$$

waarin

$Q$  = warmtestroom gedurende tijd  $t$

$F$  = oppervlak

$d$  = dikte van de proefplaat,

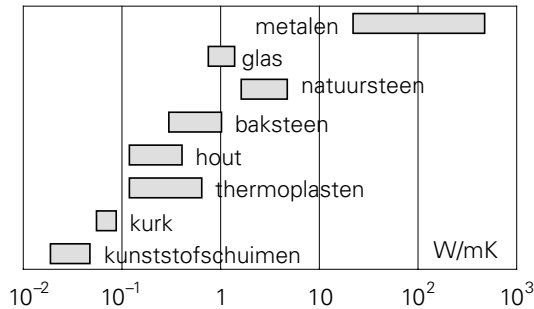
$T_1$  en  $T_2$  de temperaturen der overstaande vlakken.

De dimensie van  $\lambda$  is  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  (Watt /meter·Kelvin).

Vergeleken met metalen is de thermische geleidingscoëfficiënt van polymeren 100 tot 1000 maal kleiner (zie figuur 8.5). Vulstoffen kunnen de geleiding tot het 3 à 4-voudige verhogen.

Technologisch is de lage warmtegeleiding van belang als een groot nadeel bij de vormgevingsprocessen. Verwarmen van de massa om de vloeibare toestand te bereiken duurt lang; afkoelen, bijvoorbeeld in de matrijs van een spuitgietmachine, eveneens. Het verwarmen kan op diverse manieren bespoedigd worden, namelijk door dissipatie van mechanische energie, gebruik makend van de hoge viscositeit, door hoogfrequent diëlektrisch te verhitten, of door ultrasonore geluidsgolven; in al deze gevallen wordt de warmte gelijkmatig in het materiaal 'van binnen' gepro-

duceerd. Afkoelen moet echter altijd door geleiding plaatsvinden en is daarom voornamelijk bepalend voor de cyclustijd in een spuitgietsproces.



Figuur 8.5. Thermische geleiding van enige materialen.

Een tegengesteld aspect van de lage warmtegeleiding is de toepassing van polymeren als thermisch isolerende materialen, in het bijzonder als schuim. De warmtegeleiding van een kunststofschuim is opgebouwd uit een viertal componenten:

$$\lambda = \lambda_p + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_k$$

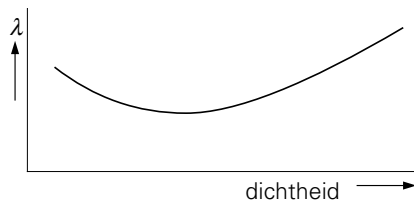
$\lambda_p$  = geleiding polymeerwanden

$\lambda_g$  = geleiding vulgas in de cellen

$\lambda_r$  = stralingsoverdracht

$\lambda_k$  = convectieoverdracht

Bij zeer lage-dichtheids schuimen is  $\lambda_p$  te verwaarlozen en wordt  $\lambda$  voornamelijk bepaald door  $\lambda_g$  en door  $\lambda_r$  (stralingsoverdracht speelt een toenemende rol bij lagere dichtheid).  $\lambda_k$  is meestal klein, doch kan een rol gaan spelen bij grotere cellen; daarbinnen kan convectie optreden die de warmtegeleiding van het vulgas aanzienlijk verhoogt. Bij toenemende dichtheid neemt de bijdrage van  $\lambda_p$  toe. Als totaalbeeld vinden we een minimum in de  $\lambda$ - $d$  curve, (figuur 8.6) waarvan het niveau grotendeels beheerst wordt door het type vulgas. Bij polyurethaanschuimen kan dit minimum zeer laag liggen als gevolg van de lage  $\lambda_g$  van het blaasgas freon, hoewel door diffusie door de celwanden de isolatie met de tijd zal afnemen.



Figuur 8.6. Warmtegeleiding schuim als functie van dichtheid.

### 8.1.5. Maximale gebruikstemperatuur

De meest voor de hand liggende beperking in de maximale gebruikstemperatuur van een kunststof ligt in het verwekingsgedrag. Daarnaast kan ook degradatie een rol spelen, voornamelijk bij langdurige blootstelling aan hoge temperaturen. Men vindt in diverse materiaaltabellen maximale gebruikstemperaturen aangegeven, dikwijls gespecificeerd naar korte en lange tijden op hoge temperatuur. Een voorbeeld: PC heeft, qua verweking, een maximale gebruikstemperatuur (ISO-HDT) van 135 °C, doch in verband met degradatie worden waarden gegeven, variërend van 140 °C (voor uren) tot 100 °C (voor jaren). Deze waarden zijn uiteraard zeer sterk mede afhankelijk van de stabilisatoren die grondstoffabrikanten aan het polymeer hebben toegevoegd om het voor speciale hoge-temperatuur toepassing geschikt te maken. Dikwijls is van een bepaald type polymeer een reeks verkrijgbaar met toenemende resistentie tegen degradatie bij hoge temperatuur.

De meest gebruikte maatstaf voor de maximale gebruikstemperatuur is de 'Temperatuur-Index', ingevoerd door het Amerikaanse Underwriters' Laboratories Inc., en daarom ook de 'U.L.-index' genoemd. Aangezien het effect van degradatie zich voor verschillende toepassingen op verschillende wijzen kan manifesteren, kan aan eenzelfde polymeer meer dan een waarde voor de UL-index worden toegekend, bijvoorbeeld voor elektrische isolatie en voor slagsterkte.

### 8.1.6. Brandgedrag

Alle kunststoffen branden wanneer ze met een vlam in aanraking zijn (het zijn alle organische stoffen), maar er bestaan tussen polymeren aanzienlijke verschillen in gedrag wanneer de vlam verwijderd wordt. Sommige branden door, andere doven. De mate van zelfdovendheid wordt wel uitgedrukt in de zogenaamde 'zuurstof-index', dat wil zeggen de zuurstofconcentratie in de omringende lucht waarbij het materiaal nog net uitdooft. Een zuurstofindex lager dan 21% betekent dat het nog in een normale atmosfeer blijft branden; is de index hoger dan dooft het.

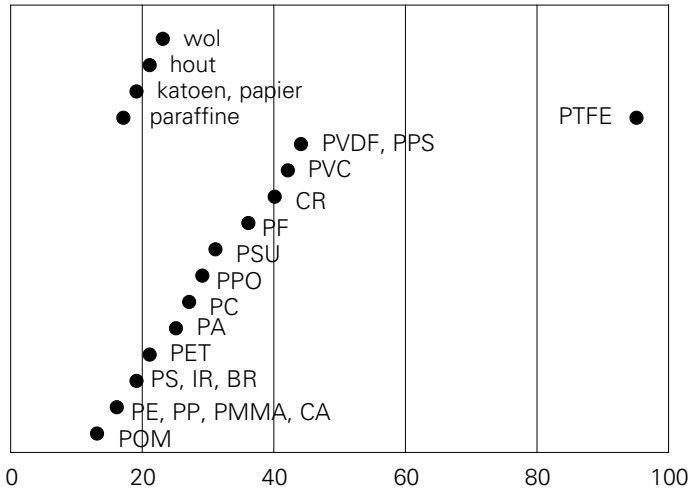
Enkele waarden van de zuurstofindex zijn gegeven in figuur 8.7. PTFE ('teflon') blijkt in hoge mate zelfdovend te zijn; verder behoren de andere fluor of chloor bevattende polymeren ook duidelijk tot de zelfdovende categorie.

Een aantal materialen kan in dit opzicht verbeterd worden door er bepaalde hulpstoffen aan toe te voegen, zoals broom- of antimoonverbindingen, echter gewoonlijk ten koste van sommige andere, mechanische of elektrische eigenschappen.

Het inzicht wint geleidelijk veld dat de zeer dichte rookontwikkeling die kunststoffen soms veroorzaken in een brand, ernstiger is dan de brandbaarheid zelf, die immers niet wezenlijk verschilt van de op grote schaal toegepaste materialen als hout, textiel en papier. Meer dan voorheen worden keuringsmethoden en gebruiks-



criteria ontwikkeld om de risico's van rookontwikkeling, zowel wat betreft 'zicht' als toxiciteit, te onderkennen en te voorkomen.

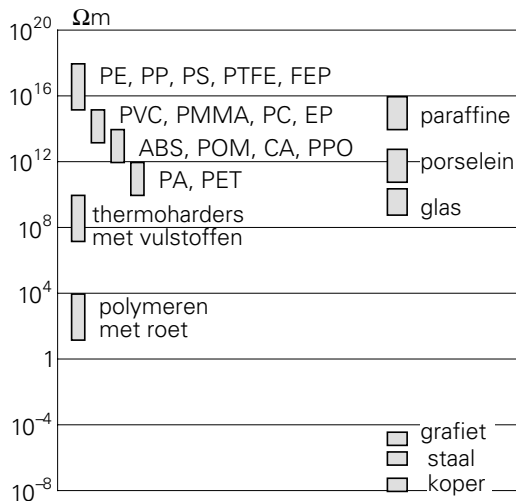


Figuur 8.7. Zuurstofindex.

## 8.2. Elektrische eigenschappen

### 8.2.1. Elektrische weerstand

Kunststoffen zijn goede tot zeer goede elektrische isolatoren; hun soortelijke weerstand ligt boven die van glas en porselein (zie figuur 8.8).

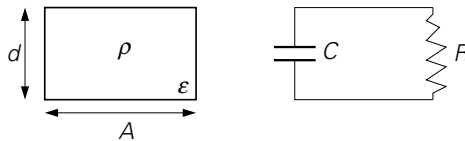


Figuur 8.8. Soortelijke weerstand van een aantal materialen.

Hierbij moet echter opgemerkt worden dat een algemeen geldende waarde voor de soortelijke weerstand voor polymeren niet te definiëren is: de weerstand hangt sterk af van de aangelegde spanning (de wet van Ohm wordt niet gehoorzaamd), en ook van de tijd gedurende welke de spanning aanwezig is. Bovendien vertoont de weerstand een sterke temperatuurafhankelijkheid; bij temperatuurverhoging neemt de weerstand drastisch af (met een factor 10 of meer per 50 °C). Dikwijls speelt ook de luchtvochtigheid een rol, vooral wanneer vulstoffen aanwezig zijn of bij verontreinigde oppervlakken. In deze gevallen wordt de gemeten weerstand dikwijls beheerst door de geleiding langs het oppervlak in plaats van door de stof zelf.

De elektrische weerstand is vanzelfsprekend van groot belang bij toepassingen in de elektrotechniek. Maar ook in het algemene verschijnsel van elektrostatische oplading speelt de weerstand een zeer grote rol. Bij alle materialen vindt, bij contact of wrijving, ladingsoverdracht plaats. Een lage elektrische weerstand zorgt voor onmiddellijk afvloeien van de overgedragen lading, maar bij goede isolatoren blijft de lading aanwezig na verbreken van het contact. De zeer hoge elektrische spanningen die met deze lading gepaard gaan geven aanleiding tot het aantrekken van stof, het kleven van folies, en zelfs het vormen van vonken.

Een ruwe schatting van de mate van oplading kan gemaakt worden door een blokje van het materiaal met dikte  $d$  en oppervlak  $A$  te beschouwen als een parallelschakeling van een weerstand  $R$  en een condensator  $C$  (figuur 8.9).



Figuur 8.9. Model voor elektrostatische oplading.

Een aanvankelijk aanwezige elektrische spanning  $V_0$  wordt in de tijd gereduceerd als

$$V = V_0 \cdot \exp(-t/RC)$$

Nu is:

$$R = \rho \cdot (d/A) \quad (\rho = \text{soortelijke weerstand})$$

$$C = \epsilon \cdot (A/4\pi d)$$

( $\epsilon$  is de diëlektrische constante =  $\epsilon_0$ , de diëlektrische constante in vacuüm, maal  $\epsilon_r$ , de relatieve diëlektrische constante).

De relaxatietijd,  $\tau = RC$ , is dus:

$$\tau = \epsilon\rho/4\pi = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \rho/4\pi$$

Met conversie van elektrostatische naar SI-eenheden en aannemend dat  $\epsilon_r = 2$  à 4

wordt dit:

$$\tau \approx 3 \cdot 10^{-11} \cdot \rho.$$

Stellen we bijvoorbeeld de eis dat de opgewekte spanning binnen 1 msec grotendeels verdwenen moet zijn ( $\tau = 10^{-3}$  sec) dan moet  $\rho$  kleiner zijn dan  $3 \cdot 10^7 \Omega\text{m}$ . Dit lijkt een realistische waarde om de gevaren van het trekken van vonken te voorkomen. Een veel minder strenge eis is dat het materiaal geen stof mag aantrekken uit de lucht; voor dat doel zou  $\tau$  tussen 100 en 1000 sec moeten liggen; we komen dan op een maximale soortelijke weerstand van  $10^{13} \Omega\text{m}$ , inderdaad de orde van grootte die in technische brochures wordt vermeld voor het voorkomen van stoffiguren.

Vermindering van de neiging tot elektrostatische oplading kan dus plaatsvinden door het polymeer meer geleidend te maken; voor drastische effecten voegt men roet toe, voor minder strenge eisen worden antistatische hulpstoffen gebruikt, die, in kleine hoeveelheden in het polymeer gemengd, de neiging hebben naar het oppervlak te migreren en daar een zeer dun huidje te vormen dat de oppervlakteweerstand aanzienlijk reduceert.

Nog meer effect heeft het innemen van metaalvezeltjes, bijvoorbeeld ten behoeve van afscherming van elektrische velden. Zelfs bij kleine vulgraad kunnen de vezeltjes een netwerk vormen, waardoor de geleidbaarheid aanzienlijk wordt vergroot.

Nog een stap verder vinden we de *geleidende polymeren*, een heel bijzondere klasse van macromoleculen, die alle in de hoofdketen geconjugeerde dubbele bindingen bevatten (afwisselend enkele en dubbele bindingen,  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ , zoals polyacetyleen). Op zichzelf zijn deze polymeren nog niet geleidend; ze worden "gedoteerd" door er elektronen aan toe te voegen of te onttrekken (bijvoorbeeld resp. met behulp van jodium of  $\text{NH}_3$ ). De beweeglijke ladingsdragers die daardoor worden gevormd zorgen voor de geleiding, die waarden kan bereiken tot in de buurt van die van metalen! Een extra voordeel hierbij is dat de oxidatie- en reductieprocessen reversibel zijn. Dit opent de mogelijkheid om deze polymeren bijvoorbeeld te gebruiken als positieve elektrode in oplaadbare batterijen, samen met bijvoorbeeld een lithium-kathode.

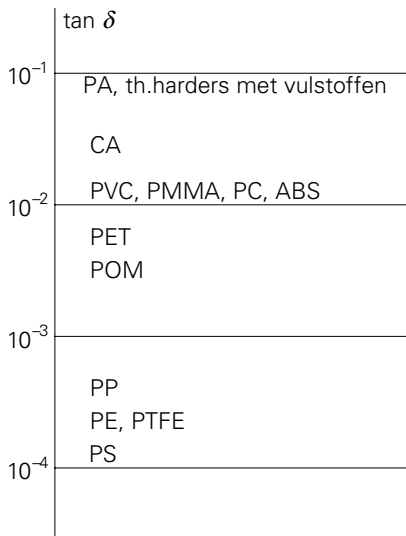
### 8.2.2. Diëlektrische eigenschappen

De belangrijkste diëlektrische eigenschappen zijn de diëlektrische constante,  $\epsilon$ , en de diëlektrische verliesfactor,  $\tan \delta$ . Deze eigenschappen zijn van belang bij belasting met een wisselspanning; de grootte  $\epsilon$  geeft aan hoe sterk het materiaal elektrisch polariseert, en, daarmee, hoe groot de wisselstroom is die wordt doorgelaten door een met het materiaal gevulde condensator. De waarde van  $\epsilon$  ligt voor de meeste polymeren tussen 2 en 5, maar kan voor gevulde systemen oplopen tot 8 à 10.

Belangrijker is de verliesfactor,  $\tan \delta$ , die aangeeft welk gedeelte van de doorgelaten

wisselstroom in het materiaal verloren gaat, dat wil zeggen gedissipeerd wordt in warmte. Hierbij treden tussen verschillende polymeren grote verschillen op, zoals aangegeven in figuur 8.10. Het blijkt dat polymeren met de hoogste soortelijke weerstand ook de laagste diëlektrische verliezen vertonen. Opgemerkt moet worden dat ook de hier weergegeven waarden uiterst schematisch zijn: de verliezen zijn o.a. afhankelijk van wisselstroomfrequentie en temperatuur.

Uiteraard zijn deze eigenschappen van groot belang voor de elektrotechniek, voornamelijk bij zeer hoge frequenties (de verliezen zijn evenredig met het produkt van verliesfactor en frequentie). De extreem lage verliesfactor van polyetheen heeft in de



Figuur 8.10. Diëlektrische verliesfactor.

40-er jaren de ontwikkeling van radar mogelijk gemaakt.

Maar ook in de verwerkingstechnologie speelt de verliesfactor een rol. Een niet te lage waarde maakt het mogelijk om een kunststofmassa op te warmen met behulp van een hoogfrequent elektrisch wisselveld. De verwarming vindt dan plaats door het hele materiaal, zodat de nadelen van de slechte warmtegeleiding verdwijnen. Polymeren met een zeer lage verliesfactor zijn voor dit proces ongeschikt: PE en PP folies kunnen bijvoorbeeld niet hoogfrequent gelast worden. Wil men dit toch beslist wel doen (bijvoorbeeld om krimp van een biaxiaal verstrekt folie bij lassen te vermijden), dan gaat men zelfs zo ver dat

er op het folie, door co-extrusie, een dun laagje van een ander polymeer met een hogere tan  $\delta$  wordt aangebracht.

### 8.2.3. Elektrische sterkte

Voor de constructeurs van elektrische apparaten is dikwijls een belangrijke vraag: welke elektrische spanning kan een materiaal verdragen zonder dat er doorslag optreedt. Deze vraagstelling is geheel analoog aan de vraag naar de mechanische sterkte onder mechanische belasting, die in hoofdstuk 7 besproken is. De problematiek is ook geheel dezelfde: de elektrische sterkte of de doorslagspanning is tijdsafhankelijk. De vraag is dus wat de toelaatbare spanning is opdat in een bepaalde tijd geen doorslag zal optreden. Bij het vaststellen van de maximale spanning door middel van extrapolatie stuit men op analoge moeilijkheden als bij de mechanische levensduren: er blijken twee doorslagmechanismen te zijn. Bij hoge spanning wordt

de doorslag veroorzaakt door geleidbaarheid of diëlektrische verliezen: de ontwikkelde warmte veroorzaakt een temperatuurstijging, die dikwijls gepaard gaat met een toename van de verliesfactor. Dit gaat door tot het materiaal smelt of ontleedt met als gevolg elektrische doorslag.

Bij veel lagere spanning groeit, na lange tijd, een fijn kanaal in het materiaal, dikwijls grillig vertakt en geknikt, dat uiteindelijk zonder warmteontwikkeling tot lokale doorslag leidt (vergelijkbaar met brosse haarscheurvorming uit hoofdstuk 7).

Uiteraard speelt de temperatuur in beide doorslagmechanismen alweer een belangrijke rol; de elektrische sterkte neemt af bij toenemende temperatuur. Verder moet opgemerkt worden dat de doorslagspanning, hoewel uitgedrukt in volts per meter dikte, sterk afhankelijk is van de dikte (dus ook weer niet-lineariteit). Dunne folies hebben een aanzienlijk hogere sterkte dan uit de meeste getabelleerde waarden volgt, die berusten op metingen bij grotere dikten.

Evenals we bij de elektrische weerstand gezien hebben, kan ook bij de elektrische sterkte het oppervlak een overheersende rol spelen. Verontreinigingen kunnen aanleiding geven tot kruipstromen langs het oppervlak, die zoveel warmte kunnen ontwikkelen dat het materiaal verkoolt, of dat zelfs elektrische boogontladingen kunnen optreden met alle brandrisico's van dien. PVC en fenolharsen hebben een geringe kruipstroomvastheid, evenals met bijvoorbeeld houtmeel gevulde thermoharders. Goed kruipstroomvast zijn onder andere PE, PMMA, PA en PS.

### 8.3. Optische eigenschappen

Kunststoffen zijn over het algemeen goed lichtdoorlatend, dikwijls beter dan glas. Transparant zijn alleen geheel homogene polymeren; uit meerdere fasen bestaande systemen gewoonlijk niet. De componenten hebben vrijwel altijd een verschillende brekingsindex, waardoor lichtverstrooiing optreedt, die de doorzichtigheid teniet doet. Dit is het geval bij met rubber gemodificeerde polymeren (slagvast PS, ABS etc.), bij polymeren met vulstoffen, maar ook bij kristallijne polymeren. In het laatste geval bevinden zich naast en door elkaar kristallietjes en amorfe gebieden, die in brekingsindex verschillen. Alleen wanneer de kristallijne structuur zeer fijn is, en de dispersieschaal klein ten opzichte van de golflengte van het licht, kan een semi-kristallijn polymeer transparant zijn. Dit kan bereikt worden door snel koelen (bijvoorbeeld dun PP folie) of door het toepassen van kristalkiemvormers. Ook kan, bij uitzondering, de brekingsindex van het amorfe polymeer nagenoeg gelijk zijn aan die van het kristal, zoals bij het transparante PMP.

Nog een andere mogelijkheid voor transparantie is ketenoriëntatie: in éénassig of ook twee-assig verstrekte polymeren zal ieder plekje waar een paar ketendelen evenwijdig liggen, een kiem vormen; het aantal kiemen is dan zeer groot, en de

gevormde kristallieten zijn klein genoeg om geen noemenswaardige lichtverstrooiing teweeg te brengen (zie ook § 11.4.3).

Geheel amorse polymeren kunnen transparant zijn, zoals PC, PMMA, PS etc., en kunnen daardoor in principe in de optische industrie gebruikt worden voor brillen, eenvoudige fotolenzen etc. Voor precisie-optiek komen ze echter niet in aanmerking; zowel volumenawerking als het feit dat ze door spuitgieten vervaardigd moeten worden, maken dat ze aan de strenge maattolerantie-eisen niet kunnen voldoen. Bovendien is de geringe krasvastheid een nadeel in veel optische toepassingen.

Een bijzondere toepassing van de hoge lichtdoorlatendheid van sommige polymeren is de flexibele lichtgeleider, de z.g. vezeloptiek. Deze bestaat uit een bundel van draden van PMMA, waarbij iedere draad omgeven is door een laagje van een polymeer met een lagere brekingsindex, bijvoorbeeld PE. Licht kan, tengevolge van de totale reflectie aan de wand, vrijwel zonder intensiteitsverlies langs zo'n vezel getransporteerd worden, zodat beelden kunnen worden overgebracht.

Een amorse glasachtige thermoplast kan weliswaar geheel transparant zijn, doch optisch anisotroop, dat wil zeggen in verschillende richtingen heerst een verschillende brekingsindex; het materiaal is optisch dubbelbrekend. Deze dubbelbrekendheid kan veroorzaakt worden door fysisch aanwezige spanningen zoals uitwendige belasting of inwendige koelspanningen, of ook door ingevroren rubberelastische spanningen ofwel ketenoriëntaties. De laatste houden verband met het in hoofdstuk 5 besproken rubberelastisch gedrag van de polymeersmelt en ontstaan door afkoeling beneden  $T_g$  voordat de rubberelastische spanningen gerelaxeerd zijn. Bij sommige kritische toepassingen, zoals compact discs, kan de dubbelbreking uiterst ongewenst zijn (zie ook 5.4).

## 8.4. Milieuvloeden

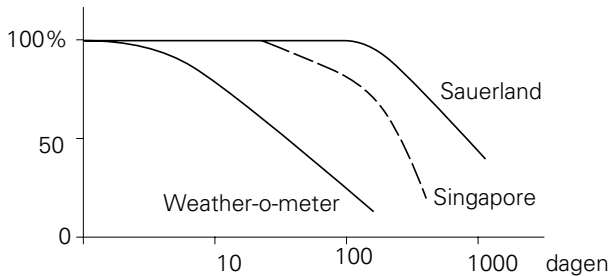
De eigenschappen van kunststoffen kunnen op velerlei wijzen beïnvloed worden door de omgeving, zoals dat ook bij andere materialen, dikwijls in veel sterkere mate, het geval is (hout, ijzer etc.). Factoren die van invloed zijn zijn onder andere luchtzuurstof, licht, water, temperatuur, chemicaliën, bacteriën etc.

Luchtzuurstof veroorzaakt bij omgevingstemperatuur slechts een uiterst langzame oxidatieve afbraak; bij hogere temperaturen is de aantasting sneller. Om dit te verhinderen worden, afhankelijk van het toepassingsgebied, grotere of kleinere hoeveelheden antioxidanten toegevoegd, die het polymeer langs chemische weg tegen degradatie beschermen.

Licht kan eveneens tot chemische afbraak leiden; voornamelijk het ultraviolette deel van het zonlicht is in dit opzicht actief. Ook hier worden ter bescherming speciale

UV- stabilisatoren toegepast, voornamelijk voor langdurig gebruik in de buitenlucht. Polymeren die van zichzelf slecht tegen UV bestand zijn, kunnen in een speciale formulering toch dikwijls uitstekend in dit soort toepassingen gebruikt worden. In zeer veeleisende gevallen kan het zonlicht volledig worden uitgesloten door enig roet in het polymeer in te mengen.

De bestandheid tegen zonlicht wordt geschat op basis van laboratoriumproeven waarbij een sterke lamp, die licht uitstraalt met ongeveer dezelfde spectrale samenstelling als zonlicht, het materiaal bestraalt. Hiermee kan een 3- tot 5-voudige versnelling bereikt worden. Ook wordt bij een dergelijke beproeving wel 'het weer' gesimuleerd door middel van afwisselend beregenen en beschijnen en van temperatuurwisselingen. Deze proeven geven weliswaar voorlopige informatie, maar kunnen praktijkproeven op het dak nooit geheel vervangen. Een serie resultaten, verkregen in twee verschillende klimaten en via de 'Weather-o-meter', is als illustratie gegeven in figuur 8.11.



Figuur 8.11. Afname van slagsterkte door veroudering.

De gevolgen van oxidatieve en thermische afbraak van een kunststof zijn: verkleuring, oppervlakteruwheid, verbrossing etc.; bij rubbers: kleverigheid, gevolgd door verdroging en verbrossing. Voor elektrische toepassingen is van belang dat oxidatie gepaard gaat met een sterke stijging van de diëlektrische verliezen en met afname van de isolatieweerstand en van de doorslagspanning.

Vocht heeft op zichzelf gewoonlijk weinig invloed op de eigenschappen van kunststoffen. Hoewel de mate waarin kunststoffen water kunnen opnemen tussen wijde grenzen varieert (in het algemeen tussen 0 en enkele %), is de invloed op de meeste eigenschappen niet groot. Uiteraard zijn de elektrische eigenschappen zoals soortelijke weerstand en diëlektrische verliezen wel sterk afhankelijk van de waterabsorptie. Wat de mechanische eigenschappen betreft is nylon het sterkst gevoelig voor water. PA-6 is in staat vrij aanzienlijke hoeveelheden water op te nemen, waarbij het water als een weekmaker werkt, dat wil zeggen het verlaagt  $T_g$  met enkele tientallen graden.

Hoewel in algemene zin gesteld kan worden dat polymeren noncorrosief en bestand

tegen chemicaliën zijn, vertonen ze in sommige gevallen zwakke plekken. Zo zijn bijvoorbeeld estergroepen soms min of meer gevoelig voor alkaliën en zuren. Een globale indruk van de chemische resistentie van een aantal polymeren wordt gegeven in het volgende overzicht.

Uitstekend bestand tegen zowel zuren als basen zijn onder andere PTFE en PVC. Ook PS, PE en PP hebben een zeer goede algemene resistentie, doch worden door sommige sterke (oxyderende) zuren bij langdurig contact, vooral bij hogere temperaturen, enigszins aangetast. Polyamiden, acrylaten en celluloseplastics kunnen minder goed tegen sommige zuren; gevoelig voor aantasting door sterke basen zijn onder andere celluloseplastics, polyamiden, PC en sommige formaldehydharsen.

Een geheel andere kwestie is de bestendigheid van polymeren tegen organische vloeistoffen. Verschillende hiervan werken als oplos- of zwelmiddel, waardoor het polymeer weliswaar niet chemisch wordt aangetast, maar toch zijn eigenschappen verliest. Zo verweekt en zwelt PVC in aceton en in aromatische koolwaterstoffen als benzeen; de meeste rubbers zwellen in aromaten; celluloseplastics zijn gevoelig voor alcohol en aceton, PS lost op in aromaten, vrijwel alle thermoplasten zijn gevoelig voor gechloreerde koolwaterstoffen, etc. Goede resistentie tegen de meeste organische oplosmiddelen hebben PTFE, PA's, POM, PP en PE, de laatste twee echter niet bij te hoge temperaturen. Ook de meeste thermoharders worden niet aangetast door organische vloeistoffen

## 8.5. Spanningscorrosie

Nauw verwant aan de in de vorige paragraaf besproken inwerking van chemicaliën is het verschijnsel van de spanningscorrosie. Hieronder verstaat men scheur- of barstvorming onder de gelijktijdige invloed van een mechanische spanning en een bepaald chemisch milieu; de spanning of het milieu afzonderlijk veroorzaken dezelfde mechanische beschadiging niet of pas na een veel langere tijd.

Typische voorbeelden van spanningscorrosie zijn: barstvorming in gerekte rubbervulcanisaten onder invloed van ozon, het optreden van haarscheuren in PE onder spanning bij aanwezigheid van een oppervlakte-actieve stof (zie ook § 7.4.2), en scheurvorming in PC binnen enkele seconden onder een geringe spanning in aanwezigheid van bijvoorbeeld  $\text{CCl}_4$ .

De oorzaken van spanningscorrosie kunnen zeer verschillend zijn; in het eerstgenoemde voorbeeld is het effect geheel op een chemische reactie terug te voeren, die door de aanwezigheid van spanning tot een irreversibele mechanische beschadiging leidt. Bij het tweede geval kan men denken aan een fysische versnelling van een anders op veel langere tijdschaal optredend breukverschijnsel: door de lagere



grensvlakenergie is er minder arbeid nodig om nieuw oppervlak in het breukgebied te vormen. Gezien de afwezigheid van een chemische reactie is de uitdrukking ‘spanningscorrosie’ niet geheel correct; de Engelse benaming ‘environmental stress-cracking’ of de uitdrukking ‘milieu-spannings-brosheid’ geven het verschijnsel juist weer.

Algemene regels voor het optreden van spanningscorrosie zijn moeilijk te geven; het verschijnsel is daarvoor te zeer gebonden aan bepaalde combinaties van polymeer en omgeving, en ook afhankelijk van de condities der toegepaste vormgevings-technieken (bijvoorbeeld optreden van koelspanningen en oriëntaties).

Bij het toepassen van kunststoffen in voorwerpen die aan mechanische spanning worden blootgesteld, zoals buizen, kratten, flessen, schroefdoppen etc., moet steeds rekening gehouden worden met de mogelijkheid van spanningscorrosie onder invloed van bijvoorbeeld vetten, zepen of organische vloeistoffen. Door juiste materiaalkeuze en dimensionering kan het ontstaan van barstjes voorkomen worden.

## 8.6. Diffusie en permeabiliteit

Verschillende laagmoleculaire stoffen zijn tot op zekere hoogte oplosbaar in polymeren en worden daarom bij onderling contact in het polymeer opgenomen. Binnen het polymeer diffundeert zo'n stof dan naar een plaats van lagere concentratie en kan dus weer elders aan de omgeving afgegeven worden. Dit brengt met zich mee dat het polymeer een zekere permeabiliteit heeft voor de laagmoleculaire substantie. Het zal duidelijk zijn dat deze permeabiliteit,  $P$ , bepaald wordt door de oplosbaarheid,  $S$ , en de diffusiesnelheid,  $D$ ; het blijkt dat  $P = S \cdot D$ .

Van praktisch belang is de permeabiliteit van polymeren voor waterdamp en gassen, waarbij tussen polymeren grote verschillen voorkomen. Zo is bijvoorbeeld de doorlaatbaarheid voor zuurstof van polyvinylideenchloride, PVDC, 1000 maal geringer dan voor zacht polyetheen, LDPE. De doorlaatbaarheid voor vloeistoffen en dampen wordt sterk beïnvloed door de zwelling die een polymeer ondergaat wanneer het enige vloeistof opneemt. Zelfs een zeer geringe zwelling brengt een aanzienlijke verhoging van de diffusiesnelheid teweeg. In verband daarmee liggen de permeabiliteitswaarden voor bijvoorbeeld waterdamp veel hoger dan voor gassen; bovendien zijn ze sterk afhankelijk van de waterdampconcentratie.

Een indruk van de grootte-orde van de doorlaatbaarheid van enkele polymeren voor stikstof en voor waterdamp geeft onderstaande tabel, waarin de permeabiliteit is uitgedrukt als het aantal  $\text{cm}^3$  dat per seconde passeert door een oppervlak van  $1 \text{ cm}^2$  bij een materiaaldikte van  $1 \text{ cm}$  als het drukverschil voor het betreffende gas (of damp)  $1 \text{ bar}$  bedraagt.

voor stikstof:

0,01	$\cdot 10^{-10}$	PVDC
0,1		PET, PA-6
1		PVC
10		HDPE, PS, PP, IIR
100		LDPE, SBR, IR
1000		

voor waterdamp (95% relatieve vochtigheid):

0,1	$\cdot 10^{-7}$	PVDC
1		HDPE, PP, LDPE
10		PET, PVC, PA-6, PS
100		PMMA, IR, PVAc
1000		

In deze tabellen zijn een paar algemene trends herkenbaar, in het bijzonder wat betreft het effect van diffusie. Rubbers, met hun grote vrije volume, laten een klein molecuul veel gemakkelijker diffunderen dan een glasachtig polymeer. Bij semi-kristallijne polymeren boven  $T_g$ , zoals PE en PP, zorgt de rubberachtige fase voor een hogere diffusiesnelheid dan wanneer de amorfe fase in de glastoestand is. Afwijkingen van dit simpele patroon kunnen worden toegeschreven aan verschillen in oplosbaarheid.

Weekmakers, anti-oxydanten etc. hebben soms de neiging zich naar het oppervlak te verplaatsen en op deze wijze het polymeer geleidelijk te verlaten. Deze neiging tot migratie is meestal ongewenst, immers het materiaal verliest gaandeweg de eigenschappen die het door aanwezigheid van de hulpstoffen verkregen had, zoals flexibiliteit of chemische stabiliteit.

In sommige gevallen berust de werking van hulpstoffen juist op hun migratie: antistatische toevoegingen en ook middelen ter verlaging van de wrijving van folies verrichten hun taak aan het oppervlak van het gevormde produkt en dienen dus op dit oppervlak een (uiterst dun) huidje te vormen.

Een speciaal probleem vormt de migratie van laag-moleculaire stoffen bij materialen bestemd voor het verpakken van levensmiddelen. Hier moet zeer streng de eis gesteld worden dat de verpakking geen voor de gezondheid schadelijke stoffen aan het voedsel afgeeft. Dit gecompliceerde terrein wordt vooral de laatste jaren intensief bestudeerd, teneinde voor iedere gebruikte hulpstof vast te stellen wat de eventuele invloed op het menselijk organisme is, en hoeveel van zo'n stof onder praktijkcondities vanuit bepaalde plastics in bepaalde levensmiddelen verwacht kan worden te migreren.

# 9

## Samengestelde kunststoffen

### 9.1. Polymeer + polymeer: mengsels

#### 9.1.1. Algemeen

Polymeren worden met elkaar gemengd in vloeibare toestand. De eerste vraag is: zijn de polymeren onderling mengbaar? We onderscheiden twee gevallen:

- *mengbaar*; dan is er een echt mengsel op moleculaire schaal; de afzonderlijke componenten zijn ‘verdwenen’.
- *onmengbaar*; we hebben dan een dispersie waarin de beide componenten elk hun eigen identiteit behouden.

Beide typen mengsel worden gebruikt. Enkele voorbeelden:

- *echt mengsel*: Noryl, een mengsel van polyfenyleenether (PPE) met polystyreen (PS). PPE heeft een hoge  $T_g$ , een hoge prijs en is moeilijk verwerkbaar; PS heeft een veel lagere  $T_g$ , en is goedkoop. Het mengsel is instelbaar qua mengverhouding; drie soorten zijn commercieel verkrijgbaar.
- *dispersie*: voorbeeld slagvast PS (TPS), een dispersie van rubber in PS. Dit mengsel moet wel een dispersie zijn in verband met de mogelijkheid van uitdamping van slagenergie en het stoppen van beginnende scheurtjes in rubberdeeltjes. Analoog: ABS en slagvaste modificaties van PP, PVC, PA etc.

Meestal zijn polymeren onderling onmengbaar. Dispersies zijn regel, echte mengsels uitzondering.

#### 9.1.2. Wanneer zijn polymeren mengbaar?

Het eerste criterium is van thermodynamische aard:

$$G_{AB} < G_A + G_B \quad \text{of} \quad \Delta G_m < 0$$

(vrije enthalpie van mengen negatief), dus:

$$\Delta H_m - T \Delta S_m < 0.$$

- $\Delta H_m$  is de mengenthalpie, die bepaald wordt door de interacties tussen de beide

polymeren. Zonder sterke interacties (alleen dispersiekrachten), is

$$\Delta H = V \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad \text{dus} > 0 .$$

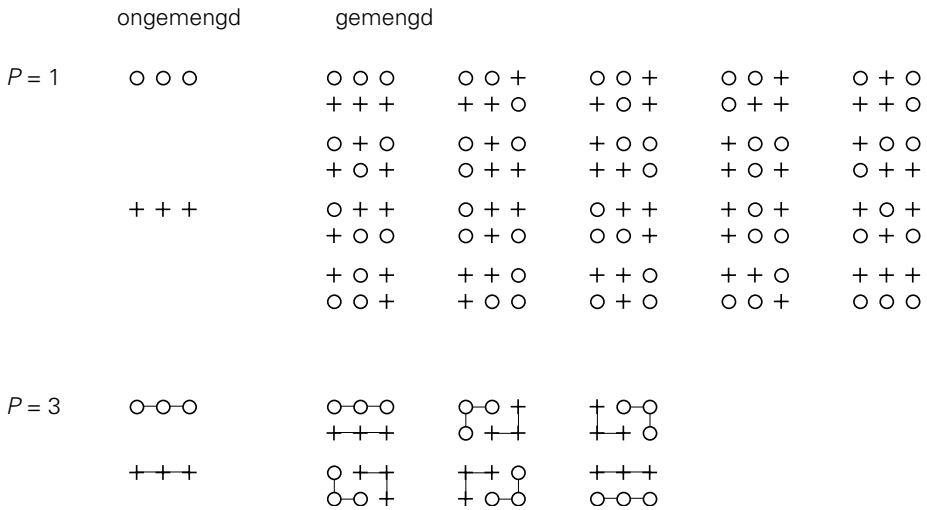
$\delta_1$  en  $\delta_2$  zijn de oplosbaarheidsparemeters,  $\varphi_1$  en  $\varphi_2$  de volumefracties der componenten. Bij sterke interacties (waterstofbruggen of polariteit) kan  $\Delta H < 0$  zijn (exotherm); dit helpt dus voor de mengbaarheid.

- $\Delta S_m$  is de mengentropie, dat is de entropiewinst bij mengen.  $\Delta S_m$  is altijd  $> 0$  in verband met het groter aantal realiseringsmogelijkheden voor plaatsing der ketensegmenten (grotere wanorde in het mengsel). De mengentropie is sterk afhankelijk van de ketenlengte (polymerisatiegraad  $P$ ).

Figuur 9.1 geeft een eenvoudige illustratie voor  $P = 3$  in vergelijking met  $P = 1$  (monomeer): bij mengen van de monomeren (o en +) zijn er 20 plaatsingsmogelijkheden in het mengsel tegen 1 voor de ongemengde toestand, dus:

$$\Delta S = k \cdot \ln (W_2/W_1) = k \cdot \ln 20$$

bij  $P = 3$  zijn er slechts 6, dus  $\Delta S = k \cdot \ln 6$ .



Figuur 9.1. Eenvoudige illustratie van mengentropie.

Toepassing van conformatiestatistiek levert een waarde voor  $\Delta S_m$ . Combinatie met  $\Delta H_m$  geeft de Flory-Huggins relatie:

$$\frac{\Delta G_m}{V} = kT \cdot \left[ \frac{\varphi_1}{V_1} \cdot \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \cdot \ln \varphi_2 + \frac{\chi}{V_s} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \right]$$

waarin  $\varphi$  de volumefracties,  $V_1$  en  $V_2$  de grootte der moleculen,  $\chi$  de interactie-

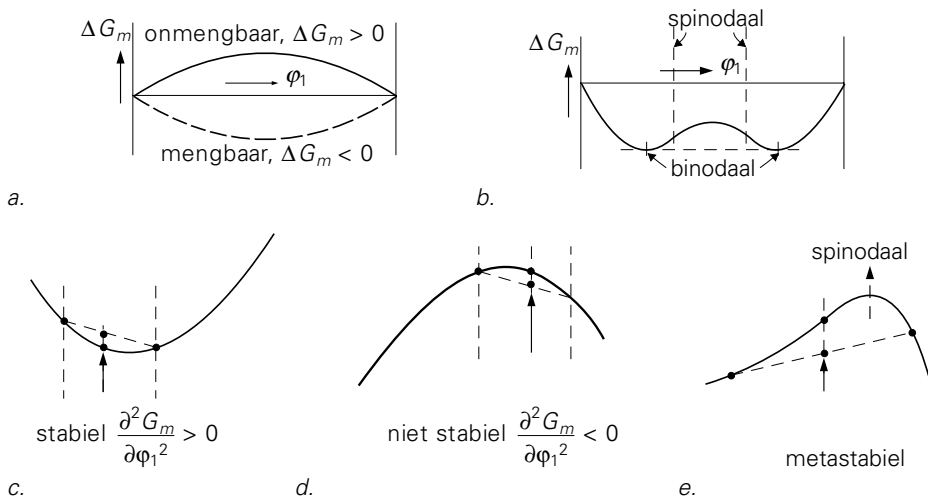
parameter en  $V_s$  de interactie-segmentgrootte. Duidelijk is te zien dat de eerste twee termen, de entropiebijdragen, die beide negatief zijn, tot nul naderen bij sterk toenemende ketenlengte.

De eerste voorwaarde voor mengbaarheid,  $\Delta G_m < 0$ , is niet altijd voldoende voor het ontstaan van een homogeen mengsel. De kinetiek speelt ook een grote rol; in het mengproces moet voldoende ‘verkleining’ plaatsvinden, waarna volledige menging door diffusie tot stand komt. Diffusie is uiterst langzaam; homogene menging wordt dus pas na lange tijd bereikt.

Verder is niet alleen het teken van  $\Delta G_m$ , maar ook de vorm van de curve van  $\Delta G_m$  als functie van de volumefractie  $\phi$  van belang. Het eenvoudigste geval is weergegeven in figuur 9.2a, waarbij het teken van  $\Delta G_m$  wel beslissend is. Gecomplieerder ligt het bij bijvoorbeeld figuur 9.2b; hierbij is weliswaar  $\Delta G_m$  voor alle mengverhoudingen negatief, maar het maximum in de curve bij ongeveer  $\phi = 0,5$  veroorzaakt een instabiliteit.

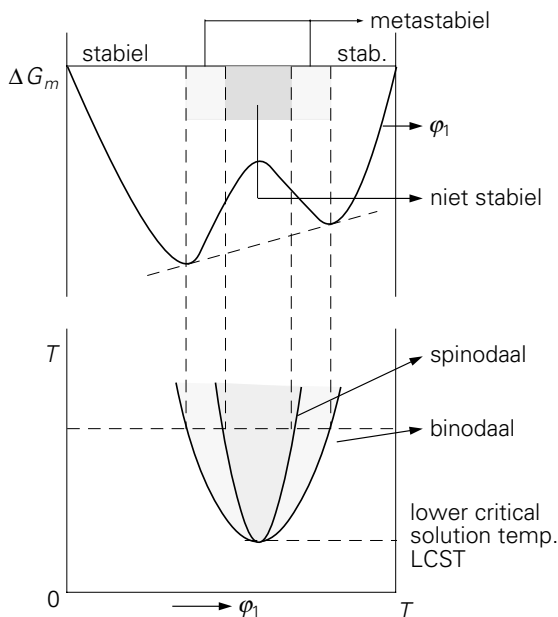
Onafhankelijk van het niveau van de curve (dus van het teken van  $\Delta G_m$ ) geldt: Als  $\partial^2 G_m / \partial \phi_1^2 > 0$  zal een kleine verstoring (lokaal concentratieverschil) een verhoging van  $\Delta G_m$  veroorzaken en dus weer teniet gaan; de toestand is stabiel (figuur 9.2c). Bij een naar boven convexe curve daarentegen, als  $\partial^2 G_m / \partial \phi_1^2 < 0$ , neemt een kleine verstoring toe en initieert ontmenging: de toestand is dan niet stabiel (figuur 9.2d).

Voor een toestand waarbij  $\partial^2 G_m / \partial \phi_1^2 > 0$ , doch in de buurt van een buigpunt ( $\partial^2 G_m / \partial \phi_1^2 = 0$ ), kan een grote verstoring ook aanleiding tot ontmenging geven: de toestand is metastabiel (vergelijk rechtopstaand potlood). Het buigpunt wordt *spinodaal* genoemd (figuur 9.2b en 9.2e).



Figuur 9.2. Verschillende gevallen van mengbaarheid.

Bij temperatuurverandering veranderen de curves; spinodalen en binodalen (de raakpunten aan de gemeenschappelijke raaklijn), uitgezet als  $T$  tegen  $\varphi_1$ , kunnen een beeld geven zoals weergegeven in figuur 9.3. In het getekende geval is er een 'lower critical solution temperature', LCST, dus een maximum temperatuur waarbij voor alle mengverhoudingen een stabiel homogeen mengsel mogelijk is. Ook kan een 'upper critical solution temperature' (UCST) optreden: het beeld staat dan omgekeerd. Daarnaast zijn er nog gecompliceerdere gevallen.



Figuur 9.3. Binodalen en spinodalen.

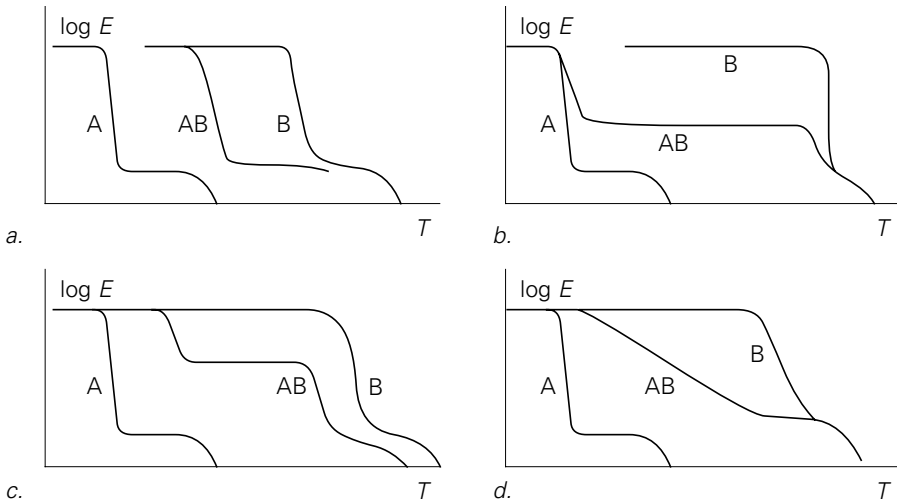
### 9.1.3. Detectie van mengbaarheid

Uiteraard kan microscopisch of elektronenmicroscopisch onderzoek van vaste mengsels aanwijzingen geven over homogeniteit of dispersiegraad van een mengsel. Een doeltreffende methode is ook de analyse van de glas-rubber overgang(en). Als blijkt dat het mengsel een enkele  $T_g$  vertoont tussen de  $T_g$ 's van de componenten, wijst dit op een homogeen mengsel (zie ook 3.5). Echter:  $G_m$  wordt bepaald door vrijkomende bewegingsmogelijkheden van vrij grote stukken der ketens, bijvoorbeeld 40 à 80 segmenten. Een enkelvoudige  $G_m$  betekent daarom dat er homogeniteit op die schaal is, en dus nog niet noodzakelijkerwijs op de schaal van het enkele segment.

$G_m$  kan bepaald worden met behulp van dynamisch-mechanische metingen uit het  $\log E-T$  diagram maar ook uit de  $\tan \delta-T$  curve. Een andere mogelijkheid is differential scanning calorimetry (DSC).

Figuur 9.4 geeft enkele beelden van mogelijke  $\log E$ - $T$  curves (gedeeltelijk al genoemd in 3.5). Figuur 9.4a geldt voor het ene uiterste: een homogeen mengsel, waarin geen spoor meer van de glas-rubber overgangen der componenten is terug te vinden. Figuur 9.4b geldt voor het andere uiterste: een pure dispersie, waar A en B hun eigen gedrag behouden.

Figuur 9.4c en 9.4d zijn tussenmogelijkheden. 9.4c wijst op partiële mengbaarheid; we zien een twee-fasen systeem van mengsels AB, de ene met wat meer A en de andere met wat meer B. Dit zou b.v. het resultaat kunnen zijn van ontmenging tot in de binodalen. Figuur 9.4d wordt genoemd: 'interphase' of 'multiphase' mengsel. Het systeem is quasi-homogeen, doch bevat alle A/B verhoudingen tussen  $\phi_1 = 0$  en  $\phi_1 = 1$ . Te denken is aan een systeem met concentratiegradiënten als gevolg van niet-voltooid diffusie in een overigens goed mengbare combinatie van polymeren.



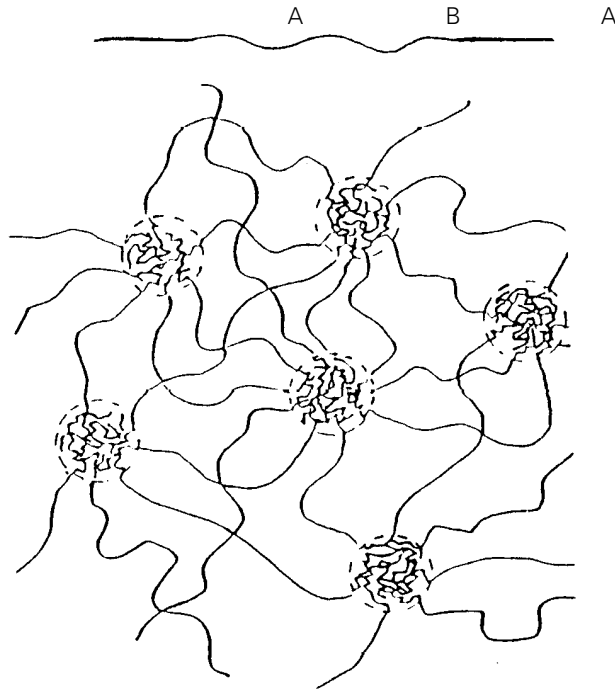
Figuur 9.4.  $E(T)$  voor diverse soorten mengsels.

#### 9.1.4. Blokcopolymeren

Blokcopolymeren vormen een bijzonder geval van twee-fasen systemen. Het zijn geen eigenlijke mengsels want de componenten zijn in een en dezelfde keten verenigd. Een voorbeeld: ABA:



Als de homopolymeren A en B onderling onmengbaar zijn, kan in het copolymeer segregatie optreden. De A-segmenten en de B-segmenten bevinden zich dan in separate domeinen (figuur 9.5).



Figuur 9.5. Domeinvorming in blokcopolymeer.

De volgende vragen zijn van belang:

- wanneer treedt segregatie op?
- hoe groot zijn de domeinen?
- welke vorm hebben de domeinen?

Soms kunnen deze vragen door rigoureuze thermodynamische behandeling beantwoord worden, alweer vanuit  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , waarin  $\Delta$  nu slaat op het verschil tussen gemengde en gesegregeerde toestand. De behandeling begint, vergeleken met die van mengsels, aan de andere kant, namelijk niet vanuit de conformatiemogelijkheden in de gemengde toestand, maar nu die in gesegregeerde toestand.

Voor het entropieverschil geldt:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

waarbij elke term een der aspecten van de ordening in domeinen weergeeft, namelijk:

- $\Delta S_1$ : alle A-segmenten liggen in een A-domein en alle B-segmenten in een B-domein;
- $\Delta S_2$ : Alle A-B bindingen liggen in een grensvlak tussen domeinen;
- $\Delta S_3$ : Binnen een domein zijn de ketenconformatiemogelijkheden beperkt ten opzichte van 'random flight'.

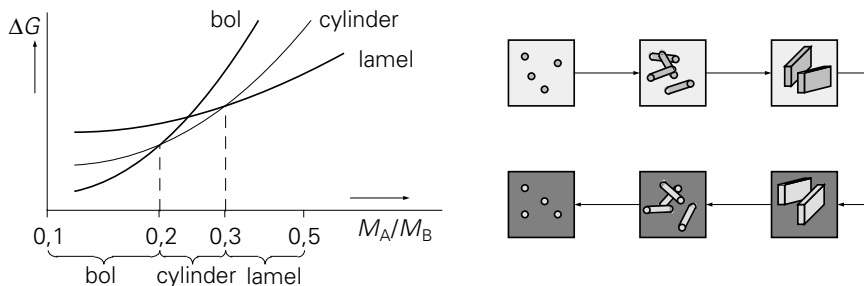


Bovendien treedt een grensvlak- vrije energie term  $G_s$  op, zodat:

$$\Delta G = \Delta H + G_s - T(\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3)$$

Het resultaat van deze behandeling voor het drieblok copolymeer SBS (styreen-butadien-styreen) is als volgt:

- De kritische molmassa, waarboven segregatie optreedt,  $M_{cr}$ , is 2,5 à 5 maal zo groot als voor equivalente mengsels. Dit betekent een betere ‘mengbaarheid’ van blokcopolymeren ten gevolge van de entropiebeperkingen in de domeinvorm.
- De domeingrootte kan berekend worden; voor een bepaald copolymeer is deze bijvoorbeeld 30 nm.
- De morfologie is afhankelijk van de A/B verhouding: als  $A/B < 0,2$  is  $\Delta G$  het kleinst voor bollen, tot 0,3 het kleinst voor cilindres en boven 0,3 voor lamellen. Bij  $A/B \approx 0.5$  vinden we lamellen van A en van B; daarboven herhaalt het patroon zich in omgekeerde volgorde met rolverwisseling van A en B (figuur 9.6). Bij staafjes-morfologie kunnen cilindres in een elongatie-stromingsveld georiënteerd worden, en bij verdere warmtebehandeling uitgroeien tot continue ‘vezelwapening’. De eigenschappen zijn dan sterk anisotroop: de stijfheid in lengterichting is vele malen groter dan die in dwarsrichting (als de cilindrische domeinen in dit geval uit PS bestaan). Bij heel speciale behandeling werden zeer regelmatige structuren bereikt met cilindres (diameters enkele tientallen nm) in een perfecte hexagonale ordening. Doch ook bij gewoon geëxtrudeerde plaat wordt al duidelijk anisotropie in de stijfheid gevonden.



Figuur 9.6. De morfologie is afhankelijk van de monomeerverhouding.

Een voor de hand liggende vraag is: is segregatie gewenst? Ja, want dat is juist het bijzondere bij blokcopolymeren.

Een der oudste voorbeelden is SBS. Een random copolymeer (SBR) is een gewone rubber met een enkele  $G_m$  (tussen PS en polybutadien). SBS heeft daarentegen twee  $T_g$ 's, die van polybutadien en die van PS. Daartussen gedraagt het materiaal zich rubberachtig en vertoont, vanwege de PS-domeinen, die als cross-links fungeren,

terugvering na deformatie. Het is dus een ‘zelf-vulcaniserende rubber’ (zie ook figuur 3.8).

Boven de  $G_m$  van PS treedt vloeï in de domeinen op, zodat het polymeer verwerkbaar is als een thermoplast, een ‘thermoplastische rubber’. In de vloeitoestand zijn polybutadieen en polystyreen nog steeds zodanig incompatibel dat domeintjes voortdurend afwisselend gevormd en weer vernietigd worden. De viscositeit is daardoor hoger dan bijvoorbeeld SBR met dezelfde S/B verhouding. Ook bezit SBS een geringe zwichspanning in vloeibare toestand als gevolg van de domeinstructuur. De PS-domeinen vervullen in SBS niet alleen de rol van van (reversibele) cross-links maar ook die van versterkende vulstof.

Een ander voorbeeld is nog ouder: de op polyurethaan gebaseerde thermoplastische rubbers; deze bestaan uit meerbloks-ketens met afwisselend ‘harde’ en ‘zachte’ PU blokken (elastische garens, zoals Lycra en Spandex).

Het omgekeerde geval kan optreden bij SBS met een hoog styreengehalte; de polystyreenfase is dan continu en bevat domeintjes van butadieenrubber (zie figuur 9.6); het systeem is dus een slagvaste PS. Of ook bij PP/EP blokkopolymeren, bijvoorbeeld een EP-staart (random etheen-propeen copolymeer, niet-kristalliserend) aan PP ketens geeft EP-rubberdomeinen in PP, dus slagvast PP.

Nieuwere ontwikkelingen zijn: polyester/polyether blokken etc. (Hytrel, Arnitel). Verschillende A/B verhoudingen geven een breed scala aan stijfheid (hardheid), dat het gebied tussen rubbers en thermoplasten geheel opvult. Op dit gebied blijven de ontwikkelingen snel vorderen; er zijn enorm veel toepassingsmogelijkheden voor deze nieuwe klasse materialen.

#### *9.1.5. Het vormen van dispersies*

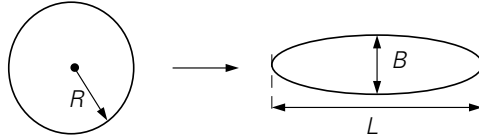
Bij mengen van onmengbare polymeren wordt in de mengmachine in vloeibare toestand een dispersie gevormd. Vanaf de oorspronkelijke afmetingen (korrels of poeder) wordt de schaal geleidelijk verkleind tot  $\mu\text{m}$  schaal.

De massa wordt in de menger onderworpen aan afschuifstroming en elongatiestroming; in beide worden de gebiedjes vervormd en kunnen opbreken. Bij vervorming van een bol tot een ellipsoïde neemt het oppervlak toe, dus ook de grensvlakenergie, totdat de teruggedrijvende kracht ten gevolge van het grensvlak in evenwicht is met de vervormende kracht ten gevolge van de stroming. Grote deeltjes ondervinden nauwelijks tegenkracht, kleinere bereiken een stabiele deformatie.

Een belangrijke parameter is het capillair getal  $C_a = 1/k$ , met

$$k = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}\eta_c R} = \frac{\sigma/R}{\dot{\gamma}\eta_c} = \frac{\sigma/R}{\tau}$$

waarin  $\sigma$  = grensvlakspanning  
 $\dot{\gamma}$  = afschuifsnelheid  
 $\eta_c$  = viscositeit continue fase,  
 $R$  = beginstraal bol,  
 $\tau$  = afschuifspanning



Figuur 9.7. Deformatie van een bolvormige druppel.

Cox berekende:

$$D = \frac{L - B}{L + B} = \frac{5(19\lambda + 16)}{4(\lambda + 1)[(19\lambda)^2 + (20k)^2]^{1/2}}$$

met

$$\lambda = \eta_d / \eta_c = \frac{\text{viscositeit druppel}}{\text{viscositeit continue fase}}$$

Voor  $\lambda < 1$  kan dit benaderd worden met:

$$D \approx \frac{1}{k} \cdot \frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \approx \frac{1}{k} = \frac{\dot{\gamma}\eta_c R}{\sigma}$$

De druppel splitst op bij  $D \approx 0,5$ , dus  $\dot{\gamma}\eta_c R \approx \sigma/2$ . Dit is de formule van Taylor voor de kritische afschuifsnelheid waarbij breuk optreedt:

$$\dot{\gamma}_b = \frac{\sigma}{2\eta_c R} \cdot \frac{16\lambda + 16}{19\lambda + 16}$$

Kleinere druppels hebben een hogere afschuifsnelheid nodig om op te breken. Bij constante  $\dot{\gamma}$  is er een evenwichtsdruppelgrootte:

$$R \approx \frac{\sigma}{2\eta_c \dot{\gamma}}$$

Complicaties treden op als gevolg van:

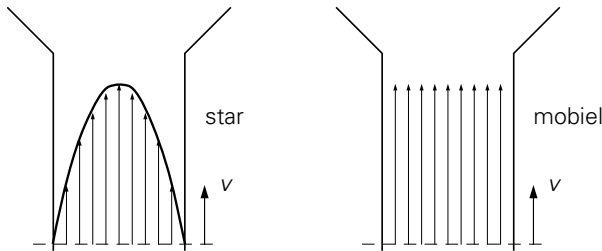
- niet-Newtons gedrag ( $\eta$  afhankelijk van  $\dot{\gamma}$ ),
- elastisch gedrag van gesmolten polymeren.

Hiervoor zijn correctiemogelijkheden, doch overeenstemming met de waargenomen

dispersiefijnheid in praktische mengprocessen wordt nooit bereikt: de waargenomen deeltjes zijn veel groter (tot 10 maal) dan volgens Taylor. De verklaring is: bij botsingen kunnen druppels weer samenvloeien: *coalescentie*.

Bij botsing worden druppels afgeplat; voorwaarde voor coalescentie is, dat in de beschikbare tijd (passeren) het laagje vloeibaar polymeer tussen de druppels kan worden weggeperst tot een kritische naderingsafstand bereikt is. De naderings-snelheid van de afgeplatte oppervlakken is sterk afhankelijk van de aard van het grensvlak; dit kan 'star' of 'mobiel' zijn:

- star: het grensvlak kan tangentiële spanningen weerstaan zonder dat aan het grensvlak vloeï optreedt;
- mobiel: het grensvlak kan meebewegen.



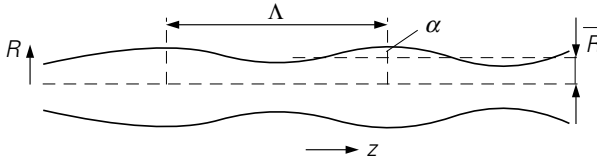
Figuur 9.8. Star en mobiel grensvlak.

De snelheidsverdeling in beide gevallen is geschetst in figuur 9.8; bij een mobiel grensvlak is de naderingssnelheid veel groter en is er dus een veel grotere kans op coalescentie. Meestal is een grensvlak star, als gevolg van verontreinigingen; zeer lage concentraties ( $10^{-10}$  g/mol) oppervlakte-actieve stof zijn al voldoende. Bij polymeer-polymeer grensvlakken zijn er echter duidelijke aanwijzingen dat het grensvlak mobiel is. Dit betekent dat in een mengproces rekening gehouden moet worden met een voortdurende afwisseling van opbreken en coalesceren, zodat de uiteindelijke druppelgrootte veel groter kan worden dan volgens Taylor. Waargenomen is dat bij zeer lage concentraties ( $< 0,5$  %) kleine druppels, ongeveer volgens Taylor, ontstaan; er is dan weinig kans op botsingen. Bij toenemende concentratie neemt de druppelgrootte sterk toe.

De rol van oppervlakte-actieve verontreinigingen kan bij een polymerenpaar A en B gespeeld worden door een blokkopolymeer AB. Waargenomen is dat een kleine AB toevoeging de dispersie aanzienlijk verfijnt. Hiervoor zijn twee mogelijke verklaringen:

- De grensvlakspanning wordt verlaagd als gevolg van de aanwezigheid van AB; volgens de formule van Taylor leidt dit tot een kleinere druppelgrootte;
- Het grensvlak wordt star, dus de kans op coalescentie neemt aanzienlijk af.

Als de grensvlakspanning te klein of de druppel te groot is, is er te weinig tegenwerkende kracht om de deformatie van de druppel tegen te gaan; er worden dan *draden* gevormd. Zo'n draad is over het algemeen niet stabiel; een kleine verstoring (afwijking van de cilindervorm) kan groeien (Rayleigh, 1878). De groei van zo'n verstoring is schematisch weergegeven in figuur 9.9.



Figuur 9.9. Instabiliteit van een cilindrische vloeistofdraad.

Als  $R(z) = \bar{R} + \alpha \sin(2\pi z/\Lambda)$  is de draad instabiel voor  $\Lambda > 2\pi\bar{R}$ ; bij toenemende amplitude  $\alpha$  wordt het totale oppervlak dan kleiner (wat op het eerste gezicht verrassend is!).  $\alpha$  groeit dan volgens:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp qt$$

$q$  is een gecompliceerde functie van alle variabelen;  $q$  vertoont een maximum als functie van de golflengte  $\Lambda$  bij  $\Lambda_m$ .  $\Lambda_m$  is dus de 'dominante golflengte': bij een willekeurig verstoring patroon (een breed spectrum van golflengten) zal de verstoring met  $\Lambda_m$  het snelst groeien en tot opsplitsing van de draad in druppels leiden.

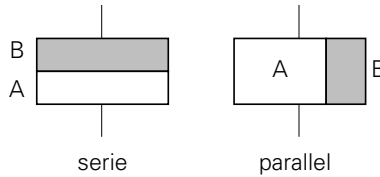
Het opsplitsen wordt gedreven door de oppervlaktespanning, die drukverschillen veroorzaakt tussen delen met positieve en negatieve kromtestraal. Tegenwerkend is alleen de viscositeit, die de opbrekssnelheid beheerst.

Vloeistoffen met een geringe zwichtspanning kunnen echter stabiel zijn, mits deze zwichtspanning groter is dan de drukverschillen. Een voorbeeld: het drieblok copolymeer SBS vertoont een kleine zwichtspanning, nauwelijks meetbaar, maar ruim voldoende om groei van de verstoringen te verhinderen. De oorzaak hiervan is de domeinvorming van polystyreen in de polybutadieen matrix; de domeinen moeten ook in vloeibare toestand uit elkaar getrokken worden (zie § 9.1.4). Van SBS is ook bekend dat het in mengsels, zelfs in kleine concentraties, een hardnekkige neiging vertoont om een continue fase te vormen, dat wil zeggen om niet op te breken in gedispergeerde deeltjes.

Als de opbrekktijd van draden langer is dan de afkoeltijd, blijven na stolling ook draden over. Deze zijn echter niet permanent; bij verdere verwerking, bijvoorbeeld spuitgieten of extruderen, kunnen instabiliteiten verder groeien.

## 9.1.6. Eigenschappen van mengsels

De vraag komt nu aan de orde, welke eigenschappen een dispers mengsel van twee polymeren A en B heeft als de eigenschappen der componenten  $E_A$  en  $E_B$  zijn en de volumefracties  $\varphi_A$  en  $\varphi_B$ . We bekijken eerst de twee eenvoudigste gevallen: een serie- en een parallelschakeling (figuur 9.10).



Figuur 9.10. Serie- en parallelschakeling

Voor de parallelschakeling geldt, als  $E$  bijvoorbeeld de elasticiteitsmodulus of de elektrische of thermische geleiding voorstelt:

$$E = \varphi_A \cdot E_A + \varphi_B \cdot E_B$$

en voor serie:

$$\frac{1}{E} = \frac{\varphi_A}{E_A} + \frac{\varphi_B}{E_B}$$

Voor bijvoorbeeld elektrische weerstand en compliantie gelden dezelfde formules, doch verwisseld.

De algemeen gebruikte schrijfwijze is:

Hoofdphase: volumefractie  $1 - \varphi$   
eigenschap  $E_0$

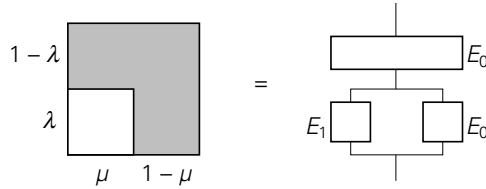
Toegevoegde fase: volumefractie  $\varphi$   
eigenschap  $E_1$

$$\frac{E_1}{E_0} = \alpha \qquad \frac{E}{E_0} = f(\alpha, \varphi)$$

$$\text{Parallel: } \frac{E}{E_0} = 1 + \varphi(\alpha - 1)$$

$$\text{Serie: } \frac{E}{E_0} = \frac{1}{1 - \varphi(\alpha - 1) / \alpha}$$

Combinaties van serie en parallel geven een meer realistische weergave van de eigenschappen van een dispersie; in plaats van  $\varphi$  zijn nu echter meer parameters nodig, bijvoorbeeld: Takayanagi (figuur 9.11).



Figuur 9.11. Takayanagi model.

Of nog verdere opsplitsing, waarbij steeds meer parameters optreden en de vergelijkingen steeds ingewikkelder worden.

Een betere theorie voor gedispergeerde bollen is gegeven door Halpin en Tsai en door *Kerner*:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 + \varphi A \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}{1 - \varphi \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}} \quad \text{met } \alpha = \frac{E_1}{E_0}$$

$$\text{en } A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu}$$

Deze formule geldt voor de elasticiteitsmodulus, waarbij  $\nu$  het Poissongetal van de matrix is. Als de matrix glasachtig is, is  $\nu = 0,35$ , dus  $A = 1,17$ ; is de matrix rubberachtig dan is  $\nu = 0,5$  dus  $A = 1,50$ . Bij semikristallijne polymeren ligt  $A$  ergens tussen deze twee waarden in. De formule geldt niet verder dan tot  $\varphi \approx 0,7$  (in de buurt van de dichtste bolstapeling). Daarboven, vanaf  $\varphi = 1$  dalend naar  $\varphi \approx 0,3$ , kan de omgekeerde structuur optreden; de rollen van de componenten zijn verwisseld en we hebben dezelfde formule maar nu met  $1 - \varphi$  in plaats van  $\varphi$  en  $1/\alpha$  in plaats van  $\alpha$ . Voor  $\alpha = E_1/E_0 = 100$  zijn de voor beide gevallen berekende curves weergegeven in figuur 9.12.

Ook vóór het bereiken van de dichtste stapeling treden afwijkingen van de formule op; dit is in het bijzonder het geval als de ingesloten deeltjes niet vervormbaar zijn, zoals bij harde vulstoffen. De noemer van de formule luidt dan:

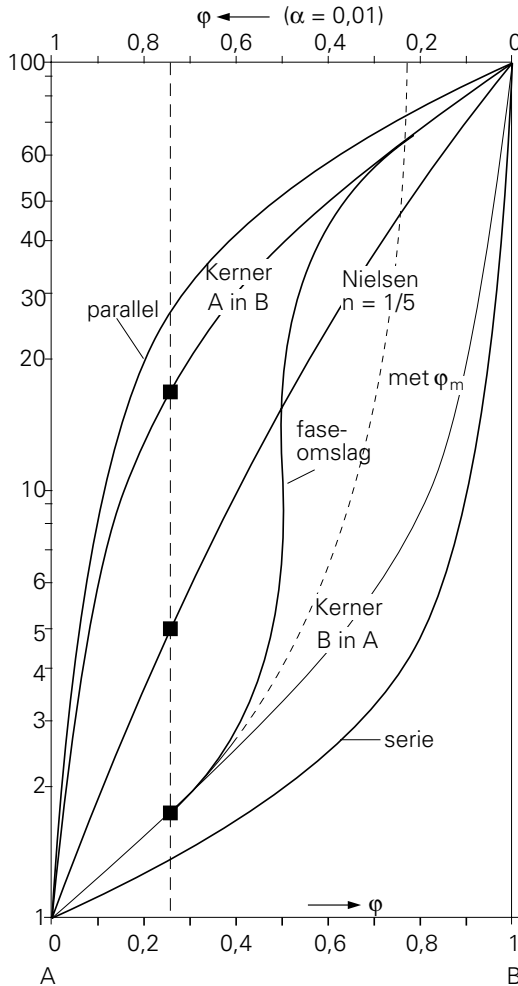
$$1 - \varphi \psi (\alpha - 1) / (\alpha + A)$$

waarin

$$\psi = 1 + \varphi (1 - \varphi_m) / \varphi_m^2.$$

$\varphi_m$  is de volumefractie bij de dichtst mogelijke stapeling van de gedispergeerde fase, die voor bollen van gelijke grootte 0,74 bedraagt, zodat dan  $\psi = 1 - 0,475 \cdot \varphi$ . De curve verloopt dan steiler, zoals gestippeld aangegeven in figuur 9.12. Tot  $\varphi = 0,4$  is het verschil te verwaarlozen. Bij bollen van ongelijke grootte kan een dichtere stapeling bereikt worden; de afwijkingen zijn dan kleiner. Bij de omgekeerde morfologie (zachte fase gedispergeerd in een harde matrix) treedt iets soortgelijks op; hier is het effect echter geringer, want de zachte bollen kunnen gemakkelijker deformeren en

daarmee een hogere vullingsgraad bereiken (dit geldt uiteraard in het bijzonder voor schuimen).



Figuur 9.12. Stijfheid als functie van samenstelling.

In een bepaald gebied van  $\phi$ , meestal rondom  $\phi = 0,5$ , treedt faseomslag op; in dat gebied zijn beide, A en B, continu. Dit kan echter ook bij andere waarden van  $\phi$  plaats vinden, afhankelijk van het rheologisch gedrag der componenten. Overigens kan co-continuïteit in principe bij elke  $\phi$  optreden (zie in 9.1.4 de opmerking over SBS). Voor de eigenschappen van een co-continu twee-fasen systeem geldt de vergelijking van Nielsen:

$$E^n = (1 - \phi) \cdot E_0^n + \phi E_1^n$$

Extreme gevallen van deze vergelijking zijn:



$n = 1$  parallelschakeling

$n = -1$  serieschakeling

$n = 0$   $\log E = (1 - \varphi)\log E_0 + \varphi \log E$  (rechte lijn op log-log)

Meestal is  $n = \frac{1}{3}$  voor warmtegeleiding,  $n = \frac{1}{5}$  voor de elasticiteitsmodulus.

Figuur 9.12 toont de diverse mogelijkheden. Hieruit blijkt duidelijk het belang van het type dispersie. Als B een stijf polymeer is ( $E = 100$ ) en A slap ( $E = 1$ ), vinden we bij  $\varphi_B = 0,25$  voor  $E$  de volgende waarden:

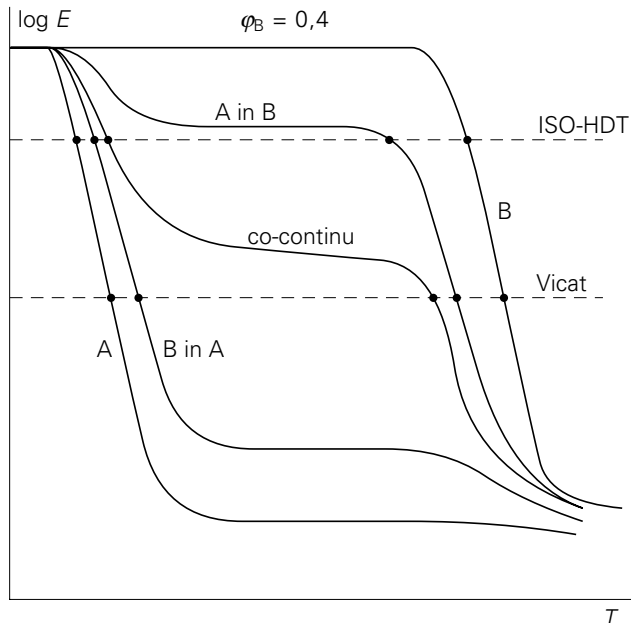
A gedispergeerd in B:  $E = 16$

B gedispergeerd in A:  $E = 1,8$

A en B co-continu:  $E = 5$

Als ander voorbeeld beschouwen we twee (amorfe) polymeren met sterk verschillende  $G_m$ , die bij A laag en bij B hoog is. Kiezen we  $\varphi_B = 0,4$  dan kan bij elke temperatuur voor elk der drie genoemde typen dispersie de  $E$ -modulus van het mengsel uit die der componenten berekend worden. Het resultaat wordt getoond in figuur 9.13, waarin ook schematisch de waarden voor de ISO en de Vicat verwekingstemperaturen zijn aangegeven. Ook hieruit blijkt welke belangrijke rol het type dispersie speelt.

Het kunnen beheersen van de morfologie bij mengen is dus zeer belangrijk om de eigenschappen van een hoogwaardige component optimaal te kunnen benutten. Het



Figuur 9.13. Effect van morfologie op verwekingstemperaturen.

blijkt dat voor een van de fasen of voor beide, continuïteit dikwijls essentieel is voor de eigenschappen van het mengsel. Die continuïteit kan in een mengproces ontstaan, hoewel over het beheersen van de morfologie bij mengen helaas nog weinig bekend is.

Continuïteit kan ook bereikt worden door de ene component te laten polymeriseren binnen de andere. Men spreekt dan van IPN's — interpenetrating networks — van meestal een thermoharder in een thermoplastisch polymeer. Een voorbeeld is een composiet opgebouwd uit 50% van een thermoplast zoals polycarbonaat of polysulfon, en 50% van een vernet polymeer op basis van dicyanaatbifenol A. Het thermoharderskelet in de thermoplastische matrix verleent het materiaal uitzonderlijke eigenschappen. Het combineert de sterkte en de taaigheid van de thermoplast met de hoge gebruikstemperatuur van de thermoharder. Bij gebruik van PC als thermoplastische component wordt een verwekingstemperatuur van ruim 200 °C bereikt ten opzichte van 135 °C voor PC.

## 9.2. Deeltjesversterking

Zeer veelvuldig worden deeltjes in polymeren ingemengd, zowel in thermoplasten als in thermoharders als in synthetische rubbers. De redenen hiervoor zijn van uiteenlopende aard: het kan gaan om verhoging van de stijfheid, sterkte, hardheid, verwekingstemperatuur, vermindering van krimp bij vormgeving, van uitzettingscoëfficiënt of van elektrische weerstand, of gewoon om kostprijsreductie. De vulstoffen kunnen zijn: houtmeel, roet, glaspoeder, krijt, talk, kwartsmeel, molybdeensulfide, diverse metaaloxiden enz.

Een oud voorbeeld van een deeltjesversterkt polymeer is rubber met roet. Voor 1920 was dit onbekend; met andere, minder effectieve vulstoffen was een autoband na 8000 km versleten. Dat de levensduur nu tienmaal zo hoog is, ligt natuurlijk ook aan andere factoren, maar is toch grotendeels te danken aan het enorme effect van roet op de slijtageweerstand. Het versterkende effect van roet wordt ook gedemonstreerd door de invloed op de treksterkte van rubbervulcanisaten. Een onge vulde, gevulcaniseerde SBR breekt bij een belasting van 2 à 3 MPa; met roet gevuld is de treksterkte boven 30 MPa. Deze enorme versterking komen we bij geen andere vulstof, hetzij poeder hetzij vezeltjes, tegen. Er is met roet kennelijk iets bijzonders aan de hand. In de eerste plaats moet dan het zeer grote oppervlak genoemd worden. Roet komt voor als agglomeraten, bestaande uit aggregaten van de kleinste, de primaire, deeltjes die enkele tientallen nm groot zijn. In een gangbare formulering voegt men bijvoorbeeld 50 gram roet toe aan 100 gram rubber (de volumefractie roet is dan 0,2) en voorziet de rubber daarmee van vele duizenden m<sup>2</sup> roet oppervlak. Langs dit oppervlak liggen de polymeerketens stevig geadsorbeerd, doch kunnen nog in de ketenrichting schuiven; hierdoor worden de spanningen in de ketendelen

rigoreus genivelleerd en bereikt het netwerk zijn optimale sterkte.

In de meeste gevallen is het voornaamste effect van deeltjes in een polymeer een toename van de *stijfheid*, bijvoorbeeld tot 2 of hoogstens 3 maal zijn oorspronkelijke waarde. Evenals we dit bij polymeermengsels zagen, is de stijfheid van een deeltjes-versterkt polymeer ook theoretisch te berekenen, en wel met ongeveer dezelfde formule van Kerner als eerder gebruikt:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 + \varphi A \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}{1 - \varphi \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}$$

Het is interessant om een grensgeval te bekijken voor zeer stijve bollen ( $\alpha$  praktisch oneindig groot) in lage concentratie. De Kerner formule kan dan geschreven worden als:

$$E/E_c = 1 + \varphi(A + 1) = 1 + k_E \cdot \varphi$$

Voor rubber als matrix ( $\nu = 0,5$ ) heeft  $k_E$  de waarde 2,5 en hebben we dus de bekende formule van Einstein, die ook geldt voor de viscositeitsverhoging van een vloeistof ten gevolge van bolvormige deeltjes.

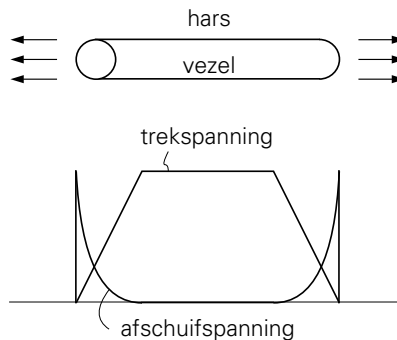
Voor niet-bolvormige deeltjes worden de relaties duidelijk anders; dit effect is het gemakkelijkst in te zien in de Einsteinformule: de coëfficiënt  $k_E$  neemt toe bij afplating en nog sterker bij verlenging. Van dit laatste geval een voorbeeld: Als de bol uitgerekt wordt gedacht tot een ellipsoïde met lengte/diameter verhouding van 10, neemt  $k_E$  toe van 2,5 tot 6. Staafjes en plaatjes werken dus sterker stijfheidsverhogend: dat is de reden dat bij bijvoorbeeld een vullingsgraad van 20 volume% stijfheidsverhogingen tot 2 à 3 worden gemeten terwijl uit de onderste curve in figuur 9.12 niet veel meer dan een factor 1,5 is af te lezen.

In tegenstelling tot de stijfheid, wordt de *sterkte* door toevoegen van deeltjes meestal niet beïnvloed. Vrijwel altijd zien we een reductie in de breukrek en dikwijls een geringe verlaging van de treksterkte en van de slagsterkte. Van veel belang is hierbij de hechting tussen polymeer en vulstof; als het grensvlak bij hoge spanning bezwijkt is de kans op het initiëren van een scheur groot. Maar ook als de hechting goed is vormen de deeltjes gebieden van spanningsconcentratie, die tot begin van breukvorming aanleiding kunnen geven. Er zijn uitzonderingen waarbij de sterkte toeneemt; de meest drastische is het eerder genoemde effect van roet op rubber.

### 9.3. Korte vezels

In het voorgaande zagen we de invloed van de vorm van deeltjes op de stijfheidsverhoging: langere deeltjes werken beter. Een logische consequentie hiervan is het gebruik van vezeltjes. Van de meeste thermoplastische kunststoffen, vooral als ze ingezet worden als constructiematerialen, zijn formuleringen met korte glasvezels in de handel. Deze worden geleverd als korrels die op de normale wijze door een extruder en een granulator gemaakt worden, na een mengproces waarin de vezeltjes in de gesmolten polymere massa worden ingemengd. Geleidelijk verschijnen ook composieten die korte koolstofvezels bevatten. De vezeltjes zijn meestal enkele mm lang en bijvoorbeeld  $10\ \mu\text{m}$  dik. Uiteraard treedt bij het mengen en in de latere vormgevingsprocessen breuk op, zodat de uiteindelijke lengte nogal eens verschillen kan van geval tot geval.

Om iets te begrijpen van de invloed van de vezeltjes op de eigenschappen van het composiet, beginnen we met een enkele vezel te beschouwen die ingebed ligt in het polymeer in de richting van een aangelegde trekspanning (figuur 9.14). De vezel heeft een veel hogere elasticiteitsmodulus dan het polymeer, maar zal daarmee alleen optimaal kunnen bijdragen aan stijfheid en sterkte als hij op trek belast wordt. Aan de uiteinden is dat niet het geval; daar wordt het cilindrische grensvlak op afschuiving belast, die, bij goede hechting, geleidelijk vanaf het uiteinde afneemt, terwijl de trekspanning in de vezel toeneemt. Het effectieve deel van de vezel is dus de totale lengte verminderd met tweemaal de lengte van het aanloopgedeelte. De vezel moet dus niet zo kort zijn dat zijn spanningsdragende functie in het gedrang komt.



Figuur 9.14. Spanningsverdeling rondom korte vezel.

Voor de kwantitatieve benadering van de *stijfheid* van het composiet kan — alweer — de formule van Kerner uit 9.1.5 en 9.2 dienen, nu in een wat gewijzigde vorm. Omdat een vezel uiteraard in zijn omgeving anisotropie van de eigenschappen teweeg brengt, moeten we twee verschillende gevallen beschouwen, namelijk de elasticiteitsmodulus parallel aan de vezel,  $E_p$ , en die loodrecht daarop,  $E_t$ . Voor beide

gevallen geldt de vergelijking van Kerner, waarin nu  $A$  in het parallelle geval,  $E_p$ , de waarde  $2 \cdot l/d$  heeft en bij  $E_t$  de waarde  $\frac{1}{2}$ .

Een handzame benadering ontstaat door  $\varphi$  klein te nemen: dan geldt ongeveer:

$$\frac{E}{E_0} = 1 + \varphi \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha + A} \cdot (A + 1)$$

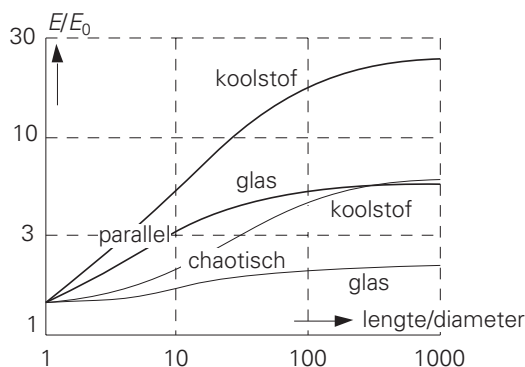
Hieruit volgt dat voor zeer lange vezels ( $A \gg \alpha$ ) geldt:

$$\frac{E_p}{E_0} = 1 + \varphi(\alpha - 1)$$

of, met  $E_1 = \alpha \cdot E_0$  als vezelmodulus:

$$E = E_0 \cdot (1 - \varphi) + E_1 \cdot \varphi$$

hetgeen, zoals te verwachten is, neerkomt op een eenvoudige parallelschakeling van beide componenten. Dit blijkt ook uit figuur 9.15, waar, voor twee waarden van  $\alpha$ , bij  $\varphi = 0,2$ , de relatieve modulus van het composiet is uitgezet als functie van  $l/d$  (bovenste twee curves). Voor  $\alpha = 25$ , wat ongeveer het geval is bij glasvezels in een hard polymeer, wordt het maximum van  $0,8 + 25 \cdot 0,2 = 5,8$  ongeveer benaderd bij  $l/d = 200$ . Voor  $\alpha = 125$ , een gemiddelde voor koolstofvezels in een hard polymeer, is het maximum van  $0,8 + 125 \cdot 0,2 = 25,8$  nog lang niet bereikt bij dezelfde vezellengte; bij de betere, duurdere vezels is het dus des te meer zaak ze niet te veel te breken bij de verwerking. Ook blijkt dat het bij zeer korte vezels weinig uitmaakt of het dure koolstofvezels of gewone glasvezels zijn.



Figuur 9.15. Verstijving als functie vezellengte en oriëntatie.

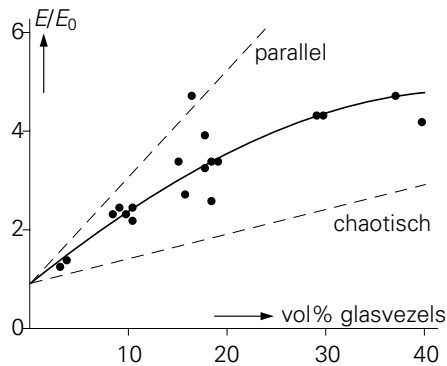
Deze waarden gelden voor vezels die georiënteerd liggen in de spanningsrichting. In werkelijkheid zijn de richtingen der vezels willekeurig verdeeld; we hebben dus niet alleen met  $E_p$  te maken maar ook met de veel kleinere  $E_t$ , die zelfs voor zeer stijve vezels niet hoger is dan ongeveer  $E_0(1 + 1,5 \cdot \varphi)$  of, met  $\varphi = 0,2$ ,  $1,3 \cdot E_0$ . Een veel

gebruikte formule voor de elasticiteitsmodulus van een isotroop composiet met chaotisch gerangschikte vezeltjes, is:

$$E = 0,2 \cdot E_p + 0,8 \cdot E_t$$

Voor beide waarden van  $\alpha$  is deze benadering ook in figuur 9.15 uitgezet; het effect van de vezels wordt dan sterk 'verdund', maar het is wel in drie dimensies hetzelfde.

We kunnen nu deze theoretisch berekende waarden vergelijken met praktijkmetingen. Brochures van grondstoffabrikanten bevatten een overvloed van gegevens over de eigenschappen van hun produkten, ook over de elasticiteitsmodulus van de onversterkte kunststof en die met een gegeven gewichtspercentage glasvezels. Combinatie van deze gegevens voor een aantal kunststoffen (POM, PPO/PS, PC, PBT, PET, PA-6) levert figuur 9.16. Hieruit kan afgelezen worden dat de modulusverhouding bij 20 vol% glas gemiddeld 4 is. De theoretische curve voor isotrope composieten in figuur 9.15 levert slechts een maximale waarde van 2,2 en voor compleet georiënteerde vezels een waarde van 5,8. Een andere theoretische berekening komt voor het isotrope geval slechts op 1,9 terecht. Kennelijk zijn de opgegeven waarden gemeten aan proefstaafjes waarin tijdens het vloeiproces bij het vervaardigen nogal aanzienlijk oriëntatie der vezels is opgetreden: de getallen zijn dan niet representatief voor de eigenschappen van een willekeurig eindproduct.

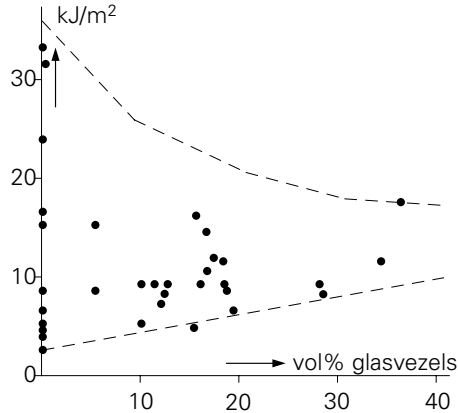


Figuur 9.16. Modulustoename ten gevolge van glasvezels.

In tegenstelling tot composieten die deeltjes bevatten, wordt bij vezelversterkte kunststoffen de *sterkte* wel verhoogd. Alweer afgaande op gegevens uit brochures zien we dat bij 20 vol% glas de treksterkte verbetert met een factor die varieert tussen 1,5 en 3,5. De vezels spelen kennelijk een zo belangrijke rol in het opnemen van trekspanningen dat daardoor het polymeer aanzienlijk minder belast wordt. De breukrek neemt echter sterk af.

Het effect van vezeltjes op de *slagsterkte* is wisselend; soms is het positief en soms negatief. Heel globaal kan gesteld worden dat meestal polymeren met een lagere

slagsterkte, en dus ook taaiere polymeren bij lage temperaturen, in dit opzicht verbeteren. Het omgekeerde geldt ook bij benadering: taaie polymeren verliezen aan slagsterkte bij aanwezigheid van glasvezeltjes. Figuur 9.17 geeft schematisch aan in welk gebied de kerfslagsterkten van een aantal kunststoffen met diverse hoeveelheden glasvezels ongeveer liggen. De vezels blijken nivellerend op de slagsterkte te werken.



Figuur 9.17. Slagsterkte als functie van hoeveelheid glasvezels.

De invloed van korte vezels op de verwerkingstemperatuur is al besproken in § 8.2.2. Hier bleek dat het effect op amorphe polymeren gering en op semi-kristallijne polymeren groot is; dit hangt direct samen met de helling van de  $\log E - T$  curve.

Behalve voor de verbetering van mechanische eigenschappen, kunnen korte vezels ook worden toegepast voor andere doeleinden, zoals het verkrijgen van elektrische geleidbaarheid. Metaaldradjes, mits zodanig gedispergeerd dat ze elkaar raken, kunnen voor stroomdoorgang in het composiet zorgen. Het geleidingsvermogen is weliswaar niet groot genoeg voor energietransport, maar wel voor bijvoorbeeld afscherming van elektromagnetische velden.

## 9.4. Lange vezels

Om een composiet te maken van een polymeer met lange vezels worden heel andere technieken toegepast dan bij korte vezels. Nu is het niet meer het polymeer dat, gevuld met versterkende elementen, een vormgevingsproces ondergaat om een eindproduct te maken. De vormgeving geschiedt nu aan de vezelmassa die daarna met een polymeer 'gevuuld' wordt. Een omkering van de rollen dus in de vervaardiging, maar ook in de eigenschappen, want nu wordt het gedrag van het materiaal meer beheerst door de vezel dan door het polymeer.

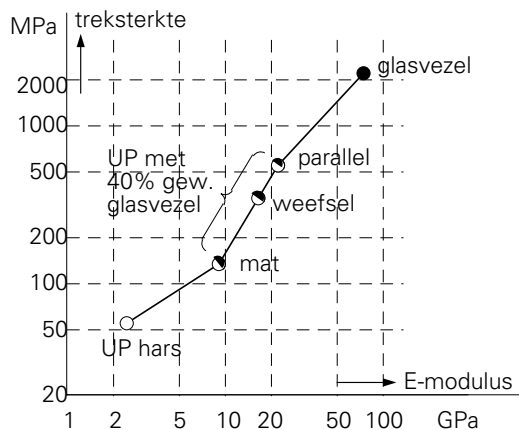
Een eerste consequentie hiervan is, dat als dragers van lange vezels in de eerste

plaats de thermoharders in aanmerking komen. Het is immers aanzienlijk gemakkelijker om vezelbundels, matten of weefsels te impregneren met een nog laagmoleculair, dus betrekkelijk goed vloeiend harssysteem dan met hoogviskeuze vloeibare thermoplastische polymeren. De meeste langvezelige composieten zijn dan ook van het thermoharder-type, waarbij voornamelijk polyesteren (UP) of epoxyharsen (EP) gebruikt worden. Toch is er de laatste jaren een ontwikkeling op gang gekomen in de richting van thermoplasten, waar het impregneerproces met speciale perstechnieken wordt bewerkstelligd (zie § 11.6.2).

Als vezel wordt hoofdzakelijk glas gebruikt; daarnaast, voor hoogwaardige toepassingen, ook modernere vezels zoals koolstof en aramide, soms ook in combinatie. De vezels kunnen gerangschikt zijn in strengen (rovings) of in weefsels die uit strengen of ook uit getwijnde garens zijn opgebouwd. In het eerste geval is het mogelijk om unidirectionele versterking te verkrijgen; bij weefsels treedt het effect van de wapening in twee dimensies op. Tenslotte kan ook met viltachtige matstructuren gewerkt worden; hierbij is de versterking driedimensionaal doch, vanzelfsprekend, geringer dan bij de anisotrope gevallen.

Een illustratie van het effect van de richtingsverdeling is in figuur 9.18 gegeven. Voor glasvezelversterking in polyesterhars zijn enkele gemiddeld gevonden waarden van E-modulus en treksterkte uitgezet, alle voor 40 gew% (25 vol%) glasvezel. Tevens zijn de eigenschappen van de hars zelf en van de glasvezel aangegeven. Voor de evenwijdige vezels zijn de gevonden waarden goed in overeenstemming met de hiervoor genoemde eenvoudige additiviteitsregel; in de andere twee gevallen gedragen ze zich ook redelijk goed volgens de theorie.

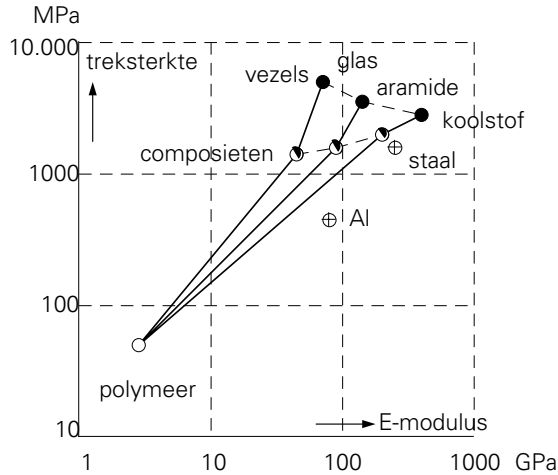
Figuur 9.19 en 9.20 geven een overzicht van de mechanische eigenschappen van enkele (unidirectionele) composieten, met enkele andere materialen ter vergelijking.



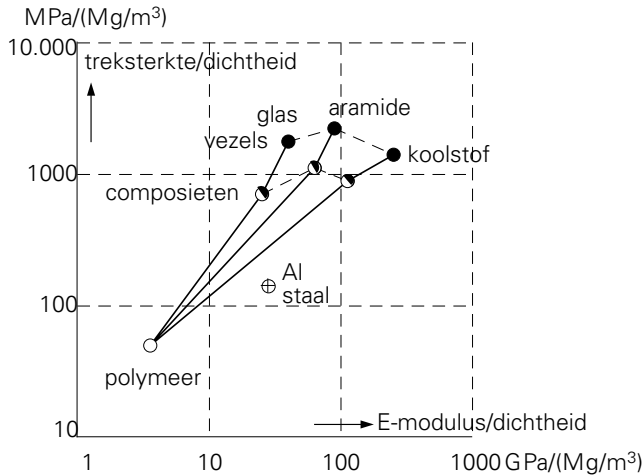
Figuur 9.18. Effect van richtingsverdeling op eigenschappen.



Figuur 9.19 geeft de waarden van modulus en treksterkte als zodanig, terwijl in figuur 9.20 deze waarden gedeeld zijn door de soortelijke massa. Uit figuur 9.20 blijkt duidelijk het enorme voordeel qua sterkte en stijfheid per gewichtseenheid van composieten ten opzichte van constructiemetalen; de moderne koolstof- en aramidevezels winnen het daarbij nog ruimschoots van de glasvezels, voor de specifieke stijfheid van composieten zelfs met een factor 4 à 5.



Figuur 9.19. Mechanische eigenschappen van enkele composieten.



Figuur 9.20. Mechanische eigenschappen van enkele composieten gereduceerd voor soortelijke massa.

De waarden uit figuur 9.20 zijn in het bijzonder van belang in gebieden waar massa respectievelijk gewicht van het materiaal een grote rol speelt, dus bij alles wat in snelle beweging gebracht wordt en daarbij weinig traagheidskrachten mag ondervinden of weinig brandstof mag gebruiken, resp. waar het materiaal tegen de

zwaartekracht in beweging moet worden, kortom bij ski's, tennisrackets, auto-  
bielen, vliegtuigen, enz. enz.

# 10

## Vormgeving

### 10.1. Vormgevingsprincipes

#### 10.1.1. Algemeen

De route van grondstof tot eindproduct verloopt in een of meer stappen, waarvan er minstens één zich afspeelt in de vloeibare fase. De meeste grondstoffen zijn in vaste vorm beschikbaar: korrels of poeders van thermoplasten, perspoeders of persmassa's van thermoharders, balen van rubbers.

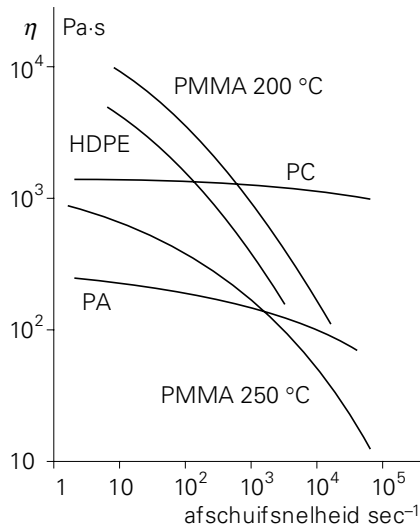
In enkele gevallen is de grondstof reeds in vloeibare vorm: bij thermoharders als giet- of impregneerhars, bij thermoplasten, als uitzondering, soms als monomeer dat in de vorm kan polymeriseren. In deze gevallen is het vormgevingsproces betrekkelijk eenvoudig, vooral daar het meestal laag-visceuze vloeistoffen betreft die voor transport en vormgeving geen grote krachten vereisen.

Vaste grondstoffen moeten eerst vloeibaar of plastisch gemaakt worden, hetgeen vrijwel uitsluitend door temperatuurverhoging plaatsvindt (in uitzonderlijke gevallen door oplossing). In vloeibare toestand wordt het materiaal in de vorm gebracht, waarna de ontstane vorm gefixeerd wordt door afkoeling (bij thermoplasten) of door een chemische reactie (uitharden van thermoharders, vulcaniseren van rubbers).

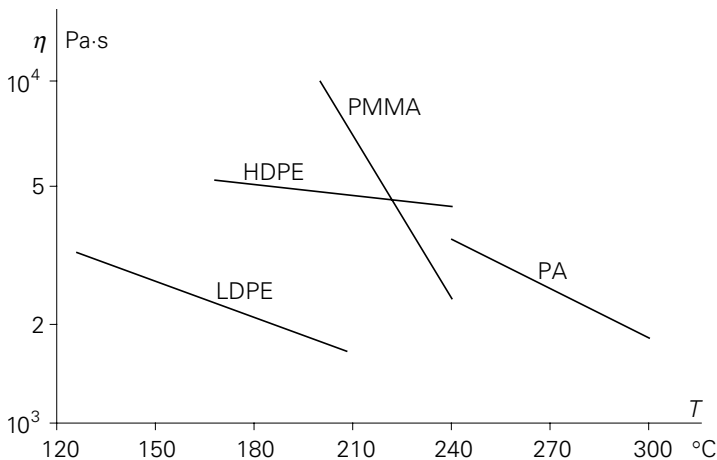
Dit op zichzelf vrij eenvoudige schema, vast-vloeibaar-vast, is minder eenvoudig uit te voeren dan het er uit ziet. Allereerst speelt de *lage warmtegeleiding* van polymeren een rol: opwarmen is een langzaam proces als de warmte van buitenaf moet worden toegevoerd. Dit laatste is onder andere het geval bij verwarming vanuit de metalen wanden van de machine, of met infrarode straling. Het nadeel wordt omzeild als verwarming van binnenuit kan plaats vinden. Dit is mogelijk door gebruik te maken van de *inwendige wrijving*, die in het vaste korrelachtige materiaal, maar meer nog in de hoog visceuze, juist gesmolten massa wordt opgewekt bij het transport. Ook kan hoogfrequent *diëlektrische verwarming* worden toegepast bij materialen die zich, door een niet te lage verliesfactor, daartoe lenen; vooral bij lassen van folies wordt deze methode gebruikt, maar ook bij het voorverwarmen van thermohardende perspoeders. Een derde mogelijkheid is *ultrasonore verwarming*, gebruikmakend van de lokale warmteontwikkeling bij demping van geluidsgolven in het materiaal. Dit is een geschikte methode bij het aanbrengen van puntlassen.

In al deze gevallen kan het opwarmen van de kunststof sneller en homogener gebeuren. Afkoelen laat zich daarentegen niet bespoedigen, en neemt bij wat dikkere eindproducten van thermoplastische kunststoffen daarom het grootste deel van de cyclustijd in beslag.

Een tweede moeilijkheid is de hoge viscositeit van vloeibare polymeren, die we al tegengekomen zijn in § 5.3.1. Daar is ook reeds besproken dat de viscositeit van een gesmolten polymeer geen constante grootte is. Uiteraard neemt de viscositeit af met toenemende temperatuur, (zie figuur 10.2) maar dit effect wordt overtroffen door de invloed van de afschuifsnelheid (zie figuur 10.1). Volgens de definitie zou de viscositeit de constante verhouding tussen afschuifspanning en afschuifsnelheid



Figuur 10.1. Smeltviscositeit als functie van afschuifsnelheid.



Figuur 10.2 Smeltviscositeit als functie van temperatuur.

moeten zijn, maar bij de meeste polymeren zijn deze twee grootheden allerm minst evenredig. Bij toenemende afschuifsnelheid neemt de afschuifspanning aanzienlijk minder dan evenredig toe, zodat de verhouding, de viscositeit, afneemt. Dit verschijnsel heeft tot gevolg dat een tienvoudige vergroting van de doorzetsnelheid door een bepaald kanaal, slechts bijvoorbeeld een 2 à 3-voudige verhoging van de druk vereist.

Desalniettemin zijn hoge drukken nodig om in een verwerkingsmachine de plastische massa met een aanvaardbare snelheid door transportkanalen en in matrijzen te laten stromen. Drukniveaus van 50 tot 150 MPa (500 tot 1500 bar) zijn normaal, zodat de machines zwaar moeten worden uitgevoerd.

Het via de vloeibare toestand gevormde product kan direct het eindproduct zijn, maar kan ook als halffabrikaat nog verdere vormgevingsprocessen ondergaan. Het eerste geval doet zich bijvoorbeeld voor bij het spuitgieten van tandwielen, bij het persen van grammfoonplaten, bij het extruderen en in lijn blazen van flessen, etc. In het tweede geval wordt bijvoorbeeld een geëxtrudeerde plaat warm vervormd tot een lichtkoepel, een tandwiel gefreesd uit een geperst blok of een geëxtrudeerd buisfolie gelast tot een zak.

De ruime keus van vormgevingstechnieken maakt dat er diverse parallele mogelijkheden zijn: een dunwandig bekertje kan zowel door spuitgieten als door vacuümvormen uit plaat vervaardigd worden, een tandwiel kan behalve door spuitgieten of frezen ook direct geperst worden. Welk proces gekozen wordt hangt onder andere af van de eisen die aan het eindproduct gesteld worden; zo kunnen met spuitgieten nauwere maattoleranties gerealiseerd worden dan met plaatvormen. Verder speelt het karakter van de grondstof vaak een rol, de thermische stabiliteit bepaalt bijvoorbeeld of het materiaal tegen de bij spuitgieten optredende hoge temperaturen bestand is; van de lengte van het rubberplateau op de temperatuurschaal hangt de mogelijkheid van vacuümvormen af; een te grote brosheid maakt verspanende bewerkingen onmogelijk.

Zeer belangrijk voor de keus van een proces is de economie. De kosten verbonden aan de verschillende vormgevingstechnieken zijn zeer verschillend en sterk afhankelijk van de seriegrootte. Hierop wordt in de volgende paragraaf nader ingegaan.

### *10.1.2. Productiekosten*

De kosten die gemoeid zijn met het fabriceren van een kunststof eindproduct kunnen globaal in drie stukken verdeeld worden: de materiaalkosten, de machinekosten en de matrijs- of vormkosten.

De materiaalkosten worden bepaald door de grondstofprijs, door de op grond van gebruikseisen vastgestelde afmetingen van het product en door het onvermijdelijke

materiaalverlies dat bij ieder vormgevingsproces optreedt.

De machinekosten bestaan in de eerste plaats uit rente van het in de machine geïnvesteerde kapitaal, afschrijving van de machine, benodigde energie, arbeidsloon, onderhoud, ruimtekosten etc. Het aandeel van de machinekosten in de prijs van het eindproduct wordt bepaald door de cyclustijd, de tijd benodigd om één artikel af te leveren. De cyclustijden variëren sterk: naargelang de grootte van het artikel en de aard van de vormgevingstechniek kunnen de tijden variëren van enkele seconden tot een half uur.

De matrijkskosten moeten apart beschouwd worden omdat de matrijs specifiek vervaardigd moet worden voor één type eindproduct. De kosten van een matrijs kunnen variëren van honderden guldens tot tonnen. Deze kosten moeten omgeslagen worden over het aantal artikelen dat men denkt te maken en beheersen dus in sterke mate de economie van fabricageproces als functie van de seriegrootte.

De kosten om van een bepaald artikel een aantal  $n$  te vervaardigen kunnen worden voorgesteld door

$$K = A + Bn$$

waarin  $A$  de investeringskosten van de matrijs en de voorbereiding voor de productie weergeeft, en  $B$  de kosten van materiaal, energie, bediening, machineafschrijving, etc. De kostprijs per artikel is dan

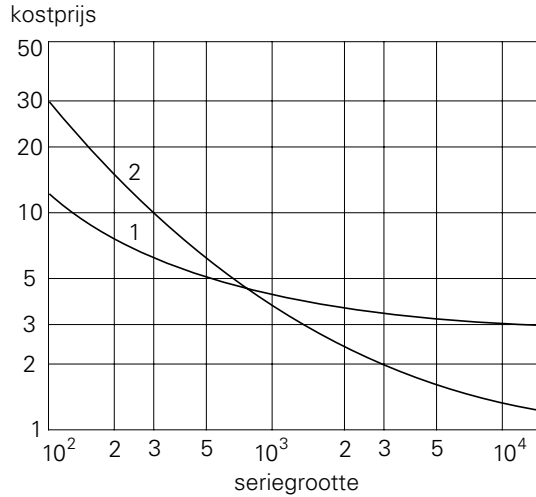
$$\frac{K}{n} = \frac{A}{n} + B$$

Figuur 10.3 geeft aan hoe deze voor twee verschillende vormgevingsprocessen afhangt van de seriegrootte; voor het eerste proces is  $A$  drie maal zo hoog en  $B$  drie maal zo laag gekozen als voor het tweede proces. De keus van het proces wordt in zeer sterke mate bepaald door de geplande seriegrootte.

### 10.1.3. Mengen

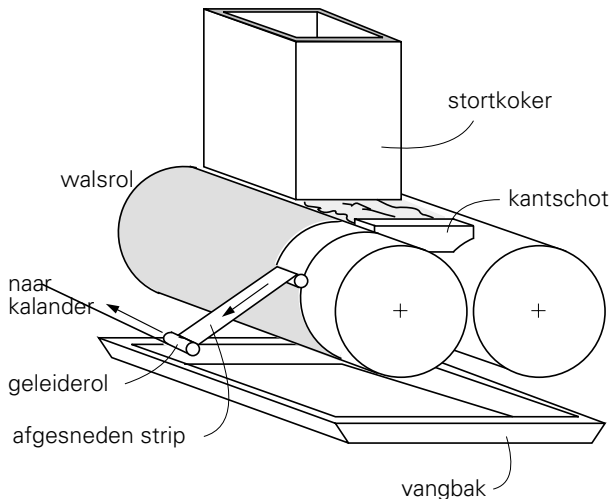
Vóór de eigenlijke vormgeving moet de grondstof in veel gevallen gecompoundeerd worden, dat wil zeggen gemengd met een aantal andere componenten, zoals in § 1.1 genoemd.

Het innemen kan in eerste instantie in droge vorm plaats vinden in het polymeerpoeder of -granulaat; de mengkwaliteit is dan echter nog niet voldoende. Noodzakelijk voor een goede dispersie is een mengproces in de vloeibare toestand. Hiervoor bestaan drie verschillende typen machines, namelijk de mengwals, de gesloten menger en de mengextruder.



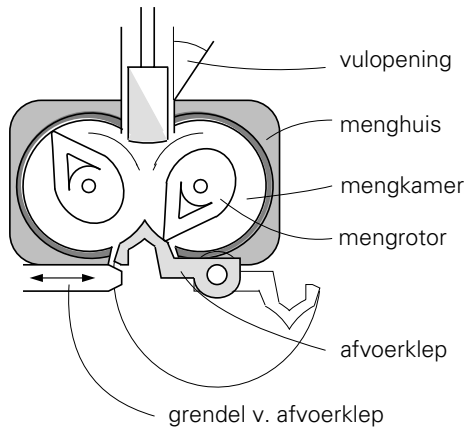
Figuur 10.3. Invloed van de seriegrootte op de kostprijs.

De mengwals (figuur 10.4) bestaat uit twee verwarmde rollen die in tegengestelde richting draaien; tussen de rollen bevindt zich een nauwe spleet. Het te mengen thermoplastische of rubberachtige materiaal wordt met de toevoegselen tussen de rollen gebracht zodat het geheel door wrijving door de spleet wordt geperst. Doordat de temperatuur en de omloopsnelheid van de rollen iets verschillen, kan men de massa over de gewenste rol laten lopen in een dunne laag. Deze wordt voortdurend met de hand doorgesneden, losgetrokken en weer tussen de walsen gebracht. Zo ontstaat uiteindelijk een homogeen mengsel. De grootste in de praktijk gebruikte mengwalsen hebben roldiameters tot 80 cm en lengten tot 2,5 m.



Figuur 10.4. Mengwals.

Gesloten mengers, waarvan de Banbury-menger (figuur 10.5) een bekend voorbeeld is, bevatten mengbladen in een afgesloten ruimte, waarin de bladen vlak langs de wand lopen, zodat plaatselijk hoge afschuifsnelheden optreden. Meestal lopen twee bladen in tegengestelde richting, waarbij elk blad uit twee tegengesteld gerichte schroefbladen is opgebouwd. Zoals de figuur toont, is koeling of verwarming mogelijk. Na menging verwijdert men de brokken uit de menger en walst men deze veelal tot een vel, dat tot linten versneden wordt. Het materiaal is dan klaar voor opslag of verdere verwerking.



*Figuur 10.5. Banbury-menger.*

De mengextruder berust op het principe van de schroefpomp. De te mengen massa wordt in een gesloten cilinder met verwarmde wanden door een schroef of, bij een dubbelschroefsextruder, door twee parallelle schroeven getransporteerd waarbij het geleidelijk gesmolten en gemengd wordt. Aan het eind van de schroef wordt de massa door een aantal openingen geperst en gekoeld; meestal worden de aldus verkregen strengen onmiddellijk achter de machine tot korrels gehakt.

Vele fabrikanten van kunststofartikelen compounderen niet zelf, doch betrekken gereede compounds van de chemische industrie. De grote verwerkers compounderen in het algemeen wel zelf. Behalve het daaraan verbonden economische voordeel geeft het de mogelijkheid om aan het materiaal precies die eigenschappen te geven die, in verband met de beschikbare verwerkingsmachines, het beste compromis van de verwerkbaarheid van het materiaal en de eigenschappen van het uiteindelijke product geven.



## 10.2. Gieten en persen

### 10.2.1. Gieten

Gieten is de eenvoudigste vormgevingsmethode: de vorm wordt gevuld met een vloeistof die bij kamertemperatuur een zo lage viscositeit heeft dat hij door zijn eigen gewicht de vorm goed vult. Na het vullen moet de materiaalvormende chemische reactie optreden. Bij thermoharders is dit het reageren van de componenten die kort vóór het gietproces met elkaar gemengd zijn. Meestal zijn dit twee stoffen die zich tijdens de reactie met elkaar verbinden tot een driedimensionaal netwerk. Soms wordt een katalysator toegevoegd om de reactie te initiëren of te versnellen. Afhankelijk van de gekozen combinatie vindt de uitharding plaats bij kamertemperatuur of bij temperatuurverhoging.

Altijd wordt er bij deze ‘doorharding’ warmte ontwikkeld, waarmee rekening gehouden dient te worden. De warmtegeleiding in polymere materialen is in het algemeen betrekkelijk laag, zodat de bij de hardingsreactie ontwikkelde warmte moeilijk kan ontwijken. Onder bepaalde omstandigheden kan daardoor de temperatuur in het inwendige van de massa zo hoog oplopen, dat het materiaal thermisch gaat ontleden. Men moet daarom bij de toepassing van gietharsen grote materiaaldiktes bij voorkeur vermijden. Door de keuze van het materiaaltype en door de dosering van de katalysator kan men invloed uitoefenen op de warmte-ontwikkeling.

Praktische toepassing vinden de polyestergietharsen en de epoxygietharsen, beide ‘twee componenten’ systemen. De polyestergietharsen zijn in het algemeen goedkoper dan de epoxygietharsen. De epoxygietharsen vertonen een kleinere krimp dan de polyestergietharsen. De krimp, dat wil zeggen het verschil in volume vóór en ná het uitharden bedraagt voor de epoxygietharsen, naar gelang van het type 1 – 6 vol.% terwijl deze voor de polyestergietharsen 5 – 10% kan bedragen.

Epoxygietharsen worden veel toegepast voor het ingieten van elektrotechnische onderdelen, zoals spoelen en transformatoren. De elektrische eigenschappen van de epoxygietharsen zijn in het algemeen gunstiger dan die van de polyesters.

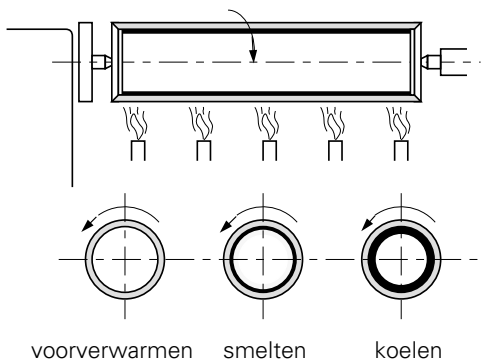
Gietharsen kunnen met ‘vulstoffen’ worden gemengd. Hiervoor kiest men gewoonlijk anorganische materialen zoals bijvoorbeeld kwartsmeel. Men doet dit wel om de massa goedkoper te maken doch dikwijls ook om, voor bepaalde toepassingen, de eigenschappen te verbeteren. Op deze wijze kan men bijvoorbeeld de krimp verlagen. Door de vulstoffen wordt de massa harder.

In het bijzonder lenen de polyesters zich ertoe een grote verscheidenheid van materiaaleigenschappen te verwezenlijken. Er bestaan polyestergietharsen die een rubberachtig materiaal opleveren.

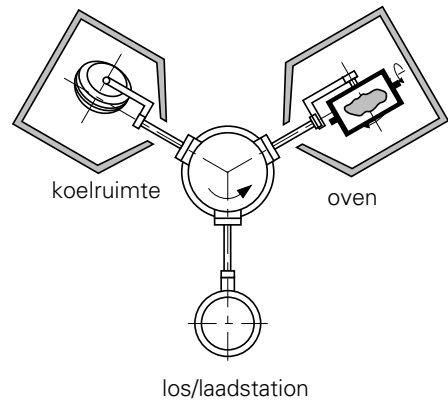
Er zijn ook thermoplastische kunststoffen die ontstaan door polymerisatie van bij normale temperatuur vloeibare stoffen. Bijvoorbeeld polystyreen ontstaat uit styreen, polymethylmethacrylaat ontstaat uit methylmethacrylaat. Deze polymerisaties verlopen zeer gemakkelijk onder invloed van bepaalde katalysatoren. Men kan voorwerpen vervaardigen door zo'n vloeibaar 'monomeer' te polymeriseren in een vorm. Het polymere materiaal dat daarbij ontstaat heeft dan meteen de gedaante van het gewenste artikel. Hierbij moet rekening gehouden worden met een zekere krimp, die afhangt van het materiaal en van de temperatuur die bij de polymerisatie ontstaat. Op deze wijze maakt men bijvoorbeeld dikke platen. Ook wordt deze methode met groot succes toegepast voor het fabriceren van grote vormstukken van polyamide (nylon-6), uitgaande van vloeibaar caprolactam. Op deze wijze worden onder andere sloopschroeven en tandwielen gegoten.

### 10.2.2. Rotatiegieten

Het gieten van holle voorwerpen is mogelijk door de zwaartekracht te vervangen door een door rotatie aangebrachte centrifugaalkracht. Een buis kan dan vervaardigd worden door de vloeibare grondstof te brengen in een snel om zijn as roterende holle cilinder, die aan de buitenkant verwarmd wordt (figuur 10.6). Rotatie om twee loodrecht op elkaar staande assen maakt het vormen van willekeurige holle voorwerpen mogelijk (figuur 10.7).



Figuur 10.6. Rotatiegieten.



Figuur 10.7. Rotatiegieten met twee draaiassen.

Het uitgangsmateriaal behoeft bij deze methode niet vloeibaar te zijn; ook pasta's van PVC en weekmaker kunnen gebruikt worden en zelfs een goed 'vloeiend' poeder van thermoplastisch materiaal. Tegen de verwarmde wand smelten de deeltjes en vormen een laag compact materiaal. De centrifugaalkracht hoeft bij dit rotatievormen geen rol te spelen; het poeder kleeft na verweking aan de wand, en volgende deeltjes vullen de laag steeds verder aan. Alleen het buitenoppervlak van het gevormde voorwerp is glad, hetgeen voor vele toepassingen geen bezwaar is.

De methode leent zich bij uitstek voor het fabriceren van zeer grote voorwerpen, zoals vaten met een inhoud van enkele m<sup>3</sup> en ook niet-gesloten voorwerpen, zoals zitmeubelen, autodashboards enz. De normaal toegepaste materiaaldikte bedraagt 1,5 tot 15 mm al naar gelang de aard van het artikel. De maximaal mogelijke dikte is ongeveer 3 cm, omdat bij grotere dikte de tijd nodig voor het smelten van het materiaal zo groot wordt dat een deel van het materiaal reeds gaat ontleden voor alles voldoende gesmolten is. Soms poogt men hieraan tegemoet te komen door de vorm te vullen met voorgesmolten materiaal, verkregen uit een extruder.

Men moet ermee rekenen dat in de wanddikte fluctuaties tot 5% kunnen voorkomen. Door de ongelijkmatige temperatuur in het gesmolten materiaal tijdens het centrifugeren en door de niet altijd nauwkeurig reproduceerbare afkoelsnelheid ontstaan maatafwijkingen in het gereede artikel die tot 5% kunnen bedragen. Vereist is, dat de materialen volledig gesmolten kunnen worden en dat de smelt voldoende laag visceus is en dat het gesmolten materiaal niet te snel ontleedt. Het meest wordt toegepast, naast het reeds genoemde geplastificeerde PVC, polyetheen van hoge en van lage dichtheid, copolymeren van polyetheen, zoals het copolymeer met vinylacetaat 'EVA', ABS, en een speciaal voor dit doel ontwikkeld acetaal-copolymeer,

Omdat de afschuifspanningen uiterst laag zijn, is, zoals in § 5.4 besproken, een smalle molmassadistributie gewenst.

De cyclustijden variëren, naar gelang de wanddikte van het te vervaardigen artikel, van ongeveer 3 tot 40 minuten. Men kan de cyclustijden wezenlijk verkorten door het gebruik van machines met meerdere matrijzen, omdat de cyclustijd in hoofdzaak bepaald wordt door de opwarm- en afkoeltijd. Bij meervoudige machines wordt in de tijd waarin een vorm afkoelt, een andere gevuld en op temperatuur gebracht. Een uitvoering van een meervoudige machine is schematisch weergegeven in figuur 10.7.

Bijzonder veelbelovend is de combinatie van de reeds genoemde in-vorm-polymerisatie met het principe van het centrifugaalgieten. In het bijzonder past men deze methode toe voor het maken van grote artikelen van polyamide, waarbij men uitgaat van het vloeibare monomeer caprolactam. Het grote voordeel ten opzichte van het centrifugaalgieten van gesmolten materiaal is, dat men met een laag visceuze vloeistof begint en dat men met een vaste stof eindigt. Gedurende het gehele proces komt de temperatuur niet boven het smeltpunt van het ontstane polyamide. Het artikel behoeft dus niet af te koelen voordat het uit de matrijs genomen wordt. Bovendien is de opwarmtijd aanzienlijk korter. Als voorbeeld moge het volgende dienen:

Voor een stookolietank met een inhoud van 1200 liter en met een wanddikte van gemiddeld 4,5 mm is 33 kg caprolactam nodig. De totale cyclustijd voor het

verwarmen, centrifugeren en gelijktijdig polymeriseren bedraagt 13 minuten.

De matrijzen worden gewoonlijk van staal of van aluminium gemaakt. Doordat de bij het centrifugeren optredende krachten betrekkelijk gering zijn kan men met een geringe wanddikte van de matrijzen volstaan. Deze dikte bedraagt gewoonlijk niet meer dan 1,5 mm.

Economisch wordt het centrifugaalgietprocédé gekenmerkt door de volgende facetten: de machine- en matrijskosten zijn laag, de cyclustijden zijn betrekkelijk lang. de methode is geschikt voor grote en dikwandige artikelen, de methode is economisch verantwoord voor artikelen die in kleine series gemaakt worden.

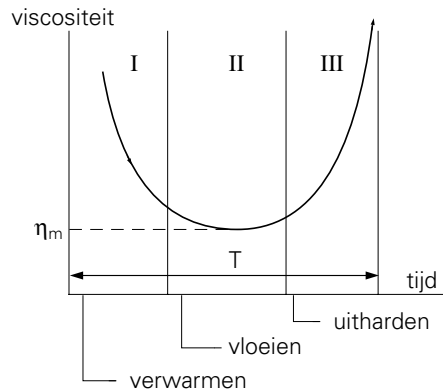
### *10.2.3. Persen*

Persen is de eenvoudigste techniek om vanuit de vaste toestand een grondstof te transformeren tot een eindproduct. De grondstof wordt in korrel- of poedervorm tussen de verwarmde matrijshelften gebracht die vervolgens op elkaar gedrukt worden.

Thermoplasten, thermoharders en rubbers kunnen met perstechnieken verwerkt worden. Thermoplasten worden echter slechts in enkele gevallen geperst; het bekendste voorbeeld is het vervaardigen van grammofoonplaten uit een copolymeer van vinylchloride en vinylacetaat (gekozen om een zeer goede vloeitot in de fijnste details van de matrijs mogelijk te maken). Het persen van thermoplasten is in het algemeen onaantrekkelijk omdat de matrijs beurtelings verwarmd en gekoeld moet worden; het vormstuk moet immers door afkoeling vast worden alvorens het gelost kan worden. Bij thermoharders zijn perstechnieken regel. De grondstof is dan een perspoeder, bestaande uit een mengsel van de thermohardende hars met de harder en met organische of anorganische vulstoffen, zoals houtmeel, cellulose, textielvezels, papiersnippers, asbest, kwartsmeel, glasvezels, etc. Deze perspoeders worden bereid door innig vermengen van de harscomponenten met de vulstof in mengers en op walsen of via impregneren van de vulstof met een harsoplossing, waarna het oplosmiddel verdampt wordt. Meestal vindt gedurende deze handelingen al een bepaalde voorharding plaats, die door temperatuur en tijdsduur kan worden ingesteld. De uithardingstijd in de matrijs wordt hierdoor beperkt, hetgeen de cyclustijd en dus de proceseconomie ten goede komt. Om dezelfde reden wordt dikwijls de opwarmtijd in de matrijs gereduceerd door het materiaal vóór te verwarmen, meestal door middel van een hoogfrequent elektrisch veld.

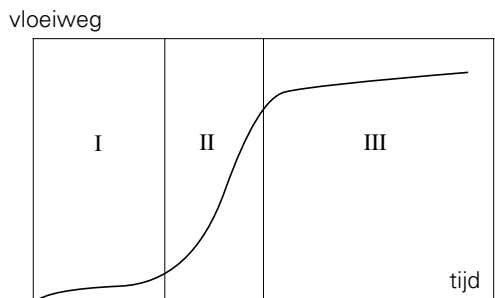
Het voorgearde en voorverwarmde poeder wordt in de matrijs verder verwarmd, waarbij het vloeibaar wordt, de matrijsholte geheel vult en de definitieve uithardingsreactie ondergaat. Hierbij zijn het vloeiproces en het uithardingsproces met elkaar in competitie: bij temperatuurverhoging neemt de viscositeit af waardoor

vloei mogelijk is, maar neemt tevens de viscositeit toe door het reageren der componenten met elkaar. Wanneer deze processen samenvallen mislukt de vormgeving: de viscositeit daalt niet genoeg. Lig er een aanzienlijke tijd tussen de processen dan ontstaat weliswaar een perfect vormstuk maar de cyclustijd wordt ontoelaatbaar groot. Dit is schematisch weergegeven in figuur 10.8; het niveau van het viscositeitsminimum  $\eta_m$  is bepalend voor de technische kant van het proces (volledig vullen, benodigde druk) terwijl de lengte van de tijdschaal,  $T$ , de economie bepaalt. Door keus van de harscompositie en de procesvariabelen kan een, voor verschillende wanddikten verschillend, optimum gevonden worden.



Figuur 10.8. Viscositeitsverloop van hars.

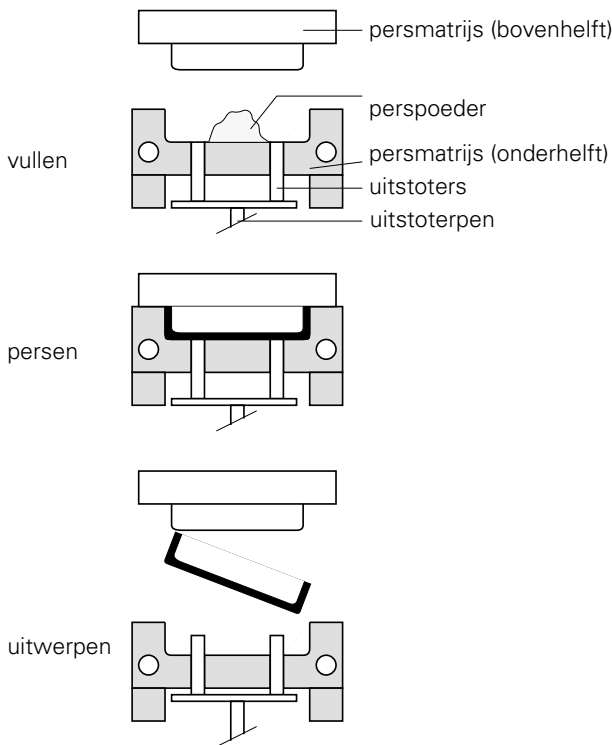
Karakterisering van het vloe- en uithardingsgedrag van perspoeders gebeurt meestal in een laboratoriumapparaat waar het poeder onder constante druk uit een voorverwarmde holte wordt geperst in een verwarmd kanaal. De weg die het materiaal als functie van de tijd aflegt in het kanaal wordt geregistreerd en aan de zo verkregen 'vloeidiagrammen' kan men het gedrag tijdens de verweking en de snelheid van het uitharden aflezen (figuur 10.9). In zo'n diagram zijn de drie stadia van figuur 10.8 herkenbaar.



Figuur 10.9. Vloeicurve van hars.

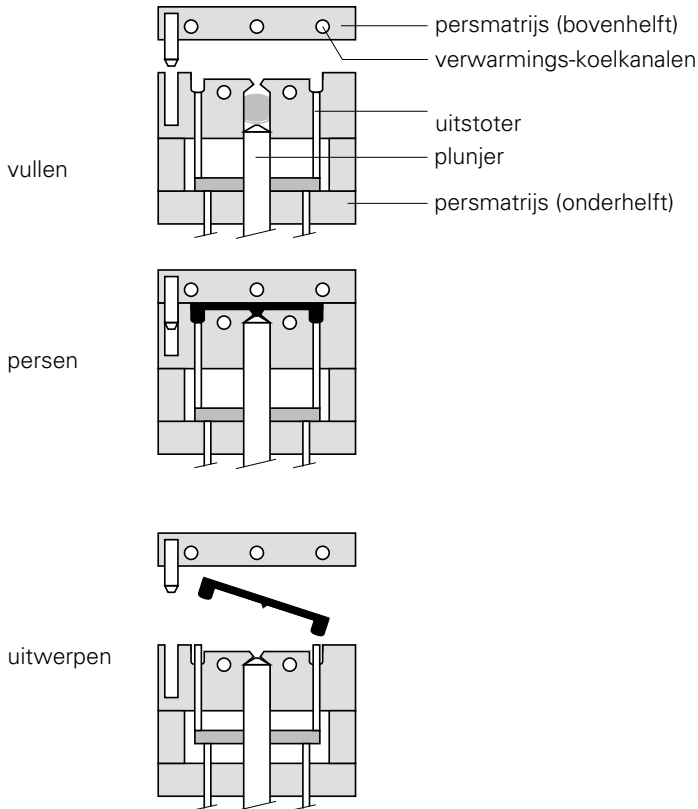
Perspoeders harden gewoonlijk uit bij temperaturen tussen 140 en 180 °C onder drukken tussen 200 en 600 bar. Een aanzienlijk deel van de temperatuurverhoging wordt geleverd door de vrijkomende reactiewarmte, waardoor de massatemperatuur kan uitstijgen boven de wandtemperatuur. Dit zal des te meer het geval zijn naarmate de dikte van het te persen artikel groter is.

Belangrijk zijn de maattoleranties. De afmetingen van het gereede artikel zijn kleiner dan die van de matrijsholte, temeer daar niet alleen de thermische krimp maar ook de tijdens de reactie optredende krimp een rol speelt. Bij het gebruik van harsen die bij de doorharding vluchtige stoffen afgeven ontstaat een extra krimp door het ontwijken van deze stoffen uit de massa.



*Figuur 10.10. Pers.*

In zijn eenvoudigste vorm ziet een pers eruit als schematisch geschetst in figuur 10.10. Een iets gecompliceerdere uitvoering is de zogenaamde 'transfer'-pers of spuitpers, waarbij het materiaal in een aparte ruimte wordt voorgewarmd tot het vloeibaar is en daarna door een plunjer in de matrijsholte gespoten (figuur 10.11). De pers tijd wordt hierdoor korter terwijl de uitharding veel homogener plaatsvindt. Ook wordt de matrijsholte minder belast en loopt daarmee minder kans op beschadiging van de kleinste details. In feite is de transferpers een tussenvorm tussen de directe pers en het hierna te behandelen spuitgietproces.



Figuur 10.11. Transferpers.

Tallose artikelen worden door persen vervaardigd, zoals lamphouders, stekers, schakelaars, contactdozen, serviesgoed en vele andere technische en huishoudelijke voorwerpen. Het proces is economisch: geen dure matrijzen en machines, korte cyclustijd, onder andere doordat het gereede product direct gelost kan worden, vrij goedkope grondstoffen.

De afmetingen van uit persmassa's te vervaardigen artikelen zijn op twee manieren beperkt: de wanddikte kan doorgaans niet minder zijn dan enkele mm in verband met de deeltjesgrootte van de vulstof. Anderzijds kan bij te grote dikten (enkele cm) in het midden porositeit optreden door thermische afbraak van het materiaal als gevolg van de ontwikkelde reactiewarmte en de lage thermische geleidbaarheid.

Het persen van rubbers verschilt niet wezenlijk van dat van thermoharders. Ook nu is de grondstof een mengsel van rubber, vulcanisatie-ingrediënten en vulstoffen. De massa wordt door verwarming plastisch gemaakt, vloeit in de matrijs en blijft op een hoog temperatuurniveau totdat de vulcanisatiereactie zich heeft voltrokken. Ook bij het persen van rubbers treedt in principe dezelfde competitie op tussen vloeï en

vulcanisatie: voortijdige brugvorming verhindert goede vormgeving.

Het vulcaniseren kan bij rubbers ook wel als afzonderlijke bewerking worden uitgevoerd ná de vormgeving. Het vormgeven kan bij vrij lage temperatuur geschieden omdat de onge vulcaniseerde massa een duidelijk plastisch karakter heeft. De stevigheid is echter voldoende om uit de pers te kunnen worden overgebracht naar een aparte vulcanisatieruimte waar bij aanzienlijk hogere temperatuur (bijvoorbeeld met stoom in een autoclaaf) de vulcanisatie plaatsvindt.

## 10.3. Spuitgieten

### 10.3.1. Algemeen

Spuitgieten is verreweg de meest toegepaste techniek voor het vervaardigen van voorwerpen direct vanuit een thermoplastische grondstof. In dit proces worden artikelen gevormd door gesmolten kunststof in een gekoelde matrijs te spuiten. Ook bij rubbers en thermoharders wordt, op geringere schaal, het spuitgietproces toegepast; uiteraard is de matrijs dan verwarmd in verband tussen de vulcanisatie respectievelijk uithardingsreactie. In dit hoofdstuk zal hoofdzakelijk het spuitgieten van thermoplasten behandeld worden.

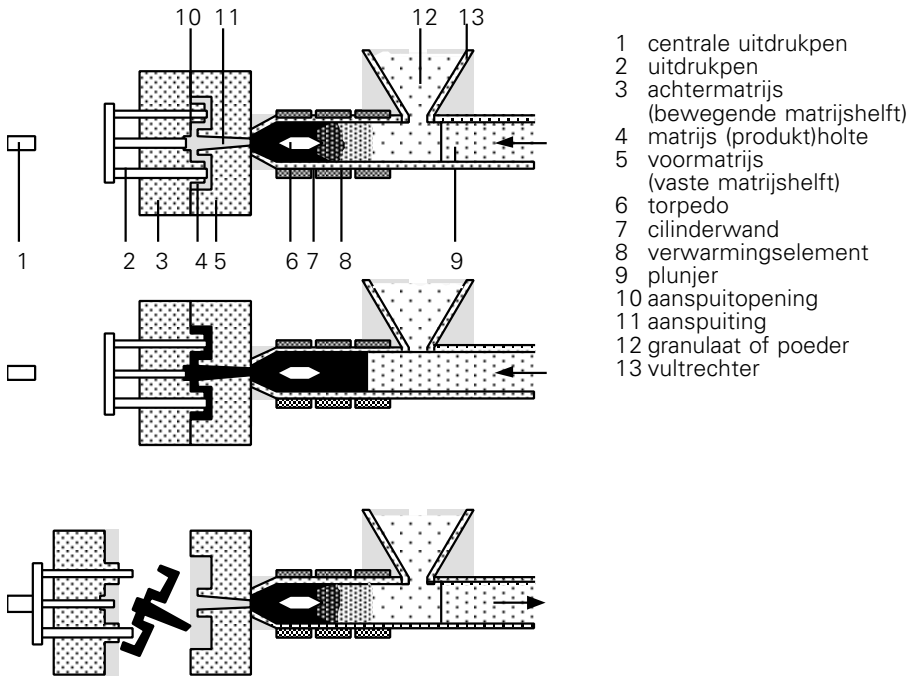
Een thermoplastisch materiaal wordt, gewoonlijk in de vorm van granulaat, in een cilinder gebracht die door elektrische verwarmingselementen op een zo constant mogelijke temperatuur wordt gehouden. Bij het eenvoudigste machinetype moet het materiaal smelten door opname van warmte van de cilinderwand. Aangezien plastics in het algemeen zeer slechte warmtegeleiders zijn, kan het opwarmen vrij lang duren, zodat het gevaar bestaat dat daarbij ontleding van het materiaal, dat zich in contact met de cilinderwand bevindt, zal optreden.

Wanneer het materiaal in de cilinder voldoende gesmolten is, wordt het door middel van een bewegende plunjer waar een hoge druk op wordt uitgeoefend (soms tot 1500 bar) door een, in het algemeen nauwe, aanspuitopening in de matrijsholte geperst (figuur 10.12).

In de met water of olie gekoelde matrijs koelt het product onder druk af. Nadat het zich in de matrijsholte gevormde product geheel verstard is, wordt de matrijs geopend en wordt het product door middel van uitdrukpenen uit de matrijs gedrukt. De plunjer is inmiddels weer in de achterste stand gekomen en nieuwe grondstof kan in de cilinder vallen. Aangezien de cilinder als voorraadvat fungeert waar het materiaal door verplaatsing van de plunjer doorstroomt, kan gedurende het arbeidsproces de koude grondstof die in de cilinder komt, op de goede temperatuur komen. Het is duidelijk dat door de hoge druk waarmee het gesmolten materiaal in de matrijs geperst wordt, de achtermatrijs weggedrukt zou worden wanneer deze niet



door middel van de 'sluitkracht' tegen de voormatrijs gedrukt wordt. Deze sluitkracht moet zeer hoog zijn en bedraagt voor kleine machines 10 – 50 ton, voor zeer grote tot 10.000 ton.

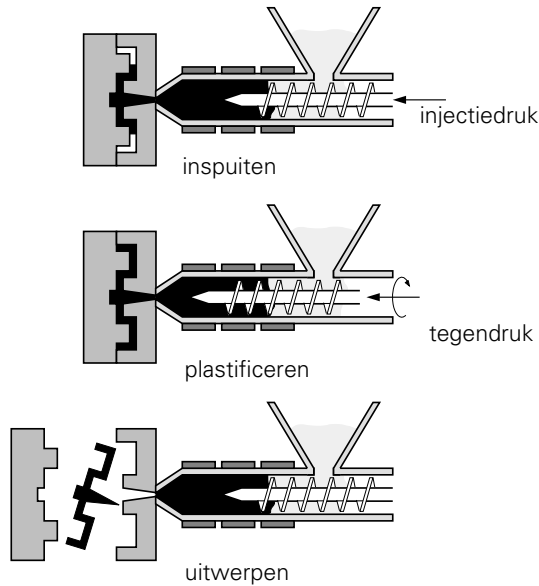


Figuur 10.12. Plunjerspuitgietmachine.

Naast de plunjermachines worden tegenwoordig steeds meer wormplunjermachines met de combinatie van worm en plunjer toegepast. Bij de wormplunjermachines wordt de grondstof in de cilinder verplaatst met behulp van een transportworm (in § 10.4.2 zal hier nader op worden ingegaan). (figuur 10.13). Hierbij wordt het materiaal verhit zowel door warmteoverdracht van de cilinderwand als door de ontwikkelde wrijvingswarmte. Het materiaal dat aan de voorzijde van de worm is aangekomen en voldoende vloeibaar is, wordt in de matrijs gespoten doordat de schroef tevens als plunjer dienst doet.

Nadat de matrijs gevuld is wordt het toevoerkanaal van het gesmolten materiaal afgesloten. De worm, die door blijft draaien en dus doorgaat met gesmolten materiaal naar voren te transporteren, drukt daardoor zichzelf weer achteruit. Dit geschiedt gedurende de tijd dat het materiaal in de matrijs afkoelt. Nadat het voorwerp uit de matrijs is genomen en de matrijs weer gesloten is, kan zich de cyclus herhalen. Door de veel betere temperatuurhomogeniteit van het geïnjecteerde materiaal is de voor het vullen van de matrijs benodigde druk bij een wormplunjermachine twee- à driemaal zo laag als bij een plunjermachine onder verder vergelijkbare omstandigheden; gebieden waar het polymeer nauwelijks gesmolten is verho-

gen de viscositeit van de massa aanzienlijk. Plunjerspuitgietmachines worden daarom tegenwoordig vrijwel uitsluitend nog gebruikt voor massaproductie van zeer kleine voorwerpen. Een variant is de combinatie van schroef en plunjer, elk in een eigen cilinder, die gezamenlijk uitmonden in een voorraadruimte vlak vóór de aanspuitopening; de schroef vormt en transporteert de smelt die daarna door de plunjer geïnjecteerd wordt in de matrijsholte.



*Figuur 10.13. Wormsputgietmachine.*

De matrijs is een zeer ingewikkeld werkstuk. Het hart bestaat uit de beide helften van de vormgevende holle ruimte, die op opspanplaten bevestigd zijn, waarvan er een beweegbaar is. Bij gecompliceerde vormen, of bij lange vloeiwegen, moet inspuiting op diverse plaatsen geschieden. Voor de toevoer van de smelt naar die aanspuitopeningen zijn kanalen aanwezig die veelal verwarmd zijn ('hot runners') om de smelt niet te zeer af te koelen voordat de eigenlijke matrijsholte bereikt is. De matrijsholte is omgeven door dikke metalen wanden die van een aantal koelkanalen voorzien zijn (bij rubbers en thermoharders dienen deze voor verwarming). Voorts is de matrijs voorzien van een uitstootmechanisme, dat door middel van pennen het vormstuk na openen van de matrijs uit de holte verwijdert.

De smelt dient met de juiste druk en temperatuur op elk aanspuitpunt aanwezig te zijn om het gewenste stromingspatroon in de vormholte mogelijk te maken, waarbij ongewenste verschijnselen zoals slechte vloeinaden en ingevroren oriëntaties of koelspanningen vermeden worden.

Tegenwoordig simuleert men dit gecompliceerde vloeiproces meer en meer met

computerprogramma's (zoals 'mould-flow' en dergelijke) waarmee het vulproces van een smelt met gegeven vloeieigenschappen en stolgedrag in een gegeven matrijsgeometrie berekend wordt. Deze werkwijze resulteert in een aanzienlijke verbetering van de kwaliteit van het eindproduct, omdat het matrijsontwerp ermee geoptimaliseerd kan worden.

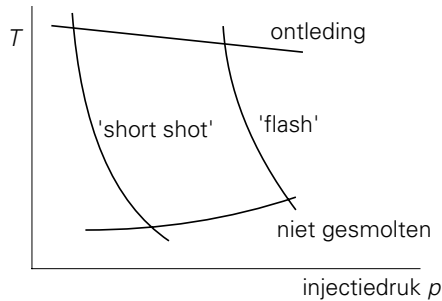
De matrijs wordt tijdens het inspuiten gesloten gehouden door een zwaar sluitmechanisme, meestal bestaande uit door hydraulische druk bediende kniehefbomen. De grootte der benodigde sluitkracht is als volgt te schatten. Bij een druk in de matrijs van 300 bar en een geprojecteerd oppervlak van de matrijs van 500 cm<sup>2</sup> bedraagt de minimum sluitkracht 1500 kN (150 ton). Hierbij moet opgemerkt worden dat de druk in de matrijs door drukverliezen in de aanspuitkanalen in het algemeen veel lager zal zijn dan de inspuitdruk. De grootte van een spuitgietmachine wordt dikwijls gekarakteriseerd door zijn sluitkracht; voor kleine machines bedraagt deze bijvoorbeeld 200 kN, voor grote bijvoorbeeld 3000 kN, terwijl de allergrootste (1981) een sluitkracht heeft van 100.000 kN. Bij deze laatste wordt de kracht geleverd door een achttal hydraulische cilinders; vormstukken tot 170 kg kunnen erop vervaardigd worden; de machine is 30 m lang en 13 m breed en heeft een aansluitvermogen van 1000 kW.

### 10.3.2. Begrenzungen

Een eerste eis waaraan een goed spuitgietproces vanzelfsprekend moet voldoen is dat de matrijs geheel gevuld wordt. De druk waarmee de gesmolten massa geïnjecteerd wordt moet niet alleen voldoende zijn om deze door de aanspuitopeningen met de gewenste snelheid te transporteren maar ook om dit transport binnen de matrijs te continueren langs dikwijls nauwe kanalen met gekoelde wanden. Tijdens dit transport koelt de smelt, waarbij de reeds hoge viscositeit nog verder toeneemt. Uiteindelijk stolt het materiaal, beginnend aan de wand. Is het stolproces door de gehele kanaaldoorsnede voortgeschreden dan is verdere vloeï onmogelijk en uit een op dit tijdstip nog niet geheel gevulde matrijs komt slechts een onvoltooid product. De afmetingen van het eindproduct worden door dit verschijnsel gelimiteerd; de 'vloeiweg', dat is de verhouding van de maximaal door de matrijs af te leggen weg tot de afstand tussen de begrenzingsvlakken, kan niet willekeurig groot gekozen worden. Als praktische vuistregel geldt dat de vloeiweg voor goed vloeiende materialen niet groter mag worden dan ca. 300. Als de lengte/dikte verhouding van het te vormen voorwerp groter is, of als het materiaal een minder goede vloeï vertoont, dan is de enige uitweg het aanbrenge van méér aanspuitopeningen in de matrijs.

Uiteraard spelen, naast de vorm van de matrijs, de injectiedruk en de massa-temperatuur een grote rol in het vulproces. Voor een gegeven grondstof is bij iedere

druk een temperatuur te bepalen waarbij de matrijs juist gevuld wordt. Deze relatie wordt, wat het polymeer betreft, beheerst door de wijze waarop de viscositeit afhangt van temperatuur en afschuifsnelheid (zie § 10.1.1). In een  $T,p$  diagram uitgezet vormen de minimumwaarden van de druk de 'short-shot' lijn die de onderste begrenzing aangeeft van het zogenaamde spuitgietsdiagram (figuur 10.14).



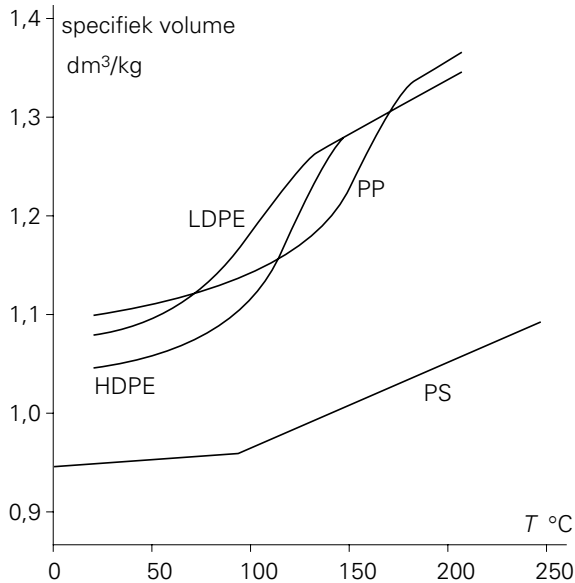
Figuur 10.14. Spuitgietsdiagram.

De ligging van deze curve wordt uiteraard bepaald door het vloeigedrag van het polymeer; dat daarbij de smeltindex geen voldoende aanwijzing geeft, is besproken in § 5.4.

Daarnaast is er een bovengrens aan de  $p,T$  condities, namelijk, voor iedere temperatuur, de druk die zo groot is dat het sluitmechanisme van de matrijs niet meer toereikend is. De matrijshelften wijken iets uiteen en een geringe hoeveelheid ontsnappend polymeer vormt een vliesvormig uitsteeksel aan het eindproduct. Bij hogere temperaturen, dus lagere viscositeiten, treedt dit verschijnsel door een betere drukoverdracht op bij lagere inspuitdrukken. De  $T,p$  relatie wordt weergegeven door de zogenaamde 'flash'-curve. Het werkgebied van het spuitgietsproces wordt gecompleteerd door een temperatuurondergrens die, enigszins drukafhankelijk, de voorwaarde aangeeft dat het materiaal volledig gesmolten dient te zijn, en een bovengrens die de thermische degradatie bij te hoge massatemperaturen afbakent.

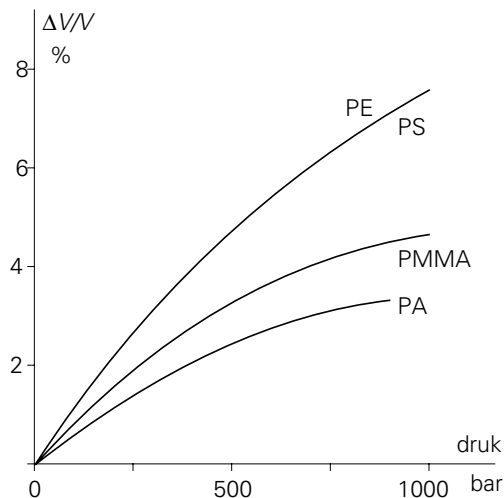
### 10.3.3. Fouten

Naast de primaire eis dat de matrijs geheel gevuld dient te worden, speelt een aantal eisen een rol die betrekking hebben op de kwaliteit van het gevormde product. In de eerste plaats komt daarbij aan de orde of de afmetingen van het vormstuk binnen de specificatie vallen. De krimp die tijdens het stollen optreedt zorgt er altijd voor dat de afmetingen iets kleiner zijn dan die van de matrijsholte. Hoe groot de krimp zou zijn bij een drukloos stollingsproces is te zien aan de volume-temperatuur relatie van de desbetreffende kunststof. Voor enkele polymeren is deze relatie weergegeven in figuur 10.15. Het blijkt dat voor amorfe polymeren een volumeverschil van gemiddeld 10% optreedt tussen de verwerkings- en de omgevingstemperatuur; voor kristallijne polymeren kan dit verschil zelfs 20 tot 25% bedragen.



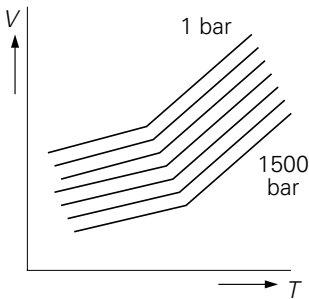
Figuur 10.15. Relatie tussen volume en temperatuur.

Stolling vindt echter plaats onder druk; de stollende smelt is gecompriëerd en heeft daardoor een volumeverkleining ondergaan die tengevolge van de hoge compressibiliteit van het gesmolten polymeer (zie figuur 10.16) in staat is om, na terugvering, een aanzienlijk deel van de krimp te compenseren. Om de competitie tussen thermische krimp en compressibiliteit aanschouwelijk voor te stellen, worden dikwijls gecombineerde diagrammen gebruikt, de  $p, V, T$ -diagrammen, die de volume-temperatuur relatie weergeven voor een aantal niveaus van de druk. Schematische voorbeelden van deze diagrammen worden weergegeven in figuren

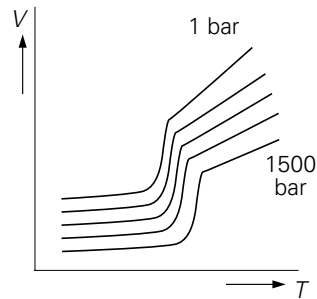


Figuur 10.16. Compressibiliteit van gesmolten polymeren.

10.17 en 10.18, respectievelijk voor een amorf en voor een kristalliserend polymeer. Voor deze diagrammen geldt een bepaalde, realistische snelheid van afkoelen. Wat de amorf polymeren betreft is hierbij uiteraard het effect van de afkoelsnelheid op de glas-rubber overgang van belang en bij kristalliserende polymeren de onderkoeling. Blijkens de curves speelt in beide gevallen de druk een belangrijke (in hoofdstuk 4 en 5 niet behandelde) rol: hogere drukken verhogen het glaspunt en vergroten de kristallisatiesnelheid bij een bepaalde mate van onderkoeling.



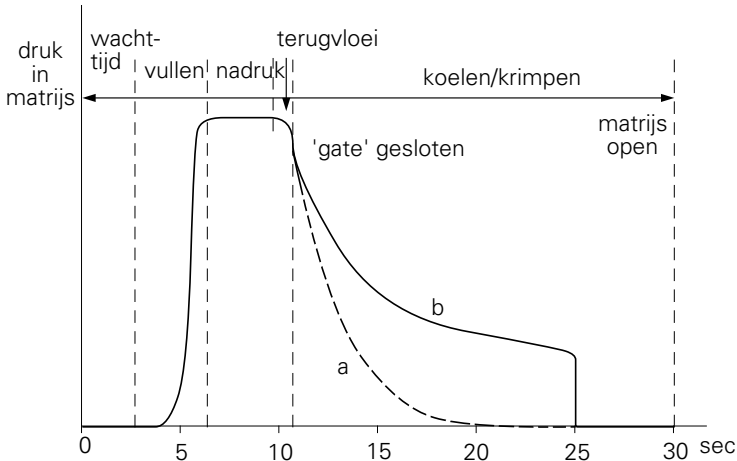
Figuur 10.17.  $p,V,T$ -diagrammen voor een amorf polymeer.



Figuur 10.18.  $p,V,T$ -diagrammen voor een kristalliserend polymeer.

Oppervlakkige inspectie van de figuren 10.15 en 10.16 leert dat de compensatie van de krimp door de compressibiliteit lang niet volledig plaatsvindt. Verdere reductie van de krimp wordt in een spuitgietproces bereikt door de druk nog enige tijd op de matrijsholte te laten staan nadat de matrijs volledig gevuld is, de zogenaamde *nadruk*. Terwijl de buitenste lagen stollen en krimpen wordt nog geleidelijk extra smelt in de matrijsholte geperst die de uiteindelijke krimp nog verder reduceert. Wanneer tenslotte de aansluitopening wordt afgesloten (waarbij een kleine hoeveelheid polymeer soms terugvloeit), is de massa in de matrijsholte aan zichzelf overgelaten tijdens het verdere stolproces; de druk daalt daarbij (zie figuur 10.19). Een snelle daling naar nul (a) wijst op een aanzienlijke eindkrimp; bij een grote overblijvende restdruk (b) is de nadruk te hoog en te lang geweest; de krimp is negatief en kan het vormstuk in de matrijsholte doen vastklemmen. De uiteindelijke krimp ligt voor amorphe thermoplasten meestal tussen 0,3 en 0,7% en voor kristallijne polymeren (PE, PP, PA, POM) tussen 1 en 4%.

Behalve de totale krimp is het optreden van krimpverschillen van belang. De krimp in een vormstuk kan van plaats tot plaats verschillen afhankelijk van de stoltijd. Het eenvoudigst is dit te zien aan een voorbeeld van een massief blok dat aan de buitenomtrek snel stolt; de daardoor gevormde harde schaal verhindert de daarbinnen gelegen massa verder te krimpen. De dichtheid neemt van buiten naar binnen sterk af; er ontstaan grote inwendige spanningen die tot scheuren en holten kunnen leiden.



Figuur 10.19. Drukverloop in een spuitgietmatrijs.

Een ander voorbeeld van dit verschijnsel is het spuitgieten van een emmer, waarbij de aanspuitopening zich in de bodem bevindt. Het verst verwijderde deel, dat wil zeggen de rand van de emmer, zal het eerst stollen en daarmee de krimp van de rest, voornamelijk van de bodem, belemmeren. De bodem wordt hierdoor strak gespannen als een trommelvel en kan spontaan of bij een schokbelasting scheuren. Een verbeterde constructie kan dit euvel overigens gemakkelijk verhelpen, namelijk door de bodem niet vlak doch enigszins bol te maken, zodat de trekspanningen door een kleine vervorming van de bodem vanzelf worden opgeheven.

Een andere bron van ongelijkmatige krimp is een dikteverschil in het vormstuk. Een dikker deel koelt langzamer af en bereikt daardoor een hogere dichtheid, heeft dus een grotere krimp, dan een dun deel (zie figuur 3.6). Deze krimpverschillen geven gemakkelijk aanleiding tot kromtrekken van een vormstuk, bijvoorbeeld als dit versterkingsribben bevat of een overgang van dik naar dun vertoont. Ook kunnen aan de achterzijde van een verdikt deel, deukjes gevormd worden door de grotere plaatselijke krimp ('sink marks').

Behalve van plaats tot plaats verschillend kan de krimp ook anisotroop zijn, namelijk wanneer ketenoriëntatietoestanden voorkomen. Zoals in hoofdstuk 5 besproken, zijn deze oriëntaties het gevolg van ingevroren rubberelastische deformaties; ze komen dus voor in delen waar de smelt in een toestand van hoge deformatiesnelheid snel gestold is. De krimp is in de oriëntatierichting groter dan loodrecht daarop, zodat bijvoorbeeld een platte, in het midden aangespoten schijf de neiging tot een zadelflakkvormige kromming zal vertonen ('warping').

Tenslotte kunnen fouten optreden bij het samenkomen van twee stromen in een matrijs, bijvoorbeeld rond het hengseloog van een emmer (extra risico vanwege de

reeds betrekkelijk sterk afgekoelde smelt!), bij scherpe inwendige hoeken die aanleiding geven tot spanningsconcentraties etc.

Al deze fouten kunnen vermeden worden door in het ontwerp van het product zorgvuldig rekening te houden met het specifieke gedrag van het polymeer. Daarnaast is een goed ontwerp van de matrijs van groot belang, bijvoorbeeld wat betreft het aantal en de plaats der aanspuitopeningen, de koeling etc. Ook speelt de keus van het polymeer een rol (bijvoorbeeld ketenlengte in verband met oriëntaties) en de diverse procesvariabelen (inspuitdruk en -temperatuur, nadruk, matrijstemperatuur).

#### *10.3.4. Schuimen*

Een bijzondere vorm van spuitgieten is het vervaardigen van geschuimde artikelen. Het schuimproces vindt in de matrijs plaats, zodat het vullen van de matrijs aanzienlijk minder druk en sluitkracht vergt. Zeer grote vormstukken kunnen op deze wijze vervaardigd worden.

Een tegenwoordig meer en meer gebruikt proces is het reactiespuitgieten ('RIM' = Reaction Injection Moulding). In feite ligt dit dicht bij de eerder behandelde giettechnieken, want het uitgangproduct is een mengsel van laagmoleculaire, laagvisceuze vloeistoffen, die in een verwarmde matrijs met elkaar reageren tot een vast product. De spuitgietmachine wordt gebruikt om dit mengsel met grote snelheid in een grote tot zeer grote vorm te spuiten, uiteraard met een niet al te hoge druk. Volledige vulling van de matrijs wordt vergemakkelijkt door een weinig blaasmiddel toe te voegen dat een geringe mate van opschuimen teweeg brengt; de sluitkracht kan weer laag zijn. Grote vormstukken zoals autobumpers van microporeus materiaal (bijvoorbeeld polyurethaanrubber) kunnen op deze wijze snel en economisch vervaardigd worden. Meer hierover in § 10.6.3.

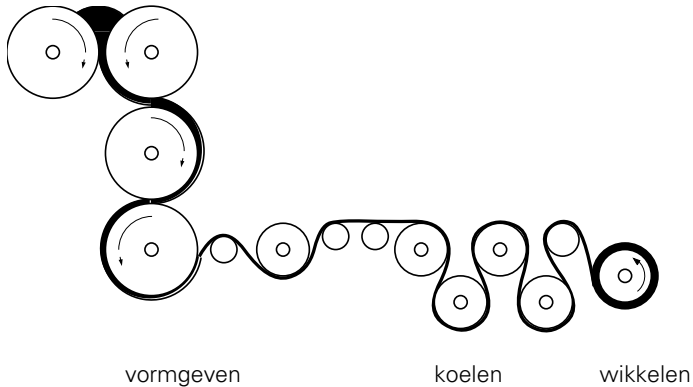
## **10.4. Kalander en extruderen**

### *10.4.1. Kalander*

Kalander is een continu vormgevingsproces waarmee folies en platen van praktisch onbegrensde lengte vervaardigd kunnen worden. Het gehele proces speelt zich af op een aantal grote rollen: homogenisering, dosering en vormgeving op de eigenlijke verwarmde kalenderwalsen, koeling op een aantal koeltrommels. Figuur 10.20 geeft een schema van een kalender. Het materiaal wordt, voor het op de kalender komt, gemengd en gekneet op een mengwals en wordt in warme toestand via een transportband tussen de eerste en de tweede rol gebracht, waar het verder wordt gehomogeniseerd en getransporteerd naar de derde en vandaar naar de vierde rol. De eigenlijke vormgeving vindt plaats tussen de laatste twee rollen waar het materiaal tussendoor wordt geperst. De gevormde folie wordt via een afnamerol



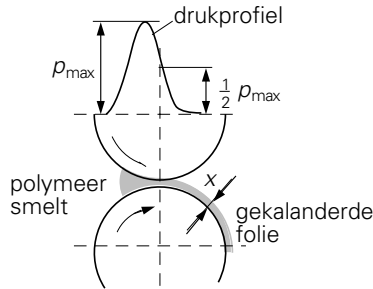
overgebracht naar de eerste koelrol en via een aantal koelrollen naar de opwikkeltrommel getransporteerd.



Figuur 10.20. Kalanders.

Het drukverschil dat nodig is om de plastische massa door de nauwe spleten tussen de kalandersrollen te persen, wordt in de kalanders zelf opgewekt volgens het principe van de frictiepomp. Dit berust op het volgende: wanneer een vlak in zijn eigen richting beweegt door een vloeistof die het vlak bevochtigt, dan zal de vloeistof grenzend aan dit vlak dezelfde snelheid hebben als het vlak. Hierdoor komt door impulsoverdracht de gehele vloeistof in beweging en onder goede omstandigheden kan dus vloeistoftransport plaats vinden. De vloeistofstroom zal dan een zekere tegendruk kunnen overwinnen, met andere woorden: men kan in de vloeistof een drukverschil opwekken. Tussen de rollen van een kalanderspleet wordt het materiaal meegenomen en in de kalanderspleet gestuwd. Doordat de afstand tussen de rolloppervlakken afneemt, stijgt de druk totdat deze, op enige afstand vóór de nauwste plaats, een maximum bereikt. Vanaf deze druktop wordt het materiaal dan door de kalanderspleet geperst en daardoor krijgt het een snelheid die groter is dan de omtreksnelheid van de rollen. Een deel van het door de bovenste rol aangevoerde materiaal stroomt vanaf de druktop terug en komt in de zich voor de spleet bevindende 'bank' waarin het circuleert. Doorlopend wordt uit deze bank door de andere rol weer materiaal de drukberg opgestuwd waarna het ten dele door de spleet wordt geperst en ten dele weer terugstroomt naar de bank enz. (zie figuur 10.21).

De opgewekte drukken zijn zeer groot tengevolge van de hoge viscositeit van de massa. Bij het vervaardigen van een PVC folie van 50  $\mu\text{m}$  dik kan de lijndruk 8 kN/cm bedragen, zodat op een 250 cm brede rol een totale kracht van 2000 kN (200 ton) werkt. Deze kracht brengt een buigdeformatie in de rollen teweeg, die de spleetafstand in het midden vergroot. Hoewel de rollen zeer zwaar zijn uitgevoerd (diameter omstreeks  $\frac{1}{3}$  van de breedte) zijn de maatafwijkingen die door de buiging veroorzaakt worden al gauw ontoelaatbaar. Een toegelaten tolerantie van 5% in de



*Figuur 10.21. Drukverloop in kalenderspleet.*

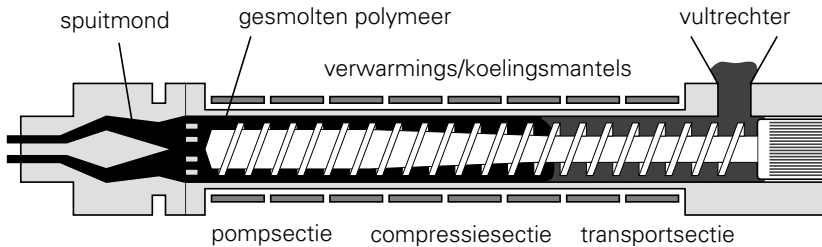
foliedikte van  $50 \mu\text{m}$  betekent dat een doorbuiging van  $3 \mu\text{m}$  al ontoelaatbaar is! Een praktische oplossing ter vermindering van deze maatafwijking is, de assen der rollen elkaar onder een kleine hoek te laten kruisen. Hierdoor neemt de spleetwijdte toe van het midden naar de zijkanten, zodat het in omgekeerde richting werkend effect van de elastische doorbuiging gecompenseerd wordt. Ook kan op aan weerszijden buiten de lagers doorlopende assen een compenserend buigmoment worden aangebracht.

Een andere moeilijkheid bij het kalenderproces is dat men het plastische materiaal van de laatste rol moet afnemen. Hiervoor is, tengevolge van de hechting van het materiaal aan de rol, een kracht nodig. Het plastische materiaal moet in staat zijn deze rekspanning op te nemen en moet dus een rubberachtig karakter hebben. Hieruit volgt dat alleen polymeren met een uitgesproken rubbertraject op een kalender verwerkt kunnen worden. In aanmerking komen voornamelijk PVC (ongeplastificeerd en geplastificeerd), PS, ABS en, uiteraard, rubbers. De elastische spanning die tijdens het afnemen in de folie komt wordt gedeeltelijk ingevroren doordat de folie na het verlaten van de laatste rol vrij snel begint af te koelen. Ieder kalenderfolie bevat daardoor ingevroren ketenoriëntaties, die anisotropie in de eigenschappen teweeg brengen (het zogenaamde kalandereffect). Bovendien leiden deze ingevroren spanningen bij verwarming tot krimp in lengterichting, hetgeen vooral bij lassen hinderlijk kan zijn. Een maatregel ter voorkoming van het kalandereffect is het toepassen van een krachtige, platte stroom van verhitte lucht die het materiaal als het ware van de laatste rol afschraapt.

#### *10.4.2. Extrusie*

Bij extrusie, eveneens een continu proces, wordt het materiaal verhit, gesmolten, onder druk gebracht en door een vormopening, het mondstuk, geperst. De drukopbouw geschiedt ook volgens het principe van de frictiepomp. In figuur 10.22 is schematisch de doorsnede van een extruder (ook wel spuitmachine genoemd) weer-gegeven. Het meest essentiële onderdeel is de worm of schroef. Deze past in een

cilinder waarvan de wand voorzien is van verwarmingselementen en koelkanalen, zodat een bepaald temperatuurverloop ingesteld en gehandhaafd kan worden. Aan het ene uiteinde van de worm bevindt zich de vulopening voor toevoer van het materiaal; aan het andere uiteinde kan de gesmolten massa door een uittree-opening van de gewenste vorm de machine verlaten om daarna gekoeld te worden.



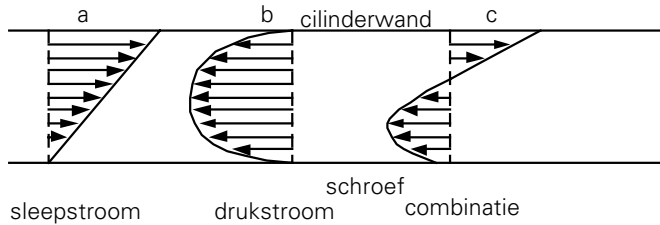
Figuur 10.22. Extruder.

De schroef verricht achtereenvolgens de volgende taken:

- transport van het korrel- of poedervormige materiaal dat uit de vultrechter in de wormgang valt, naar de verwarmingszone.
- verdichting van het materiaal door reductie van gangdiepte of spoed.
- verrichten van wrijvingsarbeid op de reeds plastische massa ter homogenisering en verwarming (een belangrijk deel van de aan het materiaal toegevoerde warmte is frictiewarmte)
- verpompen van de gesmolten massa naar de kop en opwekking van de voor het transport door de kop benodigde druk.

Deze veelheid van functies maakt dat een assortiment polymeren niet met één enkele schroef te verwerken is. Ieder polymeer stelt zijn eigen eisen in verband met bijvoorbeeld korrelgrootte, benodigde compressieverhouding, smeltgedrag, risico's van thermische afbraak etc.

Het laatste gedeelte van de schroef werkt als frictiepomp. Deze is het gemakkelijkst aanschouwelijk voor te stellen door eerst de schroef stilstaand te denken en de cilinder daaromheen roterend, en daarna het schroefkanaal af te wikkelen tot een gestrekt kanaal met een rechthoekige doorsnede. De cilinderwand vormt dan een over dit kanaal onder een hoek bewegend deksel. In een lengtedoorsnede van dit kanaal zou zich bij geheel open uiteinde een snelheidsverdeling in de vloeistof instellen als geschetst in figuur 10.23a, namelijk een lineair snelheidsverloop tussen de grenzen 0 (bodem van het kanaal) en  $v$  (de langscomponent van de cilindersnelheid). Bij een stromingsbelemmering aan het uiteinde (de vormkop) wordt een tegendruk  $p$  opgebouwd; het stromingsprofiel uitsluitend ten gevolge van deze tegendruk zou er uitzien als bij  $b$  aangegeven: een parabolische snelheidsverdeling in



Figuur 10.23. Snelheidsverdeling in schroefkanaal.

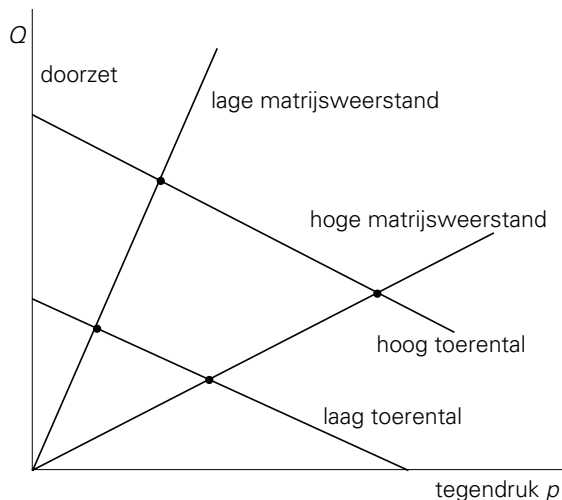
tegengestelde richting. De combinatie van deze snelheidsverdeling is gegeven bij c; in totaal resulteert een nettostroom naar rechts die de doorzet van de extruder bepaalt. Deze doorzet,  $Q$ , laat zich als volgt schatten: de meeneem of sleepestroom naar rechts,  $Q_s$ , is evenredig met de snelheid  $v$ , dus met het toerental van de schroef,  $n$ , en bovendien afhankelijk van de schroefgeometrie, doch niet van de viscositeit, dus  $Q_s = a \cdot n$ . De tegenstroom,  $Q_p$ , is evenredig met de druk  $p$ , omgekeerd evenredig met de viscositeit,  $\eta$ , en verder weer afhankelijk van de afmetingen, dus

$$Q_p = b \cdot \frac{p}{\eta}$$

De nettostroom,  $Q = Q_s - Q_p$ , is de stroom die onder invloed van de druk  $p$  door de vormopening geperst wordt, dus weer evenredig met  $p/\eta$  en voorts afhankelijk van de stromingsweerstand van de opening. We zien dus:

$$Q = an - b \frac{p}{\eta} = c \frac{p}{\eta}$$

Een diagram van de doorzet  $Q$  als functie van de druk  $p$  ziet er uit als in figuur 10.24



Figuur 10.24. Extrusiediagram.

weergegeven. Voor een bepaalde schroefgeometrie is de eerste vergelijking, de schroefkarakteristiek, getekend voor twee waarden van het toerental  $n$ , terwijl de tweede vergelijking, de matrijskarakteristiek, gegeven is voor twee waarden van de stromingsweerstand,  $1/c$ . Elke combinatie levert een snijpunt, het werkpunt van de extruder, waar  $Q$  en  $p$  uit zijn af te lezen. Combinatie van de twee vergelijkingen levert

$$Q = n \frac{ac}{b+c}$$

met andere woorden, de doorzet is voor een gegeven schroef/matrijscombinatie evenredig met het toerental en onafhankelijk van druk en viscositeit. Deze beschouwing geldt overigens alleen voor een Newtonse vloeistof (constante viscositeit). In werkelijkheid treden bij polymeren afwijkingen op hoewel de algemene conclusies niet veel veranderen.

Naast de hier beschreven enkelschroefsextruder worden ook dubbelschroefsextruders gebruikt. Twee parallel liggende schroeven draaien binnen hetzelfde cilinderhuis, hetzij in dezelfde, hetzij in tegengestelde richting; in het laatste geval kunnen de schroeven gedeeltelijk in elkaar grijpen. Het transportmechanisme is aanzienlijk gecompliceerder dan bij de enkelvoudige schroef; de machines zijn ook veel duurder. Dubbelschroefsextruders worden gebruikt voor moeilijk transporteerbare poeders, maar vooral als mengmachines in grondstof- of compoundingindustrieën. De mengende en homogeniserende werking is namelijk aanzienlijk groter dan bij een enkelschroef-extruder.

Bij het verlaten van de vormopening treedt een spontane diktevergroting van de materiaalstreng op. Deze wordt veroorzaakt doordat tijdens het stromen en, vooral, het in lengterichting vervormen van het materiaal in de spuitmond, een elastische verlenging optreedt die zich in vrije toestand spontaan herstelt door contractie en dus verdikking. Met deze zogenaamde ‘die-swell’, moet rekening gehouden worden bij het dimensioneren van de spuitmond; vooral wanneer de doorsnede niet rond is treedt niet alleen een doorsnedevergroting maar ook een vervorming op. De vervorming kan overwonnen worden door de vorm van de spuitopening aan te passen.

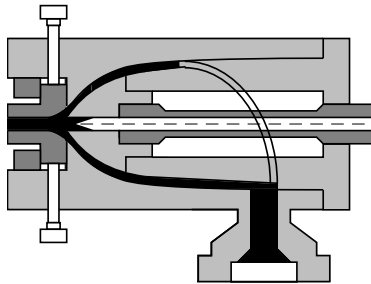
Een tweede gevolg van het elastische gedrag van de smelt is het optreden van smeltbreuk. Bij hoge extrusiesnelheden kunnen de elastische vervormingen zó groot worden dat ze plaatselijk tot breuk leiden en daardoor aanleiding geven tot een vervormd product of minstens tot een ruw oppervlak.

Het aantal mogelijke extrusieproducten is zeer groot: draad, staaf, buis, slang, plaat, folie, profiel, kabelisolatie, etc. Draad en staaf zijn betrekkelijk eenvoudig te maken vanuit een ronde spuitopening. Voor buis is een ringvormige opening nodig; de buis

wordt direct na extrusie opgevangen in een iets wijdere, inwendig glanzend gepolijste cilinder, de kalibreerbus, waar de buitenwand van de buis door inwendige perslucht of door vacuümzuigen via kleine openingen in de bus, tegen wordt gedrukt. Vervolgens wordt de buis afgekoeld in een waterbad en opgehaspeld of op maat gezaagd.

Plaatextrusie vereist een brede spuitmond, waarbij nauwlettend zorg is gedragen voor een gelijkmatige verdeling van de stroom gesmolten polymeer over de breedte en een voor ieder punt geldende gelijke stromingsweerstand. Platen worden geëxtrudeerd tot breedten van maximaal 3 à 4 meter in diktes tot 3 cm. Zonodig kan men in de plaat ‘golven’ aanbrengen door de nog warme plaat tussen twee geprofileerde rollen te voeren. Folieëxtrusie kan op dezelfde wijze gebeuren, uiteraard met een nauwere spleetmatrijs. Evenals plaat kan folie na extrusie in een waterbad gekoeld worden of op gekoelde gepolijste rollen.

Een belangrijke toepassing van extrusie is het bekleden van metaaldraden of metaalprofielen met een kunststoflaag. Op zeer grote schaal vindt dit plaats bij de fabricage van geïsoleerde draden en elektrische kabels. Hiertoe moet men gebruik maken van een ‘dwarskop’ (figuur 10.25). Volgens hetzelfde principe maakt men kunststofprofielen met een metalen kern erin. Deze kunnen zeer gecompliceerd zijn, onder andere voor de vervaardiging van raamkozijnen.



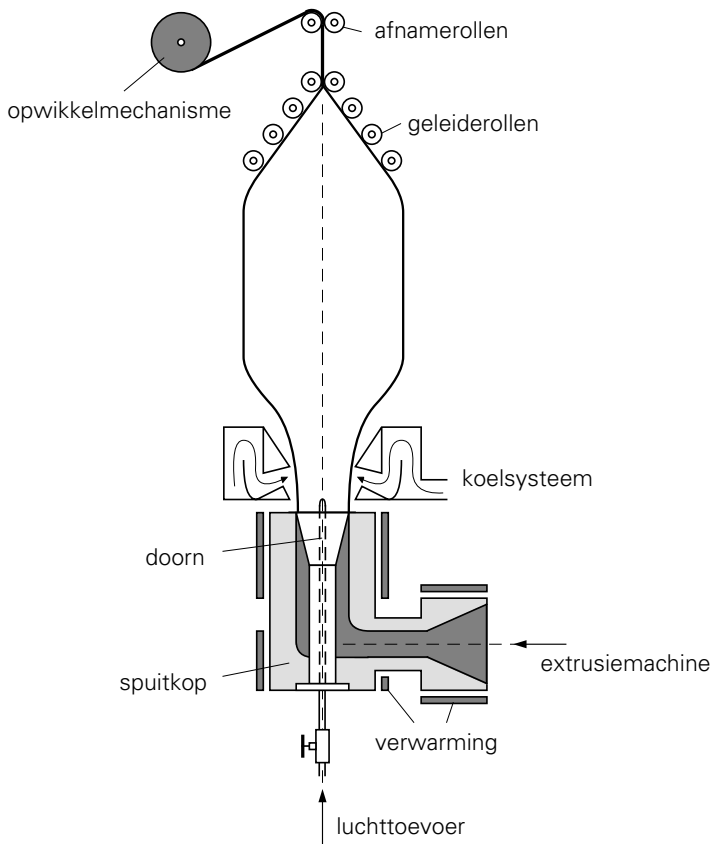
*Figuur 10.25. Dwarskop.*

Ook rubbers worden geëxtrudeerd, waarbij het proces niet wezenlijk verschilt van dat van thermoplasten. Een goede cilinderkoeling is noodzakelijk om de door inwendige wrijving veroorzaakte warmteontwikkeling niet tot zodanige temperatuurverhoging te doen leiden dat voortijdige vulcanisatie van het mengsel optreedt. Als voeding voor de extruder gebruikt men gewoonlijk lint, verkregen van de mengwals. Extrusieproducten zijn: slangen, profielen en isolatie van elektrische kabels. De vulcanisatie kan continu uitgevoerd worden door het gevormde product na het verlaten van het mondstuk door een buis met stoom te voeren. De vulcanisatiesnelheid moet dan aan de extrusiesnelheid worden aangepast. Hiervoor heeft men zeer snel werkende vulcanisatierecepturen ontwikkeld. Men werkt met stoom-

temperaturen van ca. 200 °C (15 bar overdruk). Loopvlakken van autobanden worden eveneens door extrusie vervaardigd; deze worden daarna om het voor gevormde karkas aangebracht en in een pers qua profiel gevormd en ge vulcaniseerd.

### 10.4.3. Folieblazen

Een andere manier van folieëxtrusie is het blaasproces. Hierbij gaat men uit van een ringvormige matrijs. Het materiaal treedt hieruit als een dunwandige buis, die direct door inwendige overdruk tot een veelvoud van zijn oorspronkelijke diameter wordt opgeblazen (figuur 10.26). Het aldus gevormde buisfolie wordt vlakgelegd en opgewikkeld en kan op eenvoudige wijze door snijden en lassen tot zakken worden verwerkt.



Figuur 10.26. Folieblazen.

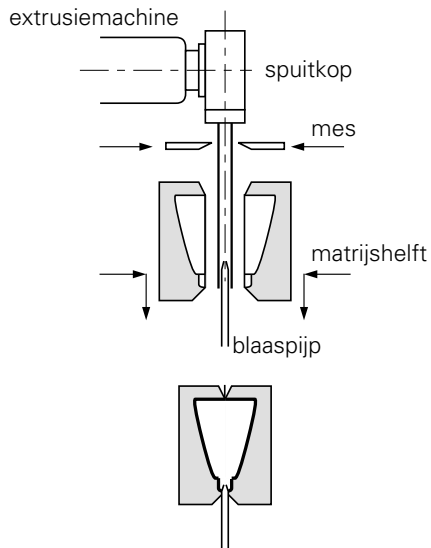
Het is mogelijk folies te vervaardigen die uit meer dan één laag bestaan en uit verschillende polymeren zijn opgebouwd. Voor ieder polymeer is een aparte extrusiemachine nodig; de verschillende extruders monden samen uit in een verdeelkamer waar de diverse stromen door kanalen naar hun eigen positie in het

folie geleid worden. Op deze wijze kan een laminaatfolie gemaakt worden waarbij één laag zorgt voor de sterkte, een andere voor de afdichting tegen permeatie van gassen, de buitenste lagen voor de lasbaarheid etc. Dit lamineerproces wordt zowel bij vlakke folie- als bij buis-folieëxtrusie toegepast.

Een bewerking die men wel op geëxtrudeerde folie toepast is het biaxiaal verstrekken, in het bijzonder bij materialen als PE en PP die kristallijn zijn en die door oriëntatie winnen in transparantie en in mechanische sterkte. Dit verstrekkingsproces vindt plaats bij verhoogde temperatuur doch beneden het smeltpunt. De folie wordt gegrepen door klemmen die zich aan weerszijden bevinden op twee banden zonder einde; door de beweging van deze banden wordt de folie zowel in dwars- als in lengterichting verstrekt.

#### 10.4.3. Flessen blazen

Blazen van holle voorwerpen zoals flessen en vaten kan direct in lijn met het extrusieproces worden uitgevoerd. Een buis van thermoplastisch materiaal, uitredend uit de vormopening van de extruder, wordt in nog plastische toestand door perslucht opgeblazen tegen de binnenwand van een uit twee helften bestaande holle vormruimte, waarvan de wanden gekoeld zijn. De hals van de fles wordt gec calibreerd met behulp van een doorn; de bodem wordt dichtgelast door de matrijshelften. Het principe is weergegeven in figuur 10.27. Aangezien vooral bij dikwandige artikelen de koeltijd overheersend is in de cyclus, ondervangt men de wachttijden voor afkoelen door een reeks voortbewegende vormen te gebruiken. Wanneer een artikel voldoende afgekoeld is, opent de vorm zich en beweegt zich



Figuur 10.27. Flessen blazen.



weer naar de extruder om daar opnieuw gevuld te worden. Omdat de bij het opblazen gebruikte drukken laag zijn, behoeft de matrijs geen grote mechanische sterkte te bezitten en is dus aanzienlijk eenvoudiger dan een spuitgietmatrijs.

De meest gebruikte materialen bij dit blaasproces zijn PE, PVC, PA en PC. De nieuwste ontwikkelingen geven een schaalvergroting te zien: flessen tot 60 liter worden vervaardigd, vaten zelfs tot 10 m<sup>3</sup>. Bezwaren van het extrusieblaasproces zijn onder andere een ongelijkmatige wanddikte, door afknippen aan de uiteinden vrij veel materiaalverlies en een storende naad over de bodem. Aan deze bezwaren wordt tegemoetgekomen in een variant op dit proces, het spuitgietblaasproces. Hierbij wordt in een spuitgietmachine in een eerste matrijsholte een vóórvormstuk gespoten, vergelijkbaar met de uit de extruder tredende buis, maar nu qua vorm en wanddikteverdeling beter aangepast aan de uiteindelijke vorm van de fles. Dit vormstuk wordt, samen met de doorn waar het omheen gevormd is, na opening van de matrijs naar de volgende matrijsholte getransporteerd, waarin het met perslucht wordt opgeblazen. Dit proces wordt toegepast voor de vervaardiging van hoogwaardige artikelen zoals POM-aerosoldrukflessen en PET flessen.

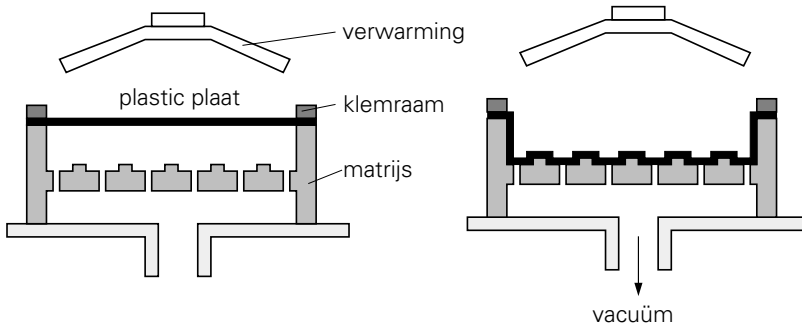
Een nieuwe ontwikkeling is het vervaardigen van biaxiaal verstrekte flessen, in het bijzonder voor PET. Het voorvormstuk dat na afkoeling in de spuitgietmatrijs amorf is gebleven (PET kristalliseert slechts langzaam!), komt na verwarming boven  $T_g$  in de rubbertoestand, en wordt dan langs mechanische weg in de lengterichting verstrekt en onmiddellijk in de dwarsrichting opgeblazen. De twee-assige oriëntatie bevordert het kristallisatieproces en zorgt tevens voor een zeer fijne kristallijne textuur, zodat een dunwandige, sterke, temperatuurbestende en transparante fles verkregen wordt.

## 10.5. Vormgeving halffabrikaten en nabewerking

### 10.5.1. Plaatvormen

De in dit hoofdstuk behandelde verwerkingsmethoden vallen alle in de categorie 'secundaire vormgevingstechnieken'. Het uitgangsmateriaal is al in een primair vormgevingsstadium verwerkt tot een halffabrikaat, bijvoorbeeld plaat, folies, buis of blok.

Bij plaatvormtechnieken gaat men uit van meestal geëxtrudeerde, soms gekalanderde plaat. In het uiteindelijke vormgevingsproces wordt de plaat eerst verwarmd tot boven het materiaalverwekingspunt, daarna gevormd en vervolgens afgekoeld. De meest toegepaste techniek is vacuümvormen; hierbij wordt de voor de vervorming benodigde kracht geleverd door onder de plaat een vacuüm aan te brengen dat de plaat tegen de matrijs trekt. In zijn eenvoudigste vorm is dit proces



*Figuur 10.28. Vacuümvormen.*

weergegeven in figuur 10.28. Verwarming vindt meestal plaats met behulp van infrarood stralingsbronnen, afkoeling met perslucht of waterlevels.

Belangrijk bij vacuümvormen is dat het materiaal bij verwarming niet al te snel in de vloeibare toestand overgaat; de plaat zou dan tijdens het transport van de verwarmingszone naar de matrijs al ontoelaatbare vervorming door uitzakken ondergaan. Het polymeer dient dus een uitgesproken rubberachtige fase te vertonen. Om deze reden zijn amorfe polymeren zoals PVC, PS, PMMA, PC, ABS, etc. het meest geschikt voor het vacuümvormproces; bij kristallijne polymeren is het rubbergebied immers grotendeels gemaskeerd door de kristalliniteit boven de glas-rubber overgangstemperatuur. Bij PE en PP is vacuümvormen daarom een moeilijk proces waarbij de verwerkingscondities binnen zeer nauwe toleranties gehouden moeten worden. PA laat zich in het geheel niet vacuümvormen.

Bij grotere plaatdikten of ingewikkelde vormen is het toepassen van vacuüm dikwijls niet voldoende voor een goedlopend proces. Men past daarom ook wel perslucht toe of stempels om de plaat te vervormen, soms simultaan, soms opeenvolgend, waarbij diverse combinaties mogelijk zijn. Typische toepassingsgebieden zijn voedselverpakkingsbekertjes en -bakjes, daarnaast ook artikelen met een groot oppervlak zoals lichtkappen, omhulsels van apparaten en machines, aanrechten, badkuipen, roeiboten etc. Dit soort artikelen leent zich bezwaarlijk voor spuitgieten in verband met de ongunstige vloeiwegverhouding en de noodzakelijke zeer hoge sluitkrachten. De matrijzen voor vacuümvormen zijn bovendien aanzienlijk eenvoudiger en goedkoper dan spuitgietmatrijzen in verband met de veel lagere optredende krachten; voor vergelijkbare afmetingen kosten ze gemiddeld 20% van de prijs van een spuitgietmatrijs. Gietaluminium kan uitstekend voor plaatvormmatrijzen gebruikt worden; proefmatrijzen kan men van hout of gips maken; voor kleine series zijn matrijzen uit epoxy- of fenolhars geschikt.

Plaatvormprocessen hebben twee belangrijke nadelen. In de eerste plaats leidt het vervormingspatroon tot een zeer ongelijkmatige wanddikte van het gereede artikel.

Bij een bekertje kan de onderrand bijvoorbeeld tweemaal zo dun zijn als het midden van de bodem of de bovenrand. Het tweede nadeel hangt samen met het feit dat de vervorming plaatsvindt in de rubberelastische toestand, in deze toestand gaat rekken gepaard met ketenoriëntatie die bij snelle afkoeling wordt ingevroren. Bij opnieuw verwarmen tot boven de glas-rubber overgang kan het artikel terugveren tot de oorspronkelijke plaatvorm, maar ook bij temperaturen ruim daar beneden is er een duidelijke neiging tot krimp.

Tevoren is al opgemerkt dat PP weinig geschikt is voor vacuümvormen in verband met het zeer smalle temperatuurtraject vlak boven het kristallijne smeltpunt waar het polymeer nog rubberelastisch gedrag vertoont. Men heeft daarom een variant ontwikkeld op het warmvormproces waarbij de vormgeving even onder het smeltpunt plaatsvindt. Weliswaar is het materiaal bij die temperatuur nog vast, maar de stijfheid is al zodanig verminderd dat met enige extra kracht, geleverd door een gevormd stempel, het gewenste eindproduct (meestal een bekertje of een bakje) vervaardigd kan worden uit een ingeklemde plaat. In figuur 10.29 worden de condities voor dit proces en voor het gewone warmvormproces met elkaar vergeleken in een  $E(T)$  diagram.

### 10.5.2. Dieptrekken

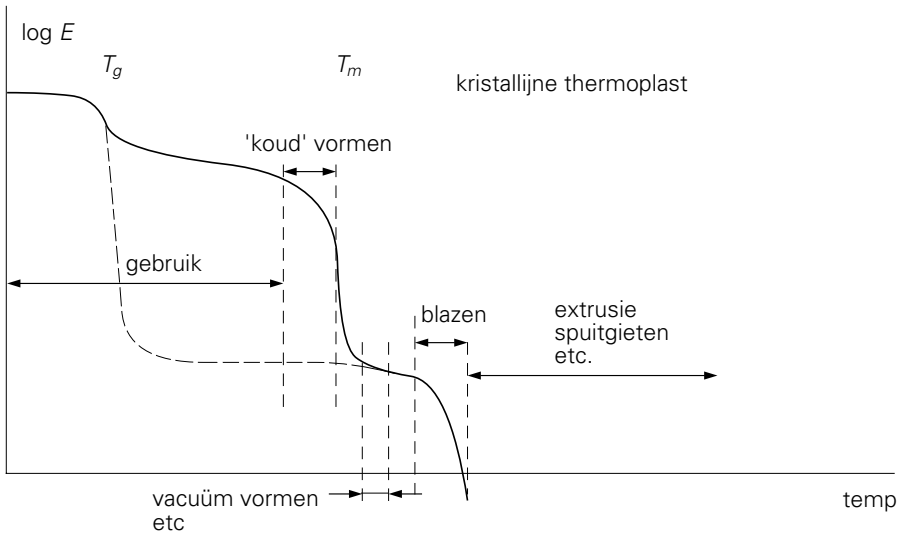
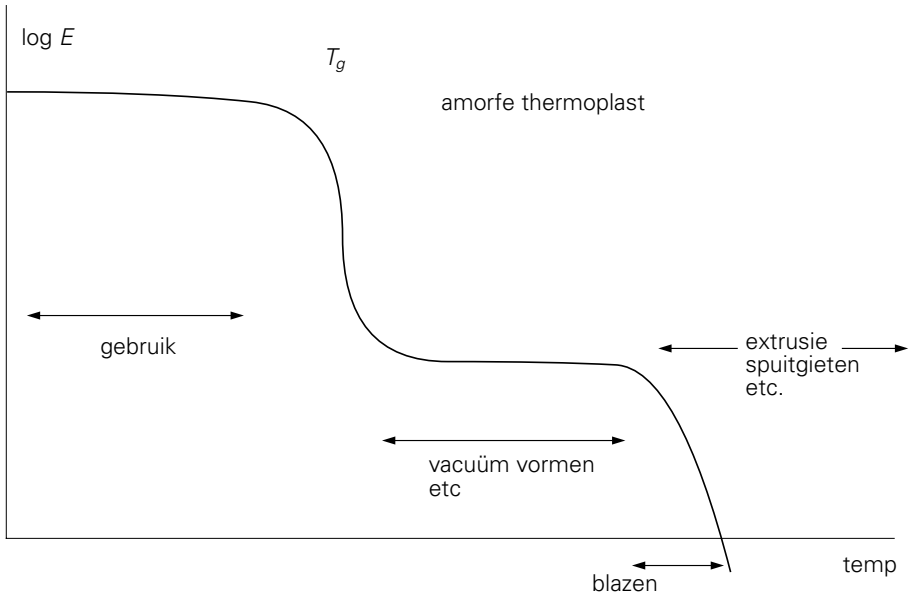
Bij dieptrekken worden eveneens voorwerpen uit een plaat gevormd, nu echter in vaste toestand (lage temperatuur) zodat aanzienlijk grotere stempelkrachten nodig zijn. De rand wordt in het algemeen niet ingeklemd zodat tijdens het persen de omtrek kleiner wordt: het plaatmateriaal wordt naar binnen getrokken. Een gevolg hiervan is dat de dikteverschillen in het eindproduct veel kleiner zijn dan bij het warmvormproces, namelijk meestal niet meer dan ca. 15%. Een schematische voorstelling van het dieptrekproces is gegeven in figuur 10.30.

### 10.5.3. Smeden

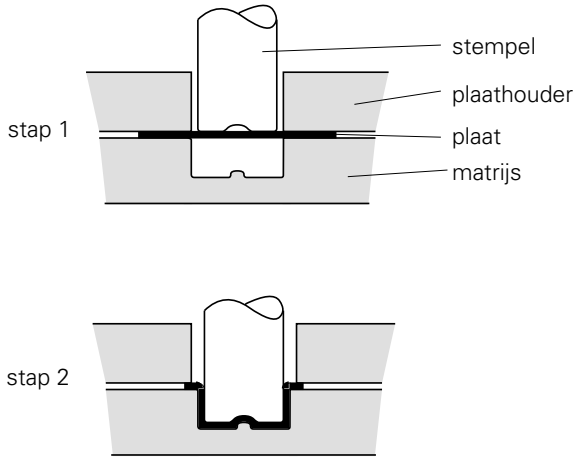
Dikwandige voorwerpen kunnen, uitgaande van een schijf of een plaat, koud gesmeed of geperst worden. Figuur 10.31 geeft een schematische weergave van dit proces. Men maakt op deze wijze bijvoorbeeld tandwielen, pullys, pompwaaiers etc.

In vergelijking met spuitgieten heeft smeden het nadeel dat het niet in één stap vanuit de grondstof opereert maar via een geëxtrudeerde plaat of van een geëxtrudeerde staaf gezaagde schijven. Het proces heeft echter bij grotere materiaaldikten (bijvoorbeeld 10 mm) het belangrijke voordeel boven spuitgieten dat de cyclustijd aanzienlijk korter is. Bij spuitgieten neemt de cyclustijd snel toe met de materiaaldikte aangezien de afkoeltijd ongeveer evenredig is met het kwadraat van de dikte. Figuur 10.32 laat het verschil zien voor een schijfvormig lichaam van polypropreen. Daarbij komt dat, ondanks de grote krachten, de smeedmatrijs slechts ongeveer 30%

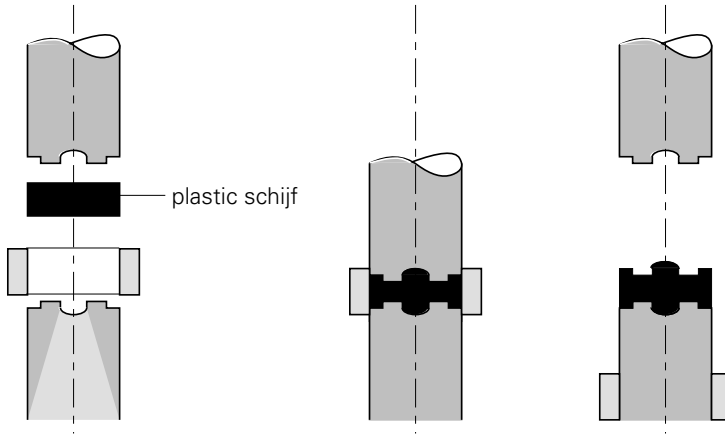
kost van de prijs van een overeenkomstige spuitgietmatrijs.



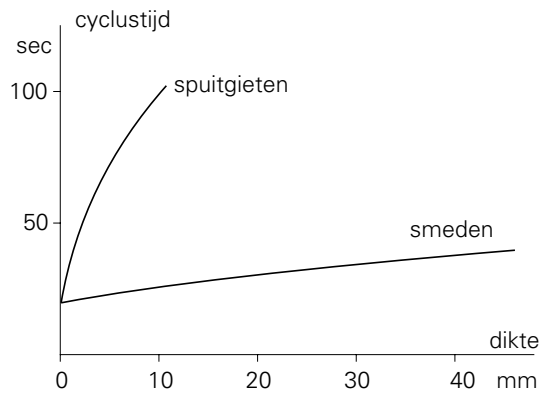
Figuur 10.29. Temperatuurgebieden waarin diverse verwerkingstechnieken kunnen plaats vinden.



Figuur 10.30. Dieptrekken.



Figuur 10.31. Smeden.



Figuur 10.32. Cyclustijd van smeden in vergelijking met spuitgieten.

#### 10.5.4. *Buigen*

Buigen van plaat of buis is een eenvoudige bewerking; meestal wordt het uitgangsmateriaal verwarmd tot in het rubberelastische gebied. Koud buigen is in enkele gevallen ook mogelijk, bijvoorbeeld bij dunne PVC plaat voor het bekleden van een houten goot. De mechanische eigenschappen worden hierdoor echter geschaad. Dunwandige kanalen met een grote doorsnede kunnen het makkelijkst door buigen van plaat vervaardigd worden; de naden worden gelast.

Het verwarmen van het materiaal voor het vervormen is niet zonder moeilijkheden; enerzijds door de slechte warmtegeleiding van polymeren en anderzijds door de gevoeligheid van het materiaal voor hoge temperaturen en lange verhittingsduur. Platen tot 3 mm kan men éézijdig verwarmen, bij dikkere is tweezijdige verwarming nodig. Verwarming in een vloeistof, bijvoorbeeld, glycol is, waar mogelijk, de beste methode.

#### 10.5.5. *Verspanen*

Verspanende bewerkingen kunnen op kunststoffen worden toegepast, echter met inachtnaam van een aantal beperkingen ten opzichte van soortgelijke bewerkingen voor metalen:

- De geringere stijfheid maakt goede ondersteuning en inklemming noodzakelijk, bovendien mogen de verspaningskrachten niet groot zijn.
- Brosse kunststoffen kunnen moeilijkheden geven bij stans- en snijbewerkingen.
- Door de lage verwekingstemperatuur, gecombineerd met het lage warmtegeleidingsvermogen is een zeer goede koeling nodig en een beperking in de aanzet.
- Absorptie van water, olie etc. kan door zwellen de maatoleranties beïnvloeden, bovendien kunnen sommige oliën en vetten spanningscorrosie veroorzaken.
- Sommige kunststoffen kunnen bij verhitting irriterende of giftige dampen ontwikkelen (PVC en, in het bijzonder, fluorhoudende polymeren).
- Terugvering van het materiaal kan de maatvoering beïnvloeden; bij bijvoorbeeld boren is daarom een overmaat tot enkele 0,1 mm wenselijk.

Verspanende bewerking is duur door de hoge arbeidskosten. Dit speelt in het algemeen geen rol wanneer het om enkele exemplaren gaat. Bij serieproductie wordt spuitgieten voordeliger, waarbij ook het prijsverschil tussen halffabrikaat en grondstof en het materiaalverlies bij het draaien van belang zijn.

#### 10.5.6. *Lassen*

Lassen van halffabrikaten zoals plaat, buis of folie wordt in hoofdzaak toegepast voor artikelen in de technische sector (pijpinstallaties, tanks, plaatbekleding enz.) en in de verpakkingsector (verpakkingsfolie).

Doordat de viscositeit van het plastisch gemaakte materiaal altijd hoog blijft heeft er geen spontaan samenvloeien van de gesmolten massa's plaats; dit geschiedt uitsluitend tengevolge van een bepaalde, tijdens het lassen uitgeoefende druk. Hierdoor is de lastechniek van kunststoffen sterk verschillend van die van metalen. Een ander belangrijk verschil met het lassen van metalen is de lagere soortelijke warmte van kunststoffen per volume-eenheid; gecombineerd met het feit dat de smelttemperatuur veel lager ligt, maakt dit dat de warmte per volume-eenheid minder dan 10% is van die men bij metalen moet toevoeren. Bovendien vloeit de warmte door de slechte warmtegeleiding veel minder weg zodat het materiaal op de niet verwarmde plaatsen vrijwel koud blijft. Door de veel grotere thermische uitzettingscoëfficiënten van plastics moet men, meer nog dan bij metaallassen, rekening houden met het ontstaan van krimpspanningen tijdens het afkoelen. Deze spanningen kunnen bij materialen die daar gevoelig voor zijn, crazing veroorzaken in en bij de lasnaad. Crazing kan eveneens optreden als gevolg van spanningen die hun oorsprong vinden in kristalliniteits- en textuurverschillen door de lokale warmtebehandeling.

Een veel gebruikte lasmethode is het draadlassen, waarbij een door verhitte plastisch gemaakte lasdraad in een V-vormige groef tussen de aaneen te lassen platen gedrukt wordt. Dikwijls worden twee materiaaloppervlakken aan elkaar gelast zonder dat extra materiaal wordt toegevoegd. Men maakt bijvoorbeeld bij spiegellassen gebruik van een verwarmde metalen plaat, de lasspiegel, waar de te lassen onderdelen tegen worden gedrukt. Is het materiaal voldoende plastisch geworden dan verwijdert men de lasspiegel en drukt de plastische vlakken tegen elkaar. Bij omzetlassen wordt door een V-vormig verwarmingslichaam een groef in het materiaal gesmolten, waarna de plaat over de groef geknikt wordt en de vlakken van de groef gelast. Bij moflassen worden de binnenkant van de mof en de buitenkant van het buisuiteinde plastisch gemaakt en daarna in elkaar gedrukt. Dikwandige buizen worden wel met wrijvingswarmte gelast; beide einden worden tegen elkaar gedrukt en snel ten opzichte van elkaar gedraaid; bij voldoende plasticiteit worden de lasvlakken tot stilstand gebracht en door de druk aaneengelast.

Het lassen van folies vereist een speciale aanpak in verband met de geringe dikte. Bij uitwendig verwarmen van twee overlappende randen wordt de warmte juist aan de verkeerde kant van het folie toegevoerd, zodat gevaar voor wegsmelten bestaat. Met zeer kortstondige, elektrisch teweeggebrachte, warmtestoten (warmteïmpulslassen) kunnen nog goede lassen gemaakt worden, echter alleen bij geringe foliedikte (tot 0,2 mm) en met bijzondere voorzieningen om kleven aan de kleminrichting tegen te gaan.

Veel aantrekkelijker is het, de folies inwendig te verwarmen, namelijk met behulp van een hoog-frequent elektrisch veld. Hierbij blijft de kleminrichting koud en

ontstaat de hoogste temperatuur in de lasvlakken. Alleen polymeren met een niet te lage diëlektrische verliesfactor komen voor deze techniek in aanmerking zoals onder andere PVC en PMMA. Daarentegen kunnen PE, PP en PS niet hoogfrequent gelast worden.

Een moderne methode is het zogenaamde ultrasonoorlassen. Hierbij worden geluidsgolven van een hoge frequentie en hoge intensiteit in de te lassen materialen gestuurd vanuit een trillende bron. De demping in het polymeer transformeert de geluidsenergie in de warmte, benodigd voor het lasproces, terwijl, alweer, de klemplaten koud blijven.

Een speciaal lasprobleem treedt op bij folies die een één- of twee-assige oriëntatie bezitten. Verwarming tot verweking brengt bij deze folies onherroepelijk grote krimp teweeg. Dit probleem wordt dikwijls ondervangen door, vooral bij PP en PE, door co-extrusie extra laagjes op de folie aan te brengen van een polymeer dat goed hoogfrequent lasbaar is. De warmte wordt dan uitsluitend ontwikkeld in de buitenlaagjes die voor de lasverbinding zorgen.

#### *10.5.7. Lijmen*

De hechting van een lijm aan een te lijmen oppervlak kan op drie verschillende principes berusten:

- Mechanische verankering van de lijm in het oppervlak. Dit moet ruw of poreus zijn en de lijm moet goed in de poriën kunnen doordringen.
- Absorptie van de lijm in het oppervlak. De lijm moet dan een oplosmiddel bevatten dat de te lijmen kunststof doet zwellen. Hierdoor kan de lijm in het oppervlak dringen en na verdamping van het oplosmiddel hecht de lijmlaag goed aan het oppervlak. Men gebruikt als lijm wel een oplossing van het te lijmen polymeer.
- Adsorptie van de lijm aan het oppervlak kan, ook bij gladde en niet zwellbare materialen, tot een goede verbinding leiden. De hechting berust op adhesie, dat wil zeggen de moleculaire attractie tussen de lijmmoleculen en die van het te lijmen materiaal.

Er zijn polymeren die niet zwellen of oplossen en die geen adhesie vertonen met enige lijmsort. Hiertoe behoren onder andere PE en PP, die dus niet zonder meer te verlijmen zijn. Men kan echter een uiterst dun oppervlaktelaagje van deze polymeren chemisch modificeren met behulp van een elektrische ontladingsboog of met sterk etsende chemicaliën, zodat adhesie kan optreden en lijmen mogelijk wordt. Soortgelijke oppervlaktebehandelingen worden overigens ook toegepast om deze polymeren bedrukbaar te maken met verf of inkt.



Polymeren spelen een grote rol in het vervaardigen van lijmen. Hierin zijn drie groepen te onderscheiden: thermoplastische lijmen, thermohardende lijmen en op rubbers gebaseerde lijmen. Thermoplastische lijmen worden verwerkt in de vorm van oplossingen of waterige dispersies. Het zijn in het algemeen één-component systemen. De aanwezigheid van het oplos- of dispersiemiddel is een nadeel, omdat het verdampen hiervan tijd kost en bovendien leidt tot een aanzienlijke volumevermindering. Een bekende thermoplastische lijm is polyvinylacetaat, dat als oplossing of als dispersie gebruikt wordt. Een ander type, polyvinylether, is in feite een hoog visceuze vloeistof, die door zijn hoge viscositeit een zekere hechting geeft, doch kleverig blijft.

Thermohardende lijmen zijn meestal tweecomponentsystemen en kunnen zowel koud- als warmhardend zijn. De componenten moeten kort vóór het lijmen gemengd worden en hebben daarna een beperkte verwerkingstijd. Gebruikte systemen zijn: fenol-formaldehyde, polyesterharsen en epoxyharsen. De laatste hebben een zeer hoge hechtcracht aan vrijwel alle materialen.

Lijmen op rubberbasis worden gebruikt als waterige dispersie, oplossingen of oplosmiddelvrije vloeibare systemen. Soms vindt na het lijmen vulcanisatie plaats, soms blijft de rubber onvernet. Toegepast worden systemen op basis van butylrubber, polyisobuteen en polychloropreen. Een recentere ontwikkeling is het gebruik van thermoplastische rubber (blokcopolymeer van butadien en styreen), die als 'hot-melt-adhesive' in vloeibare toestand wordt aangebracht en na afkoelen een sterke, elastische hechtlaag vormt.

#### *10.5.8. Oppervlakteveredeling*

In sommige gevallen wordt een decoratieve of beschermende laag op een kunststof-voorwerp aangebracht. Laklagen kunnen opgebracht worden vanuit een oplossing, waarbij de keus van het oplosmiddel zeer belangrijk is in verband met mogelijke zwellings- of spanningscorrosie van de kunststof. Moet de laklaag 'gebakken' worden dan wordt de baktemperatuur beperkt door de verwekingstemperatuur van het polymeer. Het vormen van crazes is bij een lakbehandeling nooit geheel te voorkomen; meestal moet rekening gehouden worden met een achteruitgang van de slagsterkte tot ca. de helft van de oorspronkelijke waarde.

Flexibele kunststoffen en rubbers worden uiteraard alleen met rubberelastische lakken behandeld, voornamelijk met lakken op polyurethaanbasis die bovendien bestand zijn tegen oxydatie, oliën, benzine en UV-licht. Behalve voor rubbers worden polyurethaanlakken ook gebruikt voor veel kunststoffen: PVC, polyamiden, ABS en glasgewapende gietharsen.

Er zijn polymeren, zoals PE en PP, die vóór het lakken (evenals bij lijmen) een

oppervlaktebehandeling moeten ondergaan, zodanig dat er aan het oppervlak een verandering in de chemische structuur ontstaat. Deze behandeling kan bestaan uit het korte tijd blootstellen aan een hete, sterk oxyderende vlam, uit een elektrische corona-ontlading of uit het laten inwerken van een krachtig oxydatiemiddel.

Een andere wijze van oppervlakteveredeling is het metalliseren van kunststoffen. Zeer dunne metaallagen (tot enkele  $\mu\text{m}$ ) worden opgebracht door het opdampen van metaal in vacuüm. Dit kan bij ieder type kunststof worden uitgevoerd. Gemetalliseerde foliën vinden toepassing in de elektrotechniek en als reflectoren voor warmtestraling. Het aanbrengen geschiedt door in een elektrische oven aluminium te verdampen, zodat de damp condenseert op het te behandelen oppervlak; meestal wordt nog een beschermend transparant laklaagje opgebracht.

Het voorzien van kunststofvoorwerpen van een dikkere metaallaag (10 – 30  $\mu\text{m}$ ) is een aanzienlijk ingewikkelder procédé. Met een aantal voorbehandelbaden moet de kunststof zodanig gemodificeerd worden dat eerst langs chemische weg een koper- of nikkellaagje kan worden neergeslagen. Bij ABS maakt men gebruik van het feit dat dit materiaal een twee-fasen systeem is bestaande uit een harde matrix waarin rubberbolletjes zijn gedispergeerd. De rubberbolletjes aan het oppervlak worden chemisch weggeëetst waardoor een ruw poreus oppervlak ontstaat dat een goede hechting biedt aan het chemisch neergeslagen koper of nikkel. Daarna is het aanbrengen van verdere lagen koper, nikkel en chroom eenvoudig mogelijk langs elektrolytische weg. Voor polypropreen, PMMA en polyamiden zijn ook voorbehandelingssystemen ontwikkeld voor het chemisch deponeren van de eerste metaallaag.

Metaallagen hebben een decoratieve functie maar ook beschermen ze de kunststof tegen krassen, slijtage, chemische aantasting en lichtveroudering. Bovendien dragen ze aanzienlijk bij tot de buigingsstijfheid van een voorwerp omdat de verstijvende metaallaag juist aan het oppervlak de grootste bijdrage tot deze grootheid levert.

## **10.6. Vormgeving samengestelde kunststoffen**

### *10.6.1. Algemeen*

Van een aantal samengestelde kunststoffen wijken de vormgevingstechnieken nauwelijks af van die van de enkelvoudige. Dit geldt voor polymeermengsels, polymeren met deeltjesvormige versterkende vulstoffen en polymeren met korte glasvezels. Er zijn echter twee categorieën die een aparte behandeling vragen, namelijk de gewapende thermoharders en de kunststofschuimen. De eerste worden in het vormgevingsproces door impregneertechnieken vervaardigd, bij de tweede komt het samengestelde materiaal, het schuim, eveneens tot stand in de vormgevingsfase.

### 10.6.2. Impregneren

Gewapende thermoharders worden vervaardigd door de versterkende vezelmasa (mat, vezelbundels of weefsel) te impregneren met een vloeibaar harssysteem; nadat de vezelmasa geheel doordrenkt is wordt de hars uitgehard.

In de meeste gevallen bestaat het wapeningsmateriaal uit glasvezels. De vezels kunnen aangebracht worden in zogenaamde ‘rovings’, dat zijn bundels van evenwijdige elementairdraden, elk 5 à 10  $\mu\text{m}$  dik. Deze ‘rovings’ hebben het voordeel dat in verschillende richtingen verschillende sterkten naar wens kunnen worden verkregen. Door bijvoorbeeld bij de fabricage van een cilindrische tank in de dwarsrichting twee maal zo veel glas toe te passen als in de lengterichting wordt de sterkteverhouding aangepast aan de verschillende spanningen die in de wand door de inwendige druk worden veroorzaakt.

Een andere vorm is het glasweefsel, vervaardigd uit rovings. Men kan in zeer verschillende patronen weven, variërend van bijna alle draden in één richting, unidirectionaal of ‘gericht’ weefsel, tot weefsel met in de hoofdrichtingen gelijke aantallen draden: bidirectionale of ‘vierkante’ weefsels.

Weer een andere mogelijkheid is het gebruik van glasmat, bestaande uit glasvilt dat verkregen is door stukken vezel samen te binden met een kleine hoeveelheid polyesterhars. De vezels liggen in alle richtingen willekeurig dooréén. Glasmat is relatief goedkoop en is zeer geschikt voor het opbouwen van voorwerpen met ingewikkelde vormen.

Belangrijk is dat er een goede hechting ontstaat tussen de glasdraden en de hars. De glasbepapening wordt gewoonlijk reeds door de glasfabrikant aan een chemische bewerking onderworpen om de hechting te verbeteren. De belangrijkste hechtmiddelen zijn gebaseerd op methacrylaat-chroom-verbindingen (zogenaamde chroom-hechtmiddel) en op organische siliciumverbindingen (zogenaamde silaanhechtmiddel).

De taak van de hars bestaat vooral uit het bevorderen van een goede spanningsverdeling over de vezels. De mechanische eigenschappen van de combinatie hangen in eerste instantie van de aard van de glasverdeling en van de hoeveelheid glas af.

De fabricage kan op verschillende manieren geschieden. De eenvoudigste is de ‘hand-lay-up’ methode, het aanbrengen en instrijken van de vloeibare hars met de hand. Ook kan het harssysteem (hars + harder) tegelijk met de glasvezels op een vorm worden aangebracht met een spuitpistool. Verdere vormgeving van de geïmpregneerde vezelmasa is mogelijk door gebruik te maken van de atmosferische druk; dit kan men doen door vacuüm te zuigen door een poreuze vorm. Ook kan perslucht worden toegepast (de ‘luchtzakmethode’). Het doorharden kan versneld

worden door een verwarmde pers te gebruiken.

Een meer gestroomlijnde vorm van impregneren is de continue methode waarbij draden vanaf spoelen door een met hars gevulde impregneerbak worden geleid. De geïmpregneerde draden worden daarna in de juiste vorm gebracht. Dit kan een plaat zijn of een profiel ('pultrusion') maar ook kan de natte roving om een doorn worden gewikkeld voor buisfabricage of om een te wapenen vat. Door de keuze van de spoedhoek en de hoeveelheid glas en, bij vaten, door wikkelen om verschillende assen kan men binnen wijde grenzen de sterkte in verschillende richtingen variëren. Uitharding van de op deze wijzen gevormde voorwerpen gebeurt meestal in hete-lucht ovens.

Impregneertechnieken zijn geschikt voor het maken van voorwerpen van sterk variërende afmetingen. Bij de 'hand-lay-up' methode met open mallen en bij spuiten zijn de afmetingen vrijwel onbeperkt. De vacuüm- en de drukzakmethode geven evenmin veel beperkingen in de afmetingen, tenzij in de afmetingen van de beschikbare afdekfolies. De minimum wanddikte bedraagt ca. 1,5 mm bij de open mal-, de vacuüm- en de drukzakmethode en bij koud persen. Bij warm persen zijn wanddiktes tot 1 mm nog mogelijk. Voor wikkelen bedraagt het minimum eveneens ongeveer 1 mm. Maximum wanddiktes bedragen in de praktijk bij warm persen en bij wikkelen ca. 25 mm, bij hand-lay-up ca. 15 mm, bij vacuüm- en drukzakmethode ca. 10 mm, bij continu gefabriceerde plaat 3 mm en bij getrokken profielen 8 mm.

Evenals bij andere vormgevingstechnieken moet men rekening houden met materiaalkrimp bij het uitharden. Bij polyesters bedraagt de krimp van de hars 6 – 10 volume%. Door de glasvulling wordt de krimp met ongeveer de helft verminderd. Wanneer voorwerpen om een mal worden vervaardigd hebben ze de neiging zich op de mal vast te krimpen. Als richtlijn voor verwerkingstechnieken kan men rekenen met een lossingshoek van 2%.

Bij de meeste vormgevingstechnieken is het mogelijk in het product openingen direct bij de fabricage uit te sparen. Hierdoor kunnen verspanende bewerkingen achterwege blijven. Ook schroefdraadbussen, tapeinden, pennen, verstijvingsribben etc. kunnen bij de vervaardiging van het product worden aangebracht en in de glasvezelbewapening verankerd worden.

Behalve glasvezels worden ook in toenemende mate andere vezels gebruikt zoals koolstof- (ook wel grafietvezels genoemd) en aramidevezels. Deze zijn aanzienlijk duurder dan glas maar munten uit in mechanische eigenschappen.

Voor precisiewerk met deze nieuwe vezels, zoals in toepassingen in lucht- en ruimtevaart, zijn tevoren geïmpregnerde vezels, zogenaamde prepregs, beschikbaar: strookjes materiaal waar de vezels zeer nauwkeurig uitgelijnd in een harsmassa

liggen ingebed. De hars heeft een partiële uitharding ondergaan, zodat de strookjes hanteerbaar zijn, maar laat nog vervorming en aaneenhechting toe bij de samenstelling van het eindproduct; daarna wordt het geheel bij hoge temperatuur en druk definitief uitgehard.

Tot dusver leek het erop dat alleen thermoharders in aanmerking komen om met lange vezels of weefsels versterkt te worden. Vanouds is dit inderdaad het geval; immers het impregneren gaat vrij gemakkelijk met een niet al te hoog visceuze vloeistof zoals een vloeibaar hars-harder systeem, dat in de vormgevingsfase nog laag-moleculair is. Vloeibare thermoplasten hebben daarentegen een hoge viscositeit die eenvoudig impregneren onmogelijk maakt.

De laatste jaren zijn echter technieken ontwikkeld die ook continue wapening van thermoplasten mogelijk maken. De eenvoudigste manier is, een weefsel en een kunststofplaat op elkaar in een verwarmde pers te leggen en het impregneren onder druk te laten plaatsvinden. Moeilijker is het vormen van een eindproduct uit de verkregen plaat; in gewone plaatvormtechnieken zal de ligging der vezels ontoelaatbaar veranderen. Zoals in vrijwel alle vormgevingstechnieken kunnen ook hier de moderne eindige-elementen methoden met behulp van een computer uitkomst bieden: ze maken het mogelijk om vooraf te bepalen hoe de vezels in de te vervormen plaat moeten liggen om in het eindproduct de optimale versterking in de juiste richtingen te geven.

### 10.6.3. *Schuimen*

Een kunststofschuim is een mengsel van een polymeermateriaal en een gas. De gasbellen kunnen afmetingen hebben van de orde van grootte van 1 mm tot 0,1 mm. Zowel van thermoplastische als van thermohardende en rubberachtige polymeren worden schuimen vervaardigd. In alle gevallen ontstaat de schuimstructuur in de vloeibare fase; bij thermoplasten wordt de structuur gefixeerd door stolling; bij thermoharders en rubbers door de uithardings- respectievelijk vulcanisatiereactie.

Het dispergeren van de gasfase in het vloeibare uitgangsmateriaal kan op twee verschillende manieren plaatsvinden, namelijk door het gas in de vloeistof te kloppen (zoals ook bij eiwit en room) en door het gas in de vloeistof te laten ontstaan (zoals bij bier).

De productie van schuimrubber door opkloppen van rubberlatex is al tientallen jaren bekend. Rubbermatrassen etc. worden nog altijd op deze wijze gemaakt. De latex wordt geklopt tot een schuimige massa en dan in de vorm gegoten. Daarna laat men het water verdampen, en vervolgens de rubber vulcaniseren. De vulcanisatie-ingrediënten (zwavel etc.) zijn van tevoren aan de latex toegevoegd. De dichtheid van rubberlatex-schuim voor matrassen etc. is ca.  $70 \text{ kg/m}^3$ .

Een ander opgeklapt schuim is het ureum-formaldehyde schuim. Men klopt een waterige oplossing van ureum en formaldehyde en de nodige hulpstoffen tot een zeer luchtig schuim. Wanneer men dit laat drogen bij verhoogde temperatuur, treedt de doorharding van het UF op. Men verkrijgt daarbij een uiterst licht schuim van enkele  $\text{kg/m}^3$ , dat wordt toegepast in verpakkingen en als 'kunstsneeuw' in etalages en dergelijke.

De tweede, veel meer toegepaste methode van schuimfabricage is het laten ontstaan van gasbellen in de vloeistof. Hiervoor zijn blaasmiddelen nodig, waarbij we onderscheid kunnen maken tussen fysische en chemische blaasmiddelen. Tot de eerste categorie behoren stoffen die bij hoge druk en/of bij lage temperatuur in het polymeer oplosbaar zijn maar die bij drukverlaging resp. temperatuurverhoging als gas in de vloeistof vrijkomen (ter vergelijking: het in bier opgeloste koolzuurgas vormt belletjes als de druk wordt opgeheven).

Een der bekendste voorbeelden van de werking van een fysisch blaasmiddel is het vervaardigen van polystyreenschuim. De grondstof wordt geleverd als korreltjes waarin pentaan in de polystyreen is opgelost. De korrels worden met stoom tot  $100\text{ }^\circ\text{C}$  verhit. Het polymeer verweekt en tevens gaat het opgeloste pentaan verdampen, waarbij de dampbellen de korrel sterk doen expanderen. Deze schuimbolletjes worden daarna in een gesloten vorm gebracht waar ze bij verdere verwarming tot ca.  $120\text{ }^\circ\text{C}$  nog verder uitzetten, aaneensmelten en de ruimte volledig vullen. Men bereikt op deze wijze massa's met dichtheden van ca.  $10\text{ kg/m}^3$  en hoger met gesloten cellen. Dit PS schuim wordt voornamelijk toegepast als verpakkingsmateriaal voor apparaten en dergelijke en als thermisch isolatiemateriaal. Ook extrusie van polystyreenschuim tot platen is mogelijk; de in de machine optredende druk voorkomt schuimvorming; pas na uittreden uit de spuitmond verdampt het pentaan en ontstaat de schuimstructuur. Meestal gaat men bij het extrusieproces uit van gewone polystyreenkorrels; in de extrusiecilinder wordt dan pentaan onder druk in de vloeibare massa geïnjecteerd. mengt zich en vormt het schuim weer na uittreden uit de machine.

Naast fysische bestaan ook chemische blaasmiddelen. Dit zijn stoffen die bij verhitting een chemische reactie ondergaan die gepaard gaat met afsplitsing van een gasvormige component, bijvoorbeeld stikstof (vergelijk het rijzen van deeg door de bij gistingsreactie ontstane gassen). Chemische blaasmiddelen worden onder andere gebruikt in PVC, PE, PP, etc. Het opschuimingsproces kan plaats vinden in standaard verwerkingsmachines zoals extruders en spuitgietmachines.

De gasontwikkeling kan ook het gevolg zijn van dezelfde chemische reactie die het polymeernetwerk vormt, uiteraard alleen bij rubberachtige en thermoharderschuimen. De belangrijkste voorbeelden zijn de polyurethaanschuimen waarvan twee

hoofdsoorten zijn: zachte en harde. Beide worden gevormd uit een reactie van een vloeibare polyalcohol met een isocynaat, waarbij koolzuurgas vrijkomt dat als blaasmiddel dient. Het proces verloopt als volgt. De vloeistoffen worden na menging in een mengkop in de gietvorm gebracht, waarna de reactie vrijwel onmiddellijk begint. Tijdens deze reactie wordt koolzuurgas ontwikkeld waardoor de vloeistof mousseert. Bij de reactie komt warmte vrij hetgeen weer versnellend op de reactie werkt waardoor de massa snel opschuimt en tamelijk abrupt van de vloeibare in de rubberachtige toestand overgaat. Men voert het proces meestal continu uit door de mengkop heen en weer te bewegen boven een transportband met opstaande kanten. De nog vloeibare massa bedekt de bodem en wordt door de band meegenomen. Aan het eind van de band is het schuim volledig gevormd. Men produceert op deze wijze een schuimband van enkele m<sup>2</sup> doorsnede met een snelheid tot 10 m/min.

De blokken kunnen versneden worden tot matrassen, tot isolerend schuimfolie of tot willekeurige vormen. Het schuim heeft een dichtheid van ca. 15 kg/m<sup>3</sup> en een open-cellige structuur. Dit laatste is een gevolg van het verdwijnen van de tussenwanden tussen de bellen als deze een dichtste stapeling vormen in een nog niet te hoog visceuze vloeistof. Het schuim bestaat uit een skelet van elastische staafjes, een structuur die ideaal is voor toepassing in matrassen; bij samendrukking kan de lucht snel ontwijken en bij opheffen van de belasting weer binnenstromen.

Harde polyurethaanschuimen worden op praktisch dezelfde wijze vervaardigd. Men gaat dan van soortgelijke componenten uit namelijk polyolen en isocyanaten doch van een andere samenstelling waarbij een aanzienlijk sterkere vernetting optreedt. Door een ander verloop van de viscositeit tijdens uitharden en rijzen komen in hard polyurethaanschuim meer gesloten cellen voor; zelfs kan men door een kunstgreep vrijwel geheel geslotencellige structuren verkrijgen. Men wijzigt de receptuur dan zodanig dat de hoeveelheid ontwikkeld koolzuur aanzienlijk minder is en voegt een fysisch blaasmiddel toe, tot dusver meestal freon, hoewel men tegenwoordig, in verband met milieubezwaren (ozonlaag), op andere blaasmiddelen overgaat. Door de bij de reactie ontwikkelde warmte verdampt deze stof uit het mengsel en werkt daarbij als opblaasmiddel, op een moment dat de viscositeit al zover gestegen is dat zich alleen nog maar gesloten cellen kunnen vormen. Harde polyurethaanschuimen worden voornamelijk als warmte-isolerend materiaal toegepast. Het kan als plaat worden gebruikt, maar ook is het mogelijk het schuim ter plaatse te vormen bijvoorbeeld met spuitpistolen op de buitenwand van een opslagtank. Bij koude-isolatie is een gesloten cel structuur zeer belangrijk om waterdampdiffusie en ijsvorming binnen het schuim te voorkomen. Deze verschijnselen kunnen verder tegengegaan worden door aan de 'warme' zijde een waterdampafsluitende laag aan te brengen. Holle ruimten zoals spouwmuren en wanden van koelkasten kunnen ook gevuld worden met schuim dat ter plaatse wordt gevormd. Hard polyurethaanschuim

en ureumformaldehydeschuim worden voor dit doel dikwijls gebruikt.

Hardschuimplaten aan weerszijden bedekt met een dunne huid van bijvoorbeeld spaanplaat, glasgewapende kunststof of metaal, vormen lichte en stijve sandwichpanelen die als hoogwaardige bouwelementen toepassing vinden.

Sterk in opkomst zijn de zogenaamde structuur- of integraalschuimen, bestaande uit een kern van schuim die continu overgaat in een massieve huid. Van hard of halfhard polyurethaanschuim worden vormstukken van tientallen kg vervaardigd door het mengsel van de te reageren vloeistoffen in te spuiten in een vorm die draai-bewegingen uitvoert om de massa goed te verdelen. Een druk van minder dan 2 bar is voldoende om aan de matrijswand het materiaal vóór het verstarren tot massieve huid te verdichten. De cyclustijden liggen meestal tussen 5 en 15 minuten. De dichtheden variëren, afhankelijk van het toepassingsgebied, tussen 200 en 900 kg/m<sup>3</sup>. Metalen inzet- en verbindingstukken kunnen tevoren in de vorm worden geplaatst en daarna ‘vanzelf’ in het vormstuk worden ingeschuimd.

Thermoplastische structuurschuimen vervaardigt men meestal in spuitgietmachines. Het gas wordt of gevormd uit een chemisch blaasmiddel of onder druk in de gesmolten massa in de machine toegevoerd. De smelt wordt in de matrijs geïnjecteerd tot deze voor bijvoorbeeld 60 à 80% gevuld is, waarna het opschuimen het vullingsproces voltooit. De matrijs behoeft slechts tegen de druk van het expanderende gas (10 à 20 bar) bestand te zijn; het sluitmechanisme kan dus zeer eenvoudig zijn en de matrijs kan licht worden uitgevoerd.

Thermoplastisch structuurschuim (onder andere van PVC, PP, gemod. PP0, PC etc.) wordt op grote schaal toegepast voor meubels, apparaatkasten, autocarosserieonderdelen etc. De grote voordelen liggen in de eerste plaats in de hierboven genoemde eenvoudige vervaardigingstechniek, voornamelijk voor grote tot zeer grote vormstukken. Daarnaast is de extra grote stijfheid van het materiaal een belangrijk voordeel. Dit klinkt op zichzelf paradoxaal: het aanbrengen van gasbelletjes werkt immers verlagend op de elasticiteitsmodulus. Globaal kan men stellen dat voor een schuim van betrekkelijk hoge dichtheid de modulus evenredig is met het kwadraat van de dichtheid; voor lage dichtheid ongeveer evenredig met de dichtheid. Beschouwen we nu echter de buigingsstijfheid van een staaf dan neemt deze toe met de derde macht van de dikte; een staaf van schuim heeft daardoor toch nog een aanzienlijk hogere buigstijfheid dan een massieve staaf van hetzelfde gewicht. In de meeste gevallen worden staven en platen op buiging en knik belast; constructies worden bij hetzelfde gewicht dus aanzienlijk stijver bij toepassing van schuim. Voor structuurschuim geldt dit in nog sterkere mate: de stijve huid werkt extra verstijvend bij buigbelasting.



# 11

## Materiaalgegevens

Een aantal eigenschappen van diverse polymeren is in de voorgaande hoofdstukken schematisch behandeld.

Uitvoerige tabellen van materiaaleigenschappen zouden voor dit boek te ver voeren; ze kunnen in overvloed gevonden worden in de voor dit doel verschenen handboeken en in de vele brochures van grondstoffabrikanten.

Daarom op deze pagina's alleen een paar summiere, geenszins volledige, overzichten van enkele belangrijke eigenschappen die in verschillende hoofdstukken ter sprake zijn gekomen.

Bij het gebruik van deze gegevens dient bedacht te worden dat ze meestal slechts een zeer betrouwbare waarde hebben. Een eerste reden hiervoor is dat, zoals we eerder gezien hebben, alle eigenschappen van kunststoffen sterk van de temperatuur en van de tijd afhangen, zodat getabellerde waarden zeker niet als materiaalconstanten beschouwd mogen worden.

In de tweede plaats bestaat er binnen een bepaald soort polymeer een breed assortiment typen, zowel wat betreft kleine variaties in de ketenstructuur en verschillen in ketenlengte en -verdeling, als ook op het gebied van hulpstoffen ter verbetering van slagsterkte, brandwerendheid, stabiliteit enz.

Ten slotte moet bedacht worden dat, zelfs bij een goed gedefinieerde kunststof en bij een standaard meetmethode, de eigenschappen sterk kunnen afhangen van de wijze waarop het proefstuk vervaardigd is; de condities tijdens de monstervoorbereiding kunnen onderling verschillen en bovendien sterk afwijken van die waaronder een voorwerp in een vormgevingsproces tot stand komt. Dit betreft bijvoorbeeld krimpspanningen, oppervlaktegesteldheid, kristallijne structuur, en vooral oriëntatietoestanden.

## 11.1. Thermoplasten

Afkorting	Naam	Dichtheid kg/dm <sup>3</sup>	Prijs- klasse*
LDPE	Lage-dichtheid polyetheen	0,92	1
HDPE	Hoge-dichtheid polyetheen	0,95	1
PP	Polypropeen	0,90	1
PVC	Polyvinylchloride	1,38	1
PS	Polystyreen	1,05	1
TPS	Slagvast polystyreen	1,05	1
SAN	Styreen-acrylonitril copolymeer	1,08	2
ABS	Acrylonitril-butadieen-styreen copolymeer	1,05	2
ASA	Acrylonitril-styreen-acrylaat copolymeer	1,07	3
PMMA	Polymethylmethacrylaat	1,18	2
PA 6	Polyamide-6 (nylon-6)	1,13	4
PA 6.6	Polyamide-6.6 (nylon-6.6)	1,13	4
PA 11	Polyamide-11 (nylon-11)	1,04	4
PA 12	Polyamide-12 (nylon-12)	1,02	4
POM	Polyoxymethyleen	1,42	3
PC	Polycarbonaat	1,22	4
PET	Polyetheentereftalaat	1,37	1
PBT	Polybuteentereftalaat	1,29	3
PPE/PS	Polyfenyleenether + polystyreen	1,06	3
PSU	Polysulfon	1,24	5
PPS	Polyfenyleensulfide	1,34	4
PI	Polyimide	1,43	6
PTFE	Polytetrafluoretheen	2,17	6
FEP	Hexafluorpropeen-tetrafluoretheen copolymeer	2,15	7
PVDF	Polyvinylideenfluoride	1,78	6
ETFE	Tetrafluoretheen-etheen copolymeer	1,70	7
CA	Celluloseacetaat	1,30	3
CAB	Celluloseacetaat-butyraat	1,20	3
PB	Polybuteen	0,92	2
PMP	Polymethylpenteen	0,83	4
PEEK	Polyether-ether-keton	1,30	7
PES	Polyethersulfon	1,37	7
PK	Polyketon	1,24	3

* prijsklasse	1	2	3	4	5	6	7
€/kg	0,5–1.25	1,25–3	3–5	5–9	9–15	15–25	25–50

Afkorting	E-modulus (korte duur)	Treksterkte (korte duur)	Rek bij breuk	Kerfslag- sterkte
	MPa	MPa	%	kJ/m <sup>2</sup>
LDPE	150–250	20	300–1000	> 40
HDPE	600–1400	30	100–1000	5–20
PP	1100–1600	30–70	150–700	3–15
PVC	2900–3400	50–80	20–40	2–5
PS	3000–3600	45–60	3–4	2
TPS	1600–2500	20–50	20–50	5–10
SAN	3600	70–80	5	3
ABS	1600–3000	20–50	15–30	8–30
ASA	2300–2600	45–60	15–20	7–14
PMMA	3300	50–80	3–7	2–3
PA 6	1000–2000	35–50	150–250	> 20
PA 6.6	1700–2000	55–60	100–200	15–20
PA 11	1100–1200	40–45	200–250	30–40
PA 12	1200–1350	40–45	100–350	15–30
POM	3000–6000	65–70	15–60	5–8
PC	2000–2200	60–65	80–150	20–35
PET	2800–3100	55–75	50–150	3–6
PBT	2600–2800	50–55	100–200	3–6
PPE/PS	2200–2500	50–65	60	> 15
PSU	2450	75–90	50–100	3–10
PPS	3400	75	3	
PI	3200	75–90	4–8	4–8
PTFE	450–750	20–40	250–500	14–16
FEP	360	18–22	250–330	> 20
PVDF	800–1800	40–50	50–200	> 20
ETFE	850–1400	30–55	200–400	> 20
CA	1500–3000	50–60	30–40	5–30
CAB	500–2000	35–50	20–70	5–30
PB	450–600	22–25	200–350	> 40
PMP	1500	25–30	15	3–10
PEEK	3700	90	50	55
PES	2440	84	40–80	
PK	1500	55	350	20

Afkorting	$T_g$	$T_m$	Vicat B	ISO/A	$\lambda$	$\alpha$	$c$
	°C	°C	°C	°C	W/m·K	10 <sup>-5</sup> /K	kJ/kg·K
LDPE	-120	110	55	35	0,35	23	2,4
HDPE	-120	130	70	45	0,45	13	2,1
PP	-15	170	90	60	0,24	18	1,7
PVC	87	-	85	70	0,16	8	0,9
PS	95	-	90	85	0,15	7	1,3
TPS	90	-	85	80	0,17	8	1,3
SAN	105	-	100	85	0,18	7	1,2
ABS	105	-	100	95	0,17	9	1,4
ASA	100	-	85	85	0,18	9	
PMMA	110	-	100	95	0,19	7	1,45
PA 6	50	223	210	85	0,21	10	1,9
PA 6.6	50	260	230	90	0,20	8,5	1,7
PA 11	45	175	170	70	0,27	12	1,4
PA 12		175	170	70	0,23	9	1,2
POM	-50	175	165	115	0,29	12	1,5
PC	150	-	145	135	0,21	6,5	1,3
PET	75	260	170	80	0,24	7	1,0
PBT	40	210	180	60	0,21	7	1,3
PPO/PS	140	-	130	125	0,23	6,5	1,25
PSU	190	-	185	175	0,22	5,5	1,0
PPS	85	290		135	0,29	5,5	
PI	> 400	-		> 250	0,52	5,5	1,15
PTFE	126	327	110	55	0,25	12	1,0
FEP		290			0,23	9	1,15
PVDF	-40	170	130	92	0,12	8,5	1,4
ETFE		270		75	0,24	7,5	1,95
CA	70	210	70	60	0,20	10	1,5
CAB	55		65	60	0,20	12	1,5
PB	-25	130	85	60	0,23	12	1,8
PMP	130	240	165		0,17	12	2,2
PEEK	143	334		160	0,25	4,7	
PES	230		226	210			
PK	15	220	205	100	0,27	11	1,8

$T_g$  = glas-rubber overgangstemperatuur

$T_m$  = smeltpunt

Vicat B = vervormingstemperatuur bij 10 N naaldbelasting

ISO/A = vervormingstemperatuur bij 1,85 MPa buigspanning

$\lambda$  = warmtegeleidingscoëfficiënt

$\alpha$  = lineaire uitzettingscoëfficiënt

$c$  = soortelijke warmte

	water adsorptie (ASTM)	bestandheid tegen						
		zuren			basen		oliën en vetten	het weer*
		zwak	sterk	oxyd.	zwak	sterk		
LDPE	< 0,01	++	□	--	++	++	+	□
HDPE	< 0,01	++	□	--	++	++	+	□
PP	0,02	++	□	--	++	++	+	□
PVC	0,04-0,4	++	++	□	++	++	+	++
PS	0,03-0,1	++	+	-	+	+	+	-
TPS	0,05-0,6	++	□	-	++	++	□	□
SAN	0,2-0,3	++	+	-	++	++	+	□
ABS	0,2-0,4	++	□	--	++	++	+	□
ASA		+	□	--	++	++	+	++
PMMA	0,1-0,4	+	-	□	++	++	++	++
PA 6	1,3-1,9	--	--	--	+	+	+	+
PA 6.6	1,5	-	--	--	+	+	+	□
PA 11	0,3	□	--	--	++	++	++	□
PA 12	0,25	--	--	--	+	+		
POM	0,25	□	--	--	++	++	+	□
PC	0,16	+	□	-	--	--	+	+
PET	0,39	++	+	□	+	-	++	+
PBT	0,08	□	-	□	++	++	++	+
PPO/PS	0,06	++	++		++	++	□	+
PSU	0,02	++	++		++	++	+	++
PPS	0,02	++	□		++		+	++
PI	0,32	++	++	++	-	+	□	
PTFE	0	++	++	++	++	++	++	++
FEP	< 0,1	++	++	++	++	++	++	++
PVDF	0	++	+	--	++	++	+	+
ETFE	0,03	++	++	□	++	++		+
CA	6	□	-	--	□	--	++	□
CAB	1-3	+	-	--	+	□	++	+
PB	< 0,02	++	□	--	++	++	+	□
PMP	0,01	++	++		++	++	+	□
PK	0,5	+	-	-	+	-	++	□

\* Weerbestendigheid kan door de juiste toevoegingen vrijwel altijd verbeterd worden.

**11.2. Thermoharders**

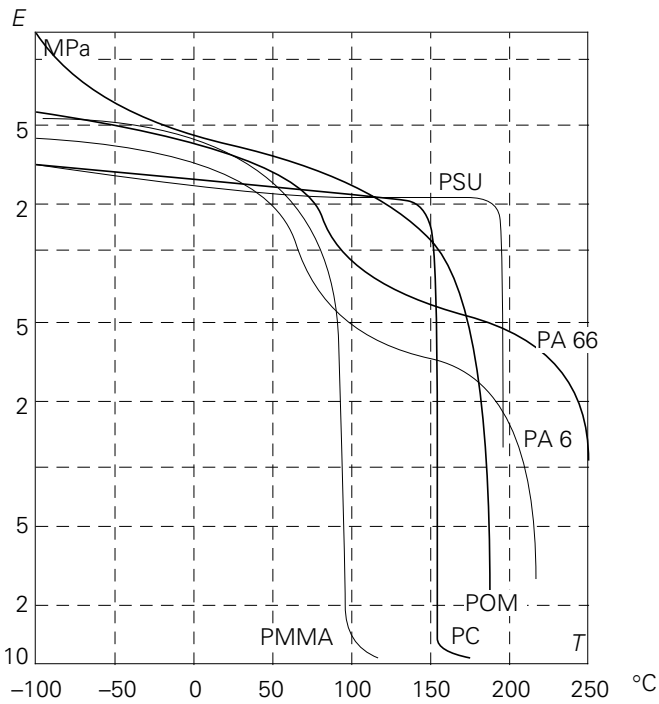
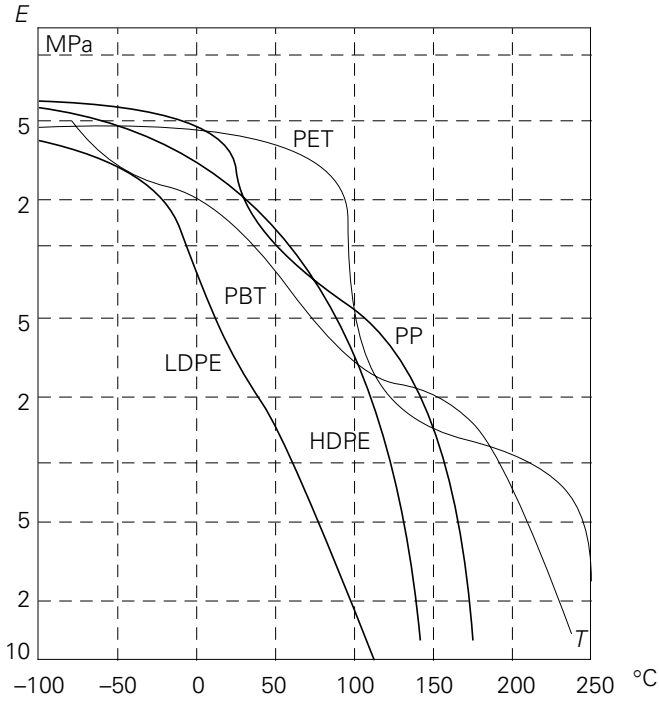
	$d$ kg/dm <sup>3</sup>	$E$ GPa	treksterkte MPa	kerfslagsterkte kJ/m <sup>2</sup>	ISO/A °C
PF fenolformaldehyde					
+ anorg. vulstof	1,8–2,1	6–15	15–25	2–10	120–170
+ org. vulstof	1,4–1,5	4–8	25–30	2–10	120–150
UF ureumformaldehyde					
+ org. vulstof	1,5	6–10	30	6–8	110–140
MF melamineformaldehyde					
+ anorg. vulstof	1,8–2	8–13	25	2	150–200
+ org. vulstof	1,5	6–10	30	2	140–180
UP polyester (normaal)	1,2	3,5	30		70
id (hoge T)	1,2	3,5	55		120
+ korte glasvezels	2,0	12–1 5	30–50	10–20	100–200
EP epoxy (vast)	1,2	4	60	2	90
+ vulstof	1,8	12	40	2–15	100–200
+ korte glasvezels	1,9	15	30–60	10–20	150–220
(vloeibare hars)	1,2	4	55	2	110–160
+ vulstof	1,8	12	45	2–10	130–200
(koudharders)	1,2	4	50	2	40–60
+ vulstof	1,6	12	35	2	45–90

hars	% glas	type	$d$ kg/dm <sup>3</sup>	$E$ GPa	treksterkte MPa
polyester	25	mat	1,35	5	70
polyester	45	mat	1,45	9	140
polyester	50	weefsel	1,60	10	200
polyester	65	weefsel	1,80	19	300
polyester	65	unidirect.	1,80	28	500
epoxy	50	weefsel	1,60	10	220
epoxy	65	weefsel	1,80	18	350
epoxy	65	unidirect.	1,80	30	700
epoxy	78	unidirect.	2,0	60	1700

### 11.3. Rubbers

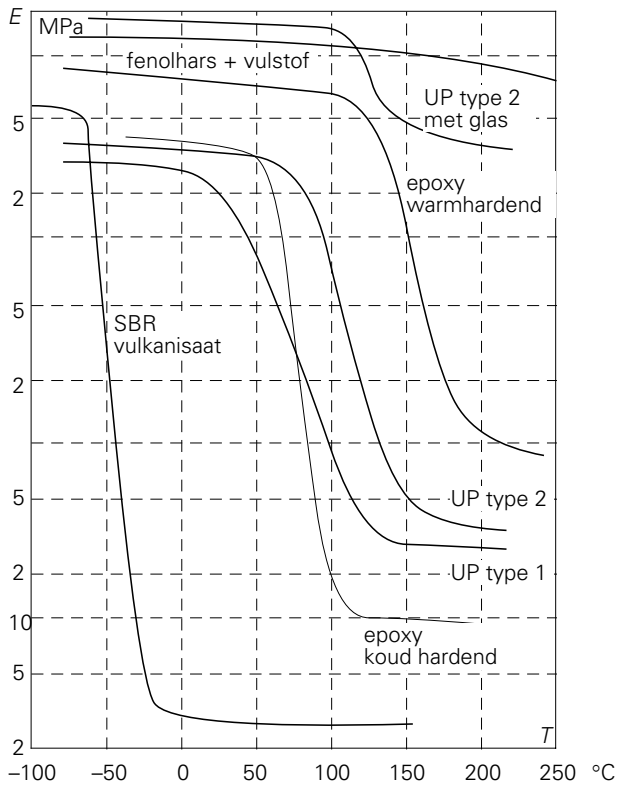
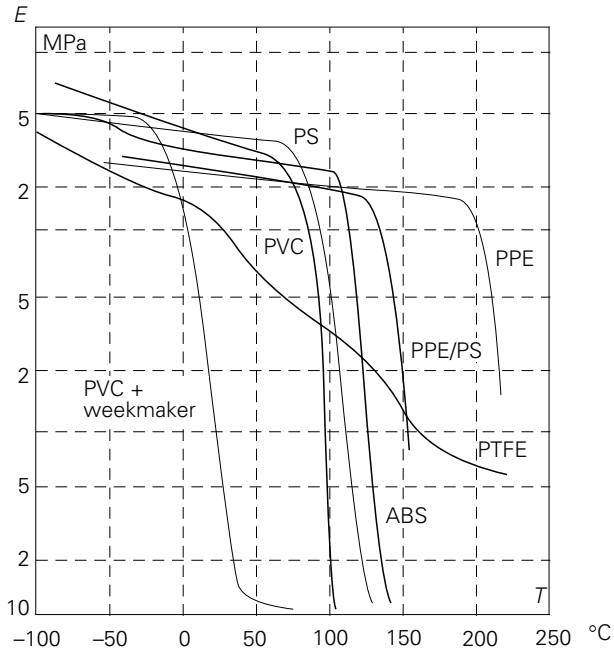
Afk.	Naam	dicht- heid kg/dm <sup>3</sup>	prijs- klasse zie p. 182	min. temp. °C	max. temp. °C	treks ongevuld MPa	gevuld MPa
NR	Natuurrubber	0,92	2	-50	80	18-30	25-35
SBR	Styreen-butadieen-rubber	0,91	2	-45	100	1-2	18-25
BR	butadieenrubber	0,91	2	-70	100	8	17
IR	isopreenrubber	0,91	2	-50	80	27	29
IIR	butylrubber	0,92	3	-45	150	18-21	18-21
CR	chloropreenrubber	1,23	3	-40	115	21-29	21-29
NBR	nitrilrubber	1,00	3	-40	130	4-7	21-32
EPR	etheen-propeen-rubber	0,86	3	-50	120	2	14-23
SI	silicon rubber	1,10	6	-75	270	2	10-14
SBS	thermoplastische rubber	0,95	3	-70	60	20-25	20-25
PUR	polyurethaanrubber	1,07	4	-20	110	20-40	
Fl.R.	fluorhoudende rubbers	1,85	7	-30	280	15-25	15-25

Afk.	elasti- citeit	scheur- weerst.	slijt- weerst.	gasdicht- heid	zon	oxid.	hitte	koolwaterst.	zuren
NR	++	++	++	0	-	+	+	-	□
SBR	+	□	++	□	-	+	++	-	□
BR	+++	□	+++	□	-	□	+	-	□
IR	++	+	++	□	-	□	+	-	□
IIR	--	+	++	++	++	++	++	-	++
CR	++	+	++	+	++	++	++	+	++
NBR	+	+	+	+	-	+	++	+	+
EPR	+	+	++	□	++	++	++	-	++
SI	+	-	-	□	++	++	++	-	+
SBS	++		+	□	-	□	□	-	+
PUR	+	++	++	+	++	++	++	□	-
Fl.R.	+	□	+	++	+	++	++	+	++



Figuur 11.1. Elasticiteitsmodulus als functie van temperatuur voor een aantal kunststoffen.





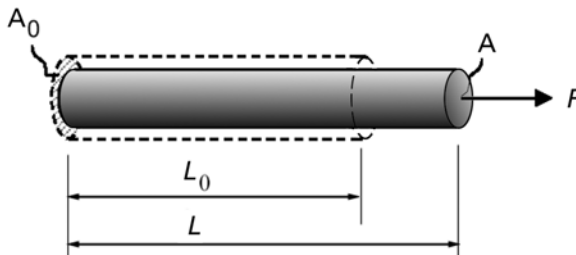
(Vervolg) Elasticiteitsmodulus als functie van temperatuur voor een aantal kunststoffen.

# Appendix

## Verduidelijking van enkele mechanische begrippen

### A1. De elasticiteitsmodulus

In de 17<sup>e</sup> eeuw verrichtte Robert Hooke een uitgebreide studie naar de respons van verschillende materialen<sup>1</sup> op een aangelegde last. Een voorbeeld hiervan is geschetst in figuur A.1; een staaf met initiële lengte  $L_0$  en initieel oppervlak  $A_0$ . Deze staaf wordt vervolgens belast met een kracht  $F$ , waardoor de lengte toeneemt tot  $L$ , en het oppervlak afneemt tot  $A$ . Hooke varieerde de belasting  $F$  en de afmetingen van de staaf voor verschillende materialen. Hij toonde aan dat vaste stoffen initieel een reversibel gedrag vertonen, d.w.z. bij het verwijderen van de kracht neemt de staaf zijn oorspronkelijke afmetingen weer aan: het materiaal gedraagt zich *elastisch*. Bij grote belastingen observeerde hij soms blijvende vervormingen: de staaf was dan enigszins *plastisch* vervormd.



Figuur A.1. Schematische weergave van een cilindrische staaf die uniaxiaal met een kracht belast wordt.

Hooke toonde aan dat in het elastisch gebied, de verlenging,  $\Delta L = L - L_0$ , recht evenredig is met de aangelegde kracht:

$$F = k \cdot \Delta L$$

De evenredigheidsconstante  $k$  is de *stijfheid*, met als dimensie N/m. Het is belangrijk om in te zien dat de stijfheid  $k$  geen materiaalconstante is:  $k$  wordt zeer sterk

---

<sup>1</sup> De materialen die Hooke bestudeerde waren voornamelijk constructiematerialen uit die tijd, dus geen kunststoffen maar metalen en diverse houtsoorten.

beïnvloed door de geometrie van de staaf. Hooke toonde reeds aan dat de stijfheid evenredig is met het oppervlak,  $k \propto A_0$ , en omgekeerd evenredig met de lengte van de staaf,  $k \propto 1/L_0$ .

De jacht naar een materiaalspecifieke, elastische parameter werd voortgezet door Young, die in 1807 de zgn. *elasticiteitsmodulus* definieerde:

*“The modulus of the elasticity of any substance is a column of the same substance, capable of producing a pressure on its base which is to the weight causing a certain degree of compression as the length of the substance is to the diminution of its length.”*

Dat met deze definitie het ijs nog niet gebroken was moge duidelijk zijn. Een moderne formulering werd pas mogelijk nadat Cauchy de begrippen spanning en rek introduceerde. Deze definities zullen we nu even nader bekijken.

## Spanning

De spanning is gedefinieerd als kracht per eenheid van oppervlak. Er zijn twee veel gebruikte definities voor spanning die we introduceren aan de hand van het eenvoudige voorbeeld van de 1-assige belasting in figuur A.1.

1) De ware spanning (Engels: true stress)

Deze is gedefinieerd als de kracht  $F$  gedeeld door het *momentane* oppervlak  $A$ :

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

2) De nominale spanning (Engels: engineering stress)

Deze is gedefinieerd als de kracht  $F$  gedeeld door het *oorspronkelijke* oppervlak  $A_0$ :

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

In het elastisch gebied, bij kleine vervormingen, zijn de verschillen verwaarloosbaar klein. De nominale spanning wordt zeer veel gebruikt omdat men dan tijdens de proef niet de verandering van dwarsoppervlak hoeft te meten.

## Rek

De rek is een maat voor de relatieve verlenging van de staaf; ook hier zijn er verschillende definities:

1) de *verstrekgraad*  $\lambda$

De verstrekkingsgraad is een eenvoudige rekmaat die voornamelijk wordt toegepast bij grote deformaties (bv. bij rubbers)

$$\lambda = \frac{L}{L_0}$$

2) de *ware rek*  $\varepsilon_{\ln}$ , ook wel de logaritmische rek genoemd

$$\varepsilon_{\ln} = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L_0} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \lambda$$

3) de *incrementele rek*  $\varepsilon$

Bij kleine deformaties, zoals in het elastische gebied, is de ware rek te benaderen met:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Met de bovenstaande definities van spanning en rek wist Navier in 1826 de moderne formulering van de elasticiteitsmodulus te introduceren. Deze wetmatigheid staat momenteel bekend als “de wet van Hooke”:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

waarbij  $E$  de elasticiteitsmodulus is. De relatie met de observaties van Hooke wordt duidelijk als we deze relatie terugwerken naar de relatie tussen kracht en verlenging van onze staaf in figuur A.1. Aangezien in het elastische gebied de deformaties klein zijn, gebruiken we de nominale spanning en de incrementele rek definities. Dit levert voor de wet van Hooke:

$$\frac{F}{A_0} = E \cdot \frac{\Delta L}{L_0}$$

hetgeen eenvoudig om te schrijven is tot:

$$F = \left( E \cdot \frac{A_0}{L_0} \right) \cdot \Delta L = k \cdot \Delta L$$

Waarmee duidelijk wordt hoe materiaaleigenschappen ( $E$ ) en geometrische parameters ( $L_0$ ,  $A_0$ ) gezamenlijk de stijfheid  $k$  van de staaf beïnvloeden.

## A2. Speciaal geval: deformatie onder constant volume

Bij grote deformaties zal er een duidelijk verschil zijn tussen de *nominale* spanning  $\sigma$  en de *ware* spanning  $\sigma_t$ . De laatstgenoemde kan echter alleen bepaald worden indien op ieder moment het momentane dwarsoppervlak bekend is. Dit betekent dat tijdens de trekproef continu de verandering van de dwarsafmetingen gevolgd moet worden.

In sommige gevallen blijkt dit echter niet nodig. Bij de deformatie van elastomeren, alsmede bij plastische deformatie van amorfe glazen of semi-kristallijne polymeren, blijkt de deformatie plaats te vinden onder constant volume. Voor ons voorbeeld uit figuur A1. betekent dit dat:

$$A_0 \cdot L_0 = A \cdot L$$

Omschrijving geeft:

$$\frac{A_0}{A} = \frac{L}{L_0} = \lambda$$

Hiermee kan de ware spanning  $\sigma_t$  op eenvoudige wijze worden uitgedrukt in de nominale spanning  $\sigma$ :

$$\sigma_t = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} \cdot \frac{A_0}{A} = \sigma \cdot \lambda$$

Deze relatie maakt het mogelijk om, zonder meting van het momentane oppervlak, toch de ware spanning te berekenen. Let wel, deze relatie geldt alleen wanneer de deformatie onder constant volume plaatsvindt.

# Literatuurlijst

De volgende boeken worden aanbevolen voor verdere studie:

R.J. Young and P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, Chapman and Hall, London, 1992.

F.R. Schwarl, *Polymer-Mechanik*, Springer, Berlin, 1990.

P.C. Hiemenz, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984.

N.G. McCrum, C.P. Buckley en C.B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, Oxford University Press, Oxford, 1988.

H. Domininghaus, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, VDI, Düsseldorf, 1988.

Z. Tadmor en C. Gogos, *Principles of Polymer Processing*, Wiley-Interscience, New York, 1979.

D.H. Morton-Jones, *Polymer Processing*, Chapman and Hall, London, 1989.

R.P. Sheldon, *Composite polymeric Materials*, Appl. Sci. Publ., London, 1982.

Een eenvoudige inleiding:

A.K. van der Vergt, *Kunststoffen in het kort*, Delta Press, 1994.

Breed overzicht over het hele veld:

A.E. Schouten en A.K. van der Vegt, *Plastics*, 9e druk, Delta Press, 1991.

Aantal grepen uit de polymeerkunde:

A.K. van der Vegt, *Kijk op Kunststoffen*, Beaumont, 1999.

# Index

- aantalgemiddelde molmassa, 29, 36, 166, 167, 168, 171  
 ABS, 17  
 acrylonitril-butadien-styreen, 17  
 acrylonitril-styreen-acrylester, 17  
 activeringsenergie, 59, 102, 136, 138  
 activeringsvolume, 136  
 annealen, 140  
 aramidevezel, 88, 258  
 ASA, 17  
 atactisch, 42  
 Avrami-vergelijking, 81
- Banbury-menger, 221  
 binodalen, 195  
 blaasmiddelen, 259  
 blokcopolymeren, 197  
 BR, 21, 24, 28  
 brandgedrag, 182  
 brekingsindex, 85, 86, 187  
 breuk, bros, 166  
 brosheidstemperatuur, 176  
 brosse breuk, 166  
 buigen, 252  
 Burgers model, 123  
 butadienrubber, 21, 24, 28  
 butylrubber, 21, 28
- CA, 19  
 CAB, 19  
 carbochemie, 12  
 cellulose-acetaat, 19  
 cellulose-acetaat-butyraat, 19  
 characteristic ratio, 46  
 chemische blaasmiddelen, 259  
 chemische resistentie, 189, 267  
 chloropreen, 28  
 chloropreenrubber, 21  
 ciscofiguratie, 42, 71  
 coalescentie, 201  
 compliantie, 125  
 composiet, 213  
 Considère constructie, 152  
 Considère, 149  
 copolymeren, 43, 66  
 CR, 21, 28  
 craze initiatie, 145  
 crazes, 133  
 cross-links, 51, 64, 89
- deeltjesversterking, 208
- demping, 68, 163  
 die-swell, 104, 243  
 diëlektrische verliesfactor, 185, 253  
 diëlektrische verwarming, 217, 253  
 dieptrekken, 249  
 differential scanning calorimetry, 68  
 diffusie, 191  
 dipoolmoment, 50  
 dispersiekrachten, 50  
 dispersievorming, 200  
 DSC, 68  
 dubbelbrekendheid, 188  
 dynamisch-mechanische metingen, 196
- eindpuntsafstand, 44  
 Einstein formule, 209  
 elasticiteitsmodulus, 55, 68, 85, 92, 132, 163, 265, 268, 270  
 elastomeer, 200  
 elektrische sterkte, 186  
 elektrische weerstand, 183  
 elektrostatische oplading, 185  
 entanglements, 15  
 EP, 20  
 epoxyhars, 20  
 EPR, 22  
 ETFE, 19  
 etheen-propreen rubber, 22  
 etheen-tetrafluoretheen-copolymer, 19  
 extrusie, 240
- fenol-formaldehyde, 20  
 FEP, 19  
 flash bij spuitgieten, 233  
 flessen blazen, 246  
 Flory-Huggins relatie, 194  
 folie, 102  
 folieblazen, 244  
 fysische blaasmiddelen, 259  
 fysische veroudering, 63, 128, 139, 163
- gebruikstemperatuur, 181  
 gel-permeatiechromatografie, 40  
 geleidende polymeren, 185  
 geleiding, thermisch, 180, 266  
 gemiddelde molmassa, 28  
 geometrische softening, 151
- gewapende kunststoffen, 23  
 gieten, 222  
 glas-rubber overgangstemperatuur, 266  
 glaspunt, 54  
 glastoestand, 54
- half-synthetische polymeren, 11  
 hand-lay-up' methode, 257  
 HDT, 177  
 Heat Deflection Temperature, 177  
 hindering, sterisch, 49  
 hoogfrequente verwarming, 186  
 hulpstoffen, 13
- IIR, 21, 28  
 impregneren, 256  
 intrinsiek deformatiegedrag, 134, 146, 157  
 intrinsieke viscositeit, 38  
 IR, 21, 28, 104  
 ISO/A, 266, 268  
 isopreenrubber, 28, 104  
 isotactisch, 41, 70  
 isotherme kristallisatie, 79
- kalander, 239  
 Kelvin-Voigt element, 121, 163  
 kerfslagsterkte, 169, 265, 268  
 Kerner, 204, 208, 210  
 ketenbreuk, 144  
 ketenconformaties, 43  
 ketenflexibiliteit, 48, 63, 72  
 keteninteracties, 50, 65  
 ketenlengte, 28  
 ketenlengteverdeling, 28  
 ketenoriëntatie, 74, 86  
 ketenoriëntaties, 104  
 ketenregelmaat, 41  
 ketenslip, 144  
 ketenstijfheid, 46  
 ketenstructuur, 24  
 kiemvorming, 76  
 kluwendichtheid, 46  
 korte vezel-versterking, 210  
 kracht-rek diagram, 132, 272  
 krimp bij spuitgieten, 233  
 kristallijn gehalte, 82  
 kristallisatie, 104  
 kristallisatie, isotherm, 79

- kristallisatie, voorwaarde, 69  
kristallisatiesnelheid, 78  
kristalvorm, 83  
kruip, 85, 122, 163
- lamelkristal, 83  
lange vezel versterking, 213  
lange duur sterkte, 163  
lassen, 252  
lassen, ultrasonoor, 253  
lichtverstrooiing, 37  
lijmen, 254  
lokalisatie, 149, 153
- macroscopische respons, 132  
Mark-Houwink vergelijking, 39  
maximale  
gebruikstemperatuur, 181  
Maxwell-element, 120  
mechanische verjonging, 140  
melamine-formaldehyde, 20  
mengbaarheid, 193  
mengen, 220  
mengentropie, 194  
mengextruder, 222  
mengsel, eigenschappen, 203  
mengsels, 22, 66, 193  
mengwals, 221  
MF, 20  
milieuvloeden, 188  
molmassa, -z-gemiddelde, 100  
molmassa, aantalgemiddelde, 36, 166, 167, 168, 171  
molmassa,  
gewichtsgemiddelde, 37, 98, 100, 104  
molmassaverdeling, 40 100, 102  
Mooney-viscositeit, 98
- natuurlijke polymeren, 11  
natuurrubber, 104  
NBR, 21  
netwerk, 13, 15, 51  
Nielsen, 206  
niet-Newtons gedrag, 99, 218  
nitrilrubber, 21  
NR, 104  
nylon, 18, 25, 70, 73, 189
- onverzadigde polyesters, 20  
oplossingen, 47  
oppervlakteveredeling, 255  
osmometrie, 37  
ouderdomsbrosheid, 163
- PA, 18, 25, 70, 73, 189  
PAN, 27, 65, 71, 72  
PB, 20, 27, 65, 70  
PBT, 18, 26  
PC, 18, 25, 64, 104  
PE, 16, 24, 43, 64, 69, 72, 85, 102, 166  
PEEK, 20, 26, 163  
PEO, 25  
permeabiliteit, 191  
persen, 225  
PES, 20, 26  
PET, 18, 25, 64, 70, 247  
petrochemie, 12  
PF, 20  
PI, 19, 27, 64  
PIB, 27, 69  
plaatvormen, 247  
plunjerspuitgietsmachines, 231  
PMMA, 17, 27  
PMP, 20, 65  
polyacetyleen, 24  
polyacrylonitril, 27, 65, 71, 72  
polyamide, 18, 25, 73, 189  
polyamiden, 70  
polybutadieen, 21, 24, 28  
polybuteen, 20, 27, 65, 70  
polybuteentereftalaat, 18, 26  
polycarbonaat, 18, 25, 59, 60, 64, 104, 163  
polychloropreen, 21, 28  
polycondensatie, 13  
polyetheen, 16, 24, 69  
polyetheen, 43, 64, 72, 85, 102, 166  
polyetheenoxyde, 25  
polyetheentereftalaat, 18, 25, 64, 70, 247  
polyetheretherketon, 20  
polyetheretherketon, 26, 163  
polyethersulfon, 20, 26  
polyfenyleenether, 18, 26, 66, 193  
polyfenyleenoxyde, 18  
polyfenyleensulfide, 19, 26, 64, 69  
polyimide, 19, 27, 64  
polyisobuteen, 27, 69  
polyisopreen, 28, 104  
polymeren, geleidend, 185  
polymeren, gewapend, 23  
polymeren, half-synthetisch, 11  
polymeren, natuurlijk, 11  
polymerisatie, 12  
polymerisatiegraad, 28, 34  
polymethylmethacrylaat, 17, 27  
polymethylpenteen, 20  
polymethylpropeen, 65  
polyoxymethyleen, 18, 25, 69  
polypropeen, 16, 27, 64, 65, 70, 72  
polystyreen, 17, 27, 64, 72  
polysulfon, 19, 26, 69  
polytetrafluoretheen, 19, 27, 69, 72, 163  
polyurethaanrubber, 22  
polyurethanen, 21, 25  
polyvinylalcohol, 69  
polyvinylcarbazol, 64  
polyvinylchloride, 17, 27, 65, 71, 72, 127, 163  
polyvinylideenchloride, 27, 69  
POM, 18, 25, 69  
post-yield gedrag, 135  
power-law, 100  
PP, 16, 27, 64, 65, 70, 72  
PPE, 18, 26, 66, 69, 193  
PPO, 18, 66, 69  
PPS, 19, 26, 64, 69  
produktiekosten, 219  
proportionaliteit, 115  
PS, 17, 27, 64, 72  
PSU, 19, 26, 69  
PTFE, 19, 27, 69, 72  
PU, 21, 25  
pultrusie, 257  
PUR, 22  
PVAL, 69  
PVC, 17, 27, 65, 71  
PVC, 72  
PVDC, 27, 69  
PVDF, 19, 27  
PVK, 64
- reksnelheidsafhankelijkheid, 138  
rekversteving, 141  
relaxatiespectrum, 124  
relaxatietijd, 121  
reptatie, 95  
resistentie, chemisch, 189, 267  
retardatiespectrum, 125  
rotatiegiets, 103, 224  
rubber, 15, 21  
rubber, thermoplastische, 199  
rubbertoestand, 89, 105
- SAN, 17  
SBR, 21  
SBS, 67, 199, 203  
schuim, 181  
schuimen, 23, 259  
sferuliet, 84  
shish-kebab structuur, 83  
short-shot bij spuitgiets, 233  
siliconrubber, 22, 26  
slagsterkte, 169, 212  
slijtage, 174  
smeden, 249



- smeltbreuk, 104  
smeltelasticiteit, 34, 102  
smeltentropie, 72  
smeltindex, 40, 98, 104  
smeltpunt, 72  
smelttraject, 75  
spanningsactivering, 136  
spanningscorrosie, 168, 190  
spanningsrelaxatie, 121, 163  
spinodaal, 195  
spuitgieten, 104, 230  
stereospecifiek, 42, 70  
sterische hindering, 49  
sterkte, elektrisch, 186  
strain hardening, 135, 141, 148  
strain softening, 135, 139  
structuurschuim, 261  
styreen-acrylonitril, 17  
styreen-butadieen rubber, 21  
superpositie, 115, 118  
syndiotactisch, 41
- teflon, 19, 69, 72, 163  
Temperatuur-Index, 182  
tetrafluoretheen-  
perfluorpropeen, 19  
thermische eigenschappen, 176  
thermische geleiding, 180, 266  
thermische uitzetting, 179, 266  
thermoharders, 16, 20, 268
- thermoplasten, 15, 16, 264  
thermoplastische elastomeren,  
22, 163  
tijd-temperatuur verschuiving,  
127  
tijdschaal, 97  
tolyvinylideenfluoride, 19  
TPE, 22, 163  
transconfiguratie, 42, 71  
transparant, 85, 86, 187  
treksterkte, 144, 268, 269
- UF, 20, 259  
uitzetting, thermisch, 179, 266  
uitzettingscoëfficiënt, 179  
ultrasonoorlassen, 253  
ultrasonore verwarming, 217  
UP, 20  
ureum-formaldehyde, 20, 259
- vacuïmvormen, 105, 247  
verdeling, molmassa, 40  
verliesfactor, diëlektrisch, 253  
veroudering, 189  
veroudering, fysisch, 63, 163  
verspanen, 252  
versterking, 22  
verstevinging, 135  
vertakkingen, 42  
verwarmen, diëlektrisch, 217,  
253  
verwarming, ultrasonoor, 217  
verweking, 65, 176  
verwekingstemperaturen, 177,  
207  
Vicat Softening Temperature,  
177, 266  
viscositeit, 97, 218  
viscositeitsgemiddelde  
molmassa, 37  
vloeibaar-kristallijne  
polymeren, 87  
vloeibare toestand, 97  
vloeigrens, 132  
vloeispanning, 135  
volumeretardatie, 63  
vrije enthalpie, 61
- warmtebehandelingen, 140  
warmtegeleiding, 217  
wateradsorptie, 267  
waterstofbrug, 50, 73  
weekmaker, 65, 177  
weerstand, elektrisch, 183  
wormspuitgietmachine, 232
- z-gemiddelde molmassa, 30  
zuurstofindex, 182

# Vraagstukken Polymeren

behorend bij Polymeren  
van keten tot kunststof



A.K. van der Vegt  
L.E. Govaert

# **Vraagstukken polymeren**

behorend bij  
Polymeren  
van keten tot kunststof

A.K. van der Vegt en L.E. Govaert

© VSSD

Eerste druk 1994

Tweede druk 1999

Derde druk 2005

Uitgegeven door:

VSSD

Leegwaterstraat 42, 2628 CA Delft, The Netherlands

tel. 015 - 2782124, telefax 015 - 2787585, e-mail: [hlf@vssd.nl](mailto:hlf@vssd.nl)

internet: <http://www.vssd.nl/hlf/>

URL over dit boek: <http://www.vssd.nl/hlf/m008.htm>

De uitgever stelt aan docenten die dit boek in cursusverband gebruiken, desgewenst de collectie digitale illustraties en/of een elektronische versie ter beschikking. Een verzoek kan ingediend worden bij [hlf@vssd.nl](mailto:hlf@vssd.nl)

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

*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, photo-copying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.*

ISBN gedrukte editie van Vraagstukken Polymeren: 978-90-71301-49-0

NUR 914, 971

Trefw.: polymeren

# Woord vooraf

Dit boek is een aanvulling op ‘Polymeren, van Keten tot Kunststof’ (‘PKK’). Het is bedoeld als een handreiking voor zowel docenten als studenten. Docenten kunnen het gebruiken om ideeën op te doen voor toetsvragen en tentamens. Studenten kunnen er hun kennis mee toetsen en hun vaardigheden om de leerstof toe te passen.

De verzameling vragen is nogal divers:

- Er zijn vragen bij die de aandacht vestigen op essentiële begrippen en feiten, en waarvan de antwoorden direct in PKK zijn te vinden.
- Er zijn vragen die wat dieper inzicht in de leerstof vergen.
- Een aantal vragen vereisen de handigheid om de leerstof rekenenderwijs toe te passen.
- Sommige vragen en antwoorden behelzen enige uitbreiding van de leerstof.
- Af en toe bieden vragen de gelegenheid om fouten in PKK te redresseren.

De indeling in hoofdstukken volgt PKK op de voet (daarom ontbreekt ook hoofdstuk 10, dat in PKK uitsluitend materiaalgegevens bevat). Er zijn echter, evenals in PKK, talloze dwarsverbanden met andere hoofdstukken. Polymeerkunde en -technologie laten zich nu eenmaal niet strak indelen in los van elkaar staande gebieden!

Suggesties voor verbetering of aanvulling zijn van harte welkom!

Delft, mei 1994

A.K. van der Vegt

## Bij de tweede druk

In deze tweede druk is een aantal correcties aangebracht, voor het grootste deel op aangeven van oplettende gebruikers. Hiervoor hartelijk dank.

De nummering van vragen en antwoorden is gelijk gebleven.

Als steeds zijn nieuwe suggesties van harte welkom!

Delft, januari 1999

A.K. van der Vegt

## Bij de derde druk

Na de gedeeltelijke herziening (2003) van het leerboek “Polymeren, van keten tot kunststof” is nu ook het opgavenboek sterk vernieuwd. Hoewel bij vrijwel alle hoofdstukken nieuwe opgaven zijn toegevoegd, zijn deze veranderingen het ingrijpendst in de hoofdstukken 6 en 7. Daar zijn veel nieuwe opgaven toegevoegd om een betere aansluiting met de nieuwe uitgave van het boek te verkrijgen.

Eindhoven, juni 2005

L.E. Govaert

# Inhoud

WOORD VOORAF	3
1. INLEIDING	5
2. MOLECULAIRE OPBOUW	7
3. GLASTOESTAND EN GLAS-RUBBEROVERGANG	13
4. KRISTALLIJNE POLYMEREN	16
5. RUBBERTOESTAND EN VLOEIBARE TOESTAND	21
6. VISCO-ELASTICITEIT	26
7. MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN	33
8. OVERIGE EIGENSCHAPPEN	38
9. SAMENGESTELDE KUNSTSTOFFEN	40
10. VORMGEVING	44
ANTWOORDEN	51
1. Inleiding	51
2. Moleculaire opbouw	54
3. Glastoestand en glas-rubberovergang	63
4. Kristallijne polymeren	67
5. Rubbertoestand en vloeibare toestand	76
6. Visco-elasticiteit	82
7. Mechanische eigenschappen	91
8. Overige eigenschappen	104
9. Samengestelde kunststoffen	107
10. Vormgeving	112

# 1

## Inleiding

**1.1.** Ook zonder een cursus “Polymeren” was U vast en zeker al van kinds af aan in staat om snel en feilloos onderscheid te maken tussen een voorwerp van kunststof en een van metaal. Noem een aantal eigenschappen van beide materialen welke U in staat stellen om dit te doen.

**1.2.** Noem een aantal hoogmoleculaire stoffen van natuurlijke (zowel plantaardige als dierlijke) oorsprong, die als zodanig als technische materialen gebruikt worden.

**1.3.** Noem een aantal technisch gebruikte materialen op basis van ‘half-synthetische’ polymeren, en verklaar de toevoeging ‘half’ bij elk ervan.

**1.4.** Waarom zijn de koolwaterstoffen, verkregen uit een kraakproces, bij uitstek geschikt voor het maken van synthetische polymeren?

**1.5.** Waarom zijn polymeren, opgebouwd uit diënen, in het bijzonder geschikt om als technische rubbers te worden toegepast?

**1.6.** Welke soorten ketenstructuur kunnen ontstaan bij polymerisatie van butadieen ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ )?

**1.7.** Hoe kunnen polymeren gevormd worden vanuit verzadigde monomeren?

**1.8.** Op welke twee manieren kan een driedimensionaal netwerk gevormd worden?

**1.9.** Wat is het verschil tussen chemische en fysische vernetting? Geef voorbeelden van beide. Hoe komt het verschil tot uiting in de eigenschappen van het netwerk?

**1.10.** Wat betekent de naam ‘thermoharders’? Waarom kan deze benaming tot misverstanden aanleiding geven?

**1.11.** Wat is het verschil tussen thermoplasten enerzijds en thermoharders en rubbers anderzijds?

**1.12.** Wat is het verschil tussen thermoharders en technische rubbers?

**1.13.** Wat is het verschil tussen thermoplastische rubbers en gewone rubbers?

**1.14.** Wat is het verschil tussen thermoplastische rubbers en thermoplasten?

**1.15.** Noem de verreweg het meest gebruikte thermoplasten, thermoharders en synthetische rubbers.

**1.16.** Noem de drie hoofdtypen van PE. Waarin verschillen deze?

**1.17.** Noem een aantal polymeren (zowel thermoplasten, thermoharders als rubbers), waarin styreen een rol speelt.

**1.18.** Noem een polymeer met een extreem hoge temperatuurbestandheid, en enkele leden van dezelfde familie.

**1.19.** Noem een aantal samengestelde kunststoffen.

**1.20.** Wanneer en voor welk doel worden de volgende stoffen aan een polymeer toegevoegd?

*a.* fijn roet

*b.* krijt

*c.* glasvezels

*d.* weekmaker

*e.* mica

*f.* versnellers

*g.* glijmiddelen

*h.* zwavel

*i.* pentaan

*j.* houtmeel

*k.* antioxidanten

*l.* siliciumcarbide

*m.* UV-stabilisatoren

*n.* antistatische hulpstoffen

*o.* rubberdeeltjes



# 2

## Moleculaire opbouw

- 2.1.** In welke opzichten kunnen de hoofdketens van polymeren verschillen?
- 2.2.** *a.* Noem vier polymeren waarbij de zijgroepen uitsluitend waterstofatomen zijn.  
*b.* Noem enkele vinylpolymeren van het type  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ .  
*c.* Noem enkele vinylideenpolymeren,  $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$ .
- 2.3.** Van drie polymeren, PE, PS en PA-12, bedraagt de polymerisatiegraad 500.  
 – Bereken hun molmassa's.  
 – Bereken voor elk de lengte van de gestrekte keten ('contour length').  
 – Voor welke soorten PE en PS kan de vorige vraag zonder meer beantwoord worden?
- 2.4.** Als we een keten met een molmassa ('molgewicht') van 80.000 g/mol leggen naast een keten met 120.000 g/mol, waarom is de 'gewichtgemiddelde' molmassa dan niet 100.000 g/mol? Wat stelt de waarde 100.000 dan wel voor, en hoe groot is het gewichtgemiddelde,  $\bar{M}_w$ ?
- 2.5.** Definieer  $n_i$ ,  $w_i$ ,  $z_i$ , en  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$ . Hoe groot zijn  $\sum n_i$ ,  $\sum w_i$  en  $\sum z_i$ ?
- 2.6.** Toon aan dat  $\bar{M}_n$  uit de gewichtsfracties  $w_i$  berekend kan worden volgens:  
 $1/\bar{M}_n = \sum (w_i/M_i)$ .
- 2.7.** Toon aan dat  $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i^2$ .
- 2.8.** Toon aan dat  $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_z = \sum w_i \cdot M_i^2$ .
- 2.9.** *a.* Wat is een monodispers polymeer?  
*b.* Hoe is de dispersiegraad  $D$  gedefinieerd?
- 2.10.** Hoe zou een (aanvankelijk zeer smalle) molmassaverdeling veranderen als het polymeer, b.v. onder invloed van zuurstof, geleidelijk wordt afgebroken?
- 2.11.** We mengen twee polydisperse polymeren, A en B, die resp. de volgende gemiddelde molmassa's hebben: A:  $(\bar{M}_n)_A$ ,  $(\bar{M}_w)_A$  en  $(\bar{M}_z)_A$ ; B:  $(\bar{M}_n)_B$ ,  $(\bar{M}_w)_B$  en  $(\bar{M}_z)_B$ . De massafacties van A en B bedragen resp.  $w_A$  en  $w_B$ . Geef een formule waaruit de  $\bar{M}_w$  het mengsel berekend kan worden.

**2.12.** We hebben drie partijen, A, B en C van een polymeer, elk met een  $\bar{M}_w$  van 60.000 g/mol, terwijl de dispersiegraden ( $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) respectievelijk 6, 3 en 2 bedragen. Men mengt 10 kg van A met 10 kg van B. Hoeveel kg van C moet men bijmengen om een mengsel met een D van 4 te krijgen?

**2.13.** Twee polydisperse polymeren met  $\bar{M}_n$  resp. 15.000 en 10.000,  $\bar{M}_w$  resp. 50.000 en 60.000, en  $\bar{M}_z$  resp. 100.000 en 200.000 g/mol, worden in gelijke gewichtshoeveelheden gemengd. Bereken  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$  van het mengsel.

**2.14.** Men heeft drie monodisperse polystyreen fracties, A, B en C, waarvan de molmassa's bedragen 76.000, 250.000 en 850.000 g/mol. De intrinsieke viscositeiten  $[\eta]$ , zoals bepaald in toluen, zijn resp. 0,382, 0,91 en 2,21 dl/g. Bepaal uit deze gegevens de constanten k en a in de Mark-Houwink vergelijking.

**2.15.** Men mengt 37 gram van A, 18 g van B en 45 g van C met elkaar. Bereken  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_n$  van dit mengsel.

**2.16.** Van het mengsel worden oplossingen in toluen gemaakt met concentraties van 0, 0,1, 0,2, 0,3 en 0,4 g/dl. Deze vloeistoffen hebben in een Ubbelohde viscosimeter doorlooptijden van resp. 95,0, 107,7, 121,4, 136,3 en 152,8 sec. Bepaal de intrinsieke viscositeit van het mengsel en daaruit de gemiddelde molmassa en vergelijk deze met de in de vorige vraag berekende waarden.

**2.17.** Bereken, ook zonder de bepaling van  $[\eta]$ , de  $\bar{M}_v$  van het mengsel.

**2.18.** Men mengt een achttal PS fracties met zeer smalle molmassa-verdelingen met elkaar.

fractie nr	1	2	3	4	5	6	7	8
massa (g)	10	18	25	17	12	8	6	4
M (kg/mol)	15	27	39	56	78	104	120	153

- Met welke der fracties komt het mengsel qua smeltviscositeit het meest overeen?
- Hoe verschilt het spuitgietsgedrag van deze fractie t.o.v. dat van het mengsel?
- Welke fractie zou qua slagsterkte het meest met het mengsel overeenkomen?
- Met welk der fracties komt de 'die-swell' het meest overeen?
- Idem voor de elasticiteitsmodulus in vaste toestand.

**2.19.** Men neemt 50 kg van een monodispers polymeer met  $M = 60.000$  g/mol en mengt dit met een bepaalde hoeveelheid van een soortgelijk, eveneens monodispers polymeer met  $M = 600.000$  g/mol.

- Hoeveel kg moet men van dit laatste nemen om een aantal gemiddelde molmassa van 100.000 te krijgen?
- Hoe groot zijn dan de gewichtsgemiddelde en z-gemiddelde molmassa's?

**2.20.** Van een PS met  $M = 1.000.000$  g/mol geldt voor de eindpuntsafstand in een kluwen:  $(\langle r_0^2 \rangle)^{1/2} = 73,5$  nm. Bereken de ‘dichtheid’ van een ketenkluwen en vergelijk deze met de dichtheid van PS : 1,05 kg/l.

**2.21.** We beschouwen nu een PS met  $M = 10.000$  g/mol. Bereken ook hiervoor de ‘verdunningsgraad’.

**2.22.** Wat zijn de consequenties van boven gevonden resultaten voor het begrip ‘verdunde oplossing’ (d.w.z. een oplossing waarin de ketenkluwens elkaar niet wederzijds penetreren)?

**2.23.** Hoe zou dit tot uiting komen bij een bepaling van de intrinsieke viscositeit?

**2.24.** Twee partijen PE, A en B, met resp.  $\bar{M}_w = 200.000$  en  $30.000$  g/mol, worden met elkaar gemengd met het doel een  $\bar{M}_w$  van  $81.000$  te krijgen. Beide partijen hebben dezelfde vorm van de molmassaverdeling, met  $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 5$ , en  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 3$ .

Bereken het benodigde aantal kilogrammen van elk der componenten om  $1000$  kg van het gewenste mengsel te maken. Bereken  $\bar{M}_n$  en  $\bar{M}_z$  van het mengsel, en ga na in hoeverre de eigenschappen zullen verschillen van die van een direct vervaardigde partij, met  $M_w = 81.000$  g/mol en met dezelfde soort verdeling als A en B.

**2.25.** De intrinsieke viscositeit is aan de molmassa gerelateerd volgens de Mark-Houwink-vergelijking,  $[\eta] = k \cdot M^a$ .

- In welk gebied ligt de exponent  $a$  meestal?
- Hoe ligt, bij een polydispers polymeer, het uit de M-H-vergelijking bepaalde gemiddelde,  $\bar{M}_v$  ten opzichte van gewicht- en aantalgemiddelde molmassa?
- In welke gevallen kan  $\bar{M}_v$  hoger zijn dan  $\bar{M}_w$ ?

**2.26.** Naast elkaar liggen twee witte blokjes; het ene is een polymeer, het andere een laag-moleculaire stof. Beide zijn oplosbaar in hetzelfde oplosmiddel. Noem een paar eenvoudige manieren om in het laboratorium vast te stellen welke van beide blokjes uit een polymeer bestaat.

**2.27.** Verklaar waarom de polydispersiteitsparameter  $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$  bij een ideaal polycondensatieproces ongeveer gelijk is aan 2.

**2.28.** Men voegt gelijke molaire eenheden 1,2 ethaandiol en benzeen-1,4 dicarbonzuur bij elkaar om deze te laten reageren tot een polymeer.

- Hoe groot is de massaverhouding der componenten?
- Geef de reactie tussen de componenten weer. Hoe heet het gevormde polymeer?
- Wat betekenen de letters in de formule  $P = 1/(1 - p)$ ?
- Welke omzettingsgraad is vereist om een aantalgemiddelde molmassa van

40.000 g/mol te bereiken? Hoe groot is dan de gewichtsgemiddelde molmassa?

e. Door welke omstandigheden zou het bereiken van deze omzettinggraad verhinderd kunnen worden?

**2.29.** Bij welk soort polymerisatieproces kan een polymeer met D dicht bij 1 verkregen worden?

**2.30.** Noem enkele bepalingsmethoden voor  $\bar{M}_n$ , voor  $\bar{M}_w$  en voor  $\bar{M}_z$ , en beschrijf de principes waarop deze methodes berusten.

**2.31.** Van een polymeer in oplossing wordt in een viscosimeter gevonden:

looptijd oplosmiddel		100	sec
looptijd oplossing	0,05 g/dl	106,25	sec
	0,1 g/dl	115	sec
	0,15 g/dl	126,25	sec
	0,2 g/dl	140	sec

Hoe groot is de intrinsieke viscositeit  $[\eta]$  ?

**2.32.** Als  $[\eta]$  voor eenzelfde soort polymeer met  $M = 5 \cdot 10^4$  en  $M = 8 \cdot 10^5$  respectievelijk de waarden 0,5 en 2 dl/g heeft, hoe groot is dan  $M$  van het onderzochte monster?

**2.33.** Bepaal de constanten in de Mark-Houwink vergelijking voor deze combinatie van polymeer en oplosmiddel.

**2.34. a.** Een monodispers polymeer met  $M = 2 \cdot 10^4$  is verontreinigd met 2 gew.% polymeer met  $M = 200$ . Bereken  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$ .

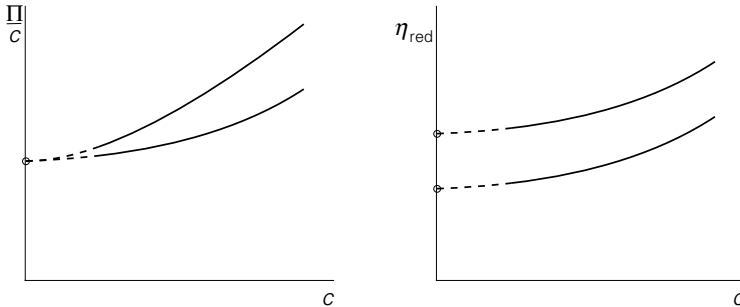
**b.** Nu bevat het polymeer met  $M = 2 \cdot 10^4$ , 2 gew.% ketens met  $M = 2.000.000$ . Bereken ook hiervoor  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$ .

**2.35.** Men meet bij 25 °C osmotische drukken van een polymeer in oplossing bij verschillende concentraties  $c$  en vindt de volgende vloeistofhoogten:

$c$ (g/dl)	$h$ (mm)
0,12	6,50
0,18	9,94
0,25	14,05
0,33	18,8
0,45	26,6

Bepaal uit deze resultaten  $\bar{M}_n$ . De dichtheid van het oplosmiddel is 0,903 g/cm<sup>3</sup>,  $R = 8,314$  J/K·mol,  $g = 9,81$  m/s<sup>2</sup>.

**2.36.** De twee grafiekjes geven (verzonnen) meetresultaten weer van osmosemetingen ( $\Pi/c$  tegen  $c$ ) en metingen van de oplossingsviscositeit ( $\eta_{\text{red}}$  tegen  $c$ ), elk met twee oplosmiddelen (A en B). Verklaar waarom in het eerste geval extrapolatie tot dezelfde waarde leidt en in het tweede geval tot verschillende waarden.



Figuur 2.1. Figuur bij vraagstuk 2.36

**2.37.** Waarom neemt de gevoeligheid van de bepaling van de intrinsieke viscositeit toe met toenemende molmassa, doch af bij de bepaling van de osmotische druk?

**2.38.** Nylon-6.6 wordt twee maal door een ideaal polycondensatieproces gemaakt uit adipinezuur  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  en hexamethyleendiamine  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ . In het eerste geval (A) bedraagt de omzettingsgraad  $p = 0,99$ , in het tweede geval (B) is  $p = 0,995$ . Bereken  $\bar{M}_n$  en  $\bar{M}_w$  voor beide gevallen.

**2.39.** Men mengt 30 gew.% van A met 70 gew.% van B. Bereken  $\bar{M}_n$  en  $\bar{M}_w$  van het mengsel.

**2.40.** Hoe kan men zonder veel rompslomp van het meten van oplossingsviscositeiten bij verschillende concentraties, toch een eenvoudige vergelijkende maat vinden voor de gemiddelde molmassa?

**2.41.** Voor PVC gebruikt men  $k$ -waarden, zoals  $k = 55$ ,  $k = 70$  etc. Wat is de betekenis van deze waarden, zowel moleculair als technologisch?

**2.42.** Waarom is de smeltindex, zoals b.v. gebruikt voor PE, PP en ABS, een nuttige en functionele maat voor de molmassa?

**2.43.** Twee typen, A en B, van hetzelfde polymeer geven bij een lichtverstrooiingsmeting dezelfde waarde voor  $M$ . De intrinsieke viscositeit van A is echter hoger dan die van B. Hoe liggen de osmotische drukken van A en B ten opzichte van elkaar?

**2.44.** Op welk principe berust GPC (gel-permeation chromatography of SEC, size-exclusion chromatography)? Hoe kan men uit het resultaat van zo'n bepaling de diverse gemiddelde molmassa's zoals  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  en  $\bar{M}_z$  bepalen?

- 2.45.** In welke opzichten kan een polymeerketen onregelmatig zijn opgebouwd? Geef van elk voorbeelden.
- 2.46.** Geef schematisch het verschil in opbouw weer van een isotactisch, een atactisch en een syndiotactisch polymeer, gevormd uit het monomeer  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ .
- 2.47.** Wat zijn de consequenties van de sterische opbouw van de keten voor de praktische bruikbaarheid en de eigenschappen als X resp.  $\text{CH}_3$  en  $\text{C}_6\text{H}_5$  voorstelt? ( $T_g$  van PP en PS resp.  $-15$  en  $95$  °C).
- 2.48.** Door welke twee oorzaken kan een keten stijf zijn? Geef van beide een voorbeeld.
- 2.49** Bereken de theoretische 'dichtheid' van een ketenkluwen van een PS met  $M = 1.000.000$  g/mol en vergelijk deze met de dichtheid van PS :  $1,05$  kg/l. Neem hierbij aan dat  $C=10$  en de lengte van een C-C binding gelijk is aan  $0.154$  nm.
- 2.50.** Noem twee sterke en een zwakke interactiekracht tussen ketens, en geef voorbeelden van polymeren waarbij deze optreden.
- 2.51.** Wat verstaat men onder de vernettingsdichtheid? Noem nog een ander maat om de vernettingsgraad te karakteriseren. Hoe kunnen deze grootheden bepaald worden?

# 3

## Glastoestand en glas-rubberovergang

**3.1.** Geef overeenkomsten en verschillen tussen een ‘gewoon’ anorganisch glas en een polymeer glas zoals polystyreen.

**3.2.** Noem drie essentiële verschillen tussen een glas-rubber overgang en een smeltpunt, namelijk wat betreft de temperatuurafhankelijkheid van volume  $V$ , enthalpie  $H$  en entropie  $S$  rondom deze overgangstemperaturen.

**3.3.** Waarom kunnen, even boven  $T_g$ , nog geen hele ketens ten opzichte van elkaar bewegen? Wanneer is dit wèl het geval?

**3.4.** Noem enkele voorbeelden waarbij afstandsvergroting tussen de ketens leidt tot een lagere  $T_g$ .

**3.5.** Waarom is het niet mogelijk om de glas-rubber overgang te beschouwen als een thermodynamisch tweede-orde overgangspunt?

**3.6.** Polyhexeen-1 en polymethylpenteen hebben beide een  $C_4H_9$ -zijgroep aan de hoofdketen. Hun  $T_g$ 's zijn resp.  $-50$  en  $+30$  °C. Verklaar dit verschil.

**3.7.** Kijkend naar de reeks:

PE	(-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -)	$T_g = -120$ °C
PP	(-CH <sub>2</sub> -CH·CH <sub>3</sub> -)	= $-15$ °C
PVC	(-CH <sub>2</sub> -CH·Cl-)	= $90$ °C

zien we de glas-rubber overgangstemperaturen drastisch oplopen. Verklaar de verschillen.

Daarnaast beschouwen we een soortgelijke reeks:

BR	(-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -)	$T_g = -90$ °C
IR	(-CH <sub>2</sub> -C·CH <sub>3</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -)	= $-73$ °C
CR	(-CH <sub>2</sub> -C·Cl=CH-CH <sub>2</sub> -)	= $-50$ °C

Verklaar waarom de verschillen in  $T_g$  nu aanzienlijk kleiner zijn.

**3.8.** We vergelijken de  $T_g$  van PMMA (110 °C) eerst met die van polymethylacrylaat (5 °C) en daarna met die van poly(n-butylmethacrylaat) (25 °C) en van poly(n-octylmethacrylaat) (-20 °C). Hoe kunnen de verschillen verklaard worden?

**3.9.** Een amorfe kunststof vertoont soms twee overgangen, binnen of vanuit de glastoestand. Noem drie mogelijke oorzaken voor dit verschijnsel.

**3.10.** De  $T_g$  van een SBR is -65 °C. Waardoor wordt deze bepaald?

Bij SBS vinden we twee glas-rubber overgangen, namelijk bij -90 en +85 °C. Verklaar deze waarden, als de  $T_g$  van PS 95 °C is.

**3.11.** Welke analogie bestaat er, wat betreft glas-rubber overgangen, tussen copolymeren en polymeermengsels?

**3.12.** Duidt de aanwezigheid van een enkele glas-rubber overgang noodzakelijkerwijs op volledige menging op moleculaire schaal?

**3.13.** Waarom wordt de ligging van  $T_g$  beïnvloed door vernetting?

**3.14.** Een polybutadieenrubber (BR) met molmassa 200.000 g/mol wordt zodanig ge vulcaniseerd met zwavel dat elke keten gemiddeld op vier plaatsen met een andere keten verbonden is. Verklaar waarom de  $T_g$  van deze ge vulcaniseerde rubber nauwelijks verschilt van die in onvernette toestand.

**3.15.** Waarom is de  $T_g$  van een polyamide variabel?

**3.16.** Men neemt twee amorfe thermoplasten die zowel verschillen in ketenopbouw als in type secundaire binding:

Type A : stijve keten met een dipool-interactie

Type B : flexibele keten met onderlinge Vanderwaalsbinding

Hoe verschillen de bovenstaande polymeren t.a.v.:

a. De modulus in het glasgebied.

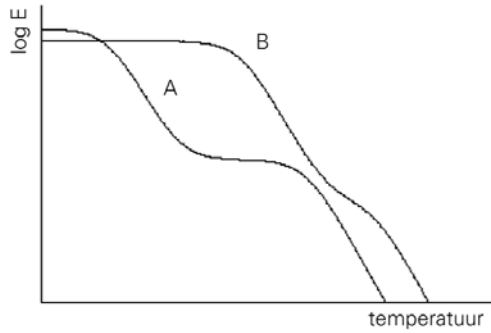
b. De glasovergangstemperatuur.

**3.17. a.** Waarom zijn de moduli van amorfe polymeren lager dan die van staal?

**b.** Waarom is de modulus van een rubber lager dan die van een glasachtig polymeer?

**3.18.** Beschouw onderstaande figuur waar het verloop van de logaritme van de elasticiteits modulus als functie van de temperatuur is weergegeven voor twee amorfe thermoplasten; materiaal A en materiaal B.





- a. Welke van de twee polymeren heeft de sterkste intermoleculaire interactie? Verklaar uw antwoord!!
- b. Welke van de twee polymeren zal de hoogste ketenstijfheid hebben? Waaraan kunt u dat afleiden?

**3.19.** Betekent een hoge ketenstijfheid ook dat het polymeer mechanisch stijf is? (Leidt een hogere ketenstijfheid tot een hogere modulus in de glastoestand?)

# 4

## Kristallijne polymeren

**4.1.** Noem een reden dat sommige polymeren met regelmatige ketens, zoals PC, PPE, PIB, cis-polyisopreen, cis-polybutadieen, niet kristalliseren.

**4.2.** Waarom zou kristallisatie voor deze polymeren ongewenst zijn?

**4.3.** Men streeft bij het maken van IR en BR naar het hoogst mogelijke cis-gehalte, dus naar een maximale ketenregelmaat, hoewel (vraag 2) kristallisatie ongewenst is! Waarom?

**4.4.** Geef de thermodynamische formule van het smeltpunt en beschrijf de daarin optredende grootheden. Geef aan met welke keteneigenschappen deze grootheden samenhangen.

**4.5.** Schat het smeltpunt van PVC (uiteeraard met een regelmatige keten), als het glaspunt  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  bedraagt. Zou een stereospecifiek PVC een bruikbare thermoplast kunnen zijn?

**4.6.** Voor een aantal leden van de reeks der alkanen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (onvertakt), vindt men de volgende smeltpunten ( $^{\circ}\text{C}$ ):

$$n = 8: -56,8 \quad n = 10: -29,7 \quad n = 15: 10,0 \quad n = 20: 36,66 \quad n = 32: 69,7$$

Schat uit deze gegevens het smeltpunt van PE met behulp van de formule:

$$\frac{1}{T_m} = a + \frac{b}{M}$$

Bespreek de vraag of in de praktijk het smeltpunt van PE noemenswaardig van de ketenlengte afhangt.

**4.7.** Waarom kunnen polymeren over het algemeen niet volledig kristallijn zijn? Noem een (technisch) voorbeeld waarbij, bij uitzondering, vrijwel volledige kristallisatie bereikt wordt. Hoe wordt dit gerealiseerd?

**4.8.** Twee monsters PP uit dezelfde partij vertonen smeltpunten van resp.  $161$  en  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Waaraan is dit verschil toe te schrijven?

**4.9.** Hoe zou voor de twee monsters uit de vorige vraag de breedte van het smelttraject verschillen?

**4.10.** De smeltpunten van PET en PBT zijn resp. 260 en 210 °C. Wat is de oorzaak van dit verschil? Waarom wordt, in een aantal toepassingen zoals spuitgietproducten, toch dikwijls aan PBT de voorkeur gegeven boven PET?

**4.11.** Hoe zou men, in spuitgietproducten, uit PET toch semi-kristallijne producten kunnen maken?

**4.12.** In welke processen kan PET op een andere manier tot snelle kristallisatie gebracht worden?

**4.13.** Wat de vorige vraag betreft, welke analogie vinden we bij rubbers?

**4.14.** Wat is de kritische kiemgrootte  $r_k$ ? Door welke, elkaar tegenwerkende, verschijnselen wordt deze grootte bepaald? Welke grootte speelt in de formule voor  $r_k$  de belangrijkste rol? Hoe komt deze grootte in de formule voor?

**4.15.** Voor een polymeer wordt voor de maximale kristallisatiesnelheid gevonden: met  $M = 87.000$ :  $v_{kr} = 98 \mu\text{m}/\text{min}$  en met  $M = 143.000$ :  $v_{kr} = 23 \mu\text{m}/\text{min}$ . Verklaar dit verschil kwantitatief.

**4.16.** Polyamiden (nylons) behoren te kristalliseren. Waarom? Er zijn, bij uitzondering, ook amorphe polyamiden. Aan welke eisen moeten de ketens van deze polymeren voldoen?

**4.17.** Waarom nemen de  $T_g$ 's en de  $T_m$ 's van polyamiden (PA-n) af met toenemende n? Waarom vertoont de curve van  $T_m$  tegen n een zig-zag vorm?

**4.18.** Een niet-kristalliserend polymeer wordt:

- A. langzaam afgekoeld van  $T_1 = T_g + 50 \text{ K}$  naar  $T_2 = T_g - 50 \text{ K}$ ,
- B. daarna langzaam opgewarmd naar  $T_1$ ,
- C. daarna snel afgekoeld naar  $T_2$ ,
- D. vervolgens langdurig op  $T_2$  gehouden.

– Geef in een schematische grafiek (volume - temperatuur) aan hoe het volume bij A, B, C en D achtereenvolgens verandert.

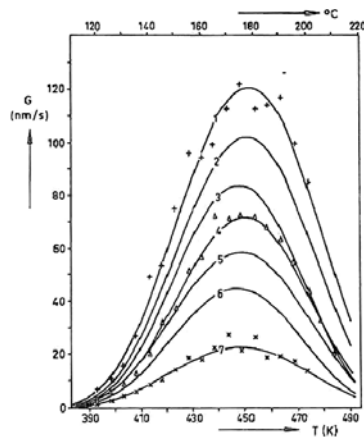
– Doe hetzelfde voor een kristalliseerbaar polymeer, waarbij nu  $T_1 = T_m + 50 \text{ K}$  en  $T_2 = T_m - 50 \text{ K}$ .

**4.19.** Polyetheentereftalaat wordt vanuit de smelt *achtereenvolgens* als volgt behandeld:

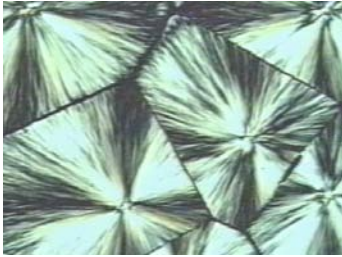
- A. snel gekoeld tot kamertemperatuur; het blijkt nu amorf te zijn en bij deze temperatuur voor onbepaalde tijd amorf te blijven,
- B. naar een hogere temperatuur gebracht, b.v. 80 °C, en daar geruime tijd op te blijven; het kristalliseert nu gedeeltelijk.

- C. afgekoeld naar 20 °C,  
 D. opgewarmd tot boven het smeltpunt.
- Wat volgt uit de waarnemingen omtrent de ligging van  $T_g$ ?
  - Schat in welk temperatuurgebied  $T_m$  zou kunnen liggen.
  - Verklaar de waarneming onder B.
  - Verklaar waarom bij een bepaalde temperatuur de kristallisatie maximaal snel verloopt. Hoe ligt die temperatuur t.o.v. de karakteristieke overgangspunten van het polymeer?
  - Schets in een volume-temperatuur diagram het volumeverloop tijdens A, B, C en D.
  - Schets in een log E-T diagram schematisch hoe de elasticiteitsmodulus van de temperatuur afhangt voor de toestanden bereikt na A resp. C.
  - Noem enkele technologische consequenties van het bovengeschetste gedrag van PET.

**4.20.** In onderstaande figuur is de kiemgroeisnelheid van PET weergegeven voor verschillende molmassaverdelingen als functie van de temperatuur.



- Verklaar het globale verloop van de curves. Waarom treedt er een maximum op? Verklaar de invloed van de molmassaverdeling op de kiemgroei-snelheid. Welk molmassagemiddelde is hier bepalend en waarom?  
 In onderstaande figuur zijn lichtmicroscopische opnamen weergegeven (opname 1 en 2, beiden opgenomen bij dezelfde vergroting) van een polymeer dat isotherm is gekristalliseerd bij twee verschillende temperaturen, te weten  $T_m - 20^\circ\text{C}$  en  $T_m - 50^\circ\text{C}$ .



opname 1



opname 2

b. Welke opname (1 of 2) geeft de microstructuur weer na isotherme kristallisatie bij de laagste temperatuur ( $T_m - 50\text{ }^\circ\text{C}$ )? Verklaar Uw antwoord!!

**4.21.** De afmetingen van de orthorhombische eenheidsceel van kristallijn PE zijn: 0,740, 0,493 en 0,253 nm. Bereken hieruit de dichtheid van kristallijn PE.

**4.22.** Verklaar de formule voor de kristallijne volume fractie:

$$\varphi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a}$$

Hoe luidt de formule voor de kristallijne massafractie?

**4.23.** Een hoeveelheid van 0,1 gram PP (smeltpunt  $165\text{ }^\circ\text{C}$ ) wordt in een dilatometer gesmolten en vervolgens snel gekoeld tot  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Bij  $150\text{ }^\circ\text{C}$  worden voor het volume als functie van de tijd de volgende waarden gevonden:

tijd (sec)	0	500	1000	1500	2000	2500
vol ( $\text{mm}^3$ )	120,00	119,16	114,97	110,94	110,04	110,00

a. onderzoek of dit gedrag beschreven kan worden met de vergelijking van Avrami:

$$\Delta V = (\Delta V)_\infty [1 - \exp(-c \cdot t^\alpha)], \text{ en bepaal de waarden van } c \text{ en } \alpha.$$

b. Welke conclusies kunnen uit de waarde van  $\alpha$  getrokken worden?

c. Hoe zouden  $c$  en  $\alpha$  veranderen als de proef bij  $155\text{ }^\circ\text{C}$  zou zijn uitgevoerd?

d. Bepaal de kristallisatiegraad in de eindtoestand, aannemend dat kristallijn PP bij  $150\text{ }^\circ\text{C}$  een dichtheid van  $937\text{ kg/m}^3$  heeft.

**4.24.** Bereken de kristallijne volumefracties voor een LDPE met  $\rho = 0,91\text{ g/cm}^3$  en voor een HDPE met  $\rho = 0,965\text{ g/cm}^3$ . ( $\rho_{\text{am}} = 0,855$ ,  $\rho_{\text{kr}} = 1,00\text{ g/cm}^3$ )

**4.25.** Uit het antwoord op de vorige vraag blijkt dat de HDPE een twee maal zo grote kristallijne volumefractie heeft. Je zou dus misschien verwachten dat de stijfheid ook twee maal zo hoog is (de stijfheid van de amorfe fase, in de rubbertoestand, is verwaarloosbaar klein). We vinden echter dat de HDPE een meer dan 10

maal zo hoge elasticiteitsmodulus heeft als de LDPE. Wat kan daarvan de oorzaak zijn?

**4.26.** Waarom is een semi-kristallijn polymeer meestal niet transparant? Wanneer kan het wel transparant zijn?

**4.27.** Waarom neemt men, om een supersterke polyetheen vezel te maken, een PE met een zo hoog mogelijke molmassa?

**4.28.** Wanneer gaat de bewering dat semi-kristallijne polymeren meer kruip vertonen dan amorfe, wèl op en wanneer niet?

**4.29.** Wat is het verschil tussen lyotrope en thermotrope LCP's (vloeibaar-kristallijne polymeren)? In welke gevallen is het essentieel noodzakelijk om òf de ene òf de andere soort te gebruiken?

**4.30.** In hoeverre zijn de drie 'karakteristieke' temperaturen van een polymeer,  $T_g$ ,  $T_m$  en  $T_v$  te beschouwen als materiaalconstanten? Indien dit niet het geval is, door welke oorzaken kunnen ze dan veranderen?

**4.31.** Noem een soort polymeren waarbij zowel  $T_g$ ,  $T_m$  als  $T_v$  van belang zijn.

**4.32.** Idem (twee gevallen) waarbij slechts twee overgangen optreden.

**4.33.** Idem (twee gevallen) met slechts één overgang.

**4.34.** Waarom is een semi-kristallijn polymeer tussen  $T_g$  en  $T_m$  slagvast?

# 5

## Rubbertoestand en vloeibare toestand

**5.1.** De vrije energie van een gerekt polymeerstaafje wordt gegeven door  $F = U - T \cdot S$ . Geef de betekenis van de gebruikte symbolen.

**5.2.** Hoe verandert  $F$  bij rekken van het staafje? Geef aan hoe  $dF/dl$  er uit ziet bij een polymeer in de glastoestand en één in de rubbertoestand. Verklaar het verschil.

**5.3.** Waarom is  $dS/dl$  onafhankelijk van de temperatuur?

**5.4.** Een polyisopreen rubber IR wordt ge vulcaniseerd met 0,5 gew.% zwavel ( $S = 32$ ,  $C = 12$ ,  $H = 1$  g/mol). Alle zwavel wordt gebruikt en de brugketens bevatten elk 8 S-atomen.

- Hoeveel monomeereenheden bevinden zich gemiddeld tussen twee cross-links?
- Toon aan dat de elasticiteitsmodulus,  $E$ , bij 25 °C, volgens de formule  $E = 3\rho RT/M_c$ , 264 kPa zou moeten bedragen ( $\rho = 0,91$  g/cm<sup>3</sup>,  $R = 8,31$  J/molK, en denk om de eenheden!).
- Als in werkelijkheid voor het vulcanisaat  $E = 1,5$  MPa gevonden wordt, hoe kunt u dan het verschil met de onder  $b$  berekende waarde verklaren?
- Geef een globale argumentatie voor de plaatsing van  $T$  en van  $M_c$  in de formule.

**5.5.** Een *ongevulcaniseerde* butadieenrubber vertoont bij 20 °C in een snelle trekproef een elasticiteitsmodulus van 2,2 MPa. De soortelijke massa is 0,91 g/cm<sup>3</sup>.

- Bereken  $M_c$  uit de formule  $E = 3\rho RT/M_c$  ( $R = 8,314$  J/molK). Wat stelt  $M_c$  in dit geval voor?
- Hoe groot zou, volgens de formule,  $E$  zijn bij 100 °C? Waarom vindt men in werkelijkheid een waarde die aanzienlijk lager is, zelfs dan die bij 20 °C?

**5.6.** Schets het verloop van  $\log E$  tegen  $T$  voor:

- een ongevulcaniseerde rubber,
- voor dezelfde rubber, maar nu licht ge vulcaniseerd,
- idem, nu sterk vernet.
- Bespreek de verschillen in  $T_g$  tussen de drie gevallen.
- Idem tussen de verschillen in het  $E$ -niveau boven  $T_g$ .
- Wat is bij  $b$  en  $c$  de vorm van de curve boven  $T_g$ ?

**5.7.** Waarom is de vloeitemperatuur niet een ‘echte’, voor een bepaald polymeer karakteristieke, overgang van de rubbertoestand naar de vloeibare toestand?

**5.8.** Beschouw 3 monodisperse polycarbonaat grades:

<u>nr.</u>	<u>molmassa</u>
1	3.000 g/mol
2	15.000 g/mol
3	27.000 g/mol

Aan grade 3 wordt bij een temperatuur van 165 °C in uniaxiale rek een rubber-plateaumodulus gemeten van 3 MPa. Verder is gegeven:

de gasconstante  $R$  : 8.3 J/mol.K

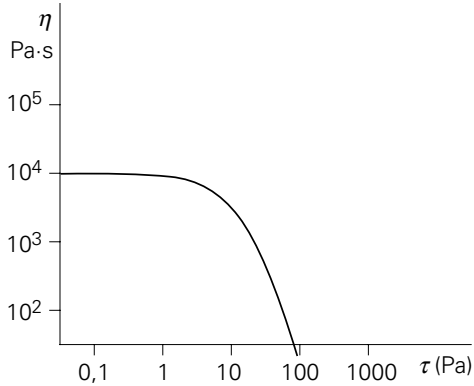
de dichtheid  $\rho$  : 1200 kg/m<sup>3</sup>

- Bereken de molmassa tussen entanglements  $M_e$  voor PC.
- Schets het verloop van van de logarithme van de modulus als functie van de temperatuur voor alle drie de grades. Beargumenteer eventuele verschillen!!
- Door het mengen van de monodisperse grades 1 en 3 wil men 10 kg van een nieuwe grade maken (grade 4), welke precies dezelfde smeltviscositeit bezit als grade 2. Geef aan hoe men dit kan bereiken.
- Geef twee manieren waarop men experimenteel onderscheid kan maken tussen het zojuist gefabriceerde mengsel (grade 4) en grade 2.

**5.9.** In de figuur is voor een bepaald polymeer de schijnbare viscositeit,  $\eta$ , uitgezet tegen de schuifspanning,  $\tau$ , beide op een logarithmische schaal.

- Schets schematisch hoe de curve er uit ziet voor eenzelfde polymeer, doch met een tweemaal zo grote molmassa. Welk gemiddelde is hierbij de bepalende grootheid? Hoeveel verschuift de curve ongeveer?
- Doe hetzelfde voor een type met dezelfde molmassa als in de oorspronkelijk getekende curve, doch nu met een bredere molmassaverdeling.
- Men gebruikt dikwijls de ‘power-law’ om het niet-Newtons gedrag te karakteriseren:  $\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$ . Op welk gedeelte van de oorspronkelijk getekende curve is deze benadering van toepassing en hoe groot is dan de helling van dat deel van de curve als  $n = 0,5$ ?
- Noem enkele consequenties van de breedte der molmassa distributie voor het verwerkingsgedrag. Onderscheid daarbij verschillende typen proces.





Figuur 5.1. Figuur bij vraagstuk 5.9.

**5.10.** Beschouw een polyetheen grade (A) met :

Aantalgemiddelde molmassa  $M_n = 10.000 \text{ g/mol}$

Gewichtgemiddelde molmassa  $M_w = 150.000 \text{ g/mol}$

Z-gemiddelde molmassa  $M_z = 450.000 \text{ g/mol}$

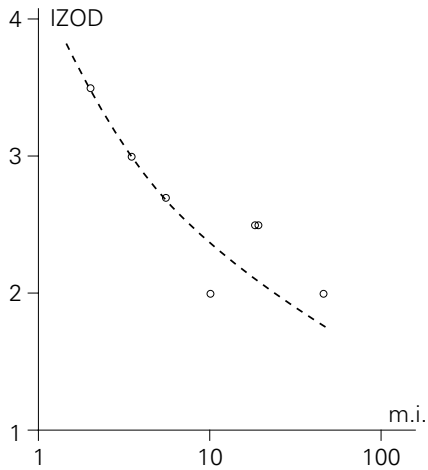
Aan grade (A) voegt men een ruime hoeveelheid van een monodisperse grade toe met  $M = 250.000 \text{ g/mol}$ . Het nu verkregen mengsel wordt aangeduidt met grade (B).

- Schets het verloop van viscositeit tegen schuifspanning voor (A) .
- Wat verandert er in de figuur als we naar grade (B) gaan kijken ?  
Verklaar waarom!!
- Hoe zal de slagvastheid van (B) t.o.v. (A) zijn ? Waarom ?

**5.11.** Waarom is het plotten van  $\log \eta$  tegen  $\log \tau$  nuttiger dan  $\log \eta$  tegen  $\log \dot{\gamma}$ ?

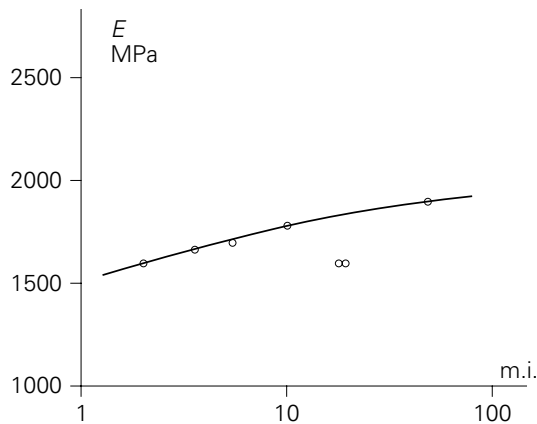
- Welke beperking heeft de waarde van de smeltindex voor het voorspellen van het verwerkingsgedrag van een polymeer?
- Hoe kan men de condities bij het bepalen van de s.i. veranderen om een betere uitspraak te krijgen?
- Wat zegt de verhouding van de aldus op twee manieren gemeten s.i. waarden over de ketenstructuur van het polymeer?

**5.13.** Figuur 5.2 geeft gepubliceerde waarden voor de slagsterkte van een aantal PP's (homopolymeren), uitgezet tegen de smeltindex. Er blijkt een duidelijke trend te zijn van een afname van de slagsterkte bij toenemende smeltindex, (afgezien van twee soorten die, volgens opgave, een smallere molmassaverdeling hebben). Verklaar deze gegevens.



Figuur 5.2. Figuur bij vraagstuk 5.13

**5.14.** Uit dezelfde bron als bij vraag 5.12 komt de buigingsmodulus als functie van de smeltindex (zie figuur 5.3). Ook hier is een trend zichtbaar, namelijk: toenemende  $E$  bij toenemende s.i., waarbij de twee typen met smalle MMV een lagere stijfheid hebben. Verklaar deze waarnemingen.



Figuur 5.3. Figuur bij vraagstuk 5.14

**5.15.** Kunnen dit soort trends, namelijk een veranderende slagsterkte en van stijfheid bij veranderende molmassa, ook verwacht worden bij PE?

**5.16.** Noem vier effecten van het elastisch gedrag van vloeibare polymeren op het verwerkingsgedrag c.q. de eigenschappen van het eindproduct.

**5.17.** In onderstaande tabel staat een overzicht van verschillende polyetheengrades die geschikt zijn voor het spuitgietsproces. Uit de begeleidende commentaren is duidelijk op te maken dat heel goede vloeieigenschappen (lage viscositeit) én goede

product-eigenschappen (hoge sterkte, slagvastheid) niet te combineren zijn. Geef hiervoor een bondige (maar wel volledige) verklaring.

Grade	smelt index	Flow	Properties
1	65	Long flow paths	Not too high
2	22	Easy flow	Higher impact
3	1.9	Low flow	Very high impact

**5.18.** Een proces-ingenieur probeert zoekt een polyetheengrade welke geschikt is voor de productie van folies. De afschuifcondities tijdens dit proces zijn vergelijkbaar met die van het spuitgietproces. De hoogte van de viscositeit, onder deze condities, bepaalt de minimale foliedikte die haalbaar is. Uit de brochure van een fabricant uit het zuiden des lands selecteerd hij de volgende drie grades.

Grade	Smelt index, dg/min	Minimale foliedikte in mm	Comments
1	0.3	50	High toughness, shrink film
2	0.3	90	Very high toughness and tear strength
3	0.3	30	High shrink forces

- Welke grade heeft de smalste molmassaverdeling ? Waarom?
- Welke grade heeft de breedste molmassaverdeling? Waarom?
- Hoe werkt een krimpfolie en waarom is grade 3 daar het meest voor geschikt?

# 6

## Visco-elasticiteit

**6.1.** Aan welke voorwaarden moet een materiaal voldoen om het met de lineair viscoelastische theorie te kunnen beschrijven. Licht Uw antwoord toe.

**6.2.** Toon aan dat lineair viscoelastisch gedrag impliceert dat isochronen rechte lijnen te zien geven.

**6.3.** Een lineair viscoelastisch materiaal wordt op tijdstip  $t = 0$  belast met een spanning  $\sigma_0$ . Op tijdstip  $t = 100$  s wordt de spanning instantaan verhoogd tot  $\sigma = 2 \sigma_0$ . Schets het verloop van de rek tegen de tijd voor  $0 < t < 200$  s.

**6.4.** Een viscoelastisch materiaal wordt onderworpen aan de volgende excitatie:

$$0 \leq t < t_1 : \varepsilon = \varepsilon_0$$

$$t_1 \leq t < t_2 : \varepsilon = 0.6\varepsilon_0$$

- Schets het verloop van de spanning voor  $0 < t < t_2$ .
- Geef de spanningsrespons voor  $0 \leq t < t_1$  resp.  $t_1 \leq t < t_2$ .  
(neem hierbij aan dat het materiaal zich lineair viscoelastisch gedraagt)
- Schets de isochronen voor  $t_a < t_1$  en  $t_b > t_1$ . Zou het bovenstaande experiment gebruikt worden om te bewijzen dat een materiaal zich lineair viscoelastisch gedraagt?

**6.5.** Een materiaal wordt op drie verschillende manieren belast:

- Een kruipproef gedurende 200 minuten bij een spanning van 10 MPa.
- Een kruipproef met een initiële spanning van 20 MPa, waarbij na 100 minuten de spanning wordt verhoogd tot 30 MPa en de kruipproef nog eens 100 minuten wordt voortgezet.

In tabel 6.1 is voor beide belastingssituaties de rek als functie van de tijd weergegeven. Leidt kort en bondig uit de gegevens af of dit materiaal zich lineair viscoelastisch gedraagt.

Tabel 61. Resultaten van de proeven beschreven in opgave 6.5.

Tijd [min]	Rek bij belastingssituatie 1 [%]	Rek bij belastingssituatie 2 [%]
0	0.300	0.600
10	0.328	0.656
20	0.350	0.700
40	0.390	0.780
60	0.428	0.856
80	0.462	0.924
100	0.490	1.280
120	0.514	1.378
140	0.535	1.460
160	0.555	1.538
180	0.572	1.606
200	0.585	1.660

**6.6.** Een lineair viscoelastisch materiaal wordt belast met een constante spanning  $\sigma_0$ . Hier bovenop wordt een dynamische spanning  $\sigma_d = \sigma_1 \sin(\omega t)$  gesuperponeerd, waarbij  $\sigma_0 > \sigma_1$ .

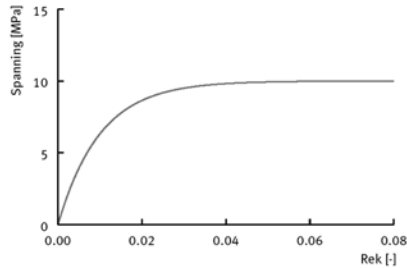
- Schets de rekrespons van het materiaal als  $\sigma_0$  op  $t = 0$  en het dynamische signaal op  $t = t_1$  wordt aangebracht.
- Door het sinusvormige responssignaal te scheiden van het statische signaal kunnen de dynamische grootheden  $E'$  en  $E''$  worden bepaald. Worden de gevonden waarden beïnvloed door de grootte van  $\sigma_0$ ?

**6.7.** We bekijken een polymeer met een kruipcompliantie  $D(t) = D_0 t^{0.1} \text{ GPa}^{-1}$ . Dit materiaal wordt belast volgens onderstaand schema:

$$\begin{aligned} t < 0 & : \sigma = 0 \\ 0 \leq t < 10 \text{ s} & : \sigma = 0,5 \sigma_1 \\ 10 \text{ s} \leq t & : \sigma = 1,0 \sigma_1 \end{aligned}$$

- Geef de rekrespons voor  $t > 10$  s.
- Vergelijk deze respons nu met de rekrespons die we zouden hebben gekregen indien we het materiaal op  $t=0$ s direct met een spanning  $\sigma_1$  hadden belast. Geef een schatting van het tijdstip waarbij de afwijking tussen beide kleiner dan 1% is geworden?

**6.8.** Aan een viscoelastisch materiaal wordt een trekproef verricht met een reksnelheid van  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . De opgenomen spannings-rekcurve is weergegeven in onderstaande figuur.

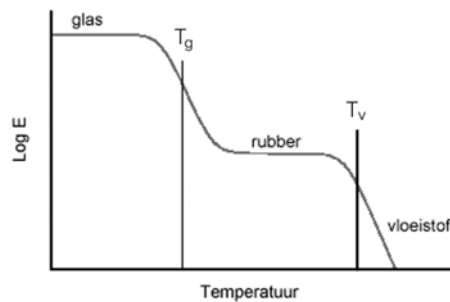


Figuur 6.1. Figuur bij vraagstuk 6.8.

De beginmodulus die uit de curve wordt opgemeten blijkt gelijk te zijn aan 1000 MPa. In eerste instantie wordt aangenomen dat het gedrag van het materiaal lineair viscoelastisch is en kan worden beschreven met één enkel Maxwell-model.

- Bereken de respons van een Maxwell-model indien het wordt belast met een constante reksnelheid.
- Bepaal, uitgaande van bovenstaande aanname, de parameters van het model uit de bovenstaande figuur.
- Een van de onderzoekers twijfelt aan de aanname van lineair viscoelastisch gedrag. Kunt U onder de aanname dat het materiaal zich inderdaad niet- lineair elastisch gedraagt, een voorstel doen hoe deze onderzoeker dit met slechts één extra experiment aan kan tonen?

**6.9.** In onderstaande figuur is voor een amorfe thermoplast het verloop van de dynamische modulus weergegeven als functie van de temperatuur. De curve is gemeten bij een frequentie van 1 Hz.



Figuur 6.2. Figuur bij vraagstuk 6.9.

- Geef de algemene respons van een viscoelastisch materiaal op een sinusvormige rek-excitatie met een amplitude  $\epsilon_0$  en geef de definitie van het begrip “dynamische modulus”.
- Wat gebeurt er, op moleculaire schaal, bij de glas-rubber overgang?
- Wat gebeurt er, op moleculaire schaal, bij de rubber-vloeistof overgang?

- d. Het materiaal zal rond  $T_g$  en rond  $T_v$  sterk tijdsafhankelijk gedrag vertonen. Waarom? Hoe uit zich dat bij een dynamische proef?
- e. Bij verhoging van de frequentie van 1 naar 100 Hz zullen zowel  $T_g$  als  $T_v$  veranderen. Maak, vanuit moleculair oogpunt, duidelijk of er een verhoging of verlaging van deze temperaturen zal optreden.

**6.10.** In hoeverre kan een Maxwell-element (veer en demper in serie) model staan voor het werkelijke gedrag van een polymeer?

**6.11.** Een vloeibaar polymeer gedraagt zich als een Maxwell-element: een veer met  $E = 10^5$  Pa in serie met een viscositeit  $\eta = 10^7$  Pa·s. Op  $t = 0$  wordt het materiaal belast met een spanning  $\sigma = 10^4$  Pa, die tot  $t = 500$  sec constant blijft. Vanaf  $t = 500$  wordt de deformatie constant gehouden, waarbij het spanningsverloop als functie van de tijd geregistreerd wordt.

- a. Hoe groot is de deformatie  $\epsilon$  onmiddellijk na het aanbrengen van de belasting op  $t = 0$ ?
- b. Hoe groot is  $\epsilon$  op  $t = 500$  sec?
- c. Hoe groot is de spanning  $\sigma$  op  $t = 800$  sec?
- d. Schets  $\sigma$  en  $\epsilon$  als functie van de tijd tussen  $t = 0$  en  $t = 800$  sec.
- e. In hoeverre zal een werkelijk polymeer van dit gedrag afwijken?

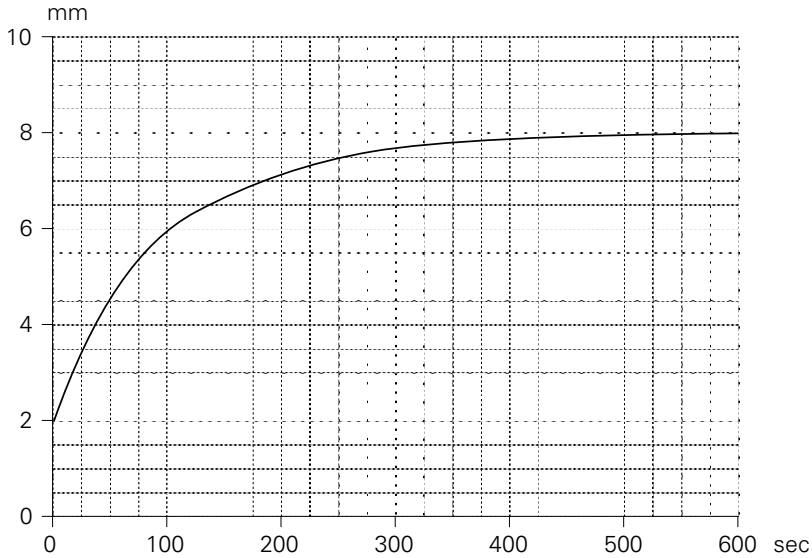
**6.12.** In hoeverre kan een Kelvin-Voigt element (veer en demper parallel) model staan voor het gedrag van een polymeer?

**6.13.** Een kunststof staafje, 10 cm lang, 1 cm breed, 1 mm dik, wordt in lengterichting belast met een kracht van 600 N. Onder invloed van die kracht vertoont het een rek als functie van de tijd zoals weergegeven in figuur 6.1.

- a. Bedenk een veren-demper model dat dit gedrag zou kunnen beschrijven.
- b. Bepaal of schat de bij dit model behorende parameters (E-moduli en viscositeit).
- c. Schets het verloop van de rek als functie van de tijd, als de kracht na 250 sec wordt weggenomen.
- d. Noem een paar redenen waarom een polymeer zich in werkelijkheid niet volgens dit patroon gedraagt.

**6.14.** Een polymeer gedraagt zich als een Kelvin-Voigt element (veer  $E_1 = 3 \cdot 10^8$  Pa, parallel aan viscositeit  $\eta = 3 \cdot 10^{14}$  Pa·s) in serie geschakeld met een veer  $E_2 = 3 \cdot 10^9$  Pa. Het systeem wordt op  $t = 0$  belast met een spanning  $\sigma = 6 \cdot 10^6$  Pa; na  $3 \cdot 10^6$  sec wordt de spanning weggenomen.

Schets het verloop van de deformatie met de tijd en bereken de deformatie (%)



Figuur 6.3. Figuur bij vraagstuk 6.14.

- vlak na belasten,
- vlak voor ontlasten,
- vlak na ontlasten,
- $3 \cdot 10^6$  sec na ontlasten.

**6.15.** Een 20 cm lang staafje van een polymeer met een doorsnede van  $1 \text{ cm}^2$  wordt belast met een kracht van 10.000 N. Na  $1\frac{1}{2}$  uur is het 25 cm lang geworden. Als de kracht dan wordt weggenomen, kan de rek worden weergegeven door:  $\Delta l = 4 \cdot \exp(-2t)$  cm, met  $t$  in uren vanaf het opheffen van de kracht.

Verzin een veren - demper model dat dit gedrag kan weergeven.

**6.16.** Dezelfde vraag als 6.10, maar nu is de rek na het wegnemen van de kracht gegeven door:  $\Delta l = 4 \cdot \exp(-2t) + 0,5$  cm.

**6.17.** Een Maxwell-element (veer  $E$  met demper  $\eta$  in serie) wordt onderworpen aan een trekproef met constante reksnelheid. Hoe ziet het spannings - rek diagram eruit?

**6.18.** Dezelfde vraag als 6.12, maar nu voor een Kelvin-Voigt element (veer  $E$  en viscositeit  $\eta$  parallel).

**6.19.** Een visco-elastisch systeem wordt onderworpen aan een instantane deformatie van 100%. De hiervoor benodigde spanning bedraagt 2 MPa. De spanning neemt daarna als functie van de tijd af volgens onderstaande tabel.



t (sec)	0,01	0,10	0,20	0,50	1	2	5	10	20	50	100
$\sigma$ (MPa)	1,99	1,90	1,82	1,61	1,37	1,14	1,01	1,00	1,00	1,00	0,99
t (sec)	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000	20.000	50.000			
$\sigma$ (MPa)	0,98	0,95	0,90	0,82	0,61	0,37	0,14	0,00			

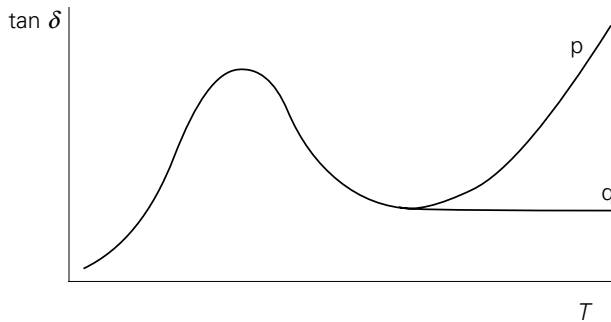
Bedenk een model dat dit gedrag vertoont.

**6.20.** (De elasticiteitsmodulus van een polymeer wordt dikwijls voorgesteld door een complexe grootte:  $E^* = E_1 + iE_2$ .

- Wat is de betekenis van  $E_1$  en  $E_2$  in deze formule?
- Hoe kunnen beide grootheden in beginsel gemeten worden, b.v. rondom 1 Hertz?
- Hoe hangt de dempingsfactor,  $\tan \delta$ , af van deze grootheden?
- Noem enkele gevallen waarin  $\tan \delta$  praktisch-technologische betekenis heeft.

**6.21.** In figuur 6.4 is de dempingsfactor,  $\tan \delta$  uitgezet als functie van de temperatuur voor twee gevallen (p en q).

- Voor welke twee soorten polymeren gelden p en q?
- Waar ligt het eerste maximum van beide curven?
- Tot hoever loopt de curve van p door bij verdere temperatuurverhoging?
- Verklaar waarom de curve van q niet tot nul, maar tot een eindige waarde nadert.

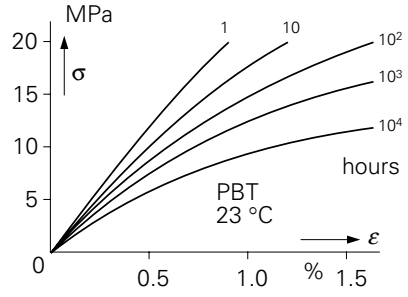
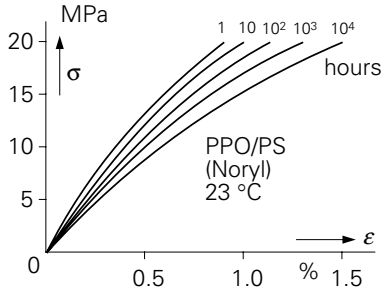


Figuur 6.4. Figuur bij vraagstuk 6.21/

**6.22.** Een glasachtig polymeer kan ‘fysische veroudering’ vertonen.

- Wat is de wezenlijke oorzaak van dit verschijnsel?
- Wat is de invloed ervan op het kruipgedrag?
- Schets isochronenbundels met en zonder fysische veroudering.

**6.23.** Figuur 6.14 in PKK geeft gepubliceerde kruipisochronen van Noryl (PPE/PS) en PBT, beide bij 23 °C. Verklaar het verschil in verloop van de beide isochronenbundels.



Figuur 6.5. Figuur bij vraagstuk 6.23.

# 7

## Mechanische eigenschappen

**7.1.** Een kunststofstaafje, 1 cm breed, 1 mm dik en 10 cm lang, wordt 2 mm uitgerekt. De benodigde kracht is 600 N. Hoe groot is de elasticiteitsmodulus  $E$ ?

**7.2.** Als we over het algemeen een waarde voor de elasticiteitsmodulus  $E$  van harde, amorfe, polymeren in de glastoestand rond 3 GPa vinden, waarom is  $E$  van polycarbonaat dan slechts 2,1 GPa?

**7.3.** Waarom verschillen semi-kristallijne polymeren zozeer in stijfheid? Voorbeeld: PEEK:  $E = 4$  GPa; PP:  $E = 1,3$  GPa, LDPE zelfs tot 0,15 GPa.

**7.4.** Op welke twee manieren kan de stijfheid van een polymeer vergroot worden?

**7.5.** Naast elkaar liggen twee gelijk gevormde staafjes; het ene is gewoon PP, het andere bevat een geringe hoeveelheid copolymeer (ter verhoging van de slagsterkte). Hoe kun je op z'n eenvoudigst bepalen welk staafje welk materiaal is, en zelfs een schatting maken van de hoeveelheid gedispergeerde rubber?

**7.6.** Waarom zijn vezels stijver dan de polymeren waar ze uit vervaardigd zijn? Hoeveel kan de stijfheidsvergroting zijn? Noem ook een paar extreme voorbeelden.

**7.7.** Waarom kun je, praktisch gesproken, niet zeggen dat een stijvere polymeerketen ook tot een grotere stijfheid van het polymeer leidt? En waarom zorgen dan uitgesproken stijve ketens, zoals aromatische polyamiden, voor zo'n hoge stijfheid?

**7.8.** Bij deformatie van glasachtige polymeren treden er vrijwel altijd lokalisatie verschijnselen op. Beschrijf twee voorbeelden hiervan.

**7.9. a.** Wat is het verschil tussen macroscopisch deformatiegedrag en intrinsiek deformatiegedrag?

**b.** Schets de intrinsieke spannings-rek curve voor een glasachtig polymeer. Benoem de karakteristieke kenmerken.

**c.** Hoe verandert het gedrag als we het materiaal annealen (= warmtebehandeling op verhoogde temperatuur, maar onder  $T_g$ )? Geef een verklaring voor de geobserveerde verschillen.

**d.** Hoe verandert het gedrag als de molmassa toeneemt? Verklaar Uw antwoord!

**7.10. a.** Geef de belangrijkste argumenten die wijzen op een rol van het entanglement netwerk in het strain hardenings gedrag van glasachtige polymeren.

b. De bijdrage van het entanglementnetwerk aan de strain hardening zal niet volledig gebaseerd zijn op entropie elasticiteit. Waarom niet?

**7.11. a.** Schets de intrinsieke spannings-rek curve voor een semi-kristallijn polymeer zoals dat gemeten wordt ruim boven  $T_g$ . Benoem de karakteristieke kenmerken.

b. Door het materiaal langdurig te verwarmen bij verhoogde temperatuur, maar onder het smeltpunt  $T_m$ , kunnen we de kristalliniteit en de lameldikte laten toenemen. Welke invloed zal dit hebben op  $U_w$  antwoord op vraag a?

c. Het materiaal wordt nu opgesmolten en vervolgens wordt het isotherm gekristalliseerd. Schets het intrinsieke spannings-rekgedrag indien het materiaal bij een hoge temperatuur (dicht bij  $T_m$ ) gekristalliseerd is en ook indien de kristallisatietemperatuur veel lager is. Verklaar de verschillen.

d. Hoe veranderd uw antwoord op vraag c indien het molmassa sterk verhoogd wordt?

**7.12.** Voor een polymeer is gegeven:  $v = 2.0 \text{ nm}^3$ ,  $\Delta U = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J/segment}$  en  $\dot{\epsilon}_0 = 10^{30} \text{ s}^{-1}$ . Laat zien dat de vloeispanning bij een reksnelheid van  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en een temperatuur van  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  gelijk is aan  $98 \text{ MPa}$ .

**7.13.** Een onderzoeker meet de vloeispanning van polycarbonaat (in uniaxiale rek) bij verschillende reksnelheden en temperaturen. Om zijn data te analyseren fit hij per temperatuur de reksnelheidsafhankelijke vloeispanning met:

$$\sigma_y(\dot{\epsilon}) = \sigma_{y,0} + c_\sigma \cdot \log(\dot{\epsilon}).$$

In onderstaande tabel zijn de waarden van  $\sigma_{y,0}$  en  $c_\sigma$  gegeven voor drie temperaturen:

Temperatuur [ $^\circ\text{C}$ ]	$\sigma_{y,0}$ [MPa]	$c_\sigma$ [MPa/decade]
20	73.5	3.0
40	68.2	3.2
60	63.7	3.4

a. Geef, ervan uitgaand dat de data beschreven kan worden met een Eyring vloeiproces, uitdrukkingen voor de temperatuur afhankelijkheid van  $\sigma_{y,0}$  en  $c_\sigma$ .

b. Laat zien dat het activeringsvolume ongeveer gelijk is aan  $3.1 \text{ nm}^3$ .

c. Geef aan hoe  $U$  uit bovenstaande gegevens de activerings energie  $\Delta U$  zou kunnen bepalen. Geef, zo mogelijk, de numerieke waarde.

**7.14. a.** Beschrijf kort de oorsprong van fysische veroudering in amorfe glazen.

b. Geef duidelijk aan hoe en waarom fysische veroudering van invloed is op de volgende parameters: elasticiteitsmodulus, vloeispanning, strain softening, vloeiversteviging (strain hardening), treksterkte.

**7.15.** Een amorfe thermoplast wordt naderhand gecrosslinkt m.b.v. bestraling. Als gevolg verdubbelt de netwerkdichtheid van het materiaal.

- Schets voor beide situaties het verloop van modulus tegen temperatuur en bespreek de verschillen.
- Schets voor beide situaties het intrinsieke spannings-rek gedrag het materiaal in de glastoestand en bespreek de verschillen. Neem als rekmaat  $[\lambda^2 - 1/\lambda]$ .

**7.16.** Indien polycarbonaat wordt gedeformeerd tot grote rekken, i.e. tot ver na het vloeipunt, vertoont het na ontlasten een (op onze tijdschaal) blijvende, plastische deformatie. Bij verwarming tot boven  $T_g$  vindt er echter een miraculeus herstel plaats. De oorspronkelijke geometrie van de staaf wordt hersteld.

- Het deformatie gedrag is klaarblijkelijk reversibel, leg uit waarom.
- Waarom veert de staaf na grote deformatie niet direct terug naar zijn oorspronkelijke geometrie?
- Waarom wel bij temperaturen boven  $T_g$ ?

- Geef het criterium waarop Considère zijn stabiliteits analyse baseerde.
- Een Considère-analyse heeft drie mogelijke uitkomsten. Schets voor ieder van deze gevallen het spannings-rek verloop en de bijbehorende Considère-analyse.

**7.18.** Laat zien dat voor een polymeer dat geen softening vertoont, waarbij dus:

$$\sigma_t(\lambda) = \sigma_y + G_R \cdot \left[ \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right],$$

insnoering alleen op kan treden indien :  $\sigma_y/G_R > 3$ .

**7.19.** Bekijk het polymeer beschreven in opgave 7.12. Ga ervan uit dat dit een polymeer is dat geen strain softening vertoont. Schat bij welke reksnelheid (bij 20 °C) insnoering op kan treden indien gegeven is dat de versterkingsmodulus gelijk is aan 35 MPa.

**7.20.** Polystyreen vertoont een veel sterker lokalisatie gedrag dan polycarbonaat.

- Verklaar dit verschil aan de hand van het intrinsieke spannings-rek gedrag van deze twee polymeren.
- Polystyreen kan taai worden gemaakt door I) mechanische verjonging, II) crosslinken, en III) het materiaal in de smelt te oriënteren. Bespreek voor ieder van deze gevallen de veranderingen in het intrinsiek spannings-rek gedrag en geef aan waarom dit tot taai gedrag leidt.

**7.21.** Geef aan op welke manier(en) een verlaging van de molmassa tot bros breukgedrag kan leiden.

**7.22.** Een amorfe PVC staaf ( $T_g = 100$  °C) wordt verwarmt naar 125 °C en na 10

minuten snel afgekoeld naar kamertemperatuur. Indien direct na deze behandeling een trekproef aan de staaf wordt verricht blijkt deze homogeen te deformeren. Als men de staaf enkele weken na de warmtebehandeling beproeft, blijkt deze in te snoeren. Verklaar dit verschijnsel.

**7.23.** Bij toenemende reksnelheid zal de deformatiegraad van de insnoeringszone toenemen. Leg uit waarom.

**7.24.** Bewijs dat een rubber altijd homogeen zal deformeren in uniaxiale rek.

**7.25.** Beschouw de twee gevallen beschreven in opgave 7.11.c. Een semi-kristallijn materiaal dat isotherm is gekristalliseerd bij hoge temperatuur wordt vergeleken met een die is gekristalliseerd bij lage temperatuur. Een van de twee blijkt bros breukgedrag te vertonen. Welke van de twee is het meest waarschijnlijk? Waarom?

**7.26.** Tijdens een trekproef vertonen zowel metalen als glasachtige polymeren insnoeringsverschijnselen. Bij metalen blijft het materiaal lokaal insnoeren totdat er in de insnoeringszone breuk optreedt, terwijl bij glasachtige polymeren de insnoering eerst uitgroeit over de gehele proefstaaf alvorens er breuk optreedt. Geef een verklaring voor dit verschil in lokalisatiegedrag.

**7.27.** Barstdrukproeven aan PB (poly-1-buteen) buizen geven de volgende breuk-tijden  $t_b$  bij diverse wandspanningen  $\sigma$  en temperaturen  $T$ :

$\sigma$ (MPa)	189	183	180	175	163	157	151	135	128	123	119	107	105
$T$ (°C)	20	20	20	20	40	40	40	60	60	60	60	80	80
$t_b$ (uur)	0,02	1,1	12,9	850	0,15	40	3000	0,3	95	2000	8100	0,2	3
$\sigma$	100	80	80	77	72	60	43	58	53	42	26,7	20	
$T$	80	80	100	100	100	100	100	110	110	110	110	110	
$t_b$	600	12000	0,01	20	1100	3800	9800	0,03	20	2000	5000	7500	

Schat uit deze gegevens de veilige wandspanning voor 10 jaar gebruik bij 80 °C.

**7.28. a.** Waarom is de ‘veilige’ wandspanning, zoals in de vorige vraag bepaald, voor sommige toepassingen niet voldoende ‘veilig’?

**b.** Welke gegevens zijn nodig om zodanig te construeren dat er nooit een irreversibele materiaalbeschadiging kan optreden?

**7.29.** Waarom wordt een standaardbepaling van de slagsterkte meestal uitgevoerd aan gekerfde proefstukken ?

**7.30. a.** Hoe kan men een polymeer met lage slagsterkte in dit opzicht verbeteren?

**b.** Welke mechanismen spelen bij deze verbetering een rol?

**c.** Op welke eigenschap moet je ‘inleveren’ bij deze verbetering?

d. Noem een paar voorbeelden van dit principe.

**7.31.** Waarom kan de slagsterkte van een polymeer niet als ‘materiaalconstante’ beschouwd worden?

**7.32. a.** Waarom is er een vrij goede correlatie tussen de Shore-D hardheid van polymeren en hun elasticiteitsmodulus?

b. Waarom kan deze correlatie niet perfect zijn?

c. Waarom karakteriseert men dikwijls polymeren (zoals TPE’s) door hun hardheid (Shore-D) op te geven i.p.v. hun elasticiteitsmodulus ?

**7.33.** Waarom is de demping van een ge vulcaniseerde rubber lager naarmate  $T_g$  lager is?

**7.34.** Waardoor wordt  $\tan \delta$  van een rubbervulcanisaat, ver boven  $T_g$ , bepaald?

# 8

## Overige eigenschappen

**8.1.** Waar zou de brosheidstemperatuur ongeveer liggen:

- bij een amorfe thermoplast,
- bij een semi-kristallijne thermoplast,
- bij een rubber-gemodificeerde thermoplast?

**8.2.** Waarom is het verwekingsgedrag van een amorfe thermoplast verschillend van dat van een semi-kristallijne thermoplast?

**8.3.** Raadpleeg de gegevens voor Vicat B en ISO/A (PKK 10.1). Neem aan dat de karakteristieke E-moduli voor deze bepalingen resp. 200 en 1000 MPa zijn. Probeer deze waarden te verifiëren voor PBT, PTFE, PP, PMMA, PA 6.6, POM en HDPE vanuit de E(T) curven (PKK, eind hoofdstuk 10). Waaraan zouden de gevonden verschillen zijn toe te schrijven ?

**8.4.** Als twee verschillende verwekingstemperaturen bij twee verschillende polymeren schijnbare tegenspraak vertonen, zoals (°C):

	ISO/A	Vicat B
ABS	95	100
PBT	60	180

- a. Wat is de oorzaak van deze tegenspraak?
- b. Welke verwekingstemperatuur moet je in de praktijk gebruiken?

**8.5.** Fabrikanten van semi-kristallijne polymeren claimen soms dat de toevoeging van korte glasvezels niet alleen een verhoging van de stijfheid teweegbrengt, maar ook een aanzienlijke verhoging van de verwekingstemperatuur. Is dit een bijzondere extra verrichting of ligt dit in de aard der dingen?

**8.6.** Welke nadelen heeft de relatief hoge uitzettingscoëfficiënt van polymeren?

**8.7.** Noem voor- en nadelen van de lage warmtegeleiding van polymeren.

**8.8.** De warmtegeleidingscoëfficiënt  $\lambda$  van een kunststofschuim is samengesteld uit vier componenten.

- a. Welke zijn die componenten?
- b. Geef op basis van bovenstaande aan, hoe  $\lambda$  verandert met de celgrootte bij constante dichtheid.



- c. Idem hoe  $\lambda$  verandert met de schuimdichtheid.
- d. idem met het type gas.
- e. Waardoor wordt de uiterst mogelijke isolatiewaarde van een schuim bepaald?

**8.9.** Waarom geeft een hoge verwekingstemperatuur van een polymeer niet voldoende garantie dat het polymeer ook praktisch bij hoge temperaturen gebruikt kan worden?

- 8.10.**
- a. Wat verstaat men onder ‘spanningscorrosie’?
  - b. Waarom is deze benaming over het algemeen onjuist?
  - c. Wanneer is de benaming correct?
  - d. Noem enkele voorbeelden.

**8.11.** Waarom zou men de voortreffelijk hoge elektrische weerstand van een polymeer willen verlagen? Op welke manieren kan men dit doen?

**8.12.** Welke materiaaleigenschap beïnvloedt de neiging tot elektrostatische oplaading? Hoe is deze neiging te onderdrukken? Wat is in dit opzicht het belang van de tijdschaal?

**8.13.** Wat zijn de voordelen en wat zijn de nadelen van de extreem lage diëlektrische verliezen van PE?

- 8.14.**
- a. Waarom zijn polymeren niet of minder geschikt voor fijnoptiek?
  - b. Polymeren worden veelvuldig gebruikt voor brillleglazen. Wat zijn hierbij de voor- en de nadelen?

**8.15.** Waarom zou men voor compact discs een zo laag mogelijke molmassa van PC kiezen?

**8.16.** Waarom is de permeabiliteit van LDPE groter dan die van HDPE?

# 9

## Samengestelde kunststoffen

**9.1.** De formule van Flory-Huggins luidt:

$$\frac{\Delta G_m}{V} = kT \left[ \frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{\chi}{V_s} \phi_1 \phi_2 \right]$$

Toon uit deze formule aan dat de mengbaarheid van twee polymeren afneemt naarmate hun molmassa's toenemen.

**9.2.** Welke rol speelt de interactieparameter  $\chi$  voor de mengbaarheid?

**9.3.** Vereenvoudig de Flory-Huggins vergelijking voor een 50/50 (vol) mengsel van even grote macromoleculen, en leid voor dit geval een eenvoudige voorwaarde af voor het teken van de vrije mengenthalpie.

**9.4.** Toon aan dat uit de formule volgt dat, onafhankelijk van de parameters, er altijd waarden van  $\phi_1$  en  $\phi_2$  zijn waarbij de vrije enthalpie van mengen negatief is.

**9.5.** Als na het mengen in de smelt een homogeen mengsel verkregen wordt, kan dit bij afkoelen tot in de vaste toestand ontmengen. Wanneer kan dit het geval zijn?

**9.6.** Ook omgekeerd: Men heeft gemengd bij een niet al te hoge temperatuur en verkrijgt, na afkoeling, korrels die uit een homogeen mengsel bestaan. Bij verwerking van deze korrels in een spuitgietproces treedt echter ontmenging op, zodat het eindproduct een dispersie is. Verklaar wanneer dit kan gebeuren.

**9.7.** Waarom is de ligging van de  $\Delta G$ - $\phi$  curve niet altijd een goede garantie dat er ook inderdaad een homogeen mengsel ontstaat in een mengproces?

**9.8.** Hoe kun je op een eenvoudige manier verklaren dat segregatie in een blok-copolymer des te perfecter wordt naarmate de blokken langer zijn?

**9.9.** Door welke grootheden wordt, in een mengproces, de minimale druppelgrootte bepaald?

**9.10.** Waarom wordt in werkelijkheid een vele malen ruwere dispersie gevonden?

**9.11.** Welke twee verschillende processen dragen bij tot het verkleinen van de druppelgrootte in een mengproces?

**9.12.** Waarom kunnen de eigenschappen van een dispersie niet eenvoudig bepaald worden uit een mengregel die volgt uit een serie- of parallelschakeling?

**9.13.** Terugkomend op vraag 4.25, kijken we naar de buigingsmodulus  $E$  van een polyetheen met dichtheid 0,935. De kristallisatiegraad,  $\varphi$  (volume-fractie), kan berekend worden volgens:

$$\varphi = \frac{\rho - \rho_m}{\rho_{cr} - \rho_{am}}$$

met  $\rho_{cr} = 1,00$  en  $\rho_{am} = 0,955$  (zie PKK 4.4.1), en is dus  $\varphi = 0,552$ . De E-modulus bedraagt 660 MPa.

Kunnen we uit deze gegevens bepalen hoe de morfologie van deze PE er uit ziet (of amorf gedispergeerd in kristallijn of omgekeerd of co-continu)? Gebruik daarbij de formule van Kerner:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 + \varphi A \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}{1 - \varphi \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}$$

waarin  $\varphi$  is de volumefractie;  $\alpha$  is de verhouding van de elasticiteitsmoduli;  $A$  is, volgens PKK 9.1.6, hetzij 1,14 hetzij 1,5 etc. Gebruik ook de formule van Nielsen voor co-continue structuren:

$$E^n = (1 - \varphi)E_1^n + \varphi E_2^n \quad \text{met } n = 0,2$$

**9.14.** Een drieblok-copolymeer SBS is opgebouwd uit een polybutadieen middenstuk van 2000 butadieen eenheden  $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$  met twee polystyreen eindstukken, elk van 150 styreen eenheden  $-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5)-$ . Er treedt volledige segregatie op; de PS domeinen zijn bolvormig met een diameter van 25 nm.

- Hoe groot is de massafractie van polystyreen?
- Hoeveel PS ketens zitten er in een domein (neem  $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$  en  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ ).
- Waarom verliest SBS zijn eigenschappen reeds ca  $10^\circ\text{C}$  beneden het glaspoint van PS?
- Schat met behulp van de formule van Kerner (zie vraagstuk 9.13) de E-modulus van SBS, aannemend dat de E-moduli van polybutadieen en polystyreen respectievelijk 3 MPa en 3 GPa bedragen, en de dichtheid van BR  $0,91 \text{ g/cm}^3$ .

**9.15.** Drie schuimen van een glasachtig thermoplastisch polymeer, elk met een dichtheid van  $0,5 \text{ g/cm}^3$  (dichtheid massief polymeer is  $1 \text{ g/cm}^3$ , E-modulus 3200 MPa), vertonen E-moduli van resp. 1100, 300 en 100 MPa. Welke conclusies kunnen uit deze gegevens getrokken worden over de structuur van deze schuimen?

**9.16.** Toon aan dat de stijfheid van een ‘zwaar’ schuim (geringe opschuiming), ruw benaderd, evenredig is met zijn dichtheid.

**9.17.** Waarom is de uitdrukking ‘versterkende vulstoffen’ over het algemeen minder juist? Hoe zou men ze wèl moeten noemen?

**9.18.** Waarom is roet wèl bij uitstek een versterkende vulstof en waarom is een technisch SBR vulcanisaat niet mogelijk zonder roetversterking en een natuurrubber-vulcanisaat wèl?

**9.19.** Noem enkele gevallen waarin het voor de eigenschappen van een heterogeen mengsel hoogst gewenst en zelfs essentieel is dat de kleinste fase continu is.

**9.20.** Men mengt polymeren A en B in een tweetal mengverhoudingen tot M1 en M2 en vindt voor de ISO verwekingstemperaturen van A, M1, M2 en B resp. 50, 80, 110 en 140 °C, doch voor alle vier ongeveer dezelfde Vicat verwekingstemperatuur namelijk rond 145 °C. Geef een schematische schets van log E tegen T voor de vier materialen. In welk opzicht verschillen A en B?

**9.21.** Men mengt nu twee polymeren, C en D, tot M3 en M4, en vindt voor de ISO-temperaturen van C, M3, M4 en D resp. 90, 130, 170 en 210 °C, en voor Vicat resp. 95, 135, 180 en 220 °C. Geef ook hiervan een schematische log E-T schets. Wat is de aard van de polymeren C en D en wat is te zeggen van hun mengbaarheid?

**9.22.** Toevoeging van glasvezeltjes aan een polymeer verhoogt de slagsterkte van sommige polymeren (namelijk de brosse), doch verlaagt die van andere (de taaie) (zie PKK fig. 9.1.7). Hoe kunnen deze tegenstrijdige waarnemingen verklaard worden?

**9.23.** Men wil een glasachtige thermoplast ( $E = 3 \text{ GPa}$ ,  $\rho_p = 1,4 \text{ g/cm}^3$ ) slagvaster maken door toevoeging van een gedispergeerde rubberfase (met  $E = 2 \text{ MPa}$ ,  $\rho_r = 0,9 \text{ g/cm}^3$ ), doch wil niet meer dan 20% op de stijfheid inleveren. Hoeveel gewichts % rubber mag men toevoegen? Het Poisson-getal van de matrix is  $\nu = 0,33$ .

**9.24.** Het in het vorige vraagstuk gemaakte mengsel wil men met glasvezels ( $E = 75 \text{ GPa}$ ,  $\rho_g = 2,4 \text{ g/cm}^3$ ) terugbrengen tot de oorspronkelijke stijfheid. Hoeveel gewichts % glasvezels moet men innemen ?

**9.25.** Waarom is de geluidssnelheid in een composiet belangrijk?

**9.26.** In een bepaald composiet liggen glasvezeltjes keurig evenwijdig gedispergeerd in het polymeer. Hun volume-fractie bedraagt 0,25. We denken ons een aantal gevallen in waarbij de glasvezeltjes steeds langer worden. Bereken (zonder de formules van Kerner te gebruiken), tot welke limiet de E-modulus van het composiet

in de richting van de glasvezels nadert. (de E-moduli van het polymeer en van glas zijn resp. 3 en 75 GPa).

**9.27.** Maak een schatting van de E-modulus in dwarsrichting met behulp van de Einstein-formule. Waarom mag deze hier gelden?

**9.28.** Schat, zonder al te diepe berekeningen, de E-modulus van een soortgelijk composiet waarin nu de glasvezels chaotisch zijn gedispergeerd.

**9.29.** Aan een semi-kristallijne thermoplast worden korte glasvezeltjes en in een ander geval rubberdeeltjes toegevoegd. Hoe en waarom verandert in beide gevallen elk van de volgende eigenschappen?

- a. glas-rubber overgangstemperatuur
- b. Vicat verwekingstemperatuur
- c. smeltpunt
- d. ISO-HDT
- e. elasticiteitsmodulus
- f. treksterkte
- g. warmtegeleiding
- h. slagsterkte

# 10

## Vormgeving

**10.1.** Noem vier verschillende principes om een kunststof in een vormgevingsproces te verwarmen. Geef van elk een voorbeeld. Welke materiaaleigenschappen zijn bij elk van deze principes van belang?

**10.2.** Noem enkele voorbeelden van thermoharders en thermoplasten waarbij vormgeving door gieten mogelijk is.

**10.3.** Welke vormgevingsmethoden zijn niet of minder geschikt voor semi-kristallijne polymeren? Waarom?

**10.4.** Waarom is persen voor rubbers en thermoharders een meer aantrekkelijke vormgevingstechniek dan voor thermoplasten?

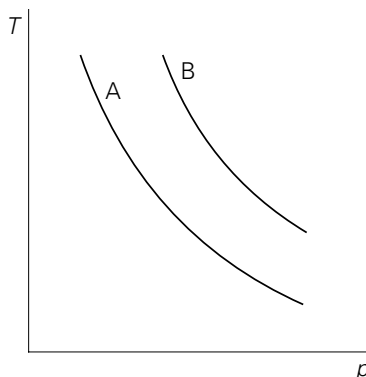
**10.5. a.** Geef twee verschillende routes om vanuit de grondstof PS (of TPS) bekertjes te maken.

*b.* Hoe zijn deze twee bekertjes, non-destructief, van elkaar te onderscheiden?

*c.* Hoe verschilt hun gedrag bij verwarming?

*d.* Welke factoren bepalen de keuze van de vormgevingstechniek?

**10.6.** Figuur 10.1 geeft, schematisch, twee ‘short-shot’ lijnen voor een spuitgietproces.



*Figuur 10.1. Figuur bij vraagstuk 10.6.*

*a.* Verklaar de vorm van deze curven.

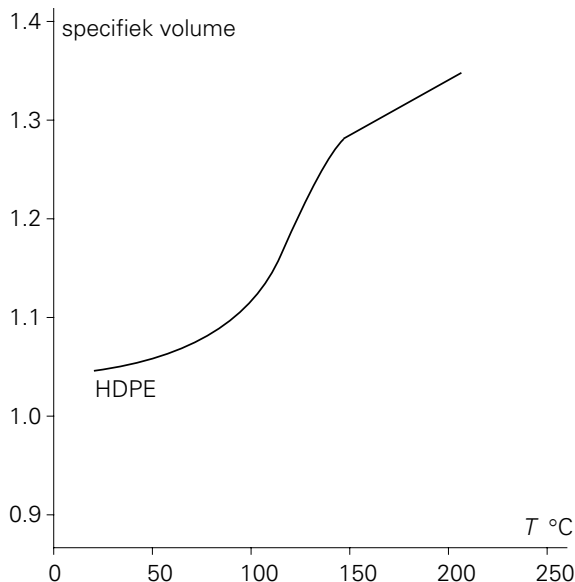
*b.* Als A en B gelden voor dezelfde spuitgietmachine en hetzelfde polymeer, doch voor verschillende matrijzen, waarin verschillen de matrijzen dan?

- c. Als A en B nu gelden voor dezelfde matrijs, doch voor verschillende typen van hetzelfde polymeer, wat is dan de meest voor de hand liggende conclusie betreffende het verschil tussen A en B?
- d. Als de conclusie uit de vorige vraag net andersom blijkt te zijn, wat is dan de volgende conclusie wat betreft het verschil tussen A en B?
- e. Wat kan er gebeuren als, bij een bepaalde temperatuur, de druk  $p$  veel hoger wordt ingesteld?
- f. Idem als bij een bepaalde  $p$  de temperatuur  $T$  sterk verhoogd wordt?
- g. Idem als  $T$  sterk verlaagd wordt?

**10.7.** In een spuitgietproces wordt een HDPE plaatje van  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 3\text{ mm}$  vervaardigd. De aanspuitdruk is 800 bar, de temperatuur van de smelt  $220\text{ }^\circ\text{C}$ .

- a. Wat is de minimaal benodigde sluitkracht op de matrijs?
- b. Hoeveel gram polymeer bevat de matrijs onmiddellijk na het vullen?
- c. Wat zouden de afmetingen van het eindproduct zijn als het inspuutkanaal op dat ogenblik gesloten zou worden?
- d. Hoe kan men voorkomen dat het eindproduct te klein uitvalt?

De compressibiliteit van gesmolten HDPE bedraagt  $7,5 \cdot 10^{-5}/\text{bar}$ . De volumetemperatuur afhankelijkheid bij atmosferische druk is gegeven in figuur 10.2.



Figuur 10.2. Figuur bij vraagstuk 10.7.

**10.8.** Waarom is de matrijskrimp voor PE, PP en PA groter dan die voor PS, PVC en PC?

**10.9.** Waarom is de dichtheid binnen een gegoten, geperst of gespuitsgiet blok kleiner dan aan de buitenkant?

**10.10.** Beschrijf de competitie tussen vloeï en uitharding bij poederharsen die gebruikt worden als moffellakken (b.v. bij fietsframes).

**10.11.** Waarom bestaat bij een kalenderproces het gevaar van ongelijke dikte over de breedte van het gevormde produkt? Wat kan hieraan gedaan worden?

**10.12.** Noem enkele vormgevingstechnieken waarbij het elastisch gedrag van het ‘gesmolten’ polymeer een wezenlijke rol speelt. Vanwaar de aanhalingstekens om het woord ‘gesmolten’?

**10.13.** In welke twee opzichten is een brede molmassaverdeling, b.v. bij PE, van belang bij het maken van krimpfolies?

**10.14.** In welke twee opzichten is een smalle molmassaverdeling, b.v. bij PE, van belang bij het fabriceren van een olietank in een rotatieproces?

**10.15.** Bij het extruderen van draadisolatie rond een koperdraad is, vanwege de kleine doorzet, een hoge extrusiesnelheid van belang. Daarbij bestaat het gevaar van smeltbreuk, die resulteert in een ruw oppervlak van de draad. Door welke maatregel kan de smeltbreuk zo veel mogelijk onderdrukt worden?

**10.16.** Noem enkele gevallen waarbij het ontmoeten van twee stromen gesmolten polymeer aanleiding kan geven tot zwakke plekken in het eindprodukt.

**10.17.** Wat wordt bedoeld met een ‘adiabatische’ extruder? Waarom is dit aan te bevelen?

**10.18.** Waarom kan een extruder als menger worden gebruikt?

**10.19.** Figuur 10.3 geeft, voor een bepaalde combinatie van een extruder, een uitstroomopening en een polymeer, twee lijnen voor  $Q$  (doorzet van de extruder) als functie van de opgebouwde druk  $p$ , resp.  $Q = a \cdot N - b \cdot p / \eta$  en  $Q = c \cdot p / \eta$ .

a. verklaar de betekenis van de letters in deze formules.

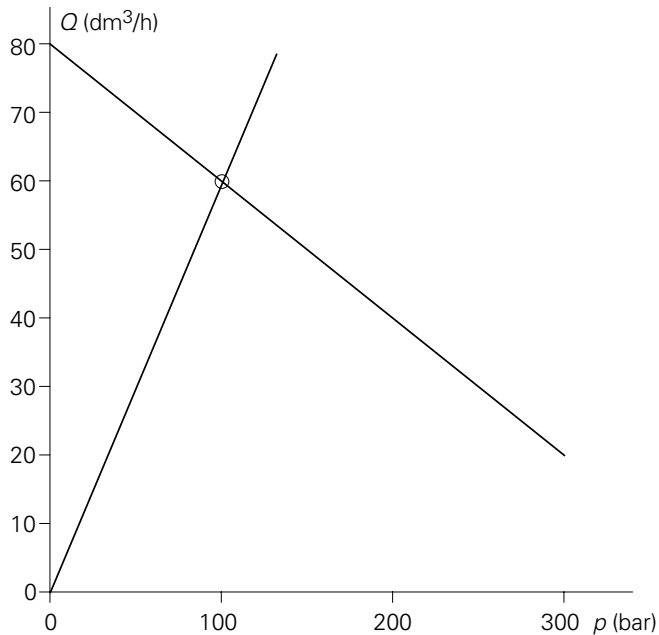
b. Wat is, bij de gegeven combinatie van extruderschroef en polymeer, afgezien van de vormopening, de maximale doorzet en de maximale druk? Wanneer worden deze maxima bereikt?

c. Hoe veranderen doorzet en druk als het toerental van de extruder gehalveerd wordt?

d. Schat de opbrengst en de druk bij een vormopening met de dubbele stromingsweerstand.

e. De temperatuur wordt verlaagd tot de viscositeit verdrievoudigt. Hoe veranderen doorzet en druk?





Figuur 10.3. Figuur bij vraagstuk 10.18.

Licht de punten b. t/m e. toe met extra lijnen in het diagram.

f. Waarom zijn de lijnen in het diagram in werkelijkheid niet recht? Schets (alleen voor een vormopening) een meer realistische lijn.

**10.20.** In een geëxtrudeerde buis kunnen zowel inwendige spanningen als ingevroren spanningen voorkomen.

- Beschrijf het verschil en verklaar van beide het ontstaan.
- Geef voor elk een eenvoudige detectiemethode.
- Wat zijn de gevolgen van elk van dit soort spanningen voor de gebruikseigenschappen?
- Waarom treden bij dikwandige buizen eerder inwendige spanningen op en bij dunwandige ingevroren spanningen?

**10.21.** Bij het maken van PET-flessen is de eerste stap het spuitgieten van een amorfe 'preform', die later wordt opgeblazen.

- Hoe komt het dat deze 'preform' amorf is?
- Waarom is dit noodzakelijk voor de verdere fabricage van de fles?
- Wat gebeurt er bij het opblazen nog meer?
- Waarom moet de uiteindelijke fles wèl (semi)-kristallijn zijn?
- Waarom kristalliseert het materiaal tijdens het vormen van de fles wèl?
- Waarom is de fles toch mooi transparant?
- Welke analogie is er met het vervaardigen van PET ('polyester') vezels?

**10.22.** Hoe en waarom verandert de 'die-swell' bij extrusie:

- a. bij een polymeer met hogere smeltindex s.i.?
- b. bij een grotere verhouding s.i.(10) / s.i.(2,16)?
- c. bij een hogere doorzet?
- d. bij een hogere temperatuur van de smelt?
- e. bij een grotere  $l/d$  verhouding van het uitstroomkanaal?

**10.23.** Koffiebekers worden vervaardigd van het thermoplastische polymeer Polystyreen. Bij de productie maakt men gebruik van de zgn. vacuümvormtechniek. Hierbij wordt de vorm aangebracht in de rubbertoestand waarna het product wordt afgekoeld tot beneden de glasovergangstemperatuur ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ).

- a. Indien men een koffiebeker verhit tot boven de glasovergangstemperatuur vervormt het spontaan tot een vlak plaatje. Waarom gebeurt dit ?
- b. Bij nadere bestudering blijkt het plaatje elliptisch van vorm en niet cirkelvormig. Verklaar waarom.

Bij wijze van experiment wordt er nu een beker gefabriceerd die, terwijl het materiaal om de mal getrokken is en blijft, nog eens gedurende 10 minuten op hoge temperatuur (boven de glasovergangstemperatuur) wordt gehouden. Daarna wordt het product snel afgekoeld.

- c. Indien men een koffiebeker die op deze wijze is gefabriceerd verhit tot boven de glasovergangstemperatuur zal het weliswaar verweken, maar de vorm van de beker blijft bestaan. Verklaar dit verschijnsel !!
- d. Voor een gecrosslinked materiaal blijkt een beker die op deze wijze gefabriceerd is wel volledig terug te komen. Verklaar waarom.

**10.24.** Waarom zou men bij het extruderen van PVC een veel langere compressiezone gebruiken dan bij PA?

**10.25.** Wat is structuurschuim? Noem vier voordelen ervan bij vervaardiging en bij gebruik.

**10.26.** Welke vormgevingstechnieken zou men toepassen bij het vervaardigen (vanuit de grondstof!) van de volgende artikelen?

- a. 2-liter fles van PE,
- b. scheepsschroef van PA,
- c. margarinekuipje van PP,
- d. flessenkrat van PP,
- e. vloertegels van PVC-compound,
- f. rubber bal,
- g. brede folie van PVC,
- h. loopvlak autoband van SBR,

- i.* vuilniszak van LDPE,
- j.* verpakkingsdoos van PS schuim,
- k.* rubber O-ring,
- l.* rubber schoenzool,
- m.* kleine roeiboot van PVC,
- n.* dikke platen van PMMA,
- o.* draadisolatie van PVC,
- p.* rioolbuis van PVC,
- q.* rioolbuis van epoxy/glas,
- r.* 10 m<sup>3</sup> vat van PE,
- s.* schakelaarhuis van UF,
- t.* lichtkap van PMMA,
- u.* tandwiel van PA,
- v.* dunwandige PP buis van 3 m doorsnede,
- w.* isolatie opslagtank van PU,
- x.* roeiboot van UP/glas,
- y.* PET-fles
- z.* dunne vlakke schaaltes van PS schuim ?



# Antwoorden

## 1. Inleiding

**1.1.** Het meest opvallende verschil is de “metaalglans” die metalen vertonen. Daarnaast hebben metalen doorgaans een hoger soortelijk gewicht, een goede elektrische geleiding en een goede warmte geleiding. De laatste is, in combinatie met de hoge soortelijke warmte van een metaal, verantwoordelijk voor het “koel” aanvoelen van een metaal. De warmte van het lichaam wordt snel afgevoerd in het metaal (bepalend: warmtevereffeningscoëfficiënt).

**1.2.** *Plantaardig:* hout, katoen, kurk, sisal, hennep, stro, riet, pek, kapok, rotan, etc.  
*Dierlijk:* wol, zijde, bont, mohair, paardenhaar, darm, dons, ivoor, hoorn, spons, bijenwas etc.

**1.3.** Bij half-synthetische kunststoffen is de lange molecuulketen in de levende natuur gevormd, doch daarna chemisch gemodificeerd.

Cellofaan wordt, na chemische modificatie, uit de cellulose van hout gewonnen, evenals papier (uit cellulose en lignine), cellulosevezels (‘rayon’ of kunstzijde), en celluloseplastics.

Leer wordt gemaakt door een looiproces van huiden.

Natuurrubber moet worden ge vulcaniseerd (met zwavel) om een technisch bruikbaar product te krijgen.

Eboniet wordt ook uit natuurrubber gemaakt, doch nu met een veel hoger percentage zwavel; het komt daarmee in de categorie van de thermoharders.

Linnen wordt via een chemische omzetting (‘roten’) uit vlas verkregen.

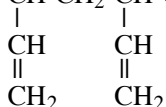
De grens met geheel natuurlijke polymeren is overigens niet altijd scherp te trekken.

**1.4.** Bij het kraken van lange, verzadigde, koolwaterstofmoleculen die in de aardolie voorkomen, ontstaan, bij gebrek aan waterstofatomen, dubbele bindingen (-C=C-), die de polymeriseerbaarheid leveren.

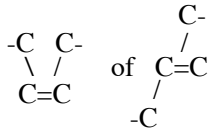
**1.5.** Polymerisatie van een dieen, C=C-C=C, levert, na polymerisatie waarbij slechts één van de twee dubbele bindingen ‘verbruikt’ wordt, een onverzadigde keten, -C-C=C-C-, die aanknopingspunten biedt voor een vulcanisatieproces met zwavel.

**1.6.** a. 1.4-polybutadieen, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-

b. 1.2- of 3.4-polybutadieen, -CH-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-



waarbij onder *a* nog verschil kan worden gemaakt tussen de cis- en de transstructuur:



**1.7. a.** Polycondensatie is mogelijk met verzadigde monomeren, b.v. een diol met een di-carbonzuur, dus door estervorming aan twee kanten. Bij de reactie komt een klein molecuul vrij (b.v. water).

*b.* Na ringopening van verzadigde monomeren kunnen deze ook polymeriseren (b.v. caprolactam tot PA-6)

**1.8. a.** Door tweewaardige met driewaardige componenten te laten reageren, zoals bij het vormen van fenol-formaldehyde of een polyurethaan uit glycerol en een di-isocyaan.

*b.* Door polymeerketens die dubbele bindingen bevatten, met elkaar te verbinden: bij rubbers met behulp van een kleine hoeveelheid zwavel, bij polyesters met behulp van (poly)styreen.

**1.9.** Chemische vernetting is verknoping tussen ketens met primaire chemische bindingen zoals zwavelbruggen (rubbers) of polystyreenbruggen (UP), beide tussen onverzadigde ketens. Ook: na radicaalvorming door bestraling of peroxyden.

Fysische vernetting berust op secundaire bindingen (zoals in de domeintjes van thermoplastische rubbers) of verstrengelingen.

Bij hogere temperaturen laten fysische bruggen los, in tegenstelling tot chemische cross-links.

**1.10.** ‘Thermoharders’ harden uit tot netwerken bij temperatuurverhoging vanuit kleine moleculen of onvernette ketens.

De naam zou kunnen suggereren dat thermoharders harder worden bij temperatuurverhoging; ze worden echter, net als alle polymeren, zachter als ze hun  $T_g$  passeren, hoewel hun stijfheid lang niet zo laag wordt als bij een rubber.

Verder: uitharding vindt niet altijd plaats bij hogere temperatuur; ook ‘koudhardende’ harsen bestaan (denk b.v. aan twee-componenten lijm of aan een groot scheepsdek!).

**1.11.** Bij thermoplasten zijn de ketendelen alle door (zwakke) secundaire bindingskrachten aan elkaar verbonden, die bij temperatuurverhoging loslaten: bij thermoharders en ge vulcaniseerde rubbers liggen de ketens ten opzichte van elkaar verankerd door primaire chemische bindingen, die, ook bij temperatuurverhoging, geen vloeit toelaten.

**1.12.** Thermoharders hebben een dicht netwerk, bij rubbers is het netwerk wijdmazig; de 'cross-links' zijn net voldoende om alle ketens op enkele punten aan elkaar te verknopen.

**1.13.** Thermoplastische rubbers hebben geen primaire bindingen als cross-links zoals een met zwavel ge vulcaniseerde rubber, doch zwakkere secundaire bindingen (b.v. binnen een PS domeintje in SBS), die bij temperatuurverhoging loslaten.

**1.14.** Thermoplastische rubbers (TPE's) vertonen bij omgevingstemperatuur rubberachtig gedrag omdat het rubbergedeelte de hoofdrol speelt; bij thermoplasten overheerst het gedrag van de glastoestand of van de kristallijne fase.

**1.15.** – Thermoplasten: PE, PS, PVC, PP.

– Thermoharders: PF, UP.

– Rubbers: SBR.

**1.16.** LDPE, HDPE en LLDPE. Ze verschillen in dichtheid: LDPE tussen 0,91 en 0,92, HDPE tussen 0,94 en 0,96, en LLDPE tussen 0,92 en 0,95 g/cm<sup>3</sup>. Daarmee verschillen ze ook aanzienlijk in stijfheid, zowel tussen de soorten als daarbinnen.

**1.17.** – Thermoplasten: PS, TPS, SAN, ABS en ASA.

– Thermoharders: UP (wordt vernet met styreen).

– Rubbers : SBR en SBS.

**1.18.** PI, polyimide, kan voor korte tijd tot 500 °C gebruikt worden. Afgeleiden zijn: polyetherimiden, polyesterimiden en polyamidimiden.

**1.19.** a. Mengsels van polymeren

b. Deeltjes- en vezeltjes-versterkte polymeren

c. Gewapende kunststoffen

d. Schuimen

**1.20.** a. Roet wordt aan thermoplasten toegevoegd om de elektrische weerstand te verminderen, voornamelijk om elektrostatische oplading te voorkomen, en ook om het polymeer af te schermen tegen licht, en zodoende ultraviolet-degradatie te vermijden. Roet wordt aan rubbers toegevoegd om de treksterkte en de weerstand tegen slijtage te verhogen.

b. Krijt is een 'versterkende vulstof' in thermoplasten en thermoharders

c. Glasvezels worden toegevoegd aan thermoplasten en thermoharders om de stijfheid en de sterkte te verhogen, meer dan dit met deeltjes mogelijk is.

d. Weekmakers worden aan een polymeer toegevoegd om de glas-rubber overgangstemperatuur aanzienlijk te verlagen (zoals bij PVC), waarmee het polymeer bij omgevingstemperatuur zich als een rubber gedraagt in plaats van een harde glasachtige thermoplast.

- e. Mica is een versterkende vulstof, die door zijn plaatjes-structuur de stijfheid meer verhoogt dan bolvormige deeltjes.
- f. Versnellers worden aan thermoharders en rubbers toegevoegd om het uithardings- resp. vulcanisatieproces te versnellen, resp. zodanig bij te sturen dat een eindproduct onder optimale condities gevormd kan worden.
- g. Glijmiddelen zijn soms nodig om de wrijvingsweerstand in een vormgevingsproces te verlagen.
- h. Zwavel is essentieel in de gebruikelijke verwerkingstechnologie van rubbers; het bewerkstelligt het vormen van 'cross-links', die de noodzakelijke vormvastheid leveren.
- i. Pentaan is een blaasmiddel, toegepast in o.a. PS, om schuim te vormen.
- j. Houtmeel is een goedkope vulstof die enige verstijving van het polymeer teweegbrengt (b.v. in PVC), en die duidelijk prijsverlagend werkt.
- k. Antioxidanten kunnen ten eerste een polymeer beschermen tegen degradatie tijdens de bij verwerking optredende hoge temperaturen; ten tweede kunnen ze (meestal andere typen) ketenafbraak voorkomen bij langdurig gebruik bij hoge temperaturen.
- l. SiC is een zeer harde vulstof, die voornamelijk dienst doet om de slijtageweerstand van een polymeer te verhogen.
- m. UV-stabilisatoren beschermen een polymeer tegen ketenafbraak onder invloed van de ultraviolette componenten in het daglicht, dikwijls in combinatie met pigmenten (zoals bij PP).
- n. Antistatische hulpstoffen zorgen voor een superdun laagje van een geleidende (hydrofiele) stof aan het oppervlak van het product, dat de gevormde ladingen bij contact of wrijving snel laat afvloeien.
- o. Rubberdeeltjes worden ingemengd om de slagsterkte van een te bros polymeer te verhogen, b.v. butadieenrubber in PS ('TPS', toughened polystyrene, ook genoemd 'HIPS', high-impact PS, of SB, styreen-butadieen), CPE (chlorinated polyethylene) in PVC, etc.

## 2. Moleculaire opbouw

**2.1.** – alleen C-atomen of ook andere zoals N, O, S of Si,

- verzadigde of onverzadigde ketens,
- enkelvoudige ketens of ketens met zesringen zelfs met samengestelde ringen, (zie voorbeelden PKK 2.1.1)

<b>2.2. a.</b> PE	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
BR	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub>
polyacetyleen	-CH=CH-CH=CH-
POM	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-



b. PP, PVC, PS, PB, PAN.

c. PIB, PVDC, PVDF (zie PKK 2.1.2).

**2.3.** PE,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , monomeermassa =  $2\text{C} + 4\text{H} = 2 \times 12 + 4 \times 1 = 28$  g/mol,

PS,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ , monomeermassa =  $8\text{C} + 8\text{H} = 8 \times 12 + 8 \times 1 = 104$  g/mol;

PA-12,  $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-\text{NH}-$ , monomeermassa =  $12\text{C} + \text{O} + \text{N} + 23\text{H} =$

$12 \times 12 + 1 \times 16 + 1 \times 14 + 23 \times 1 = 197$  g/mol.

$M(\text{PE}) = 500 \times 28 = 14.000$  g/mol,

$M(\text{PS}) = 500 \times 104 = 52.000$  g/mol

$M(\text{PA-12}) = 500 \times 197 = 98.500$  g/mol.

-C-C-C-C-C- ketens liggen in zig-zag vorm, met C-C afstanden van 0,154 nm en met een hoek tussen de bindingen van  $109,5^\circ$ . De bijdrage van een C-C schakel tot de contourlengte bedraagt dus  $0,154 \times \sin 54,2^\circ = 0,126$  nm.

- Voor PE is de gestrekte lengte dus  $1000 \times 0,126$  nm = 126 nm (want het monomeer bevat twee C-atomen),
- Voor PS eveneens 126 nm,
- Voor PA-12: 13 schakels (voor het gemak de CO-NH- even lang nemend), dus  $500 \times 13 \times 0,126$  nm = 820 nm.

De berekening geldt alleen voor volkomen lineair PE, dus zonder vertakkingen. Wat PS betreft, uitsluitend voor de syndiotactische structuur, want anders zullen naburige fenylingen de gestrekte ligging onmogelijk maken (zie PKK 2.5).

**2.4.** In dit geval worden gelijke aantallen (beide 1) gemengd. De aantalfracties zijn dan elk  $\frac{1}{2}$  en het aantalgemiddelde is  $\frac{1}{2} \times 80.000 + \frac{1}{2} \times 120.000 = 100.000$ . De gewichtsfracties zijn resp.  $80/200$  en  $120/200$  of 0,4 en 0,6, zodat het gewichtgemiddelde is:  $0,4 \times 80.000 + 0,6 \times 120.000 = 104.000$ .

**2.5.**  $n_i = N_i / \sum N_i$  = aantal van de soort i gedeeld door totaal aantal = aantalfractie,  $w_i = n_i \cdot M_i / \sum n_i \cdot M_i$  = gewichtsfractie,  $z_i = w_i \cdot M_i / \sum w_i \cdot M_i$  = z-fractie,  $\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i$ ,  $\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i$ ,  $\bar{M}_z = \sum z_i \cdot M_i$ ,  $\sum n_i = \sum w_i = \sum z_i = 1$  (alle genormeerd).

**2.6.**  $\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i$ ;  $n_i = (w_i / M_i) / \sum (w_i / M_i)$ ,

$\bar{M}_n = \sum ((w_i / M_i) \cdot M_i) / \sum (w_i / M_i) = \sum w_i / \sum (w_i / M_i) = 1 / \sum (w_i / M_i)$

**2.7.**  $\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i$ ;  $w_i = (n_i \cdot M_i) / \sum (n_i \cdot M_i) = n_i \cdot M_i \bar{M}_n$ ;  $M_w = (\sum n_i \cdot M_i^2) / \bar{M}_n$ ;

$\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i^2$ .

**2.8.**  $M_z = \sum z_i \cdot M_i$ ;  $z_i = (w_i \cdot M_i) / \sum (w_i \cdot M_i) = w_i \cdot M_i \bar{M}_w$ ;  $\bar{M}_z = (\sum w_i \cdot M_i^2) / \bar{M}_w$ ;

$\bar{M}_z \cdot \bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i^2$ .

**2.9.** a. In een monodispers polymeer zijn alle ketens even lang (uitzondering). Dan is

$\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$  etc..

b. De dispersiegraad  $D$  is gedefinieerd als  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ , en is dus  $D = 1$  voor een monodispers polymeer.

**2.10.** De ketens breken statistisch, waardoor kortere worden gevormd; de molmassaverdeling wordt breder naar de laag-moleculaire kant.

**2.11.** In het mengsel wordt iedere  $(w_i)_A$  vervangen door:  $w_A \cdot (w_i)_A$  en elke  $(w_i)_B$  door:  $w_B \cdot (w_i)_B$ . Dus  $\bar{M}_w$  van het mengsel is:

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \sum(w_A \cdot (w_i)_A \cdot (M_i)_A) + \sum(w_B \cdot (w_i)_B \cdot (M_i)_B) \\ &= w_A \cdot \sum(w_i)_A \cdot (M_i)_A + w_B \cdot \sum(w_i)_B \cdot (M_i)_B = w_A \cdot (\bar{M}_w)_A + w_B \cdot (\bar{M}_w)_B\end{aligned}$$

**2.12.** Het aantal ketens in een gram polymeer is  $N/\bar{M}_n$  ( $N =$  Avogadro getal). In 1 gram mengsel zit  $w_A$  gram van A,  $w_B$  gram van B en  $w_C$  gram van C, dus:

$$N/\bar{M}_n = w_A \cdot N/(\bar{M}_n)_A + w_B \cdot N/(\bar{M}_n)_B + w_C \cdot N/(\bar{M}_n)_C$$

$$\text{of } 1/\bar{M}_n = w_A/(\bar{M}_n)_A + w_B/(\bar{M}_n)_B + w_C/(\bar{M}_n)_C.$$

De  $\bar{M}_n$  waarden van A, B en C zijn respectievelijk 10, 20 en 30 kg/mol;  $w_A = w_B = 10/(20 + x)$ ,  $w_C = x/(20 + x)$ ,  $\bar{M}_n = 15$  kg/mol, dus:

$$1/15 = 10/(20 + x) \cdot 10 + 10/(20 + x) \cdot 20 + x/(20 + x) \cdot 30, \text{ waaruit volgt: } x = 5.$$

**2.13.** Alles in kg/mol:  $1/\bar{M}_n = 0,5/15 + 0,5/10$  (volgens de hierboven in 2.12 afgeleide formule), dus  $\bar{M}_n = 12$ .  $\bar{M}_w = 0,5 \cdot 50 + 0,5 \cdot 60 = 55$ .

$\bar{M}_z = \sum w_i M_i^2 / \sum w_i M_i$  of  $\sum w_i M_i^2 / \bar{M}_w$ . De uitwerking is analoog als onder 2.11 en resulteert in:  $\bar{M}_z \cdot \bar{M}_w = w_1 \cdot (\bar{M}_z)_1 \cdot (\bar{M}_w)_1 + w_2 \cdot (\bar{M}_z)_2 \cdot (\bar{M}_w)_2$ . Hienuit:  $\bar{M}_z = 154,5$  kg/mol.

**2.14.**  $0,382 = k \cdot (76.000)^a$ ;  $0,91 = k \cdot (250.000)^a$ ;  $2,21 = k \cdot (850.000)^a$ ; we kunnen  $\log[\eta]$  tegen  $\log M$  plotten om de helling  $a$  te bepalen; we kunnen ook verhoudingen van  $[\eta]$  bekijken :  $0,91/0,382 = (250/76)^a$ ;  $a = 0,729$ ;  $2,21/0,91 = (850/250)^a$ ;  $a = 0,725$ ;  $2,21/0,382 = (850/76)^a$ ;  $a = 0,727$ ; gemiddeld  $a = 0,727$ . Met  $0,91 = k \cdot 250.000^{0,727}$  vinden we:  $k = 10,8 \cdot 10^{-5}$ .

**2.15.**  $w_A = 0,37$ ;  $w_B = 0,18$ ;  $w_C = 0,45$ .  $\bar{M}_w$  (in kg/mol) =  $0,37 \cdot 76 + 0,18 \cdot 250 + 0,45 \cdot 850 = 455,62 = 455,620$  g/mol.

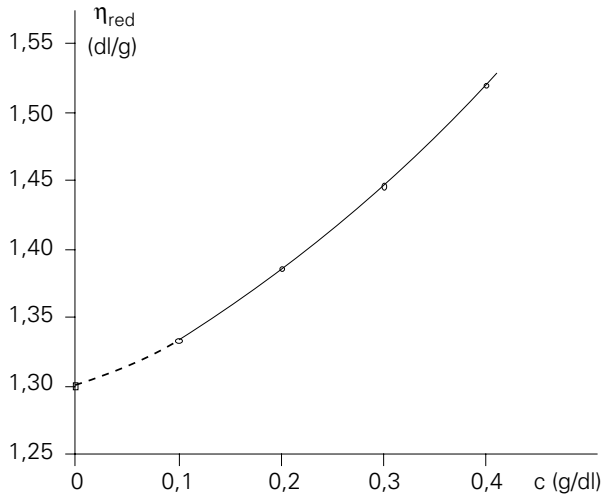
$$1/\bar{M}_n = 0,37/76 + 0,18/250 + 0,45/850; \bar{M}_n = 163,457 = 163.457 \text{ g/mol.}$$

**2.16.**

c	t	t - t <sub>0</sub>	(t - t <sub>0</sub> )/t <sub>0</sub>	(t - t <sub>0</sub> )t <sub>0</sub> c = $\eta_{red}$
0	95,0	0		
0,1	107,7	12,7	0,1337	1,337
0,2	121,4	26,4	0,2779	1,390
0,3	136,3	41,3	0,4347	1,449
0,4	152,8	57,8	0,6084	1,521

Als we  $\eta_{red}$  tegen  $c$  plotten, is het duidelijk dat de tot  $c = 0$  geëxtrapoleerde waarde van  $\eta_{red}$ , gelijk is aan 1,30 dl/g, dus  $[\eta] = 1,30$  dl/g. Uit Mark-Houwink volgt (zie

vraag 14):  $1,30 = 10,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,727}$ , waaruit  $\bar{M}_v = 410.000$  g/mol, inderdaad een eindje onder  $\bar{M}_w$ .



Figuur A.1. Figuur bij het antwoord op vraag 2.16.

**2.17.** Met  $\bar{M}_v = (\sum w_i M_i^3)^{1/3}$ :

$\bar{M}_v = (0,37 \cdot 76.000^{0,727} + 0,18 \cdot 250.000^{0,727} + 0,45 \cdot 850.000^{0,727})^{1/0,727} = 409.340$ , dicht genoeg bij het antwoord van vraag 2.16.

**2.18.** Eerst de diverse gemiddelden uitrekenen:

$$w_1 = 0,10, w_2 = 0,18, w_3 = 0,25, w_4 = 0,17,$$

$$w_5 = 0,12, w_6 = 0,08, w_7 = 0,06, w_8 = 0,04.$$

$$M_1 = 15, M_2 = 27, M_3 = 39, M_4 = 56, M_5 = 78, M_6 = 104, M_7 = 120, M_8 = 153.$$

$$\bar{M}_n = 1/\sum(w_i/M_i) = 1/(0,10/15 + 0,18/27 + \dots) = 38,7 \text{ kg/mol.}$$

$$\bar{M}_w = \sum(w_i M_i) = 0,10 \cdot 15 + 0,18 \cdot 27 + \dots = 56,6 \text{ kg/mol.}$$

$$\bar{M}_z = \sum(w_i M_i^2)/\bar{M}_w = (0,10 \cdot 15^2 + 0,18 \cdot 27^2 + \dots)/56,6 = 78,8 \text{ kg/mol.}$$

$$\bar{M}_{z+1} = \sum(w_i M_i^3)/\bar{M}_z \bar{M}_w = (0,10 \cdot 15^3 + 0,18 \cdot 27^3 + \dots)/(78,8 \cdot 56,6) = 99,2 \text{ kg/mol.}$$

- De smeltviscositeit ('zero-shear') wordt beheerst door  $\bar{M}_w$ , dus wat dit betreft komt het mengsel het meest overeen met fractie 4.
- Het mengsel heeft een bredere molmassaverdeling; het gedraagt zich dus sterker niet-Newtons (zie PKK 5.3.2) en heeft dus een betere vloeit bij hoge afschuif-snelheden.
- De slagsterkte is voornamelijk afhankelijk van  $\bar{M}_n$ , dus het mengsel komt het meest overeen met fractie 3.
- De die-swell is een gevolg van het elastisch gedrag van de smelt, dat beheerst wordt door hogere gemiddelden zoals  $\bar{M}_z$  en  $\bar{M}_{z+1}$ ; hierbij zijn dus de fracties 5 en 6 van belang.

e. De elasticiteitsmodulus in de glastoestand is onafhankelijk van  $M$ .

**2.19.** In kg/mol:  $M_1 = 60$ ,  $M_2 = 600$ ,  $\bar{M}_n = 1/\sum(w_i/M_i) = 1/((1-w_2)/60 + w_2/600) = 100$ , dus  $w_2 = 4/9$  en  $w_1 = 5/9$ ; er is dus 40 kg nodig.  $\bar{M}_w = (5/9) \cdot 60 + (4/9) \cdot 600 = 300$  kg/mol = 300.000 g/mol.  $\bar{M}_z = [(5/9) \cdot 60^2 + (4/9) \cdot 600^2]/300 = 540$  kg/mol = 540.000 g/mol.

**2.20.** Als we de kluwen als een bol voorstellen met straal  $r = (\langle r_o^2 \rangle)^{1/2} = 73,5$  nm dan is het volume van zo'n bol  $V = (4/3)\pi r^3 = 1,663 \cdot 10^{-21}$  m<sup>3</sup>. De massa  $m$  van de keten is  $1000/6 \cdot 10^{23} = 1,667 \cdot 10^{-21}$  kg. De dichtheid,  $\rho$ , is dan  $m/V = 1,00$  kg/m<sup>3</sup>. Vergelijken we dit met de dichtheid van PS, 1050 kg/m<sup>3</sup>, dan is de kluwen dus 1050 maal 'verdund'.

**2.21.** Met  $M = 10.000$  is  $\langle r_o^2 \rangle = n \cdot b^2$  100 maal zo klein, de straal van de bolvormige kluwen dus 10 maal zo klein, het volume  $V$  1000 maal zo klein, de ketenmassa 100 maal zo klein, dus de dichtheid,  $\rho$ , 10 maal zo groot. De 'verdunding' is dan 105 maal.

**2.22.** In een dichtste bolstapeling is de volumefractie ongeveer 0,65; als we, voor alle zekerheid, een maximale volumefractie van 0,3 nemen om de interacties uit te sluiten, vinden we in het eerste geval ( $M = 100.000$ ) een maximale concentratie van  $0,3/1050 = 0,29$  g/l = 0,028 g/dl (de dichtheden van oplosmiddel en polymeer voor het gemak even gelijkstellend), en in het tweede geval 10 maal zo groot dus 0,28 g/dl.

**2.23.** De helling van  $\eta_{sp}$  tegen  $c$  is groter naarmate  $M$  hoger is (eerder last van verstrengelingen).

**2.24.** Voor het gemak even in kg/mol :  $w_A \cdot 200 + (1 - w_A) \cdot 30 = 81$  ;  $w_A = 0,3$ ;  $w_B = 0,7$ , dus 300 kg van A en 700 kg van B.

$(\bar{M}_n)_A = 40$ ,  $(\bar{M}_n)_B = 6$ ,  $(\bar{M}_z)_A = 600$ ,  $(\bar{M}_z)_B = 90$  kg/mol.

$1/\bar{M}_n = w_A/(\bar{M}_n)_A + w_B/(\bar{M}_n)_B = 0,3/40 + 0,7/6$ ;  $\bar{M}_n = 8,054 = 8054$  g/mol.

$\bar{M}_z = [w_A \cdot (\bar{M}_z)_A \cdot (\bar{M}_w)_A + w_B \cdot (\bar{M}_z)_B \cdot (\bar{M}_w)_B]/\bar{M}_w = (0,3 \cdot 600 \cdot 200 + 0,7 \cdot 90 \cdot 30)/81 = 467,8 = 467.800$  g/mol.

Voor een direct gemaakte partij zou gelden:  $\bar{M}_n = 81/5 = 16,2 = 16.200$  g/mol, en  $\bar{M}_z = 3 \cdot 81 = 243 = 243.000$  g/mol. Het mengsel, hoewel 'on-spec' wat betreft zijn  $\bar{M}_w$ , heeft dus een twee maal zo lage  $\bar{M}_n$  en een twee maal zo hoge  $\bar{M}_z$  als een gebruiker zou verwachten. Een geblazen fles is dus minder bestand tegen spanningscorrosie en tegen slag of stoot in de kou. Als gevolg van het sterker uitgesproken elastisch gedrag van de smelt is de 'die-swell' groter, dus de fles is te dik en het proces vereist meer materiaal!

**2.25.** a. a ligt meestal tussen 0,5 en 1,0

- b.  $\bar{M}_v$  ligt meestal tussen  $\bar{M}_n$  en  $\bar{M}_w$ , doch wat dichter bij  $\bar{M}_w$  naarmate  $a$  dichter tot  $a = 1$  nadert.
- c. Als  $a = 1$  is  $\bar{M}_v = \bar{M}_w$ ; als  $a > 1$  is  $\bar{M}_v > \bar{M}_w$  (dit kan het geval zijn bij zeer stijve ketens).

**2.26.** In oplossing gebracht, zullen beide stoffen een kookpuntsverhoging veroorzaken. Bij dezelfde concentratie zal deze verhoging voor een laagmoleculaire stof echter aanzienlijk hoger zijn dan voor een polymeer (al gauw 100 of 1000 keer groter), omdat de kookpuntsverhoging evenredig is met het aantal moleculen in oplossing.

Een nog eenvoudiger criterium is de viscositeit van de oplossing: bij een laagmoleculaire stof verandert deze nauwelijks, een polymeeroplossing heeft echter een duidelijk waarneembare hogere viscositeit.

**2.27.** De aantalgemiddelde polymerisatiegraad  $\bar{P}_n = 1/(1 - p)$ , waarin  $p$  de omzettinggraad is. De gewichtgemiddelde polymerisatiegraad  $\bar{P}_w = (1 + p)/(1 - p)$  (zie afleiding in PKK 2.2.2). Dus de dispersiegraad  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = \bar{P}_w/\bar{P}_n = 1 + p$ , dus bijna 2.

- 2.28.** a.  $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-OH} = 62$ ;  $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} = 166$ ; de massaverhouding is  $62:166 = 1:2,68$ .
- b.  $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-OH} + \text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} = \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; het gevormde polymeer is polyetheentereftalaat (PET).
- c.  $P =$  aantalgemiddelde polymerisatiegraad,  $p =$  omzettinggraad.
- d. de molmassa van een eenheid is 192 (= 166 + 62 - 2·18), dus  $40.000/192 = 1/(1 - p)$  en  $p = 0,9952$ .  $\bar{M}_w$  is  $192 \cdot (1 + p)/(1 - p) = 79.800$  g/mol, bijna 2 maal  $\bar{M}_n$ .
- e. Er kan ringsluiting optreden; kleine zure of basische verontreinigingen kunnen ketens termineren etc.

**2.29.** Met anionische polymerisatie ('living polymers') starten alle ketens tegelijk en groeien met dezelfde snelheid tot het monomeer op is; ze worden dus alle even lang.

**2.30.**  $\bar{M}_n$ : ebulliometrie (kookpuntsverhoging), eindgroepconcentratie-bepaling (beide voor relatief lage molmassa's); osmometrie voor hogere, doch niet al te hoge molmassa's.

$\bar{M}_w$ : lichtverstrooiing.

$\bar{M}_z$ : sedimentatie in oplossing m.b.v. ultracentrifuge. Zie verder PKK 2.2.3.

**2.31.**

$c$ (g/dl)	$t$ (sec)	$(t - t_0)/t_0$	$(t - t_0)/t_0 c$ (dl/g)
0	100		
0,05	106,25	0,0625	1,25
0,1	115	0,15	1,5
0,15	126,25	0,2625	1,75
0,2	140	0,40	2,0

In dit overgesimplificeerde geval kan, zonder een grafiekje te maken, de limiet voor  $c = 0$  gemakkelijk bepaald worden:  $[\eta] = 1,0 \text{ dl/g}$ .

$$\mathbf{2.32.} \quad [\eta] = k \cdot M^a, \text{ dus: } 0,5 = k \cdot (5 \cdot 10^4)^a \quad (1)$$

$$2 = k \cdot (8 \cdot 10^5)^a \quad (2)$$

$$1 = k \cdot (x)^a \quad (3)$$

Uit (1) en (2) volgt, na deling:  $4 = 16^a$ , dus  $a = 0,5$ , en uit (3) en (1), na deling:  $(x/5 \cdot 10^4)^{0,5} = 2$  dus  $x = 200.000$ .

**2.33.** a weten we al ( $a = 0,5$ );  $k$  volgt b.v. uit:  $0,5 = k \cdot (5 \cdot 10^4)^{0,5}$ , dus  $k = 22,36 \cdot 10^{-4}$ .

$$\mathbf{2.34.} \quad a. \quad \bar{M}_n = 1/(0,98/20.000 + 0,02/200) = 6.711$$

$$\bar{M}_w = 0,98 \cdot 20.000 + 0,02 \cdot 200 = 19.604$$

$$\bar{M}_z = (0,98 \cdot 20.000^2 + 0,02 \cdot 200^2)/19.604 = 19.996$$

dus: zeer sterke invloed op  $\bar{M}_n$ , weinig op  $\bar{M}_w$ , en vrijwel geen invloed op  $\bar{M}_z$ .

b. Ditmaal gaat het gemakkelijker in kg/mol:

$$\bar{M}_n = 1/(0,98/20 + 0,02/2000) = 20,4 = 20.400 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = 0,98 \cdot 20 + 0,02 \cdot 2000 = 59,6 = 59.600 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_z = (0,98 \cdot 20^2 + 0,02 \cdot 2000^2)/59,6 = 138.490 = 1.384.900 \text{ g/mol}$$

dus: vrijwel geen invloed op  $\bar{M}_n$ , flinke invloed op  $\bar{M}_w$ , zeer grote invloed op  $\bar{M}_z$ .

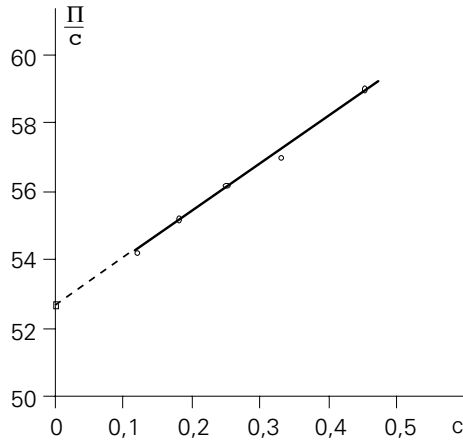
**2.35.** We berekenen  $\Pi/c$ , voorlopig in mm/(g/dl):

$c$ (g/dl)	$\Pi$ (mm)	$\Pi/c$
0,12	6,50	54,2
0,18	9,94	55,2
0,25	14,05	56,2
0,33	18,8	57,0
0,45	26,6	59,1

en plotten  $\Pi/c$  tegen  $c$ . Extrapolatie naar  $c = 0$  levert  $52,8 \text{ mm/(g/dl)}$ .

1mm vloeistofdruk =  $\rho gh = 903 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/sec}^2 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 467,7 \text{ Pa}$  en  $1 \text{ g/dl} = 10 \text{ kg/m}^3$ . Hieruit volgt:  $\Pi/c = 46,77 \text{ m}^2/\text{sec}^2$ . Dit is gelijk aan  $RT/\bar{M}_n = 8,314 \cdot 298/\bar{M}_n$ , dus  $\bar{M}_n = 52,97 \text{ kg/mol}$  of  $52.970 \text{ g/mol}$ .

**2.36.** Osmosemetingen resulteren in een absolute bepaling (zonder ijking) van de aantalgemiddelde molmassa. Dit is onafhankelijk van het type oplosmiddel; voor elk oplosmiddel levert de extrapolatie naar concentratie  $c = 0$  dezelfde waarde:  $\Pi/c = RT/\bar{M}_n$ . Bij viscosimetrie is de bepaling van  $M$  niet absoluut; afhankelijk van oplosmiddel en temperatuur vindt men een waarde voor de intrinsieke viscositeit.  $[\eta]$ , die niet uniek is, maar geijkt moet worden.



Figuur A.2. Figuur bij het antwoord op vraag 2.35.

**2.37.** De viscositeitsvergroting bij een bepaalde concentratie neemt toe met toenemende  $M$  (zie Mark-Houwink), doch de osmotische druk is omgekeerd evenredig met de molmassa.

**2.38.** Met  $p = 0,99$  is  $\bar{P}_n = 1/(1 - p) = 100$ , met  $p = 0,995$  is  $\bar{P}_n = 200$ . De massa van de eenheidsschakel is  $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-) = 12 \cdot 12 + 2 \cdot 14 + 2 \cdot 16 + 22 \cdot 1 = 226$  g/mol. Voor A geldt dus:  $\bar{M}_n = 100 \cdot 226 = 22.600$  g/mol, voor B:  $\bar{M}_n = 200 \cdot 226 = 45.200$  mol. De gewichtgemiddelde polymerisatiegraad is  $\bar{P}_w = (1 + p)/(1 - p) = 199$  voor A en 399 voor B. De gewichtgemiddelde molmassa's bedragen dus resp.  $199 \cdot 226 = 44.970$  (voor A) en  $399 \cdot 226 = 90.170$  (voor B). (Voor het gemak is afgezien van eindgroepen).

**2.39.**  $w_A = 0,3$ ;  $w_B = 0,7$ ;  $(\bar{M}_w)_A = 44.970$ ;  $(\bar{M}_w)_B = 90.170$ ;  
 $\bar{M}_n = 1/(0,3/22.600 + 0,7/45.200) = 34.770$  g/mol (zie 2.12),  
 $\bar{M}_w = 0,3 \cdot 44.970 + 0,7 \cdot 90.170 = 76.610$  g/mol,

**2.40.** Men kan  $\eta_{\text{rel}} = \eta/\eta_0$  of  $\eta_{\text{sp}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$  meten bij een enkele concentratie  $c$  (uit de doorlooptijden  $t_0$  en  $t$ ), en daaruit  $\eta_{\text{red}} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$  bepalen.  $\eta_{\text{rel}}$  of  $\eta_{\text{sp}}$  zijn op zichzelf al gemakkelijke getallen om eenzelfde soort polymeren met elkaar te vergelijken qua molmassa. Wil men toch naar een schatting van  $[\eta]$  toe, dan kunnen deze waarden, uit bekend algemeen verloop van  $\eta_{\text{red}}$  met  $c$ , alsnog gecorrigeerd worden.

**2.41.** Op bovenstaand principe berust de  $k$ -waarde, die b.v. bij PVC gebruikt wordt. Een meting van de doorlooptijd in een viscosimeter bij een vaste concentratie, vergeleken met de doorlooptijd van het zuivere oplosmiddel, geeft, na een gestandaardiseerde omrekening, de  $k$ -waarde, die voor dat soort polymeer een eenvoudige index is van de molmassa. Technologisch gezien, weet men dan dat een PVC met  $k = 70$

moeilijk vloeit (hoge  $M$ ), maar voortreffelijke eigenschappen heeft, b.v. in het lange-duur gedrag van buizen. Als men wil spuitgieten, dan zijn de eisen voor een goede vloeit hoger, en komt men b.v. terecht bij een PVC met  $k = 55$ .

**2.42.** De smeltindex is een nuttige maat voor de molmassa, omdat hij een reciproke maat is voor de smeltviscositeit  $\eta$ . Voor  $\eta$  geldt:  $\eta (\cdot) \bar{M}_w^{3,4}$ , dus een zeer sterke afhankelijkheid (verdubbeling van  $\bar{M}_w$  brengt een 10,6 maal hogere  $\eta$  teweeg!). Dit geldt overigens voor de ‘zero-shear’ viscositeit; de smeltindex wordt gemeten bij een zodanige afschuifspanning dat het niet-Newtons gedrag, dus de breedte van de molmassaverdeling een rol speelt (zie PKK 5.3.2).

De smeltindex is een functionele maat voor de molmassa, omdat voor een fabrikant van eindartikelen dikwijls de verwerkbaarheid, dus de smeltviscositeit, van primair belang is.

**2.43.** Uit het gelijke resultaat bij de bepaling van lichtverstrooiing volgt dat A en B dezelfde  $\bar{M}_w$  hebben. Het viscositeitsgemiddelde,  $\bar{M}_v$ , is voor A hoger dan voor B, en ligt dus dichterbij  $\bar{M}_w$ . A heeft dus een smallere molmassadistributie en een hogere  $\bar{M}_n$ . De osmotische druk  $\Pi$  is dus lager.

**2.44.** Grote klwens diffunderen door de poreuze gel via de breedste kanalen, dus volgen de kortste weg en arriveren het eerst aan het eind. Kleine klwens kunnen ook alle zij- en dwarspaadjes volgen en zijn dus veel langer onderweg.

Het resultaat van een GPC-bepaling is een curve van  $w_i$  tegen  $M_i$  en levert na berekening  $\bar{M}_w$ . Conversie naar  $w_i/M_i$  tegen  $M_i$ , en naar  $w_i \cdot M_i$  tegen  $M_i$  geeft de mogelijkheid om ook resp.  $\bar{M}_n$  en  $\bar{M}_z$  te berekenen.

**2.45.** – Kop-kop en kop-staart polymerisatie in onregelmatige opvolging (schaars).

- Atactische in plaats van iso- of syndiotactische opbouw (voorbeeld: PP).
- Onregelmatige vertakkingen (voorbeeld: PE).
- Bij onverzadigde ketens: cis-, trans- en 1.2 configuraties die elkaar onregelmatig opvolgen (voorbeelden: BR en IR).
- Bij copolymeren: toevalsrangschikking der bouwstenen (voorbeelden: SBR en E/P).

**2.46.** Isotactisch: alle R-groepen aan één kant van de hoofdketen; syndiotactisch om en om; atactisch willekeurig geplaatst. Dit alles uiteraard ruimtelijk bekeken in verband met de tetraëdrische opbouw rondom een C-atoom (zie PKK 2.3).

**2.47.** Een atactische structuur is in beide gevallen niet kristalliseerbaar. Atactisch PP is, i.v.m. zijn glas-rubber overgangstemperatuur ( $T_g = -15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) rubberachtig en technisch van geen waarde. Isotactisch PP kan kristalliseren en is daardoor technisch bruikbaar. PS mag rustig atactisch zijn; het houdt zijn eigenschappen als glasachtige thermoplast tot tegen zijn  $T_g$  ( $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



- 2.48.** – Door een stijve hoofdketen, b.v. met ringen (voorbeeld: aromatische polyamiden).  
– Door grote zijgroepen (voorbeeld: PS).

**2.49.** De molmassa van de repeterende eenheid van polystyreen is:

$$M_0 = 8 \cdot M_C + 8 \cdot M_H = 8 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 104 \text{ g/mol.}$$

Een keten van 1.000.000 g/mol bestaat dus uit  $1.000.000/104 \approx 9615$  monomere eenheden. Iedere eenheid bevat twee C-atomen, dus  $n = 2 \cdot 9615 = 19230$ . Dit levert voor  $\langle r_0^2 \rangle = C_\infty n b_0^2 = 4560,6 \text{ nm}^2$

Als we de kluwen als een bol voorstellen met straal  $r = (\langle r_0^2 \rangle)^{1/2} = 67,5 \text{ nm}$  dan is het volume van zo'n bol  $V = (4/3)\pi r^3 = 1,288 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$ . De massa  $m$  van de keten is  $1000/6 \cdot 10^{23} = 1,667 \cdot 10^{-21} \text{ kg}$ . De dichtheid,  $\rho$ , is dan  $m/V = 1,29 \text{ kg/m}^3$ . Vergelijken we dit met de dichtheid van PS,  $1050 \text{ kg/m}^3$ , dan is de kluwen dus meer dan 800 maal 'verdund'.

- 2.50.** – Sterke interacties: dipoolkrachten, b.v. in PVC (-Cl) en PMMA (-COOCH<sub>3</sub>).  
idem: waterstofbruggen, b.v. in PA en PU (NH...OC).  
– zwakke interacties: dispersiekrachten, b.v. in PE en PP.

**2.51.** vernettingsdichtheid = aantal verbonden eenheden / totaal aantal eenheden.

Een ander maat is de molmassa tussen crosslinks,  $M_c$ . De vernettingsgraad kan experimenteel bepaald worden uit de zwellings in een oplosmiddel of uit de E-modulus.

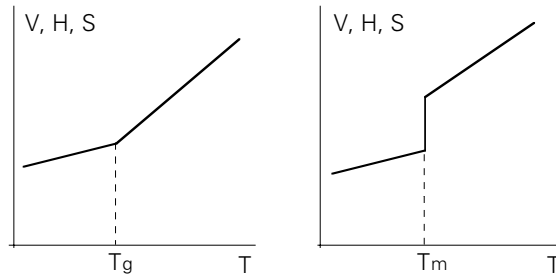
### 3. Glastoestand en glas-rubberovergang

**3.1.** Overeenkomsten: Beide zijn niet in staat om te kristalliseren als gevolg van hun onregelmatige molecuulbouw. Beide zullen dus bij afkoelen vanuit de vloeibare toestand terecht komen in een onderkoelde, amorfe, glasachtige toestand.

Verschillen: Bij verwarming vanuit de vaste glasachtige toestand zal een anorganisch, laag-moleculair glas bij het glaspunt  $T_g$  direct (hoewel wat geleidelijker dan bij een echt smeltpunt) overgaan in een vloeistof. Een polymeer glas komt, daarentegen, bij verwarming tot en boven  $T_g$ , eerst terecht in een rubberachtige toestand als gevolg van de ketenverstrengelingen, en gaat pas bij een hogere temperatuur ( $T_v$ ) heel geleidelijk over in een vloeistof.

**3.2.** In alle drie gevallen vertoont de betreffende grootheid (V, H en S) een sprong naar boven bij toenemende temperatuur op  $T_m$ , (afgezien van 'pathologische' vloeistoffen zoals water wat betreft V). Bij  $T_g$  is er echter geen sprong, dus  $\Delta V = 0$ ,  $\Delta H = 0$  en  $\Delta S = 0$ , doch een knik, ofwel een sprong in de eerste afgeleide naar de

temperatuur. Voor  $V$ ,  $H$  en  $S$  betekent dit respectievelijk sprongen in de uitzettingscoëfficiënt  $\alpha$ , in de soortelijke warmte  $c$  en in de compressibiliteit  $\kappa$ .



Figuur A.3. Figuur bij antwoord op vraag 3.2.

**3.3.** Door de vele verknopingspunten zit een lange keten nog op een groot aantal plaatsen vast, zodat alleen ketendelen (van de orde 50 tot 100 schakels) vrij kunnen bewegen. Bij verdere temperatuurverhoging laten ook deze verknopingen los, zodat het polymeer kan gaan vloeien ( $T_v$  gebied).

**3.4.** – Grote zijgroepen vergroten de afstand tussen de ketens en verlagen daardoor de interactiekrachten, dus de  $T_g$ ; voorbeeld: polyhexeen-1 (zie ook vraag 3.6).

– Weekmakers, in voldoende hoeveelheid toegevoegd, brengen de ketens ook verder van elkaar. Voorbeeld: PVC met b.v. di-octylftalaat, waarbij de polaire aantrekkingskrachten sterk verlaagd zijn en  $T_g$  meer dan 100 °C kan dalen.

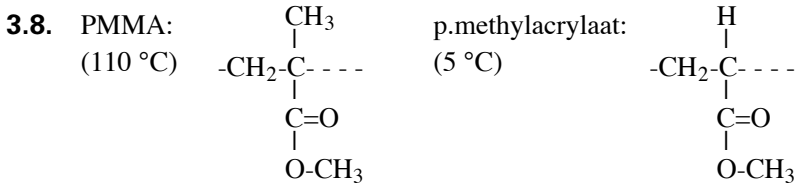
**3.5.** Een thermodynamisch gedefinieerde overgang is een overgang tussen twee evenwichtstoestanden. De glasstoestand is echter nooit in thermodynamisch evenwicht; er blijft volume-retardatie (herschikking van ketensegmenten) optreden tot onvoorstelbaar lange tijden. De glas-rubber overgang is daarom te karakteriseren als een kinetisch bepaald invriesverschijnsel.

**3.6.** De zijgroep in polyhexeen-1 is een rechte en flexibele  $C_4$  keten; die in PMP is daarentegen vertakt en star. Beide zijgroepen werken afstandsvergroterend tussen de ketens en tenderen dus tot een lagere  $T_g$ , doch bij PMP wordt dit effect overgecompenseerd door de ketenverstijving als gevolg van de starre zijgroep.

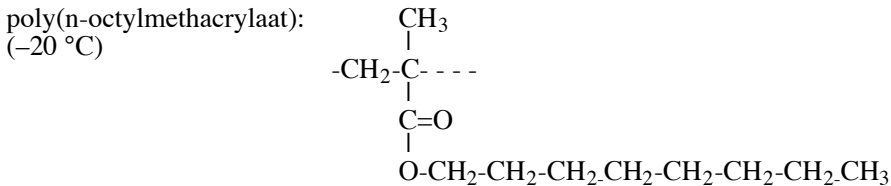
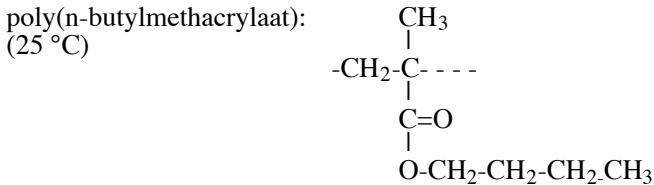
**3.7.** Het verschil tussen de  $T_g$ 's van PP en PE wordt veroorzaakt door de veel grotere ketenstijfheid van PP als gevolg van de verhinderde rotaties om C-C bindingen in de hoofdketen; de  $CH_3$ -groepen zitten in de weg.

Bij PVC treedt een soortgelijke hindering op (de chlooratomen zijn ongeveer even groot als de methylgroepen). De Cl-atomen, aan de hoofdketen verbonden, zijn sterke elektrische dipolen en oefenen veel grotere aantrekkingskrachten op elkaar uit dan de methylgroepen in PP die alleen de veel zwakkere dispersiekrachten onder vinden.

Precies dezelfde overwegingen gelden voor de reeks BR, IR, CR. Ook daarin zien we een toenemende  $T_g$ . Nu zijn de methyl- en Cl-groepen echter in geringere mate aanwezig, namelijk één op de vier C-atomen, in plaats van één op de twee in de eerste reeks. Het effect van de dubbele binding speelt, wat dit betreft, geen rol; die komt in alle drie op dezelfde wijze voor.



Dit verschil in  $T_g$  is een gevolg van de enorme invloed van de methylgroep aan de hoofdketen op de ketenflexibiliteit.



Toename van de lengte van de (flexibele) zijgroep vergroot de afstand tussen de ketens en verlaagt  $T_g$ . Tevens wordt de polariteit van de zijgroep kleiner, met hetzelfde effect op  $T_g$ .

**3.9.** – Er kan in het polymeer een secundaire overgang in het glasgebied optreden ten gevolge van kleine bewegingen van een deel van de hoofdketen of van zijgroepen (voorbeeld: PC).

- Ook een mengsel van onmengbare polymeren vertoont twee overgangen: de  $T_g$ 's van elk der componenten (voorbeeld: TPS, slagvast PS, PS + BR).
- Een blokcopolymeer neigt tot segregatie; er zijn dan twee fasen aanwezig, die ieder hun eigen  $T_g$  hebben (voorbeeld: SBS).

**3.10.** SBR is een random copolymeer van styreen en butadien, en heeft dus een  $T_g$  tussen die van polybutadien ( $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ) en polystyreen ( $+95\text{ }^\circ\text{C}$ ). De ligging is afhankelijk van de S/B verhouding, die zo gekozen is dat het polymeer optimaal functioneren kan als technische rubber.

SBS is een drie-blok copolymeer van styreen en butadieen. Onderlinge onmengbaarheid van PS en polybutadieen (BR) veroorzaakt segregatie van de ketendelen: het wordt een twee-fasen systeem waarin PS en BR elk hun eigen individualiteit hebben, dus hun eigen  $T_g$ . Dat de hoogste  $T_g$  lager is dan de  $T_g$  van normaal PS, is een gevolg van de relatief lage molmassa van de PS keteneinden. Over het algemeen merk je niet veel van het effect van molmassa op  $T_g$ :  $T_g = T_g^\infty - K/M$ , maar als  $K$  b.v.  $10^5$  is en  $M = 10.000$ , kan de  $T_g$   $10^\circ$  lager zijn.

**3.11.** Evenals bij copolymeren, waar het van belang is of we met een eenfase of een tweefasensysteem te maken hebben (resp. random- en blokcopolymeren), zien we bij polymeermengsels twee gevallen: mengsels met echt mengbare componenten, en dispersies van onderling onmengbare polymeren. In het eerste geval, wat slechts sporadisch voorkomt (b.v. PPE en PS), vinden we een enkele glas-rubber overgang. In het tweede geval zijn er twee  $T_g$ 's, namelijk die der beide componenten.

**3.12.** Aangezien de glas-rubber overgang gekenmerkt is door het vrijkomen van de beweeglijkheid van grote ketendelen (b.v. 50 monomeerschakels), kunnen we uit het feit van een enkelvoudige  $T_g$  alleen maar zeggen dat op die schaal het mengsel homogeen is; op kleinere schaal (die van de enkele schakels) kunnen daarom nog wel ontmengde gebiedjes voorkomen.

**3.13.** Het glaspunt wordt voornamelijk bepaald door keteninteracties en ketenbeweeglijkheid. Vernetting zal geen invloed hebben op de keteninteracties, maar de beweeglijkheid wordt wel beperkt door de cross-links. Het glaspunt zal dus stijgen bij toenemende vernetting.

**3.14.** Als een keten met  $M = 200.000$  g/mol op vier plaatsen een brug met een andere keten heeft, zal de gemiddelde molmassa tussen crosslinks,  $M_c$ , 40.000 bedragen. De massa van een schakel is  $4 \times 12 + 6 \times 1 = 54$  g/mol; tussen cross-links zitten dus ongeveer 740 monomeerschakels. Bij de glas-rubber overgang komen geen hele ketens in een toestand van vrije beweeglijkheid, als gevolg van de verknoppingen, doch slechts ketendelen met een lengte van 25 tot 50 monomeereenheden. De chemische cross-links dragen dus niet of nauwelijks bij aan de beperking in ketenbeweeglijkheid, en de  $T_g$  zal dus niet stijgen.

**3.15.** Polyamiden (nylons) kunnen tot enkele procenten water opnemen; dit werkt als weekmaker (afstandsvergroting tussen de ketens), en verlaagt  $T_g$ . De  $T_g$  is dus afhankelijk van de omgevingscondities (droge lucht, vochtige lucht, water). Tussen de uitersten kan een verschil in  $T_g$  optreden van ettelijke tientallen graden.

**3.16.** *a.* De modulus in het glasgebied wordt bepaald door de intermoleculaire interactiekrachten. Deze zijn voor type A (dipool) sterker dan voor type B (Van der Waals). De glasmodulus van type A zal dus hoger zijn.

b.  $T_g$  wordt bepaald door zowel intra- als intermoleculaire factoren; zowel door de ketenstijfheid als door de intermoleculaire interactiekrachten. Een stijvere keten leidt, evenals een sterkere interactiekracht, tot een hogere glasovergangstemperatuur. Type A heeft dus een hogere  $T_g$ .

**3.17. a.** Een polymeer heeft de hoogste modulus in de glastoestand. De modulus wordt dan bepaald door de intermoleculaire interactiekrachten tussen de ketens. Deze zijn bijvoorbeeld Van der Waals interacties, waterstofbruggen of dipoolinteracties. Allen zijn echter veel zwakker dan een metaalbinding. Door de sterkere interactiekrachten in het metaalrooster heeft staal een hogere modulus dan alle isotrope polymeren.

Overigens: alleen bij hoog geöriënteerde polymeren, waar de modulus wordt bepaald door de covalente bindingen in de hoofdketen kan een polymeer een hogere modulus hebben als staal.

b. In de glastoestand zijn de ketens ingevroren en wordt de modulus bepaald door de secundaire bindingen tussen de ketens. In de rubbertoestand hebben de ketens volledige rotatievrijheid en veranderen ze voortdurend van conformatie. Bij belasting van een rubber bewegen de ketens mee wat leidt tot een veel lagere modulus.

**3.18. a.** A heeft de hoogste modulus in de glastoestand en dus de sterkste intermoleculaire interactie (zie PKK 3.1).

b.  $T_g$  wordt bepaald door inter- en intramoleculaire interacties. B heeft een hogere  $T_g$  dan A, ondanks het feit dat A een sterkere intermoleculaire interactie heeft. Als logisch gevolg moet B dus wel de sterkste intramoleculaire interactie hebben (hoge ketenstijfheid).

**3.19.** Ketenstijfheid heeft te maken met *intramoleculaire* interacties, de hinder die de keten van zichzelf ondervindt. De modulus in de glastoestand wordt bepaald door de *intermoleculaire* interacties, de interacties tussen ketens. Verhoging van de ketenstijfheid zal dus niet tot een verhoging van de modulus in de glastoestand leiden.

## 4. Kristallijne polymeren

**4.1.** Al zijn de ketens regelmatig, dus in principe kristalliseerbaar, toch kan de kristallisatie te langzaam zijn om onder normale omstandigheden tot een merkbare kristalliniteit te leiden; het is dus een kwestie van kinetiek.

**4.2.** PC en PPE ( $T_g$  resp. 150 en 215 °C) zouden smeltpunten hebben van resp.:

$3/2 (150 + 273) - 273 = 361 \text{ }^\circ\text{C}$  (asymmetrische keten) en

$2(215 + 273) - 273 = 703 \text{ }^\circ\text{C}$  (symmetrische keten).

In beide gevallen zou verwerking bij temperaturen boven  $T_m$  tot sterke ketenafbraak leiden.

Polyisobuteen (PIB) is een uiterst nuttige rubber als gevolg van zijn zeer lage gaspermeabiliteit. Gecopolymeriseerd met een beetje isopreen (om vulcanisatie met zwavel mogelijk te maken) tot butylrubber (IIR), is het de ideale rubber voor binnenbanden. Als PIB redelijk snel zou kristalliseren, zou er van gebruik als technische rubber geen sprake zijn! Hetzelfde geldt voor de rubbers BR en IR.

**4.3.** Zelfs met een hoog cis-gehalte is de kristallisatiesnelheid van BR en IR zo laag, dat er, normaal gesproken, geen kristallisatie optreedt. Bij rekken van enkele honderden procent worden er echter spontaan micro-kristallieten gevormd, die extra dwarsbruggen tussen de ketens vormen, en daardoor de sterkte van het vulcanisat zeer aanzienlijk verhogen. Bij opheffen van de spanning gaan deze kristallieten weer teniet, en komt het rubberkarakter weer geheel terug. Dit geldt overigens ook voor butylrubber, die, afgezien van een enkel isopreensegment, een regelmatige ketenstructuur heeft.

**4.4.**  $T_m = \Delta H/\Delta S$ , waarin  $\Delta H$  de enthalpieverhoging bij het smelten is en  $\Delta S$  de entropieverhoging.  $\Delta H$  hangt samen met de keteninteracties,  $\Delta S$  met de ketenflexibiliteit.

**4.5.**  $T_m$  zou ongeveer  $3/2$  maal  $T_g$  zijn, dus  $(3/2) \cdot (273 + 85) - 273 = 264 \text{ }^\circ\text{C}$ . Verwerking van semi-kristallijn PVC zou ruim boven  $T_m$  moeten plaatsvinden; het polymeer is echter niet bestand tegen zo'n hoge temperatuur.

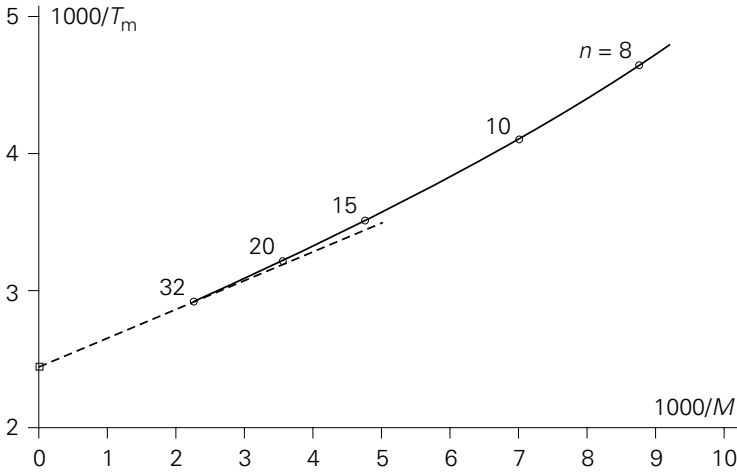
**4.6.**

$n$	$M$	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ (K)	$1000/M$	$1000/T_m$
8	114	-56,8	216,4	8,77	4,62
10	142	-29,7	243,5	7,04	4,11
15	212	10,0	283,2	4,72	3,53
20	282	36,8	310,0	3,55	3,23
32	450	69,7	342,9	2,22	2,92

Plotten van  $1000/T_m$  tegen  $1000/M$ , extrapolatie van de iets gekromde lijn en bepaling van de beginhelling levert:  $1000/T_m = 2,44 + 220/M$ .

Het smeltpunt van PE is dus  $1000/2,44 = 410 \text{ K}$  of  $137 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Bij invullen van  $T_m = 409$  vinden we  $M = 37.000$ . Bij deze lage molmassa is het smeltpunt dus slechts  $1^\circ$  lager dan het maximale; voor praktische typen is het dus een kwestie van tienden van een graad.



Figuur A.4. Figuur bij het antwoord op vraag 4.6

**4.7.** De kluwenstructuur met verstrengelingen laat geen volledige kristallisatie toe. Vanuit sterk verdunde oplossingen kunnen perfecte kristallieten bereikt worden, vooral als de ketenmoleculen optimaal gestrekt en georiënteerd liggen. Technisch voorbeeld: hoog-versterkte PE-vezel: 'Dyneema'.

**4.8.** Het verschil in  $T_m$  moet aan de voorgeschiedenis liggen. Het eerste monster is vanuit de smelt zeer snel gekoeld, en is dus gekristalliseerd bij een lage temperatuur, b.v. 130 °C. De kristallieten zijn daardoor kleiner (meer kiemen bij een lagere temperatuur) en minder perfect dan in het tweede monster, dat langzaam is gekoeld, en dat gekristalliseerd is bij b.v. 145 °C.

**4.9.** Hoe lager de kristallisatietemperatuur, des te lager is het smeltpunt van het beste kristal, maar ook: des te meer slechtere en nog slechtere kristallieten ontstaan. Het smeltraject van het monster met  $T_m = 161$  °C is dus breder.

**4.10.** PBT heeft ongeveer dezelfde ketenstructuur als PET, doch heeft in de hoofdketen vier opeenvolgende  $\text{CH}_2$ -groepen i.p.v. twee bij PET. De keten is daardoor flexibeler, hetgeen resulteert in een lager smeltpunt.

PBT kristalliseert aanzienlijk sneller dan PET. In een spuitgietproces, waarbij het aankomt op korte cyclustijden dus snelle kristallisatie bij het snelle koelen in de matrijs, kan PBT daarom de voorkeur verdienen. PET zou amorf kunnen blijven, en daarom niet meer bruikbaar tot even beneden zijn glaspoint (69 °C).

**4.11.** Men kan kiemvormers aan het polymeer toevoegen, zodat de kristallisatie aanzienlijk versneld wordt.

Men kan ook het amorphe product uit de matrijs halen en het daarna een eindje boven  $T_g$  verwarmen, zodat het, in een oven, alsnog kristalliseert tot een aanvaardbaar eindproduct.

**4.12.** Ketenoriëntatie, hetzij eenassig of tweeassig, bevordert snelle kristallisatie, omdat ieder plekje waar een paar ketens evenwijdig liggen, een kiem vormt. Dit is het geval bij vezelspinnen, bij het maken van folie en bij het blazen van flessen.

**4.13.** In een (stereospecifieke) rubber kan, onder rek, spontane kristallisatie optreden; ook hier vormen kleine gebiedjes waarin de ketens evenwijdig liggen, kiemen. Deze kiemen, die de sterkte aanzienlijk verhogen, groeien echter niet uit tot een kristallijn continuüm; ze verdwijnen weer als de spanning wordt opgeheven.

**4.14.** Kiemen met een straal kleiner dan  $r_k$  verdwijnen weer door de thermische beweging; kiemen groter dan  $r_k$  zijn stabiel en kunnen uitgroeien.  $r_k$  wordt bepaald door de competitie tussen de vorming van nieuw oppervlak (grensvlakenergie moet worden geleverd) en het vrijkomen van kristallisatiewarmte. In de formule van  $r_k$  staat  $(T_m - T)$  in de noemer, hetgeen er op wijst dat bij sterkere onderkoeling een kiem gemakkelijker kan uitgroeien.

**4.15.** De verhouding van de kristallisatiesnelheden is  $98/23 = 4,26$ , die van de molmassa's is  $143/87 = 1,64$ . De smeltviscositeiten (die de kristalgroei beheersen) verhouden zich als  $1,64^{3,4} : 1 = 5,38$ . Kennelijk wordt de kristallisatiesnelheid dus ongeveer (naast de kiemvormingssnelheid) beheerst door de smeltviscositeit.

**4.16.** De  $T_g$ 's van de meeste polyamiden lopen van  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (PA-6 en PA -6.6) tot  $82\text{ }^\circ\text{C}$  (PA-4.6) (in omgevingsatmosfeer enkele tientallen graden lager t.g.v. vochtabsorbtie). Ze verliezen hun vormvastheid dus al snel bij enige temperatuurverhoging. Kristallisatie is daarom essentieel voor technische toepassingen.

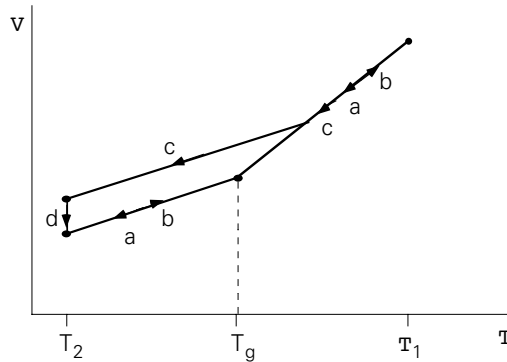
Amorfe polyamiden moeten een hogere  $T_g$  hebben (b.v. Gelon A 100 van General Electric met  $T_g = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ) door de aanwezigheid van aromatische ringen in de hoofdketen, en bovendien een onregelmatige ketenopbouw (verhindering van kristallisatie), door het invoeren van zijgroepen.

**4.17.** Bij toenemende  $n$  wordt de  $-\text{CO}-\text{NH}-$  groep in de hoofdketen steeds meer 'verdund' in de  $\text{CH}_2$ -groepen; hun effect wordt dus kleiner en smeltpunt en glaspunt naderen steeds meer tot die van PE. Het 'zig-zag' effect is een kwestie van pariteit: de waterstofbruggen moeten elkaar kunnen treffen.

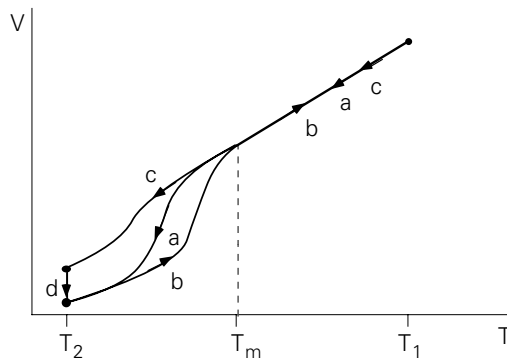
**4.18.** Toelichting:

- voor niet-kristalliseerbaar polymeer (zie figuur A.5):
  - a. en b. gelijk
  - c. stolt eerder
  - d. volume-retardatie





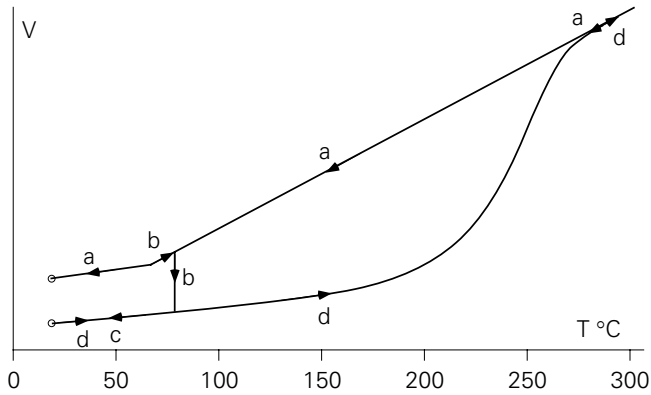
Figuur A.5. Figuur bij het eerste deel van het antwoord op vraag 4.18.



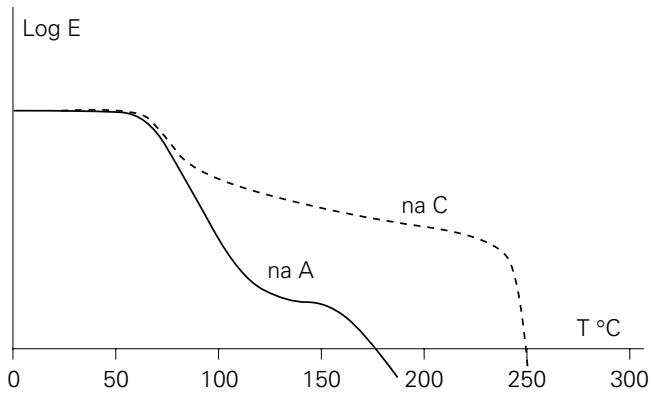
Figuur A.6. Figuur bij het tweede deel van het antwoord op vraag 4.18.

- voor kristalliseerbaar polymeer (zie figuur A.6):
  - a. onderkoeling
  - b. smelttraject
  - c. meer onderkoeling
  - d. nakristallisatie.

- 4.19.** a.  $T_g$  moet tussen  $20\text{ }^\circ\text{C}$  en  $80\text{ }^\circ\text{C}$  liggen; zeg tussen  $30$  en  $70\text{ }^\circ\text{C}$ .
- b. PET heeft een asymmetrische keten, dus  $T_m = (3/2)T_g$ , dus tussen  $(3/2)(273 + 30) - 273 = 182\text{ }^\circ\text{C}$  en  $(3/2)(273 + 70) - 273 = 241\text{ }^\circ\text{C}$ .
- c. Boven  $T_g$  kan kristallisatie optreden in de ‘opgaande tak’ van het kristallisatiesnelheid - temperatuur diagram.
- d. Bij  $T_m$  is de kiemvormingssnelheid = 0, bij  $T_g$  (en bij  $T_m$ ) is de kristalgroei-snelheid = 0; daartussen ligt een maximum (zie PKK 4.3.2).
- e. Zie figuur A.7.
- f. Zie figuur A.8.
- g. In een spuitgietmatrijs is de kristallisatie te langzaam, dus hulp nodig van kiemvormers of achteraf ‘annealen’. Zie verder vraag 4.10, 4.11 en 4.12 .



Figuur A.7. Figuur bij antwoord op vraag 4.19e.



Figuur A.8. Figuur bij antwoord op vraag 4.19f.

**4.20.** *a.* Als  $T = T_m$  is er geen thermodynamische aandrang tot kristallisatie, de groeisnelheid is dus nul. Bij onderkoeling ontstaat er een verschil in vrije enthalpie tussen kristal en vloeistof waardoor de groeisnelheid initieel met afkoeling sterk toeneemt. Het maximum in de curve ontstaat door het afnemen van de beweeglijkheid van de moleculen, de viscositeit stijgt bij dalende temperatuur waardoor de groei-snelheid af gaat nemen. Bij de glasovergangstemperatuur wordt alle beweeglijkheid ingevroren, waardoor hier de groeisnelheid weer nul is.

De kiemgroeisnelheid is afhankelijk van de smeltviscositeit. Deze wordt bepaald door de gewichtsgemiddelde molmassa  $M_w$ . In de figuur heeft grade nummer 7 dus de hoogste  $M_w$ .

*b.* Opname 1 geeft de microstructuur weer na isotherme kristallisatie bij de laagste temperatuur ( $T_m - 50^\circ\text{C}$ ). Bij de laagste temperatuur is de nucleatie-snelheid hoog (veel onderkoeling) en de groeisnelheid laag (lage temperatuur). We krijgen dus

veel, kleine kristallen. Bij de hoogste temperatuur is de nucleatiesnelheid laag en de groeisnelheid hoog: dit leidt tot weinig, maar wel grote kristallen.

**4.21.** Het volume van de eenheidscel is  $0,740 \cdot 0,493 \cdot 0,253 \text{ nm}^3 = 9,230 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ . Stellen we het aantal  $\text{CH}_2$ -groepen in zo'n cel op  $n$ , dan is de in de cel aanwezige massa:  $m = n \cdot 14 \text{ g/mol}$ , dus  $n \cdot 14 / 6 \cdot 10^{23} \text{ gram} = 14n / 6 \cdot 10^{26} \text{ kg}$ . De dichtheid is dus:  $\rho = (14n \cdot 10^{29}) / (6 \cdot 10^{26} \cdot 9,23) = 253 \cdot n \text{ kg/m}^3$ .  $n$  moet een geheel getal zijn en  $\rho$  moet een beetje groter zijn dan de dichtheid van een bijna-lineair PE ( $960 \text{ kg/m}^3$ ). Alleen  $n = 4$  komt dus in aanmerking;  $\rho = 253 \cdot 4 = 1012 \text{ kg/m}^3$ , en de eenheidscel bevat vier  $\text{CH}_2$ -groepen (vergelijk dit met figuur 4.12 in PKK).

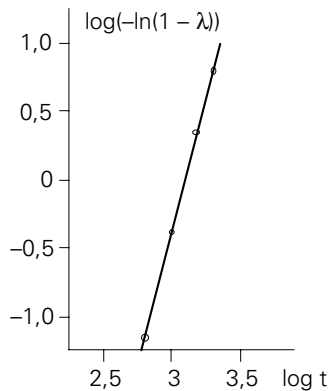
**4.22.**  $1 \text{ cm}^3$  van het polymeer heeft een massa van  $\rho$  gram. Het bevat  $\phi \text{ cm}^3$  kristallijn polymeer met massa  $\phi \cdot \rho_k$  gram en  $(1 - \phi) \text{ cm}^3$  amorf met massa  $(1 - \phi) \cdot \rho_a$  gram. De totale massa is  $\rho = \phi \cdot \rho_k + (1 - \phi) \cdot \rho_a$ , waaruit volgt:  $\phi = (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a)$ .  $1 \text{ gram}$  van het polymeer heeft een volume  $1/\rho \text{ cm}^3$  en bevat  $(1/\rho) \cdot \phi \cdot \rho_k$  gram kristallijn, dus de kristallijne massafractie is  $\psi = \phi \cdot (\rho_k / \rho) = (\rho_k / \rho) \cdot (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a)$ .

**4.23. a.** De Avrami vergelijking kan worden getransformeerd tot:

$$\log [-\ln(1 - \Delta V / \Delta V_\infty)] = \log c + \alpha \cdot \log t .$$

We kunnen nu de volgende tabel opstellen:

t	V	$\Delta V$	$\lambda = \Delta V / \Delta V_\infty$	$1 - \lambda$	$-\ln(1 - \lambda)$
0	120,00	0	0	1	
500	119,16	0,84	0,084	0,916	0,0877
1000	114,97	5,03	0,503	0,497	0,6992
1500	110,94	9,06	0,906	0,094	2,364
2000	110,04	9,96	0,996	0,004	5,521
2500	110,00	10,00	1,000	0	



Figuur A.9. Figuur bij het antwoord op vraag 4.23.

Plotten we  $-\ln(1 - \lambda)$  tegen  $t$  tweezijdig logaritmisch, dan blijken de punten inderdaad op een rechte lijn te liggen met helling 3, dus  $\alpha = 3$ .  $c$  kan b.v. bepaald worden bij  $t = 1000$ :  $c = 7 \cdot 10^{-10}$ .

- b.  $\alpha = 3$  kan betekenen: driedimensionale kristalgroei met heterogene nucleatie of tweedimensionale groei met homogene nucleatie.
- c. Bij 155 °C zal er aan de exponent  $\alpha$  niet veel veranderen.  $c$  wordt echter aanzienlijk kleiner als gevolg van veel langzamer kristallisatie.
- d. Het volume van het amorf polymeer is 120 mm<sup>3</sup>; de amorf dichtheid is dus  $\rho_a = 100/120$  g/cm<sup>3</sup>. De dichtheid van het uitgekristalliseerde monster is  $\rho = 100/110$  g/cm<sup>3</sup>. Met  $\rho_k = 0,937$  g/cm<sup>3</sup> kan de volumefractie kristallijn berekend worden met:  $\varphi_k = (\rho - \rho_a)/(\rho_k - \rho_a) = 0,73$ .

**4.24.** Uit  $\varphi_k = (\rho - \rho_a)/(\rho_k - \rho_a)$  volgt voor LDPE:  $\varphi_k = 0,38$   
en voor HDPE:  $\varphi_k = 0,76$ .

**4.25.** De oorzaak moet gezocht worden in de morfologie van het polymeer. De vraag is: is de amorf fase continu of de kristallijne fase of allebei? Behandeling van deze vraag volgt in hoofdstuk 9.

**4.26.** Een semi-kristallijn polymeer is een twee-fasen systeem; het bestaat uit een kristallijne fase en een amorf fase, die meestal een verschillende brekingsindex hebben. Licht wordt dus onophoudelijk afgebogen aan de grenzen tussen kristallijn en amorf, hetgeen resulteert in een sterke lichtverstrooiing.

Als, bij uitzondering, de brekingsindices van de amorf en de kristallijne fase gelijk zijn (zoals in PMP), vindt geen lichtverstrooiing plaats, en is het polymeer dus goed transparant.

Als de kristallieten klein genoeg zijn (klein t.o.v. de golflengte van het licht), is de lichtverstrooiing klein, en is het polymeer dus transparant. Dit kan bereikt worden met kiemvormers, maar ook met ketenoriëntatie.

**4.27.** In een supersterke PE vezel liggen de ketens nagenoeg geheel gestrekt, en worden dus belast onder optimale condities. Ze zullen echter de mechanische spanning op elkaar moeten overdragen, hetgeen alleen kan gebeuren door dwarsbindingen. Dit zijn betrekkelijk zwakke krachten (Van der Waals bindingen), en het komt er dus op aan, het aantal van deze bindingen zo groot mogelijk te maken, dus zo lang mogelijke ketens te nemen.

**4.28.** Bij een semi-kristallijn polymeer vertoont de E-modulus tussen  $T_g$  en  $T_m$  (waar hij toch al lager is dan beneden  $T_g$ ), een vrij sterke daling bij toenemende temperatuur, terwijl bij amorphe polymeren, die beneden  $T_g$  gebruikt worden, de temperatuur niet veel uitmaakt voor de stijfheid (afgezien natuurlijk van eventuele secundaire overgangen). Parallel hieraan verloopt de tijdafhankelijkheid van de modulus, dus de kruip.

Dit geldt uiteraard niet voor semi-kristallijne polymeren ver beneden  $T_g$  (sterk voorbeeld: PEEK). ‘Ver’ moet hier wel bij gezegd worden, want kruip treedt nog steeds op na zeer lange belastingstijden, en dan krijgen we te maken met een lagere  $T_g$ ; het polymeer kan dus a.h.w. naar zijn  $T_g$  toekruipen!

**4.29.** Lyotrope LCP's worden verwerkt vanuit een oplossing, thermotrope vanuit de smelt. In beide gevallen zorgt het stromingspatroon voor de noodzakelijke oriëntatie van de stijve ketens.

Het werken vanuit een oplossing is noodzakelijk voor polymeren die boven hun smeltpunt zouden degraderen (voorbeeld: aromatische polyamide vezels zoals Kevlar en Twaron). Voor vezels is het verwijderen van het oplosmiddel geen al te groot probleem.

In b.v. spuitgiet-toepassingen is het uiteraard onmogelijk om een oplosmiddel mee te nemen in de matrix; hier moeten dus thermotrope LCP's gebruikt worden. Omdat deze zouden degraderen boven hun smeltpunt, worden ze ‘verdund’ door copolymerisatie (voorbeeld: polyhydroxybezoëzuur - co- PET).

**4.30.** De glas-rubber overgang bestrijkt een vrij breed temperatuurgebied;  $T_g$  is dus afhankelijk van de gekozen meetmethode en van de definitie van het overgangspunt. Bovendien is  $T_g$  afhankelijk van de tijdschaal van bepaling.

Het smeltpunt  $T_m$  is weliswaar een goed gedefinieerde grootheid voor een ideaal kristal, maar door de verscheidenheid in kristalperfectie die over het algemeen optreedt, voltrekt het smelten zich over een breed temperatuurtraject. Het hoogste smeltpunt dat gemeten wordt is afhankelijk van de kwaliteit van het ‘beste’ kristal, en die hangt af van de regelmaat van de ketenstructuur (vergelijk HDPE en LDPE) en van de snelheid waarmee het polymeer gekristalliseerd is (dus van de kristallisatietemperatuur).

De vloeitemperatuur is het minst een materiaalconstante; de overgang van rubber naar vloeistof voltrekt zich over een zeer breed T-traject, waarvan de ligging sterk afhangt van de ketenlengte en van de tijdschaal.

**4.31.** Alle drie overgangen worden getoond door een semi-kristallijne thermoplast met een ketenlengte die voldoende groot is om het rubbertraject zich nog tot voorbij het smeltpunt te laten uitstrekken.

**4.32.** Alleen  $T_g$  en  $T_v$  zijn aanwezig bij een amorfe thermoplast en bij een ongevulcaniseerde rubber.

Een semi-kristallijne thermoplast met korte ketens vertoont alleen  $T_g$  en  $T_m$ .

In een (zeer schaars!) volledig kristallijn polymeer ontbreekt  $T_g$ .

**4.33.** Voor gevulcaniseerde rubbers en voor thermoharders is  $T_g$  de enige overgang.

**4.34.** Tussen  $T_g$  en  $T_m$  bestaat het polymeer uit een kristallijne fase en een amorf, rubberachtige fase. De rubberfase zorgt voor een hoge slagsterkte.

## 5. Rubbertoestand en vloeibare toestand

**5.1.**  $F$  is de vrije energie en is ‘familie’ van de Gibbs vrije enthalpie  $G$ , via  $G = U + pV - TS = F + pV$ . Bij gebruik van  $F$  i.p.v.  $G$  wordt de arbeid op de omgeving verricht door volumeverandering dus verwaarloosd.  $U$  is de inwendige energie, die toeneemt als er arbeid moet worden verricht om interactiekrachten te overwinnen.  $T$  is de temperatuur in Kelvin.  $S$  is de entropie van het systeem, en is een maat voor de waarschijnlijkheid van de toestand, ofwel het aantal manieren (conformaties) waarop de toestand gerealiseerd kan worden.

**5.2.** Bij toename van de lengte  $l$  geldt voor de benodigde kracht:

$$K = \frac{dF}{dl} = \frac{dU}{dl} - T \frac{dS}{dl}$$

In de glastoestand moeten, bij deformatie, interactiekrachten overwonnen worden, dus  $dU/dl$  is belangrijk. De entropie verandert echter niet of nauwelijks, want de ketenconformatie verandert niet bij een kleine deformatie. De kracht is dus:  $K = dU/dl$ .

In de rubbertoestand, daarentegen, zijn de keteninteracties niet of nauwelijks meer actief: ze zijn vanaf  $T_g$  overwonnen door de thermische beweging. De entropie,  $S$ , verandert echter sterk bij deformatie, dus nu is de kracht gegeven door  $K = -T \cdot dS/dl$ .

**5.3.** De verandering van de entropie met de rek is een kwestie van conformaties, dus puur topologisch, en wordt niet beïnvloed door de temperatuur.

**5.4. a.** De molmassa van de isopreeneenheid ( $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) is 68 g/mol, van een halve cross-link:  $4 \cdot 32 = 128$  g/mol. De massafractie  $S$  is 0,005. Als er  $n$  isopreeneenheden tussen crosslinks zitten, is  $128 = 0,005 \cdot n \cdot 68$ , dus  $n = 376$ , dus  $M_c = 376 \cdot 68 = 25.600$  g/mol.

b. Invullen:  $\rho = 910$  kg/m<sup>3</sup>,  $R = 8,31$  J/K·mol,  $T = 298$  K,  $M_c = 25,6$  kg/mol:  $E = 264.000$  Pa.

c. E blijkt meer dan 5 maal zo hoog. Kristallisatie onder rek is hiervoor geen verklaring want we meten de  $E$  bij heel kleine rekken. Afwijking van ideaal rubbergedrag door een beetje energie-elasticiteit geeft maar een heel klein effect. De verklaring ligt in de fysische warpunten, die veelvuldiger zijn dan de  $S$ -bruggen (zonder vulcanisatie meet je ook bijna 1,5 MPa!)

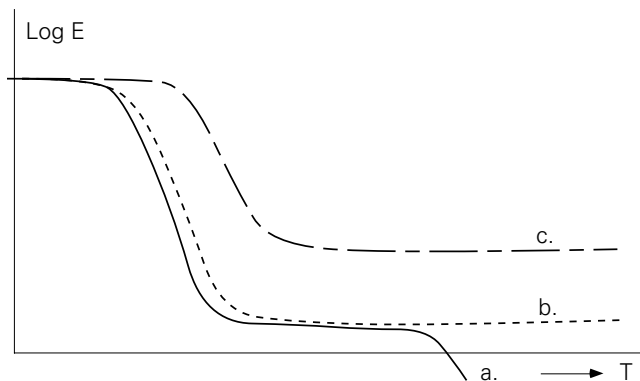
d. Het bekende verhaal: entropie-elasticiteit: het is  $T \cdot dS/dl$  die het hem doet.  $S$  is een orde/wanorde kwestie: aantal realiseringsmogelijkheden, dus je mag niet zeggen dat  $S$  toeneemt met  $T$ . Het verschil tussen conformatie-mogelijkheden in gerekte

en ongerekte toestand wordt des te groter naarmate het vrij kronkelende stuk langer is, vandaar  $M_c$  in de noemer.

- 5.5.** *a.*  $M_c = 3\rho T/E = 3 \cdot 910 \cdot 8,31 \cdot 293 / 2,2 \cdot 10^6 = 3,02 \text{ kg/mol} = 3020 \text{ g/mol}$ . Dit komt neer op  $3020/54 = 56$  monomeerschakels. Het gebruik van goede eenheden is erg belangrijk! 'In dit geval', d.w.z. voor ongevulcaniseerde rubber:  $M_c = \text{molmassa tussen fysieke, tijdelijke verstrengelingen}$ . *Niet* de hele keten!
- b.*  $E(100) = E(20) \cdot 373/293 = 2,8 \text{ MPa}$ , doch: verstrengelingen laten los; er is een geleidelijke overgang naar vloeï, dus  $M_c$  neemt toe en  $E$  daalt. De drie in PKK 5.1 genoemde afwijkingen van ideaal rubbergedrag zijn hier, bij onvernette rubber, van veel minder belang.

**5.6.** *a., b., c.* Zie figuur A.10.

- d.* Bij lichte vernetting neemt  $T_g$  niet of nauwelijks toe, omdat de chemische crosslinks op veel grotere afstand van elkaar liggen dan de fysieke verknopingspunten. Bij hogere vernettingsgraad is dat niet meer het geval, zodat de ketenbeweeglijkheid gehinderd wordt door de aanwezigheid van de vele dwarsbruggen, en  $T_g$  dus hoger wordt.



Figuur A.10. Figuur bij het antwoord van vraag 5.6.

- e.* Dezelfde redenering als boven leidt ertoe dat, in de formule  $E = 3\rho RT/M_c$ , de afstand tussen knooppunten (uitgedrukt in molmassa  $M_c$ ) bij lichte vulcanisatie voornamelijk bepaald wordt door de afstand tussen fysieke crosslinks (verknopingen), waarbij het relatief geringere aantal chemische crosslinks slechts een ondergeschikte rol speelt. Bij hogere vernettingsgraden gaat de afnemende  $M_c$  tussen chemische crosslinks een grotere rol spelen, zodat  $E$  toeneemt.
- f.* Voor een ideaal netwerk staat  $T$  in de teller van de formule voor  $E$ , zodat  $E$  evenredig met de absolute temperatuur toeneemt. De  $\log E - T$  curve vertoont dus een positieve helling (geen rechte lijn vanwege de  $\log E$  schaal, maar iets naar bovenopgekruld). In werkelijkheid is daarvan, door de afwijkingen van ideaal rubber-elastisch gedrag, niet altijd zoveel te merken.

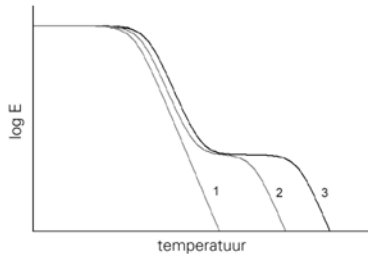
**5.7.** Ten eerste: Ook in de rubbertoestand treedt vloeï op, en ook in de vloeibare toestand is de smelt elastisch.

Ten tweede: de overgang van rubbergedrag naar vloeï is sterk afhankelijk van de molmassa: het is immers een proces van het ontwarren van ketenverknoppingen, die bij langere ketens aanzienlijk veelvuldiger zijn dan bij korte.

Ten derde: hoe langer je de tijd neemt om de ketenkluwens te ontrafelen, des te gemakkelijker gaat het. De tijdschaal speelt dus ook een grote rol! Bij korte tijden kan een polymeer zich als een rubber gedragen, terwijl het bij langere tijden goed vloeï (denk b.v. aan ‘silly puttee’).

$$5.8. a. M_e = 3 \cdot \frac{\rho \cdot R \cdot T}{E} = 3 \cdot \frac{1200 \cdot 8.3 \cdot (273 + 165)}{3 \cdot 10^6} = 4.36 \text{ kg/mol}$$

b. Let op! Indien de molmassa van de grade lager is dan de molmassa tussen entanglements zul je geen rubberplateau zien!!! dus:



Figuur A.11. Figuur bij het antwoord van vraag 5.8.

c. De smeltviscositeit wordt bepaald door de gewichtgemiddelde molmassa. De vraag is dus eigenlijk :welke massafracties heb ik nodig van grade 1 en grade 3 om een  $M_w$  van 15000 gr/mol te krijgen?

$$M_w = w_1 \cdot M_1 + (1 - w_1) \cdot M_3$$

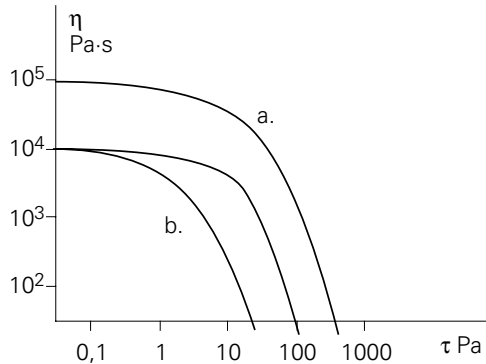
$$\text{Uitschrijven leidt tot: } w_1 = \frac{M_w - M_3}{M_1 - M_3} = 0.5,$$

Men moet dus 5 kg van elk mengen.

d. Het mengsel zal een lagere  $M_n$  hebben dan de monodisperse grade 2 en zal dus minder sterk en slagvast zijn. Het mengsel vertoont ook shearthinning bij lagere afschuifsnelheden dan grade 2. Men kan de molmassaverdeling meten met GPC. Men kan  $M_n$  meten ...



- 5.9. *a.* en *b.*: zie figuur A.11. Een tweemaal zo hoge molmassa geeft een  $2^{3,4} = 10,6$  maal zo hoge nulviscositeit, waarbij het relevante gemiddelde  $M_w$  is ( $\eta(\dot{\gamma}) M_w^{3,4}$ ). De hele curve wordt dus een factor 10 (een eenheid op de log schaal) omhoog geschoven. Verbreding van de distributie schuift de curve naar links; de nulviscositeit verandert niet.



Figuur A.12. Figuur bij het antwoord van vraag 5.9.

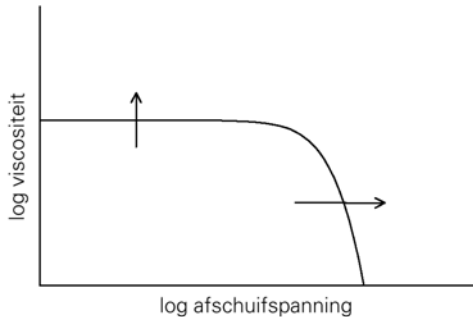
- c.* De 'power-law' geldt voor het rechter deel van de curve, dat nog wel eens ongeveer een rechte lijn wil zijn. Uit  $\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n$  volgt, met  $\tau = \dot{\gamma} \eta$ :  $\eta(\dot{\gamma}) \tau^{(1-1/n)}$ . Als  $n = \frac{1}{2}$  is  $\eta(\dot{\gamma}) \tau^{-1}$ , dus op de log-log schaal is de helling  $-1$  ( $45^\circ$  naar links).
- d.* Hier gelden de bekende verhalen over spuitgieten, met hoge  $\tau$ , en hoe fijn het is om dan een brede verdeling te hebben, maar hoezeer je dan last kunt krijgen van oriëntaties etc. ( $\bar{M}_z$ ). Voorts dat je bij roteren met heel kleine waarden van  $\tau$  te maken hebt; een smalle distributie kan dan nuttig zijn, ook al voor een hogere  $\bar{M}_n$  voor de slagsterkte en zo. Of ook voor dunne folies extruderen, inclusief de consequenties voor scheursterkte, krimpfolie enz.

5.10. *a.*



Figuur A.13. Figuur bij het antwoord van vraag 5.10a.

- b. Let op: de molmassa van de grade die toegevoegd wordt is hoger dan de gewichtsgemiddelde molmassa  $M_w$  van grade A, maar lager dan de Z-gemiddelde molmassa van grade A. Dit betekent dat grade B een hogere  $M_w$ , maar een lagere  $M_z$  dan grade A zal hebben. Bovendien zal de dispersiteit  $M_z/M_w$  afnemen. De stijging van  $M_w$  zal leiden tot een stijging van de nulviscositeit, de daling van de dispersiteit zal leiden tot een langer Newtons plateau.



Figuur A.14. Figuur bij het antwoord van vraag 5.10b.

- c. Aangezien de molmassa van de toegevoegde grade ook hoger is dan de aantalsgemiddelde molmassa van grade A zal de  $M_n$  van grade B hoger zijn dan die van grade A. Grade B heeft dus een hogere slagvastheid.

**5.11.** Bij een plot van  $\log \eta$  tegen  $\log \tau$  verschuiven de curven precies verticaal bij een verandering van  $M$  of van  $T$  (zie PKK figuur 5.12). In zo'n plot kan ook de smeltindex gemakkelijk worden aangegeven; die wordt immers bepaald bij een bepaalde kracht op de plunjer, dus, bij voorgeschreven geometrie, een bepaalde druk, en een bepaalde schuifspanning  $\tau$ .

- 5.12. a.** De smeltindex wordt gemeten bij een schuifspanning die aanzienlijk kan verschillen van de in een verwerkingsproces heersende. Vooral bij spuitgieten is de laatste aanzienlijk hoger dan de eerste.
- b. Een hogere waarde van de schuifspanning, dus een groter gewicht op de plunjer, kan voor een betere voorspelling zorgen, b.v. in plaats van 2,16 kg: 5 of 10 of zelfs 21,6 kg.
- c. Bij b.v. 10 kg is de verhouding van de smeltindices (de doorgestroomde hoeveelheden) groter dan  $10/2,16$ , en wel des te meer naarmate de molmassaverdeling breder is (niet-Newton's gedrag of 'shear-thinning').

**5.13.** Toenemende smeltindex betekent afnemende molmassa; bij polymeren die in hetzelfde proces vervaardigd zijn worden zowel  $\bar{M}_w$  als  $\bar{M}_n$  lager. Aangezien  $\bar{M}_n$  verantwoordelijk is voor de slagsterkte, neemt met toenemende s.i. de slagsterkte af. Bij een smallere MMV is echter  $\bar{M}_n$  hoger dan op grond van de smeltindex verwacht zou worden; daarom is de slagsterkte ook hoger.

**5.14.** Een hogere smeltindex betekent een lagere molmassa en een lagere smeltviscositeit. Kristalliseren gaat dus sneller, en een type met een hogere smeltindex zal beter kunnen kristalliseren en een hogere kristalliniteit bereiken, dus een hogere stijfheid. Voor de typen met een smalle MMV zou je, bij dezelfde smeltindex, een lagere  $\bar{M}_w$ , dus een lagere nulviscositeit verwachten (zie PKK, figuur 5.14), hetgeen zou resulteren in een hogere kristalliniteit en dus een hogere stijfheid. Het is echter andersom. Wellicht speelt het kristalgroeiproces zich af bij hogere afschuifspanningen en -snelheden dan de smeltindex-condities, wellicht zijn hier nog andere, dieperliggende oorzaken in het geding.

**5.15.** Polyetheen kristalliseert aanzienlijk sneller dan polypropreen; bij ‘normale’ afkoelcondities zal PE altijd op zijn maximaal bereikbare kristalliniteit terecht komen, onafhankelijk van zijn ketenlengte. Dit in tegenstelling tot PP. Een uitzondering vormt het ultra-hoog-moleculaire PE (UHMWPE), waarbij de ketens zó lang zijn ( $M > 10^6$  g/mol) dat de viscositeit uitzonderlijk hoog is, en de kristalliniteit (en dus de dichtheid) iets lager. Vergis u overigens niet! De supersterke PE-vezel wordt vervaardigd uit de langst mogelijke PE ketens, maar de kristalliniteit is extreem hoog, als gevolg van de zeer goede uitlijning van de ketens!

**5.16. a.** ‘Die-swell’. d.w.z. terugvering van de elastische deformatie van de smelt na het verlaten van de spuitopening in een extruder;

**b.** ‘Smeltbreuk’: de elastische rek kan zo groot zijn dat het materiaal bezwijkt; het uitredende product is vervormd;

**c.** Kristallisatie: bij een kristalliseerbaar polymeer (b.v. een stereospecifieke rubber) kan de elastische rek zo hoog worden dat er spontane oriëntatie-geïnduceerde kristallisatie optreedt, met alle gevolgen van dien voor het transportgedrag (zie PKK figuur 5.15).

**d.** Als de elastische deformaties (ketenoriëntaties) bij koeling worden ingevroren, ontstaat een anisotroop eindproduct, dat in verschillende richtingen verschillende stijfheid en sterkte bezit, maar ook optisch anisotroop kan zijn (brekingsindex afhankelijk van richting; van belang bij o.a. compact discs!).

**5.17.** Voor een lage viscositeit wil men een lage  $M_w$ , voor een hoge sterkte wil men echter een hoge  $M_n$ . Aangezien per definitie  $M_n \leq M_w$  zijn deze eisen incompatibel.

**5.18. a.** Grade nummer 2 heeft de smalste molmassaverdeling. Met deze grade is de minimale foliedikte het grootst. Dit betekent dat, onder verwerkingscondities, de viscositeit relatief hoger is. Bij gelijke smelt index betekent dit een langer Newtons plateau en dus dat de molmassaverdeling smaller is.

**b.** De grade met de beste vloeieigenschappen (bij verwerkingscondities) is grade 3. Deze vertoont dus het sterkste shear thinning gedrag en zal dus de breedste molmassaverdeling hebben.

- c. Een krimpfolie is een folie waarbij tijdens productie veel orientatie door kristallisatie is ingevroren. Bij verhitting smelten de kristallen en nemen de ketens weer een random conformatie aan. Gevolg: de folie krimpt sterk. Voor dit effect wil men sterke smeltelasticiteit (hoge  $M_z, M_{z+1}$ ) en dus uit de gegeven materialen die met de breedste molmassaverdeling.

## 6. Visco-elasticiteit

**6.1.** De linear viscoelastische theorie is gebaseerd op 2 aannamen:

- Proportionaliteit  $\rightarrow$  als  $s_1(t)$  de respons is op excitatie  $\epsilon_1(t)$ , dan is  $c \cdot \sigma_1(t)$  de respons op excitatie  $c \cdot \epsilon_1(t)$
- ° Superpositie  $\rightarrow a \cdot \epsilon_1(t) + b \cdot \epsilon_2(t)$  geeft  $a \cdot \sigma_1(t) + b \cdot \sigma_2(t)$

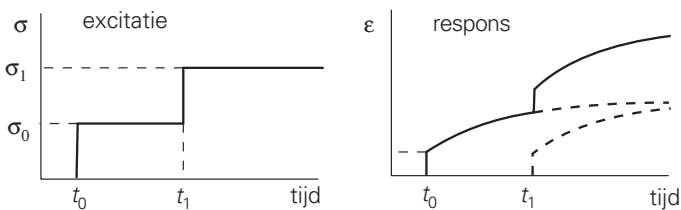
**6.2.** Voor linear viscoelastisch materiaal zal de spanning altijd proportioneel zijn met de aangelegde rek:  $\sigma(t) = E(t) \cdot \epsilon_0$ , waarbij  $E(t)$  de relaxatie-modulus is. De relaxatie-respons op tijdstip  $t_1$  ziet er dan als volgt uit:

$$\sigma(t_1) = E(t_1) \cdot \epsilon_0 \quad \text{Lineair!!!}$$

Voor een kruiprespons zal de rek altijd proportioneel zijn met de aangelegde spanning. Hier geldt op tijdstip  $t_1$  de relatie:

$$\epsilon(t_1) = D(t_1) \cdot \sigma_0 \quad \text{Lineair!!!}$$

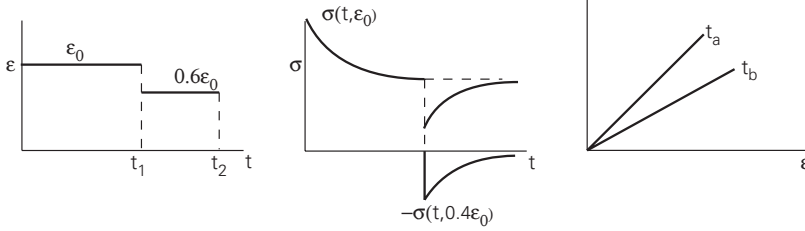
**6.3.** Hier moeten de principes toegepast worden van superpositie en proportionaliteit. Op tijdstip  $t = 100$  s wordt er een gelijke respons (proportionaliteit) opgeteld bij de eerste respons (superpositie). Dit kan als volgt weergegeven worden:



Figuur A.15. Figuur bij het antwoord van vraag 6.3.

In deze figuur is  $t_0 = 0$  s en  $t_1 = 100$  s.

**6.4. a.** Allereerst de rekexcitatie en de spanningsrespons:



Figuur A.16. Figuur bij het antwoord van vraag 6.4.

b. Voor de isochronen gelden de volgende formules:

$$t_a < t_1 : \sigma(t_a) = E(t_a) \cdot \epsilon_0$$

$$t_b \geq t_1 : \sigma(t_b) = E(t_b) \cdot \epsilon_0 - 0.4 \cdot E(t_b - t_1) \cdot \epsilon_0$$

c. Aangezien proportionaliteit en superpositie van toepassing zijn kan dit experiment gebruikt worden voor het aantonen van lineair visco-elastisch gedrag.

**6.5.** Voor een lineair viscoelastisch material zou voor proef 1 gelden:

$$0 \leq t \leq 200 \text{ min: } \epsilon_1(t) = D(t) \cdot 10$$

Voor proef 2 zou dan gelden:

$$0 \leq t < 100 \text{ min: } \epsilon_2(t) = D(t) \cdot 20$$

$$100 \leq t < 200 \text{ min: } \epsilon_2(t) = D(t) \cdot 20 + D(t - 100) \cdot 10$$

Bovenstaande responsen (proportionaliteit+superpositie) zijn eenvoudig te controleren aan de hand van de tabel.

Voorbeeld: voor  $0 \leq t < 100$  geldt:  $\epsilon_2(t) = 2 \cdot \epsilon_1(t)$

Proportionaliteit geldt dus.

Voor  $100 \leq t < 200$  geldt:

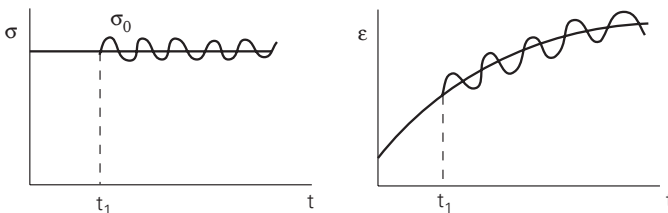
$$\epsilon_2(t) = D(t) \cdot 20 + D(t - 100) \cdot 10 = 2 \cdot \epsilon_1(t) + \epsilon_1(t - 100)$$

dit klopt precies en superpositie geldt dus ook, bv voor  $t = 100$ :

$$\epsilon_2(100) = 2 \cdot \epsilon_1(100) + \epsilon_1(0) = 2 \cdot 0.49 + 0.3 = 1.28\%$$

het material is dus lineair viscoelastisch.

**6.6.** a. De excitatie en respons kunnen als volgt geschets worden:



Figuur A.17. Figuur bij het antwoord van vraag 6.6.

- b. Nee, want voor een lineair viscoelastisch materiaal geldt superpositie, de respons op de dynamische excitatie wordt niet beïnvloed door de grootte van de statische excitatie.

**6.7. a.** Voor  $t \geq 10$  s geldt:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(t) &= D(t) \cdot 0.5 \cdot \sigma_1 + D(t-10) \cdot 0.5 \cdot \sigma_1 \\ &= 0.5 \cdot \sigma_1 \cdot D_0 \cdot t^{0.1} + 0.5 \cdot \sigma_1 \cdot D_0 \cdot (t-10)^{0.1}\end{aligned}$$

- b. vergelijk bovenstaande respons met  $\varepsilon_2(t) = D(t) \cdot \sigma_1 = \sigma_1 \cdot D_0 \cdot t^{0.1}$  de verhouding tussen de twee:  $\Delta(t) = \frac{0.5 \cdot t^{0.1} + 0.5 \cdot (t-10)^{0.1}}{t^{0.1}}$

Simpel invullen geeft:

tijd	$\Delta(t)$
20 s	0.967
40 s	0.987
60 s	0.991

Rond de 60 s is de fout dus al kleiner dan 1 %. Na verloop van tijd “vergeet” het materiaal dus de imperfecte belasting in het begin. Men noemt dit ook wel “fading memory”

**6.8. a.** Boltzmann:  $\sigma(t) = \int_0^t E(t-t') \cdot \dot{\varepsilon}(t') dt'$

Maxwell element:  $E(t) = E \cdot \exp(-t/\tau)$ , met  $\tau = \eta/E$

Uitwerken voor constante reksnelheid:

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \int_0^t E \cdot \exp(-(t-t')/\tau) \cdot \dot{\varepsilon}_0 dt' \\ &= E \dot{\varepsilon}_0 \int_0^t \exp(-(t-t')/\tau) dt' = -E \dot{\varepsilon}_0 \int_0^t \exp(-(t-t')/\tau) d(t-t') \\ &= E \tau \dot{\varepsilon}_0 \cdot \exp(-(t-t')/\tau) \Big|_0^t = \eta \dot{\varepsilon}_0 \cdot (1 - \exp(-t/\tau))\end{aligned}$$

Voor  $t \gg \tau$  wordt dit:  $\sigma(t) = \eta \dot{\varepsilon}_0$ , de demper domineert het gedrag en de spanning wordt constant (vloeispanning).

- b. In de figuur is een vloeispanning af te lezen van 10 MPa. Met  $\dot{\varepsilon}_0 = 0.001 \text{ s}^{-1}$  geeft dit  $\eta = 10000 \text{ MPa}\cdot\text{s}$ . Met  $E = 1000 \text{ MPa}$  wordt de tijdsconstante  $\tau$  dus gelijk aan 10 s.
- c. Als je een trekproef bij  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  zou doen, zou de vloeispanning voor een lineair viscoelastisch materiaal 10 keer zo hoog moeten zijn.

**6.9.** a. Excitatie:  $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$

respons:  $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$

De dynamische modulus is in principe de verhouding tussen de amplitude van de spanning en die van de rek:  $E_d = \sigma_0 / \varepsilon_0$

- b. Bij de glasovergang krijgt de hoofdketen volledige segmentele bewegingsvrijheid, de ketens kunnen vrijelijk van conformatie veranderen. Deze overgang is in principe tijdsafhankelijk: de karakteristieke tijdschaal, nodig om tot aanzienlijke conformatie veranderingen te komen, wordt in principe door de temperatuur bepaald:  $\tau_c = A \cdot \exp(\Delta U / kT)$ .
- c. Bij de rubber-vloeistofovergang kunnen ketens volledig langs elkaar slippen. Het mechanisme waarmee dit gebeurt heet reptatie. Ook dit proces is tijdsafhankelijk, de karakteristieke tijd wordt bepaald door de temperatuur en de molmassa.
- d. Denk aan het Deborah-getal:

$$D = \frac{\text{karakteristieke tijdschaal van het materiaal}}{\text{karakteristieke tijdschaal van het experiment}}$$

Precies op een overgang geldt altijd dat  $D = 1$ , dus de veranderingen in het materiaal vinden plaats op dezelfde tijdschaal als die van het experiment. Het gevolg is dat men sterk viscoelastisch gedrag observeert. In een dynamische proef uit zich dat in een hoge waarde voor de verlieshoek  $\delta$ .

- e. De karakteristieke tijden van de beide overgangen zijn hierboven al besproken. Als we nu de experimentele tijdschaal verkleinen (hogere frequentie), betekent dit dat we de overgangen zullen zien op een punt waar de karakteristieke tijdschaal van het materiaal even klein is (immers  $D=1$  op de overgang). De overgang zal dus verschuiven naar een hogere temperatuur.

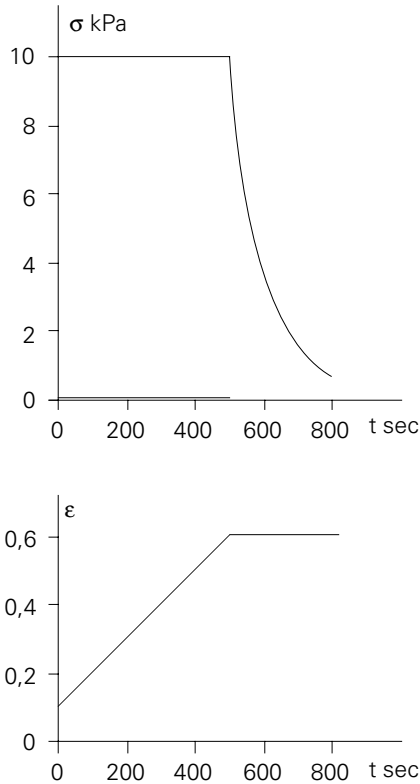
**6.10.** Een Maxwell element vertoont een instantane elastische deformatie en daarna onbepaalde vloeit. Voor een polymeer in vaste toestand is dit laatste niet realistisch. Voor een vloeibaar polymeer wel; de instantane elastische deformatie stemt ook overeen met het werkelijke gedrag: bij het opheffen van de spanning veert een polymere vloeistof immers iets terug.

**6.11.** a.  $\varepsilon_0 = \sigma/E = 10^4/10^5 = 0,1 = 10\%$ .

b.  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \sigma \cdot t / \eta = 0,1 + 10^4 \cdot 500 / 10^7 = 0,6 = 60\%$ .

c.  $\sigma$  relaxeert tussen  $t = 500$  en  $t = 800$  sec met  $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$ , waarin  $\sigma_0 = 10^4$ ,  $t = 300$  sec en  $\tau = \eta/E = 100$  sec, dus  $\sigma = 10^4 \cdot e^{-3} = 500$  Pa (gemakkelijk hulpmiddel:  $e^3$  is bijna precies 20).

d. Zie figuur A.18:



Figuur A.18. Figuur bij het antwoord van vraag 6.11.

e. - Niet-lineariteit. - Spectrum i.p.v. enkele relaxatietijd.

**6.12.** Het spreekt vanzelf dat een vloeibaar polymeer hier niet in aanmerking komt: de deformatie gaat in het model immers naar een limiet. Voor een polymeer in vaste toestand lijkt het model meer acceptabel, afgezien van twee bezwaren: er is wèl een spontane elastische deformatie, en er is veelal ook een blijvende vloeï. Vandaar dat een combinatie van een Kelvin-Voigt element met een veer en met een demper in serie de beste kansen biedt.

**6.13.** Doorsnede van het staafje =  $A = 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ m}^2$ ; de spanning  $\sigma = K/A = 600 \text{ N} / 10^{-5} \text{ m}^2 = 60 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 60 \text{ MPa}$ .

De rek van het staafje is  $\Delta l (\text{mm}) / l (\text{mm}) = \Delta l (\text{mm}) / 100$ , dus voor 1 mm rek is  $\varepsilon = 0,01$ .

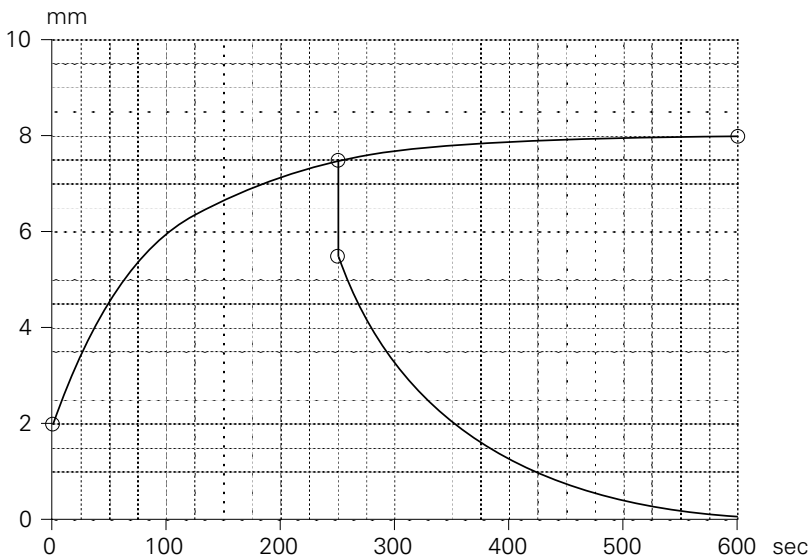
- Het model vertoont instantane rek en vertraagde rek, en kan dus, in principe, worden weergegeven door een veer  $E_1$  in serie met een Kelvin-Voigt element met  $E_2$  en  $\eta$ .
- Uit de instantane rek (2 mm) volgt:  $\varepsilon = 0,02$ .  $E_1$  is dus:  $E_1 = \sigma / \varepsilon_0 = 60 / 0,02 = 3000 \text{ MPa}$ .



De limiet van de rek is 8 mm, dus  $\varepsilon = 0,08$ , waarvan het Kelvin-Voigt element  $0,08 - 0,02 = 0,06$  voor zijn rekening neemt, dus in  $\varepsilon = \sigma/E_1 + (\sigma/E_2) \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$  is  $\sigma/E_2 = 0,06$ , dus  $E_2 = \sigma/0,06 = 60 \text{ MPa}/0,06 = 1000 \text{ MPa}$ .

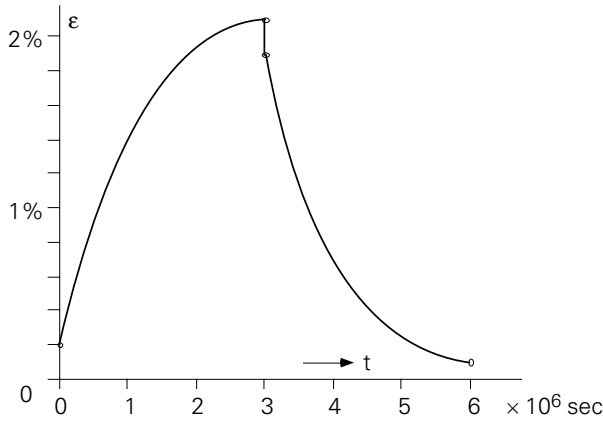
Nu nog de retardatietijd  $\tau$ : op  $t = 250 \text{ sec}$  is  $\varepsilon = 7,5 \text{ mm} = 0,075$ . Invullen:  $0,075 = 0,02 + 0,06 \cdot (1 - \exp(-250/\tau))$  levert:  $\exp(-250/\tau) = 0,0833$ ; daaruit:  $\tau = 100 \text{ sec} = \eta/E_2$ , dus  $\eta = \tau \cdot E_2 = 100 \cdot 10^9 = 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

- c. Bij opheffen van de spanning na 250 sec verdwijnt instantaan de rek die de serieveer  $E_2$  onderging; de rek valt dus terug van 7,5 naar 5,5 mm. Daarna verloopt de rek volgens  $\varepsilon = 5,5 \cdot \exp(-t/\tau)$ , waarbij  $t$  gerekend wordt vanaf 250 sec.
- d. Zelfde punten: niet-lineariteit en spectrum i.p.v. enkelvoudige retardatietijd.



Figuur A.19. Figuur bij het antwoord van vraag 6.13.

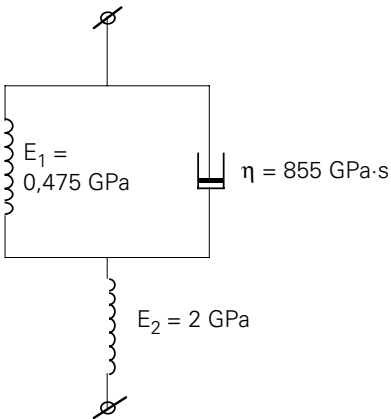
- 6.14.** a.  $\varepsilon_0 = \sigma/E_2 = (6 \cdot 10^6)/(3 \cdot 10^9) = 0,002 = 0,2\%$  (alleen de veer in serie).
- b.  $\varepsilon(3 \cdot 10^6) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 = 0,002 + (\sigma/E_1) \cdot (1 - e^{-t/\tau})$ , ( $\tau = \eta/E_1 = 10^6 \text{ sec}$ )  $= 0,002 + (6 \cdot 10^6)/(3 \cdot 10^8) \cdot (1 - e^{-3}) = 0,002 + 0,02 \cdot 0,95 = 0,021 = 2,1\%$
- c.  $E_2$  veert terug:  $\varepsilon = 2,1 - 0,2 = 1,9\%$ .
- d. Het Kelvin element veert terug volgens  $\varepsilon = 0,019 \cdot \exp(-3 \cdot 10^6/10^6) = 0,019 \cdot 0,05 = 0,095\%$ .



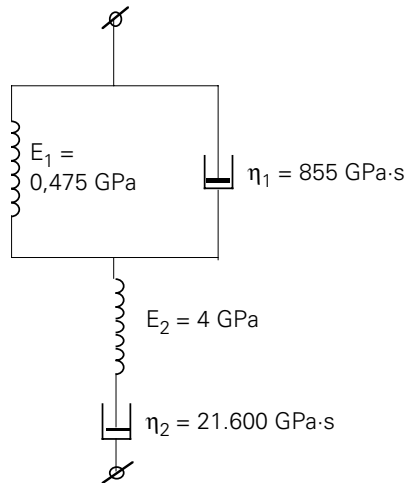
Figuur A.20. Figuur bij het antwoord van vraag 6.14.

**6.15.** De rek na wegnemen van de spanning nadert tot 0, en er is tevens een elastische rek van 1 cm (terugvering van 5 naar 4 cm rek), Een mogelijk model is dus een Kelvin-Voigt element (met  $E_1$  en  $\eta$  parallel), in serie met een veer  $E_2$ . Uit de onmiddellijke teruggang van de rek bij opheffen van de spanning ( $\sigma = 10^4 \text{ N}/10^{-4} \text{ m}^2 = 10^8 \text{ Pa}$ ), volgt:  $\epsilon_2 = 1/20 = 0,05 = \sigma/E_2 = 10^8/E_2$ , dus  $E_2 = 20 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 2000 \text{ MPa}$ . Nu het K-V element: uit  $\Delta l = 4 \cdot \exp(-2t)$  volgt  $\tau = \frac{1}{2}$  uur = 1800 sec =  $\eta/E_1$ . De rek gedurende de eerste 5400 sec kan dus worden voorgesteld door:

$\epsilon = \epsilon_2 + (\sigma/E_1) \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) = 0,05 + (10^8/E_1) \cdot (1 - \exp(-3)) = 0,25$ , waaruit (met  $e^3 = 20$ ) volgt:  $E_1 = 475 \text{ MPa}$ . Met  $\tau = 1800 \text{ sec}$  resulteert dit in:  $\eta = 1800 \cdot 4,75 \cdot 10^8 = 855 \cdot 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Het model is afgebeeld in figuur A.15.



Figuur A.21. Figuur bij het antwoord van vraag 6.15.



Figuur A.22. Figuur bij het antwoord van vraag 6.16.

**6.16.** Nu nadert de rek, na wegnemen van de spanning, tot 0,5 cm, hetgeen dus een blijvende rek  $\varepsilon_3 = 0,5/20 = 0,025$  is als gevolg van, in het model, een demper in serie. De viscositeit,  $\eta_2$ , van deze demper wordt gegeven door:  $\varepsilon_3 = \sigma \cdot t / \eta_2$  of  $0,025 = 10^8 \cdot 5400 / \eta_2$ , dus  $\eta_2 = 21,6 \cdot 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

De elastische deformatie is nu 0,5 cm of  $\varepsilon_1 = 0,025$ , dus de veer in serie heeft de veerconstante  $\sigma / \varepsilon_1 = 10^8 / 0,025 = 40 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 4000 \text{ MPa}$ .

Voor het Kelvin-Voigt element blijft over:

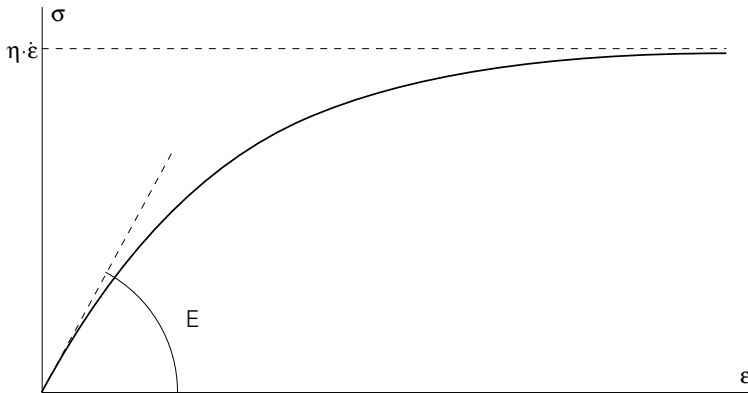
$\varepsilon_2(5400 \text{ sec}) = (4 \text{ cm}) = 0,2 = 10^8 / E_1 \cdot (1 - \exp(-5400/1800)) = 0,95 \cdot 10^8 / E_1$ , dus  $E_1 = 475 \cdot 10^6 = 475 \text{ MPa}$ . Omdat  $\tau = 1800 \text{ sec}$ , is  $\eta_1 = 1800 \cdot 475 \cdot 10^6 = 855 \cdot 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

Het model is afgebeeld in figuur A.16.

**6.17.** We noemen de deformatie van de veer E:  $\varepsilon_1$  en die van de demper:  $\varepsilon_2$ . Hun som,  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$  is gelijk aan  $v \cdot t$ , waarin  $v$  de constante deformatiesnelheid,  $d\varepsilon/dt$  is. De spanning wordt gegeven door:  $\sigma = E \cdot \varepsilon_1 = \eta \cdot (d\varepsilon_2/dt)$ .

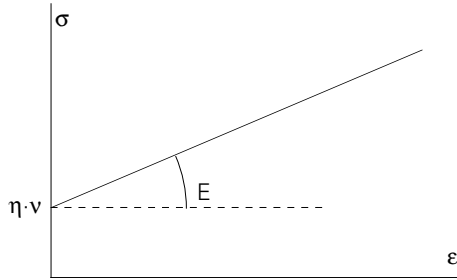
Met  $(d\varepsilon_2/dt) = v - (d\varepsilon_1/dt)$  vinden we:  $v = (E/\eta) \cdot \varepsilon_1 + d\varepsilon_1/dt$ , waaruit, na oplossing, volgt:  $\varepsilon_1 = v \cdot \tau \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$  met  $\tau = \eta/E$ .

Het  $\sigma - \varepsilon$  diagram (zie figuur A.17) ziet er dus uit als:  $\sigma = E \cdot v \cdot \tau \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) = \eta \cdot v \cdot (1 - \exp(-\varepsilon/v(\tau)))$ .



Figuur A.23. Figuur bij het antwoord van vraag 6.17.

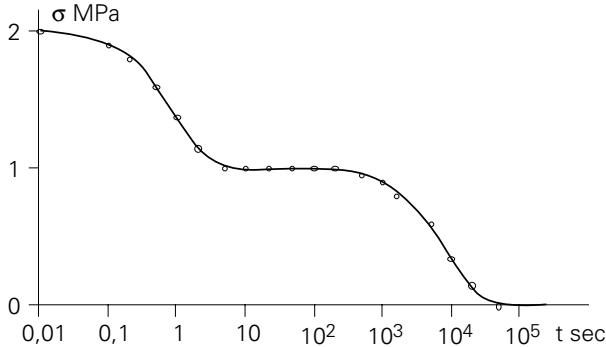
**6.18.** Alweer:  $\varepsilon = v \cdot t$ . Nu is de spanning op de veer  $\sigma_1 = E \cdot \varepsilon = E \cdot v \cdot t$ , en die op de demper:  $\sigma_2 = \eta \cdot v$ . De totale spanning is dus:  $\sigma = v \cdot (E \cdot t + \eta) = (\varepsilon/t) \cdot (E \cdot t + \eta) = \varepsilon \cdot (E + \eta/t) = \varepsilon \cdot E + \eta \cdot v$ .



Figuur A.24. Figuur bij het antwoord van vraag 6.18.

**6.19.** Kennelijk verloopt de spanningsrelaxatie in twee fasen, elk met een spanningsafname van 1 MPa bij een rek van  $\epsilon = 1$ . Voor de hand ligt een parallelschakeling van twee Maxwell elementen, beide met een veerconstante  $E = 1$  MPa, doch met relaxatietijden die een factor 10.000 verschillen. Inspectie van de spanningswaarden (met  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-t/\tau)$ ) levert vrij gemakkelijk:  $\tau_1 = 1$  sec,  $\tau_2 = 10.000$  sec. De bijbehorende viscositeiten zijn dus ( $\eta = \tau \cdot E$ ):  $10^6$  en  $10^{10}$  Pa·s.

- 6.20.** a.  $E_1$  is de opslagmodulus, en geeft aan hoeveel reversibele arbeid in het materiaal is opgeslagen (zuiver elastisch).  $E_2$  is de verliesmodulus; het is een maat voor de arbeid die bij deformereren verloren is gegaan, d.w.z. gedissipeerd in warmte; het stelt dus de bijdrage van het vloeistofkarakter van de stof voor.
- b. Trillingsproeven, bijvoorbeeld met de torsieslinger, geven  $E_1$  uit de trillingstijd en  $E_2$  uit de uitdemping van de trilling (zie PKK 6.2).

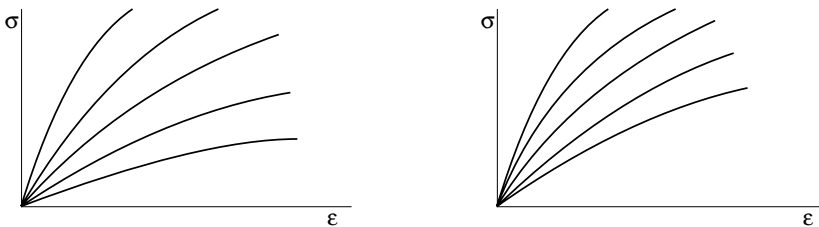


Figuur A.25. Figuur bij het antwoord van vraag 6.20.

- c. De verhouding van deze twee grootheden,  $E_2/E_1$ , is  $\tan \delta$ , die dus een maat is voor de positie van het materiaal in het visco-elastische gebied ( $\delta = 0$  : zuiver elastisch;  $\delta = \frac{\pi}{2}$  ( $90^\circ$ ): puur visceus).
- d. – opwarming bij herhaalde belastingswisseling (b.v. bij vermoeiing),  
 – uitdempen van schokgolven, zoals bij rubber-gemodificeerde polymeren,  
 – gebruik van een polymeer als trillingsdemper,  
 – opwarming van een autoband,

– wrijving van een autoband op de weg.  
(zie PKK 7.3)

- 6.21.** *a.* De curve p is typisch voor een amorf, niet vernet polymeer; q voor een vernet polymeer.  
*b.* Voor beide curven ligt het maximum bij de glas-rubber overgangstemperatuur  $T_g$ .  
*c.* Voor p gaat het polymeer geleidelijk over in de vloeibare toestand;  $\delta$  loopt dus op tot  $\frac{\pi}{2}$  ( $90^\circ$ ) en  $\tan \delta$  gaat naar oneindig.  
*d.* In een netwerk (q) dragen de losse keteneinden (niet opgesloten tussen twee crosslinks) bij tot het vloeistofkarakter, zodat, afhankelijk van de netwerkstructuur,  $\tan \delta$  bij toenemende temperatuur tot een eindige waarde nadert.
- 6.22.** *a.* Na afkoeling tot beneden  $T_g$  blijft het volume van een glasachtig polymeer geleidelijk afnemen. (zie PKK 3.3), ‘volume-retardatie’.  
*b.* bij volume-retardatie neemt de weerstand tegen kruip aanzienlijk toe.  
*c.* Zie figuur A.26.



zonder

met fysische veroudering

Figuur A.26. Figuur bij het antwoord van vraag 6.22c.

**6.23.** Noryl (homogeen mengsel van PPE en PS) is een amorf polymeer in de glas-toestand. Het vertoont betrekkelijk weinig kruip; de isochronen liggen vrij dicht bij elkaar. Bij PBT is de afstand tussen de isochronen groter; er is dus meer kruip. Dit hangt samen met de semi-kristallijne structuur van PBT (in tegenstelling tot PPE/PS). Hoewel de glas-rubber overgangstemperatuur van PBT,  $T_g$ , omstreeks  $65^\circ\text{C}$  bedraagt, laat de overgang zich bij lagere temperaturen al gelden bij langere tijden. Het polymeer komt daardoor terecht in de in PKK 4.5, figuur 4.20 beschreven categorie.

## 7. Mechanische eigenschappen

**7.1.** De doorsnee van het staafje is  $10^{-2} \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ m}^2$ . De spanning is dus  $\sigma = 600/10^{-5} = 60 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 60 \text{ MPa}$ . De verlenging is  $\epsilon = 2/100 = 0,02$ . De elasticiteitsmodulus is  $E = \sigma/\epsilon = 60/0,02 = 3000 \text{ MPa} = 3 \text{ GPa}$ .

**7.2.** 3 MPa is de ‘normale’ waarde voor een amorf polymeer in de glastoestand, tenzij beneden  $T_g$  een sterke secundaire overgang plaats vindt, zoals bij PC, waardoor de modulus bij omgevingstemperatuur duidelijk verlaagd wordt.

**7.3.** Bij semi-kristallijne polymeren is het zaak om steeds zorgvuldig te onderscheiden tussen het gedrag beneden  $T_g$  en boven  $T_g$ . Beneden  $T_g$  (zoals bij PEEK) domineert de kristallijne fractie, die wat stijver is dan de glasfractie, zodat E wat hoger uitvalt. Boven  $T_g$  zoals bij PE en PP, zorgt de amorfe fractie, die in de rubbertoestand is, voor een duidelijke verlaging van E.

**7.4.** – Door ketenoriëntatie, zoals in vezels,  
– door ‘versterkende’ vulstoffen, zoals harde deeltjes of vezeltjes.

**7.5.** Klem beide staafjes op gelijke lengte in (in b.v. een bankschroefje), tik ze aan en luister naar de toonhoogte. De hoogste toon wordt geleverd door het stijfste staafje; dat is dus het pure PP. Met een beetje muzikaal gehoor is het interval te schatten; als dit b.v. een hele toon is (12% in de frequentie), weten we dat de verhouding der E-moduli ongeveer  $(1/1,12^2) = 0,8$  is. Met de formule van Kerner (hoofdstuk 9) kan daaruit het rubbergehalte geschat worden.

**7.6.** Vezels zijn, als gevolg van het spinproces, moleculair georiënteerd, en hebben daardoor een 2 tot 3 maal hogere stijfheid dan het ongeoriënteerde polymeer (zoals polyamide- en polyestervezels). Bij de hoogst bereikbare oriëntatie, zoals in aromatische polyamiden (Twaron en Kevlar, en in de PE-vezel Dynema) kan de stijfheid tot boven het honderdvoudige van die in ongeoriënteerde toestand oplopen!

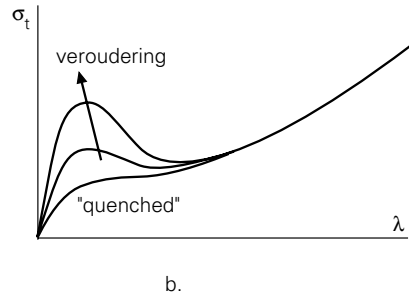
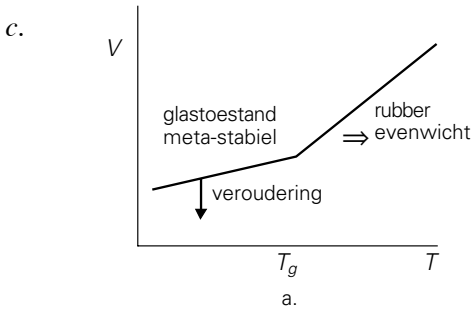
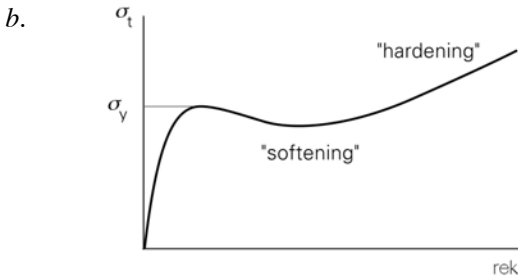
**7.7.** De ketenstijfheid beïnvloedt de hoogte van de glas-rubber overgangstemperatuur (en van het smeltpunt), doch niet de stijfheid van het polymeer beneden  $T_g$  (in de glastoestand). Bij extreem stijve ketens treedt het effect van de vorming van LCP's (vloeibaar-kristallijne polymeren) op, waarmee zeer hoge stijfheden worden bereikt, doch alleen in de lengterichting van de oriëntatie.

**7.8.** Voorbeelden die tijdens een uniaxiale trekproef kunnen optreden zijn: Insnoering (“necking”) en crazing. Insnoering is een macroscopische localisatie waarbij op een bepaalde plaats in de staaf de rek plastisch localiseert. Typisch voor polymeren is dat de insnoeringszone (Neck) kan stabiliseren en uitgroeit over de volle lengte van de staaf.

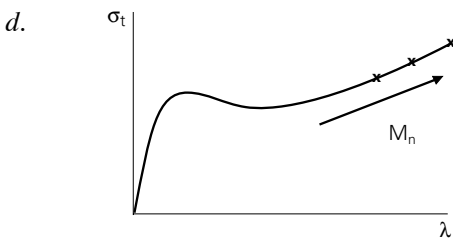
Crazing is een voorbeeld van “microscopische” localisatie. De deformatie localiseert hier heel sterk. Een locale deformatie zone wordt gevormt die zeer snel uitgroeit. Doordat de omgeving nog “elastisch” is, vindt er een opbouw van hydrostatische spanning plaats in de deformatiezone. Als deze een kritische waarde bereikt ontstaan er voids (holten) in de zone. De ligamenten tussen de holten worden zeer ver gestrekt en vormen fibrillen. De uiteindelijke craze is een “scheur-achtig” defect

waarbij onder en bovenvlak met fibrillen verbonden zijn. Het grote verschil met een scheur is dat een craze door de fibrillen ook nog belasting kan dragen.

**7.9. a.** Macroscopisch deformatiegedrag is het gedrag zoals dat bv in een trekproef geobserveerd wordt. Locale spanningsconcentraties kunnen hier leiden tot inhomogene deformatie (insnoering of crazing). Intrinsiek deformatiegedrag is het deformatiegedrag van het polymeer wanneer tijdens de proef de rek in het materiaal altijd overal hetzelfde is: Homogene deformatie dus. Een manier om dit te bereiken is bv. Een drukproef.



Bij annealen treedt versnelde fysische veroudering op.



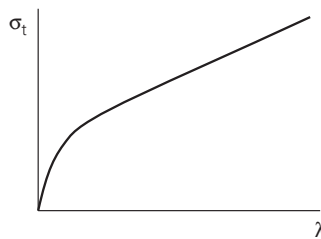
Bij verhoging van de molmassa zal doorgaans (bij gelijke thermische geschiedenis) alleen de treksterkte toenemen.

**7.10. a.** 1) De verstevigingsrespons blijkt uitstekend te beschrijven met de rubberelasticiteitstheorie:  $\sigma_t = G_R \cdot \left[ \lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right]$

- 2) De verstevigingsmodulus  $G_R$  neemt lineair toe met de netwerk-dichtheid.
- 3) Bij verhoging van de temperatuur tot boven  $T_g$  krijgt een plastisch gedeforceerde staaf zijn oorspronkelijke geometrie weer terug. Het entanglementnetwerk is dus klaarblijkelijk tijdens deformatie "intact" gebleven (geen reptatie).

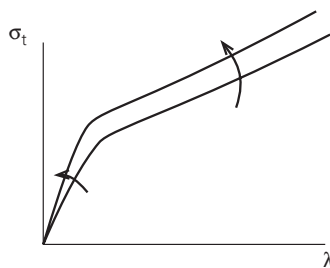
*b.* Voor entropie-elastisch gedrag geldt:  $G = NkT$ . De modulus neemt dus toe met stijgende temperatuur. Voor de verstevigingsmodulus geldt dit niet: deze neemt af met stijgende temperatuur. Dit kan in principe twee oorzaken hebben: 1) er is ook een energie-elastische bijdrage, 2) reptatie, het netwerk relaxeert.

**7.11. a.** Zie figuur A27, er treedt alleen versteviging op.



Figuur A.27. Figuur bij het antwoord van vraag 7.11a.

*b.* Verhoging van lameldikte en krisralliniteit leiden tot een verhoging van de modulus en een verhoging van de vloeispanning. De verstevigings-modulus wordt bepaald door je entanglementnetwerk, deze verandert niet (zie figuur A.28)

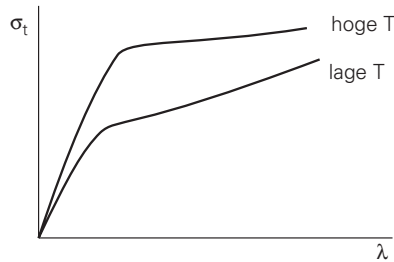


Figuur A.28. Figuur bij het antwoord van vraag 7.11b.

*c.* Er gebeuren nu verscheidene zaken: indien de kristallisatie bij hoge temperatuur plaatsvindt worden de ketens netjes uit de smelt getrokken en aan het kristal aangelegd. Het resultaat zijn dikke, perfecte kristallen, maar ook disentanglement.



Dus: hoge modulus, hoge vloeispanning maar lage verstergingsmodulus t.o.v. kristallisatie bij lage temperatuur.



Figuur A.29. Figuur bij het antwoord van vraag 7.11c.

d. Het belangrijkste is de toename van de treksterkte (wordt als voldoende antwoord gezien). Anderzijds zal disentanglement minder opvallend zijn. De verlaging van de verstergingsmodulus, welke optreedt bij kristallisatie op hoge temperatuur, zal sterk verminderen of zelfs afwezig blijven.

**7.12.** Gegeven:  $v = 2.0 \text{ nm}^3$ ,  $\Delta U = 5 \cdot 10^{-19} \text{ J/segment}$  en  $\dot{\epsilon}_0 = 10^{30} \text{ s}^{-1}$ .

Gevraagd: Bereken de vloeispanning voor een reksnelheid van  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en een temperatuur van  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Oplossing:

Voor Eyringvloeï geldt: 
$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \cdot \sinh\left(\frac{\sigma v}{kT}\right)$$

Voor grote spanning; 
$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{2} \dot{\epsilon}_0 \cdot \exp\left(\frac{\sigma v}{kT} - \frac{\Delta U}{kT}\right)$$

Logaritme nemen: 
$$\ln(\dot{\epsilon}) = \ln\left(\frac{1}{2} \dot{\epsilon}_0\right) + \frac{\sigma v}{kT} - \frac{\Delta U}{kT}$$

Waaruit eenvoudig is af te leiden:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{kT}{v} \cdot \left[ \frac{\Delta U}{kT} - \ln\left(\frac{1}{2} \dot{\epsilon}_0\right) + \ln(\dot{\epsilon}) \right] \\ &= \left[ \frac{\Delta U}{v} - \frac{kT}{v} \ln\left(\frac{1}{2} \dot{\epsilon}_0\right) \right] + \frac{kT}{v} \ln(\dot{\epsilon}) \\ &= \left[ \frac{5 \cdot 10^{-19}}{2 \cdot 10^{-27}} - \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{2 \cdot 10^{-27}} \ln(5 \cdot 10^{29}) \right] + \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{2 \cdot 10^{-27}} \ln(10^{-3}) \\ &\approx 9.8 \cdot 10^7 \text{ Pa} = 98 \text{ MPa} \end{aligned}$$

**7.13. a.** Voor Eyringvloeï geldt (zie 7.5)

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{kT}{v} \cdot \left[ \frac{\Delta U}{kT} - \ln\left(\frac{1}{2}\dot{\epsilon}_0\right) + \ln(\dot{\epsilon}) \right] \\ &= \left[ \frac{\Delta U}{v} - \frac{kT}{v} \ln\left(\frac{1}{2}\dot{\epsilon}_0\right) \right] + \frac{kT}{v} \ln(\dot{\epsilon})\end{aligned}$$

Nu even opletten op de logaritme! Hierboven gebruiken we de natuurlijke logaritme, in de vraag de  $^{10}\log$ . Omschrijven kan via:

$$\ln(x) = \ln\left(10^{\log(x)}\right) = \ln(10) \cdot \log(x)$$

dus:

$$\begin{aligned}\sigma &= \left[ \frac{\Delta U}{v} - \frac{kT}{v} \ln\left(\frac{1}{2}\dot{\epsilon}_0\right) \right] + \frac{kT}{v} \ln(10) \log(\dot{\epsilon}) \\ &= \sigma_{y,0}(T) + c_{\sigma}(T) \cdot \log(\dot{\epsilon})\end{aligned}$$

**b.** Voor het activeringsvolume geldt dus:

$$v = \frac{kT}{c_{\sigma}(T)} \ln(10); \text{ invullen met } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/segment.K}$$

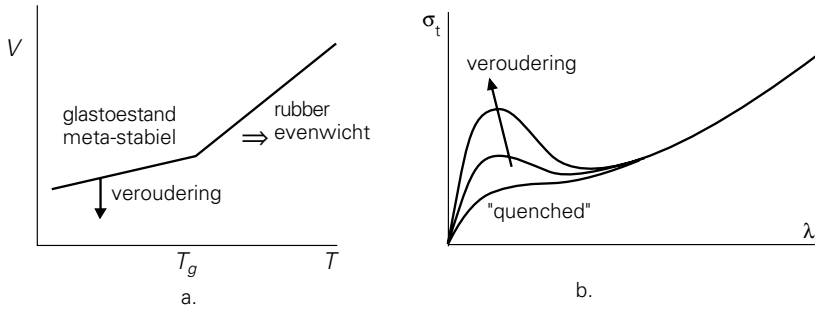
Temperatuur [K]	$c_{\sigma}$ [Mpa]	V [nm <sup>3</sup> ]
293	3	3.10
313	3.2	3.11
333	3.4	3.11

$v = 3.11 \text{ nm}^3$  dus.

**c.** voor de activeringsenergie: voer even de data van  $\sigma_{y,0}$  tegen de temperatuur (in K!) in een grafisch programma en benader deze met de term.  $a - b \times T$ .

Hieruit volgt  $a = 145.2 \text{ Mpa}$  en  $b = 0.245 \text{ MPa/K}$ . De activeringsenergie volgt uit:  
 $\Delta U = a \cdot v = 4.5 \cdot 10^{-19} \text{ J/segment}$ , per mol wordt dit (vermenigvuldigen met  $N_a = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )  $\Delta U \approx 270 \text{ kJ/mol}$

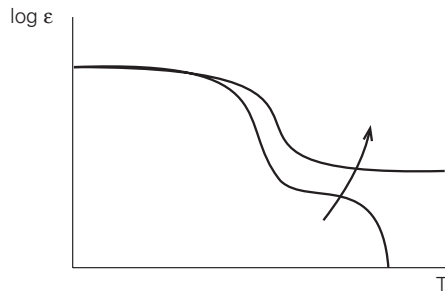
**7.14. a.** In de glastoestand verkeert het polymeer niet in thermodynamisch evenwicht. Het specifieke volume zal groter zijn dan het evenwichtsvolume. Het materiaal zal echter in de tijd naar evenwicht streven: fysische veroudering.



Figuur A.30. Figuur bij het antwoord van vraag 7.13a.

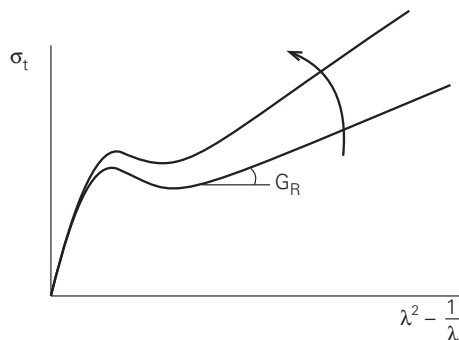
b. Met fysische veroudering neemt de dichtheid toe, de ketens hebben sterkere interactie met elkaar. Als gevolg nemen modulus en vloeispanning toe. Strain softening neemt toe met de stijging van de vloeispanning aangezien het “verjongde” spanningsniveau niet beïnvloed wordt. Treksterkte en verstergingsmodulus worden niet beïnvloed.

7.15. a. Zie ook § 5.1 (PKK): invloed van vernetting.



Figuur A.31. Figuur bij het antwoord van vraag 7.14a.

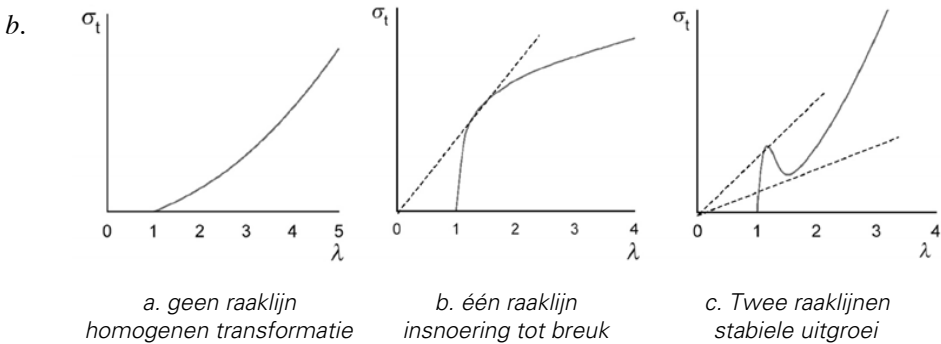
b. De verstergingsmodulus neemt toe met toename van de netwerk-dichtheid (zie § 7.2.4).



Figuur A.32. Figuur bij het antwoord van vraag 7.14b.

- 7.16.** a. Het entanglementnetwerk is intact gebleven, het netwerk is ongeoriënteerd.  
 b. Tijdens plastische deformatie is er spanningsgeactiveerde segmentele beweging. Bij het ontlasten valt de opgelegde spanning weg: als gevolg neemt de beweeglijkheid sterk af, de ketens zijn weer “ingevroren” (op onze tijdschaal althans).  
 c. Daar krijgen we temperatuur geactiveerde segmentele beweging. De ketens krijgen rotatievrijheid en kunnen terugkeren naar hun meest waarschijnlijke (ongeoriënteerde) conformatie. Doordat het netwerk intact is gebleven is dit weer precies de originele toestand.

**7.17.** a. Het optreden van een maximum in de nominale spanning:  $\frac{d\sigma_e}{d\lambda} = 0$



Figuur A.33. Figuur bij het antwoord van vraag 7.16b.

**7.18.**  $\sigma_e = \frac{\sigma_t}{\lambda} = \frac{\sigma_y}{\lambda} + G_R \cdot \left[ \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right]; \frac{d\sigma_e}{d\lambda} = 0;$

Hieruit volgt:  $-\frac{\sigma_y}{\lambda^2} + G_R \cdot \left[ 1 + \frac{2}{\lambda^3} \right] = 0$

Limiet voor  $\lambda \rightarrow 1$  (verwaarloos elastische deformatie voor het gemak) geeft de conditie  $\sigma_y/G_R = 3$ , hierbij is bij vloeï de afgeleide van de nominale spanning tegen de verstrekkingsgraad precies gelijk aan nul.

Bij  $\sigma_y/G_R > 3$  wordt de helling negatief, in dat geval daalt de nominale spanning na vloeï: een maximum bij vloeï dus.

**7.19.** Voor Eyring vloeï geldt (zie opgave 7.13):

$$\begin{aligned} \sigma &= \left[ \frac{\Delta U}{v} - \frac{kT}{v} \ln\left(\frac{1}{2} \dot{\epsilon}_0\right) \right] + \frac{kT}{v} \ln(10) \log(\dot{\epsilon}) \\ &= \sigma_{y,0}(T) + c_\sigma(T) \cdot \log(\dot{\epsilon}) \end{aligned}$$

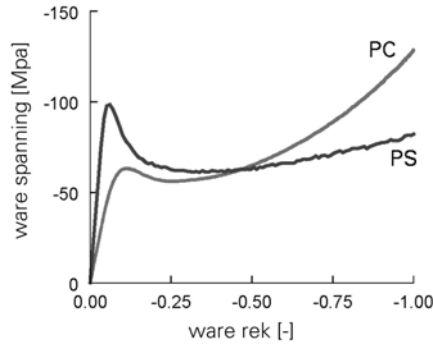
In ons geval is  $c_\sigma$  gelijk aan:

$$c_{\sigma}(T) = \frac{kT}{v} \ln(10) = \frac{1.38 \cdot 10^{23} \cdot 293}{2 \cdot 10^{-27}} = 2.02 \cdot 10^6 \text{ Pa / decade}$$

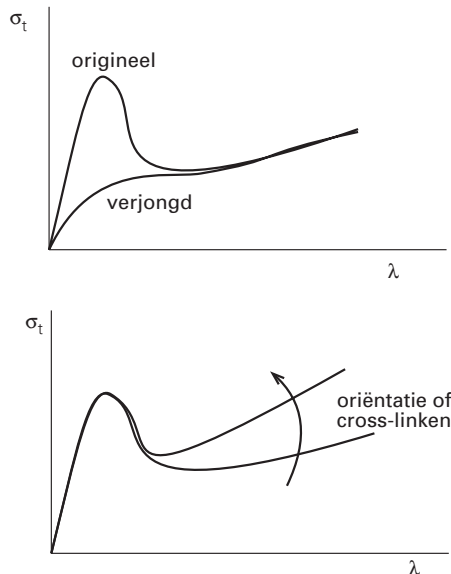
Insnoering zal optreden indien  $\sigma_y / G_R > 3$ , dus voor  $\sigma_y > 105 \text{ MPa}$ .

Bij  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  was  $\sigma_y = 98 \text{ MPa}$ , en de vloeispanning stijgt met ongeveer  $2 \text{ MPa/decade}$ . Voor de  $7 \text{ MPa}$  die we extra nodig hebben moeten we de reksnelheid dus  $7/2$  decaden verhogen. Boven een reksnelheid van  $10^{3.5} \cdot 10^{-3} = 3.16 \text{ s}^{-1}$  zal er insnoering op kunnen treden.

**7.20. a.** Polystyreen vertoont veel sterker softening gedrag en veel zwakker verstevigingsgedrag. Het deformatiegedrag is dus veel instabieler dan dat van Polycarbonaat (zie ook § 7.4.3).



Figuur A.34. Figuur bij het antwoord van vraag 7.19a.



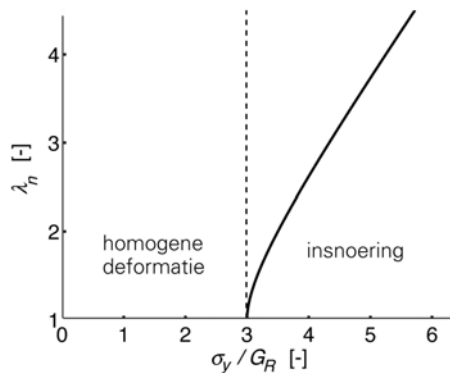
Figuur A.35. Figuur bij het antwoord van vraag 7.19b.

b. Taai gedrag kunnen we krijgen als de deformatie stabiel verloopt. Bv door de hoeveelheid softening te verminderen (mechanische verjonging) of door de strain hardening te verhogen (door vóór-orientatie van het netwerk of door crosslinken).

**7.21.** Als de molmassa afneemt neemt de treksterkte af. Hierdoor kan de situatie ontstaan dat de insnoeringszone de spanning, benodigd voor stabiele uitgroei, niet meer kan dragen. De insnoeringszone zal bezwijken. Hoe lager de treksterkte, hoe brosser het gedrag zal zijn.

**7.22.** Na het quenchen zal het materiaal nauwelijks tot geen strain softening vertonen, er treedt homogene deformatie op in een trekproef. Gedurende de periode van enkele weken bij kamertemperatuur zal er veroudering optreden. Alsgevolg neemt de vloeispanning, en daarmee ook de mate van strain softening, toe. Het materiaal vertoont nu insnoering in een trekproef.

**7.23.** Beschouw het stabiliteitsdiagram (figuur A.36):



Figuur A.36. Figuur bij het antwoord van vraag 7.22.

Bij hogere reksnelheden zal de vloeispanning toenemen,  $\sigma_y / G_R$  dus ook. De deformatiegraad die de insnoering bij stabiele uitgroei bereikt zal dus toenemen. Nog makkelijker is voor te stellen dat bij een hogere vloeispanning de insnoeringszone verder moet deformeren om een stabiele uitgroei mogelijk te maken (krachten evenwicht).

**7.24.** Voor een rubber geldt:

$$\sigma_e = \frac{\sigma_t}{\lambda} = G \cdot \left[ \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right]$$

Insnoering zal optreden als :  $\frac{d\sigma}{d\lambda} = 0$

Uitwerken voor een rubber:

$$\frac{d\sigma}{d\lambda} = G \cdot \left[ 1 + \frac{2}{\lambda^3} \right] > 0 \text{ !! altijd! dus nooit insnoering.}$$

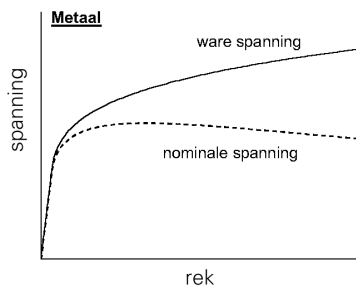
**7.25.** Het waarschijnlijkste is dat het materiaal met het meest instabiele deformatiegedrag bros zal zijn. Dit is het materiaal waarvoor  $\sigma_y/G_R$  de grootste waarde heeft: dat is het materiaal dat gekristalliseerd is bij hoge temperatuur. Voor dat materiaal is de vloeispanning het hoogst en de versterking het laagst. (zie ook antwoord bij opgave 7.4.c.).

**7.26.** Het antwoord ligt in het intrinsieke verloop (zoals dat bij homogene deformatie optreedt) van nominale (engineering) spanning als functie van de rek. Dit kunnen we bepalen uit het verloop van de ware spanning-rek curve.

$$\text{Er geldt nl: } \sigma_e = \frac{\sigma_t}{\lambda}$$

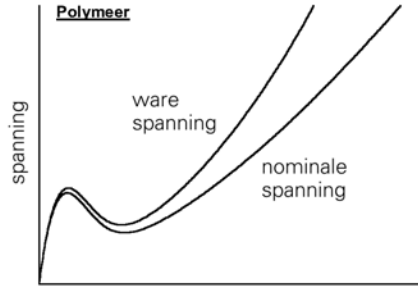
Kijken we eerst naar metalen. daar is de ware spanning-rek curve monotoon stijgend. De nominale spanning vertoont echter een maximum. Dit maximum veroorzaakt de insnoering; de staaf kan nl onder dalende kracht blijven deformeren. Dit gaat door tot dat de staaf breekt.

Bij glasachtige polymeren vertoont het verloop van ware spanning tegen rek strain softening en hardening (zie figuur A.37).



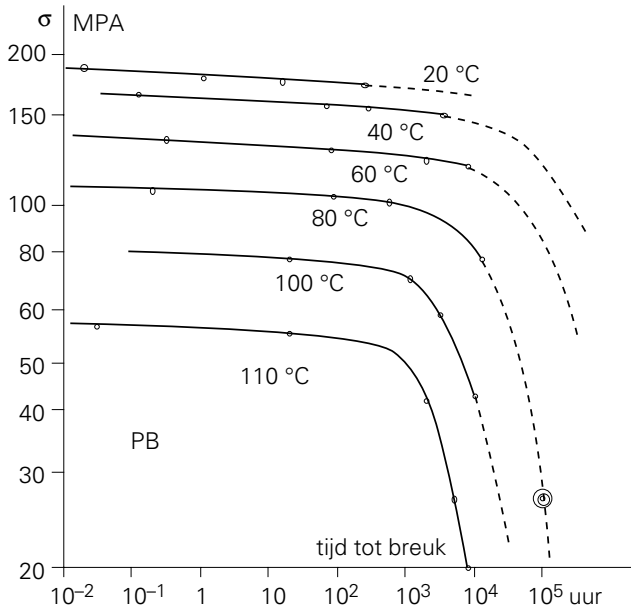
Figuur A.37. Figuur bij het antwoord van vraag 7.25.

Belangrijk is dat het verloop van de nominale spanning er in feite hetzelfde uit ziet, ook strain softening gevolgt door strain hardening. Het belangrijkste verschil met metalen is dat de nominale spanning weer kan stijgen tot waarden ver boven de vloeispanning. Dit betekent dat een insnoeringszone voldoende kracht kan dragen om elders in de staaf verdere plastische deformatie te initiëren; de insnoeringszone groeit stabiel uit over de gehele lengte van de staaf.



Figuur A.38. Figuur bij het antwoord van vraag 7.25.

**7.27.** Plotten van breuktijden (log  $t$ , horizontaal) tegen aangelegde spanning (log  $\sigma$ , verticaal), beide op geschikte schalen, levert figuur A.39.



Figuur A.39. Figuur bij het antwoord van vraag 7.26.

Hieruit zijn, bij diverse temperaturen en belastingstijden, de veilige wandspanningen door extrapolatie te bepalen. We extrapoleren de curven die bij hogere temperaturen zijn verkregen, zo goed mogelijk naar lagere temperaturen. Het gaat hier om 10 jaar (87.660 uur) bij 80 °C. Extrapolatie van de curve bij 80 °C levert een geschatte breukspanning van 26 MPa. Voor alle zekerheid blijven we daar een eindje onder, zodat 20 MPa een veilige wandspanning voor dit doel lijkt.



- 7.28.** *a.* Begin van schade kan optreden door ‘crazes’ (zie PKK 7.4.2).  
*b.* Om ‘crazes’ geheel en al te vermijden, moet men beneden een ‘kritische rek’ blijven, die voor elk polymeer vrijwel een materiaalconstante is. Om binnen deze grens te blijven is het gebruik van kruipisochronen nodig.
- 7.29.** Ten eerste: Een goed gedefinieerde kerf ‘dwingt’ het proefstuk om daar ter plekke te breken vanwege de spanningsconcentratie, en niet op een toevallig krasje of een verontreiniging. De resultaten zijn dus beter reproduceerbaar.  
 Ten tweede: Ter plaatse van de kerf is de deformatiesnelheid aanzienlijk hoger dan in de rest van het proefstuk. De hogere reksnelheid heeft hetzelfde effect als een temperatuursverlaging, zodat je dus a.h.w. bij een lagere temperatuur meet, met een aanzienlijk grotere kans op brosse breuk (en dat is immers voor praktijksituaties belangrijk!) (zie PKK 7.4.3).
- 7.30.** *a.* Verhoging van de slagsterkte kan bereikt worden door het invoegen van een (gedispergeerde) rubberfase.  
*b.* De rubberfase zorgt voor een glas-rubber overgang bij de  $T_g$  van de rubber, en daarmee voor een bijbehorende dempingspiek, die schokenergie kan absorberen (analoog aan een secundaire overgang in het glasgebied, zoals bij PC). Verder kunnen we denken aan het ‘neutraliseren’ van een beginnend scheurtje in een gedispergeerd rubberbolletje.  
*c.* Bij de  $T_g$  van de toegevoegde rubber daalt de elasticiteitsmodulus van het mengsel onherroepelijk; in het gebruikgebied leveren we dus in aan stijfheid!  
*d.* Voorbeelden: TPS (toughened polystyrene) of HIPS (high-impact polystyrene) of SB (styrene-butadiene); ook PP-copolymer, een PP met wat ‘staarten’ van etheenpropeen, die een rubberfase vormen, PVC met CPE (chlorinated PE), enz enz.
- 7.31.** De slagsterkte van een polymeer is sterk afhankelijk van de molmassa, en wel van  $\bar{M}_n$  (aantalgemiddelde, aantal ketenuiteinden)
- 7.32.** *a.* In een Shore-D hardheidsbepaling wordt de indrukking van de pen gemeten tijdens belasting; er is dus een voorgeschreven spanning en een resulterende deformatie (zie PKK 7.5.1).  
*b.* De tijdschalen van beide bepalingen kunnen sterk verschillen; bovendien kun je bij een hardheidsbepaling in het niet-lineaire gebied komen.  
*c.* Een hardheidsbepaling is, met eenvoudig apparaatje, aanzienlijk eenvoudiger dan een E-bepaling, waarvoor een spannings-tek diagram vereist is met het berekenen van de beginhelling.
- 7.33.** Hoe hoger de temperatuur boven  $T_g$  is, des te verder zijn we verwijderd van de dempingspiek, dus des te lager is  $\tan \delta$ .

**7.34.**  $\tan \delta$  nadert met toenemende temperatuur tot een grenswaarde, die bepaald wordt door de perfectie van het netwerk, met name door het aantal losse keteneinden, die als het ware een vloeistofcomponent vertegenwoordigen.

## 8. Overige eigenschappen

**8.1.** Bij een amorfe thermoplast ligt de brosheidstemperatuur omstreeks  $T_g$ , tenzij er een secundaire overgangstemperatuur  $T_{sec}$  in het glasgebied optreedt; dan kan de brosheidstemperatuur in de buurt van  $T_{sec}$  liggen.

- Bij een semikristallijn polymeer ligt de brosheidstemperatuur omstreeks  $T_g$ .
- Bij een rubber-gemodificeerde thermoplast ligt de brosheidstemperatuur omstreeks de  $T_g$  van de gedispergeerde rubber.

**8.2.** Bij een amorfe thermoplast verweekt het polymeer over een vrij kort temperatuurtraject vanaf de glastoestand naar de rubbertoestand. Bij een semi-kristallijn polymeer vindt bij  $T_g$  een zekere mate van verweking plaats; bij verdere temperatuurverhoging neemt de stijfheid heel geleidelijk af tot aan het smeltpunt  $T_m$ .

<b>8.3.</b>	PBT	PTFE	PP	PMMA	PA 6.6	POM	HDPE
ISO-A uit tabel	60	55	60	95	90	115	45
ISO-A geschat uit $E(T)$	40	25	50	80	90	115	65
Vicat B uit tabel	180	110	90	100	230	165	70
Vicat B geschat uit $E(T)$	150	130	140	90	240	180	110

De overeenkomst is redelijk, doch niet perfect. Verschillen zijn toe te schrijven aan:

- kleine verschillen tussen de genomen monsters,
- verschillen in de tijdschaal van bepaling
- niet-lineair gedrag (vooral bij de Vicat-bepaling)

**8.4. a.** De tegenspraak is een gevolg van de helling van de  $\log E - T$  curven (zie PKK 8.1.2).

**b.** De ISO-A bepaling is op een hoger  $E$ -modulus niveau dan de Vicat meting, dus geeft meer uitsluitel voor toepassingen waarbij een hogere  $E$  vereist wordt, dus in belaste toestand.

**8.5.** Het inmengen van korte glasvezels resulteert in een verhoging van de  $E$ -modulus tot b.v. het drievoudige over het hele temperatuurgebied. Als de helling van de  $\log E - T$  curve klein is, zoals bij semi-kristallijne polymeren tussen  $T_g$  en  $T_m$ , brengt een verticale verschuiving een aanzienlijke horizontale verschuiving teweeg (zie PKK 8.1.2), dus een sterke verhoging van de verwekingpunten, die van groot belang kan zijn in bepaalde toepassingen bij hogere temperaturen.

**8.6.** De hoge uitzettingscoëfficiënt kan problemen geven bij vormvastheid en maat-toleranties in precisie-artikelen. Bovendien leidt de hoge uitzetting tot een grote krimp bij afkoeling na een verwerkingsproces (zie bijvoorbeeld PKK 10.3.2).

**8.7.** Voordelen: diverse toepassingen waarbij bijvoorbeeld een handvat koel blijft; ook in schuimen voor thermische isolatie is het belangrijk dat de celwanden niet veel warmte geleiden.

Nadelen:

- bij herhaalde belastingswisselingen kan de gedissipeerde warmte moeilijk afvloeien, zodat het vormstuk in temperatuur stijgt en daardoor zijn goede eigenschappen verliest.
- in een vormgevingsproces is het opwarmen en daarna het afkoelen een moeizame zaak vanwege de slechte thermische geleiding. Bij opwarming kan nog gebruik gemaakt worden van wrijving, diëlektrische effecten etc. (zie PKK 10.1.1), doch bij afkoeling bepaalt de lage warmtegeleiding grotendeels de cyclustijd.

**8.8.** a. (zie PKK 8.1.4):  $\lambda = \lambda_p + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_k$  (polymeergeleiding + gasgeleiding + straling + gasconvectorie).

b. Grotere cellen: meer convectorie;  $\lambda_k$  groter dus  $\lambda$  neemt toe.

c. Lagere dichtheid: lagere  $\lambda_p$ , maar hogere  $\lambda_r$  (straling ‘slaet door celwanden heen’), dus een minimum in  $\lambda$ .

d.  $\lambda_g$  wordt bepaald door soort gas (zwaarder gas: lagere  $\lambda_g$ ).

e. Het uiterste minimum is  $\lambda_g$ , de geleidingscoëfficiënt van het stilstaande gas.

**8.9.** Ten eerste: een hoge verwekingstemperatuur is wel mooi, maar je moet het polymeer ook nog kunnen verwerken, dus het moet, voor een amorf polymeer, een flink eind boven  $T_g$  en voor een kristallijn polymeer een eind boven  $T_m$  chemisch genoeg stabiel zijn om de temperaturen in een vormgevingsproces te kunnen overleven (daarom wordt PPE ook gemengd met PS).

Ten tweede: voor langere-duur toepassingen is niet alleen de verwekingstemperatuur van belang, maar ook het degradatiegedrag van het polymeer; het kan gebeuren dat, aanzienlijk beneden de verwekingstemperatuur, het polymeer op den duur bezwijkt door degradatie (zie PKK 8.1.5).

**8.10.** Onder spanningscorrosie verstaat men beschadiging (scheurvorming) onder gelijktijdige aanwezigheid van een mechanische spanning en een bepaalde omgeving, die op zichzelf geen van beide fataal zijn.

Het woord ‘corrosie’ suggereert dat er een chemische reactie bij betrokken is, doch bij veel soorten spanningscorrosie is er geen chemische afbraak in het geding, doch de oorzaak moet gezocht worden in bijvoorbeeld de verlaging van de grensvlakspanning (zoals bij PE met een oppervlakte-actieve stof) of in zwellen door absorptie.

Een ander voorbeeld van ‘fysische’ spanningscorrosie is het effect van bijvoorbeeld tetrachloormethaan op PC.

Als er werkelijk ketens worden gebroken is er sprake van echte spanningscorrosie, zoals bij de werking van ozon op een rubbervulcanisaat.

**8.11.** – Men wil soms de ‘gevaarzone’ voor elektrostatische oplading verkleinen; dit kan bereikt worden door antistatische hulpstoffen of door roet-toevoeging (zie PKK 8.2.1).

- Men wil soms polymeren gebruiken als afscherming van elektromagnetische velden; daarvoor kunnen metaalvezeltjes als vulmiddel dienen.
- In extreme gevallen kunnen geconjugeerde diënen met een adequate dotering een geleidingsvermogen in de buurt van die van metalen bereiken.

**8.12.** De elektrostatische oplading wordt voornamelijk bepaald door de soortelijke weerstand van het materiaal (soms ook door de oppervlakteweerstand). Vermindering van de neiging tot oplading kan dus bereikt worden door de soortelijke weerstand of de oppervlakteweerstand te verlagen, bijvoorbeeld met roet- of metaalvezelvulling of door het toevoegen van antistatische hulpstoffen. De tijdschaal is belangrijk omdat elke toepassing zijn eigen eisen stelt wat betreft het afvloeien van de lading, bijvoorbeeld ‘vonken trekken’ of het aantrekken van stof (zie PKK 8.2.1).

**8.13.** Voordelen: de lage  $\tan \delta$  van PE bij zeer hoge frequenties maakte de toepassing van radar eind jaren ’30 mogelijk.

Nadelen: PE kan in een hoogfrequent elektrisch veld niet worden opgewarmd om b.v. folies te lassen. Men moet dan speciale truukjes toepassen, zoals het aanbrengen van een dun laagje van een polymeer met een hogere  $\tan \delta$ .

**8.14. a.** Bij fijnoptiek luisteren de toleranties zéér nauw, zodat zelfs de geringste nawerking de precisie van beeldvorming ontoelaatbaar schaadt.

**b.** Grote voordelen bij brillenglazen zijn: het aanzienlijk lichtere gewicht en de hogere weerstand tegen slag en stoot. Nadelen zijn de mindere weerstand tegen krasvorming (die overigens door coatings verbeterd kan worden) en, op de lange duur, de maatvastheid.

**8.15.** Een van de grootste moeilijkheden bij een CD is de dubbelbreking; de laserstraal wordt gesplitst in twee componenten, waardoor het signaal wordt verminkt. Het is dus zaak om de dubbelbreking te minimaliseren; dit kan bereikt worden door de moleculaire oriëntaties gering te houden en dus een PC-type te kiezen met een lage  $M$ . Dit helpt bovendien in het gemak van de vormgeving; het gaat ten koste van de slagsterkte ( $M_n$ ), maar die is, voor dit soort toepassing, toch al hoog genoeg!

**8.16.** Ten eerste is bij LDPE, als gevolg van de grotere amorfe fractie, de diffusiesnelheid hoger. Ten tweede is, om dezelfde reden, de oplosbaarheid groter (de oplosbaarheid in de kristallijne fase is uiterst gering).

## 9. Samengestelde kunststoffen

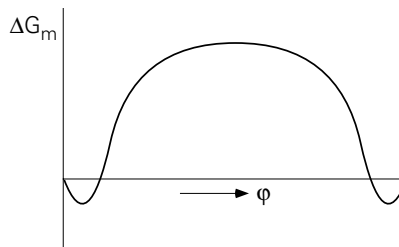
**9.1.** De molmassa's komen tot uiting in  $V_1$  en  $V_2$  (de volumina der moleculen). Toename van deze waarden doet de eerste twee termen (die negatief zijn) meer tot nul naderen, zodat de kans op een negatieve waarde van  $\Delta G_m$  kleiner wordt.

**9.2.**  $\chi$  hangt samen met de mengenthalpie, en is positief als er uitsluitend dispersiekrachten tussen de ketens heersen, waarmee, gezien de geringe bijdrage van de mengentropie (de eerste twee termen),  $\Delta G_m$  meestal positief zal uitvallen. Bij sterke interacties is  $\chi$  negatief, en daarmee ook  $\Delta G_m$ .

**9.3.** Voor  $\phi_1 = \phi_2 = 0,5$  en  $V_2 = V_1$  wordt de formule:

$\Delta G_m/V = kT[-(\ln 2)/V_1 + \chi/4V_s]$ . Dit is negatief als  $\chi/4V_s < (\ln 2)/V_1$  of:  $\chi < 2,77(V_s/V_1)$ .

**9.4.** Bij zeer kleine waarden van  $\phi_1$  is  $\ln \phi_1$  zó diep negatief dat  $\Delta G_m$  negatief is, onafhankelijk van de waarden van  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $\chi$  etc. Hetzelfde geldt voor  $\phi_2$ . De curve voor  $\Delta G_m$  als functie van  $\phi$  loopt dus bij zijn uiteinden vanaf nul steil naar beneden, hoe het verdere verloop er ook uit ziet, bij voorbeeld zoals in het figuurtje aangegeven.



Figuur A.40. Figuur bij het antwoord van vraag 9.4.

**9.5.** Als er een UCST (upper critical solution temperature) is, is daarboven volledige mengbaarheid. Bij afkoelen tot beneden deze UCST kan een gebied van ontmenging bereikt worden, vooral bij niet al te sterk verschillende volumefracties (zie PKK figuur 9.3, onderste tekening, 'op z'n kop').

**9.6.** Nu betreft het een LCST (lower critical solution temperature, zie PKK figuur 9.3). Als beneden deze temperatuur gemengd wordt, kan een homogeen mengsel ontstaan. Latere verhitting tot boven de LCST kan in ontmenging resulteren; bij de snelle afkoeling in een spuitgietmachine is er geen tijd meer om dit ongedaan te maken.

**9.7.** Thermodynamisch kan het wel kloppen met de mengbaarheid, maar de laatste stap in een mengproces, als de druppeltjes voldoende verkleind zijn, is een diffusieproces; dit heeft voldoende tijd nodig, die in het mengproces niet altijd beschikbaar is (zo zou een ‘multiphase’ mengsel gevormd kunnen worden, zie PKK figuur 9.4d)

**9.8.** Bij zeer korte ‘blokken’, zoals in het random-copolymeer SBR, is er slechts een zeer klein entropieverschil tussen de gesegregerde en de homogene toestand: niet of nauwelijks entropieverandering bij segregatie. Naarmate de blok lengte toeneemt neemt dit verschil echter toe, zodat  $\Delta G$  afneemt (zie PKK 9.1.4). Segregatie is daardoor minder volledig bij multiblok copolymeren (zoals polyethers - polyesters).

**9.9.** Enerzijds worden in een stromingsveld afschuifkrachten  $\tau$  op een druppel uitgeoefend, die tot deformatie naar een ellipsoïde leiden, anderzijds wordt bij deze deformatie het oppervlak van de druppel vergroot zodat de grensvlakenergie  $\sigma/R$  toeneemt. Bij verkleining van de druppelstraal wordt het eerste effect steeds kleiner t.o.v. het tweede, zodat er een evenwicht ontstaat waarbij geen druppels meer worden opgebroken (uitgedrukt in het capillair getal  $Ca = \tau/(\sigma/R)$ , zie PKK 9.1.5).

**9.10.** De druppels kunnen wel tot hun minimale diameter worden opgebroken, maar in het stromingsveld ontmoeten ze elkaar, ze botsen en kunnen dan coaguleren tot grotere. Het mengproces is dus een voortdurende competitie tussen druppelsplitsing en coagulatie.

**9.11.** Het eerste proces is: vervormen van een druppel tot een ellipsoïde, totdat de druppel opbreekt in twee druppels. Het tweede proces is: een druppel wordt, zeer snel, uitgerekt tot een draad, die onderhevig is aan instabiliteiten (volgens Rayleigh en Tomatika), en die daardoor opbreekt in een rij druppeltjes (zie PKK 9.1.5).

**9.12.** Serie- en parallelschakelingen geven een eerste benadering van de eigenschappen; de eigenschappen die eruit volgen, liggen ver van elkaar. Combinaties van serie- en parallelschakelingen (Takayanagi) kunnen uitkomst bieden, doch ze vereisen een groot aantal parameters (zie PKK 9.1.6).

**9.13.** Als we op deze PE, met  $\phi_{kr} = 0,552$ , de formule van Kerner toepassen voor een continue kristallijne fase, waarin een amorfe fase is gedispergeerd, krijgen we  $\phi = 0,448$ ,  $A = 1,14$  (met  $\nu = 0,33$ ),  $E_0 = 6000$  MPa,  $E_1 = 1$  MPa (beide voorlopig geschat), dus  $\alpha = 1/6000$ . E wordt dan:

$$E = 6000 \cdot \frac{1 + 0,448 \cdot 1,14 \cdot (1/6000 - 1)/(1/6000 + 1,14)}{1 - 0,448 \cdot (1/6000 - 1)/(1/6000 + 1,14)} = 2378 \text{ MPa}$$

Met de omgekeerde morfologie, dus kristallijn gedispergeerd in amorf, hebben we:  $\phi = 0,552$ ,  $E_0 = 1 \text{ MPa}$ ,  $E_1 = 6000 \text{ MPa}$ , dus  $\alpha = 6000$ ,  $A = 1,5$ , en dan volgt uit Kerner:

$$E = 1 \cdot \frac{1 + 0,552 \cdot 1,5 \cdot (6000 - 1)/(6000 + 1,5)}{1 - 0,552 \cdot (6000 - 1)/(6000 + 1,5)} = 4,08 \text{ MPa}$$

Met de Nielsen formule vinden we:  $E = [0,552 \cdot 6000^{0,2} + 0,448 \cdot 1^{0,2}]^5 = 598,5 \text{ MPa}$ . Het blijkt dat het resultaat uit de Nielsen formule het meest lijkt op de waargenomen modulus. Met wat proberen blijken de waarden  $E_{kr} = 6400 \text{ MPa}$  en  $E_{am} = 1,5 \text{ MPa}$  de beste aanpassing te geven, namelijk  $E = 667 \text{ MPa}$  t.o.v. de waargenomen  $660 \text{ MPa}$ . Conclusie: in PE zijn de kristallijne fase en de amorfe fase beide continu en 'interwoven'.

**9.14. a.**  $150S + 2000B + 150S =$  ( met  $S = 104$ ,  $B = 54$ )  $= 15.600 + 208.000 + 15.600 = 139.200 \text{ g/mol}$ ; de gewichtsfractie styreen  $w(\text{PS}) = 31.200/139.200 = 22,4\%$ .

b. De massa van een PS eindstuk is  $15.600/6 \cdot 10^{23} \text{ g} = 2,60 \cdot 10^{-20} \text{ g}$ . Volume van een PS domein  $= (\pi/6) \cdot 25^3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 = 8,18 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ , de massa  $V \cdot 0,91 = 8,59 \cdot 10^{-18} \text{ g}$ . Delen: aantal PS ketens in een domein is 330.

c. Hoofdoorzaak:  $T_g$  is lager voor PS domeinen i.v.m. lage  $M$ , d.w.z. vergeleken met 'normaal' PS; dit kan  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  schelen (zie PKK 3.4.3). Daardoor kan bij  $T_g - 10 \text{ }^\circ\text{C}$  al verweking van de PS domeinen, dus loslaten van de fysische crosslinks optreden.

d. Eerst de volumefractie  $\phi$  van PS berekenen: 1 gram SBS bevat  $0,224 \text{ g PS}$ , dus  $0,224/1,05 = 0,213 \text{ cm}^3 \text{ PS}$ , en  $0,776 \text{ g BR}$  of  $0,776/0,91 = 0,853 \text{ cm}^3 \text{ BR}$ . Totaalvolume  $1,066 \text{ cm}^3$ , waarvan  $0,213 \text{ cm}^3 \text{ PS}$ , dus  $\phi = 0,213/1,066 = 0,20$ . Dit, met  $\alpha = 1000$  en  $A = 1,5$  (rubbermatrix), invullen in Kerner, levert:  $E/E_0 = 1,62$  dus  $E = 4,9 \text{ MPa}$ .

De PS domeinen werken dus niet alleen als crosslinks, maar ook verstijvend.

**9.15.** Als een schuim gesloten cellen bevat, kunnen we de formule van Kerner toepassen, waarbij  $\alpha = 0$ , dus:  $E/E_0 = (1 - \phi)/(1 + \phi/A)$ .

Met  $\phi = 0,5$ ,  $E_0 = 3200 \text{ MPa}$  en  $A = 1,14$  (voor  $v = 0,33$ ) vinden we:  $E = 1112 \text{ MPa}$ .

Een opencellig schuim is een co-continue structuur, zodat de formule van Nielsen kan worden toegepast:  $E^n = \phi_1 E_1^n + \phi_2 E_2^n$  met  $n = 0,2$ ,  $\phi_1 = 0,5$ ,  $E_1 = 3200$  en  $E_2 = 0$  (gas!); dit geeft:  $E = (\frac{1}{2})^5 \cdot 3200 = 100 \text{ MPa}$ .

De conclusie is dus dat het eerste schuim gesloten-cellig is, het derde geheel opencellig, en het tweede gedeeltelijk gesloten, gedeeltelijk open cellen bevat.

**9.16.** Voor een ‘zwaar’ schuim is de gasfractie  $\phi$  klein. De Kerner formule voor een schuim met gesloten cellen:  $E/E_0 = (1 - \phi)/(1 + \phi/A)$  kan dan benaderd worden door:  $E/E_0 = 1 - \phi - \phi/A = 1 - (1 + 1/A) \cdot \phi$ . Voor rubbers met  $A = 1,5$  wordt dit:  $E/E_0 = 1 - 1,7 \cdot \phi$ , voor glasachtige polymeren met  $A = 1,14$ :  $E/E_0 = 1 - 1,9 \cdot \phi$ . Als we dit benaderen tot  $1 - 2\phi$  of  $(1 - \phi)^2$  (steeds voor kleine  $\phi$ ), en we realiseren ons dat  $1 - \phi$  evenredig is met de schuimdichtheid  $d$ , dan volgt uit deze benadering, vooral voor harde thermoplasten, inderdaad:  $E \propto d^2$ .

De benadering lijkt wat ruw, maar blijkt toch vrij aardig te kloppen.

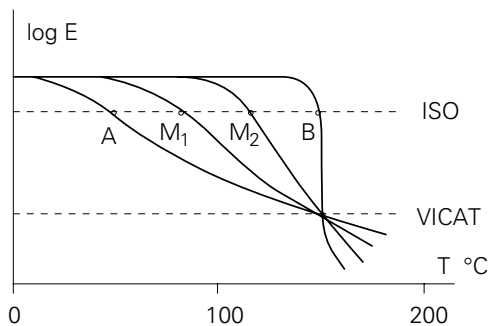
**9.17.** Bij het inbrengen van deeltjes in een polymeer neemt de stijfheid toe, doch de treksterkte en de slagsterkte niet of nauwelijks. Beter is het dus om te spreken van ‘verstijvende vulstoffen’.

**9.18.** Roet brengt in een SBR vulcanisat een 10 tot 20-voudige vergroting teweeg van de treksterkte, die anders zeer laag zou zijn (evenals de weerstand tegen slijtage). Natuurrubber kan, vanwege zijn stereospecifieke (cis) ketenstructuur kristalliseren onder rek, en bereikt daardoor ook hoge waarden voor de treksterkte (voor een goede weerstand tegen slijtage is ook bij NR roet van belang).

**9.19.** Een continue fase vormt een doorlopend ‘skelet’ in het mengsel. Dit is belangrijk bij:

- een tweede fase met een aanzienlijk hogere verwekingstemperatuur: bij het verweken van de hoofdfase blijft het skelet zijn stijfheid behouden.
- een elektrisch geleidend polymeer als tweede fase zorgt voor de gewenste stroomgeleiding.
- een impermeabel polymeer als tweede fase maakt het mengsel alleen impermeabel als het een continu netwerk vormt.

**9.20.** Zie figuur A.41.



*Figuur A.41. Figuur bij het antwoord van vraag 9.20.*

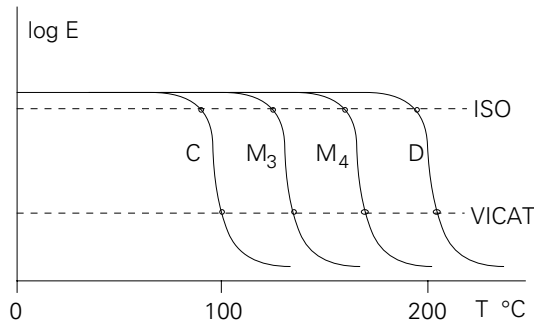
Kennelijk snijden alle vier de curven elkaar in hetzelfde punt, namelijk bij de temperatuur waarbij A en B dezelfde E-modulus hebben. Elk mengsel heeft bij die



temperatuur ook die E-modulus! Dit geval kan zich voordoen als B een amorfe glasachtige thermoplast is en A semi-kristallijn. Het gedrag van Xenoy (PC + PBT) lijkt er een beetje op.

**9.21.** Zie figuur A.42.

De vier curven lijken op elkaar; ze zijn verschoven langs de T-as. C en D zijn typisch amorfe polymeren. Ze zijn geheel mengbaar. Het patroon lijkt op dat van Noryl (PPE + PS).



Figuur A.42. Figuur bij het antwoord van vraag 9.21.

**9.22.** Kennelijk zijn hier twee tegenwerkende effecten in het geding: Enerzijds nemen de glasvezels een deel van de spanning over en ontlasten daarmee het polymeer gedeeltelijk. Anderzijds veroorzaken vezeltjes, vooral bij hun uiteinden, spanningsconcentraties, die de scheurvorming kunnen initiëren.

**9.23.**  $E_0 = 3000$  MPa,  $E_1 = 2$  MPa, dus  $\alpha = 1/1500$ , dus  $\alpha$  kan veilig = 0 gesteld worden in de formule van Kerner. Uit  $\nu = 0,33$  volg:  $A = 1,14$ . De gezochte waarde is  $E = 2400$  MPa. Uit Kerner volgt nu :  $0,8 = (1 - \phi)/(1 + \phi/1,14)$ , dus  $\phi = 0,1175$ . (gemakkelijke vuistregel: percentage modulusreductie is nagenoeg gelijk aan het twee maal het volumepercentage rubber, of ook gasbelletjes).

De massafractie is:  $\psi = \phi \rho_r / \rho_{pr}$  waarin  $\rho_{pr}$  de dichtheid is van het polymeer - rubber mengsel is:  $\psi = \phi \rho_r / [(1 - \phi) \rho_p + \phi \rho_r] = 0,1175 \cdot 0,9 / (0,8825 \cdot 1,4 + 0,1175 \cdot 0,9) = 0,106 / 1,34 = 0,079 = 7,9$  gew. %.

**9.24.** In het mengsel van de vorige vraag mengen we glasvezels. Nu is  $E_0 = 2400$  MPa en  $E_1 = 75.000$  MPa, dus  $\alpha = 31,25$ . E moet weer 3000 MPa worden, dus  $E/E_0 = 1,25$ . Vullen we dit in de Kerner vergelijking, alweer met  $A = 1,14$  (niet helemaal correct want  $\nu$  is wat hoger geworden door de inmenging van rubber), dan wordt de formule van Kerner:

$1,25 = [1 + \phi \cdot (1,14 \cdot 30,25 / 32,29)] / [1 - \phi \cdot (30,25 / 32,39)]$ , waaruit volgt:  $\phi = 0,112$  of 11,2 %. De massafractie is nu, berekend op het polymeer-rubber mengsel ( $\rho_{pr} = 1,34$ ):  $\psi = 0,112 \cdot 2,4 / (0,888 \cdot 1,34 + 0,112 \cdot 2,4) = 0,184 = 18,4$  gew. %.

**9.25.** In een composiet streeft men naar een zo hoog mogelijke stijfheid  $E$  bij een zo laag mogelijke soortelijke massa  $\rho$ , dus naar een zo hoog mogelijke waarde van  $E/\rho$ , en dit is precies het kwadraat van de geluidssnelheid in het materiaal.

**9.26.** De limiet wordt bereikt als de glasvezels zo lang zijn dat ze als een continue fase kunnen worden beschouwd. We hebben dan een parallel-schakeling van polymeer en glas, met  $\varphi_1 = 0,75$ ,  $\varphi_2 = 0,25$ ,  $E_1 = 3$  en  $E_2 = 75$  GPa. De  $E$ -modulus van het composiet volgt dan uit:  $E = 0,75 \cdot 3 + 0,25 \cdot 75 = 21$  GPa.

**9.27.** De Einstein-formule  $E = E_0(1 + 2,5\varphi)$  geldt als  $\alpha$  vrij groot en  $\varphi$  vrij klein is, en geeft, voor de dwarsrichting:  $E = 3 \cdot (1 + 2,5 \cdot 0,25) = 4,9$  GPa. (Beter gaat het met Kerner, maar we zijn nu uit op een eenvoudige allereerste benadering).

**9.28.** In een isotroop composiet (vezelrichting chaotisch) geldt voor de stijfheid:  $E = 0,2 \cdot E_{\text{par}} + 0,8 \cdot E_{\text{dwars}}$ . De eerste term volgt uit het antwoord op vraag 9.26, de tweede term uit 9.27, en het resultaat is:  $E = 0,2 \cdot 21 + 0,8 \cdot 4,9 = 8,1$  GPa. Deze waarde geeft dus bij benadering de hoogst bereikbare waarde met 25 vol% glasvezels aan.

<b>9.29.</b>	glasvezels	rubberdeeltjes
<i>a.</i> $T_g$	geen verandering	geen verandering (er komt er wel een bij, namelijk van de rubberfase)
<i>b.</i> Vicat	wordt hoger (opschuivingseffect $E(T)$ curven, zie PKK 8.1.2)	wordt lager
<i>c.</i> $T_m$	geen verandering	geen verandering
<i>d.</i> ISO-HDT	wordt hoger (zie <i>b.</i> )	wordt lager
<i>e.</i> $E$ -modulus	wordt hoger door harde insluitsels	wordt lager door zachte insluitsels
<i>f.</i> treksterkte	wordt, net als $E$ , hoger	wordt, net als $E$ , lager
<i>g.</i> therm. geleiding	neemt toe omdat glas beter geleidt	blijft nagenoeg gelijk
<i>h.</i> slagsterkte	soms beter, soms slechter (zie PKK 9.3)	aanzienlijke toename

## 10. Vormgeving

**10.1. a.** Verwarmen van buitenaf (metaal of infrarood); bepaald door warmtegeleiding  $\lambda$ ;

**b.** Wrijving (tussen korrels, bepaald door wrijvingscoëfficiënt  $\mu$ , of in vloeistof, bepaald door viscositeit  $\eta$ );

**c.** Hoogfrequent diëlektrisch, bepaald door diëlektrische verliesfactor  $\tan \delta$ ;

**d.** Ultrasonoor geluid, bepaald door mechanische verliesfactor  $\tan \delta$ .

**10.2.** Gieten is uiteraard mogelijk als het uitgangsmateriaal vloeibaar genoeg is. Dit is het geval bij sommige thermoharders ('gietharsen'), die, samen met een tweede component, in een vorm gegoten kunnen worden en daarna, bij temperatuurverhoging, uitharden.

Bij thermoplasten is gieten, vanwege de hoge viscositeit van de smelt, over het algemeen niet mogelijk, behalve wanneer het polymerisatieproces nog moet plaats vinden; men kan een monomeer of een pre-polymer in een vorm gieten om het daarna te laten polymeriseren. Dit kan b.v. bij PMMA en PA-6 (resp. uit methylmethacrylaat en caprolactam).

**10.3.** Bij semi-kristallijne polymeren is het rubbertraject geheel of grotendeels gemaskeerd door de kristallijne fase. Alleen hoogmoleculaire typen hebben nog enig rubbergedrag boven  $T_m$ . Vormgevingstechnieken waarbij rubberelastisch gedrag essentieel is, zoals kalenderen en vacuümvormen, zijn daarom minder geschikt om toegepast te worden op kristallijne polymeren, tenzij ze een zeer hoge molmassa hebben.

**10.4.** Bij het persen van thermoplasten moet de persmatrijs eerst verwarmd worden, en daarna, na de vormgeving, gekoeld, om het eindproduct te kunnen lossen. Dit vereist het periodiek aanbrenge van grote temperatuurverschillen in grote stukken metaal.

Bij thermoharders en rubbers mag de temperatuur na vormgeving hoog blijven; er moet immers uitharding of vulcanisatie plaats vinden, zodat geen grote temperatuurveranderingen van de matrijs nodig zijn.

**10.5. a.** Twee methoden komen in aanmerking:

- spuitgieten,
- vormen uit geëxtrudeerde plaat.

Beide kunnen economisch verantwoorde bekertjes leveren. Bij het gewone witte of bruine koffiebekertje heeft de tweede methode de competitie kennelijk gewonnen; deze bekertjes zijn gemaakt in een twee-traps proces: plaatextrusie en vacuümvormen. Transparante PS drinkbekertjes zijn meestal gespuutgiet.

- b.* Aan de bodem is te zien of er al dan niet een aanspuitpunt zit; zo ja dan is het ding gespuutgiet, zo nee dan gevacuümvormd. Bovendien is na plaatvormen de wanddikte minder gelijkmatig dan na spuitgieten.
- c.* Bij verwarming zal een gespuutgiet bekertje gelijkmatig overgaan in de vloeibare toestand, terwijl een gevacuümvormd exemplaar terugveert naar een vlak plaatje.
- d.* De keus tussen de mogelijke processen wordt bepaald door de economie; dit is o.a. sterk afhankelijk van de seriegrootte (zie PKK 10.1.2).

- 10.6.** *a.* Bij een bepaalde injectiedruk  $p$  is er een minimale temperatuur  $T$  nodig om de viscositeit zodanig laag te maken dat de matrijs geheel gevuld kan worden. Een lagere  $T$  vereist een hogere  $p$  (hogere viscositeit).
- b.* De matrijs  $B$  vereist een hogere druk om gevuld te worden; hij heeft dus een grotere stromingsweerstand (smaller) of een grotere vloeiweg ( $l/d$ ).
- c.*  $B$  vloeit slechter dan  $A$  (hogere viscositeit); het ligt voor de hand om te veronderstellen dat  $B$  een lagere smeltindex *s.i.* heeft.
- d.* Als echter de *s.i.* van  $B$  hoger dan die van  $A$  blijkt te zijn, dan heeft  $A$  een veel bredere molmassaverdeling; het is sterker niet-Newtons, zodat het bij de zeer hoge afschuifsnelheden in de machine ondanks zijn lagere *s.i.* toch beter vloeit.
- e.* Bij verdere toename van de druk kan de matrijsholte een beetje opengaan doordat de sluitdruk het begeeft ('flash' of braamvorming).
- f.* Een te hoge temperatuur kan leiden tot degradatie van het polymeer.
- g.* Bij een te lage temperatuur bestaat het risico dat het materiaal niet geheel homogeen gesmolten is.

- 10.7.** *a.* Als de druk in de matrijs 800 bar is ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$ ), oefent het polymeer op het oppervlak van  $100 \text{ cm}^2$  een kracht uit van  $800 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} \text{ N} = 800 \text{ kN}$  ('80 ton'). Dit is dus de minimale sluitkracht.
- b.* Er bevindt zich in de matrijs een volume van  $10 \cdot 10 \cdot 0,3 = 30 \text{ cm}^3$ . Dit zou, bij atmosferische druk en bij  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , overeenkomen met  $30/1,34 = 22,4 \text{ gram}$ . Bij 800 bar is het specifiek volume echter een fractie  $800 \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} = 0,06$  of 6% kleiner, de massa dus 6% groter ofwel  $22,4 \cdot 1,06 = 23,7 \text{ g}$ . Voor het eindproduct, bij 1 bar en  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  zou dit een volume betekenen van  $23,7 \cdot 1,05 = 24,9 \text{ cm}^3$  ofwel  $24,9/30 = 0,83$  maal het volume van de matrijs. Dit betekent een volumekrimp van 17% of een lineaire krimp van ruim 5%. De afmetingen zouden dus kleiner worden dan  $9,5 \text{ cm} \times 9,5 \text{ cm} \times 2,85 \text{ mm}$ .
- d.* Na het vullen van de matrijs komt er ruimte vrij door het afkoelen en stollen langs de wanden; aanhouden van de druk totdat ook de aanspuitopening gestold is kan dan zorgen voor diverse procenten extra toevoer (nadruk).

**10.8.** PE, PP en PA zijn semi-kristallijne polymeren; smelten en stollen gaan gepaard met een (hoewel geleidelijke) sprong in hun volume. PS, PVC en PC zijn amorfe thermoplasten; bij stolling treedt geen sprong in het volume op, doch slechts een knik in de  $V$ - $T$  relatie.

**10.9.** De buitenkant koelt het eerst af en stolt; het binnenste blijft het langst vloeibaar; bij het uiteindelijk stollen wil het krimpen maar dan blijft er ruimte over. De dichtheid binnenin wordt dus lager dan die aan de buitenkant; het krimpproces gaat gepaard met het opbouwen van trekspanningen en er kunnen zelfs gaten ontstaan.

**10.10.** Poeder (mengsel van hars en harder) wordt vanuit een vloeibaar bed of elektrostatisch neergeslagen op het metaal. Bij verwarming moet het gaan vloeien en tevens uitharden. Het viscositeitsverloop in een soortgelijke situatie is gegeven in PKK figuur 10.8. Nu echter betekent een te langzame uitharding het uitlopen van de vloeistof (vorming van ‘zakkers’), terwijl een te snelle uitharding de vloeit voortijdig stagneert zodat het oppervlak niet glad wordt.

**10.11.** Tussen kalenderrollen worden enorm hoge drukken opgebouwd om het materiaal met een grote snelheid te transporteren en te vormen. Deze drukken veroorzaken doorbuiging van de kalenderrollen, hoe zwaar deze ook zijn uitgevoerd. Gevolg is een grotere dikte in het midden dan bij de uiteinden. ‘Askruising’ van de rollen kan dit grotendeels compenseren (zie PKK 10.4.1).

**10.12.** Bij kalanderen en ook bij vacuümvormen moet het polymeer in de rubberachtige toestand zijn; in het eerste geval moet het gevormde vel van de laatste rollen worden afgenomen onder een zekere spanning, en dat kan het alleen weerstaan in de rubbertoestand. Bij vacuümvormen wordt de verwarmde plaat op de matrijs gelegd; ook dat kan alleen als het nog voldoende samenhang en hanteerbaarheid heeft.

Het woord ‘gesmolten’ is dus in deze gevallen niet relevant!

Andere processen zoals blaasvormen en folie-extrusie maken ook gebruik van enige rubber-elasticiteit van de smelt. Hierbij voldoet een wat geringere rubberelastische responsie dan in de eerst genoemde voorbeelden.

**10.13.** Ten eerste: een brede molmassaverdeling helpt om bij hoge afschuifspanningen en snelheden de schijnbare viscositeit te verlagen, zodat dünnere folies bij dezelfde drukken kunnen worden geproduceerd.

Ten tweede: een bredere molmassaverdeling leidt tot een hogere waarde van  $\bar{M}_z$ , het gemiddelde dat voornamelijk verantwoordelijk is voor het elastisch gedrag in de smelt, en daarmee voor het terugveringsvermogen na deformatie en stolling. Deze ingevroren rubberelastische deformaties zijn het die een krimpfolie zijn werk laten doen.

**10.14.** Bij roteren zijn de afschuifspanningen en -snelheden uitermate laag; het polymeer vloeit samen tot een homogene wand onder invloed van uitsluitend zwaartekracht en oppervlaktetspanningen. De relevante viscositeit is dus de ‘Newtonse’ viscositeit, zonder complicaties als ‘shear-thinning’. De breedte van de molmassaverdeling is dus niet van primair belang: we hebben alleen te maken met het gewichtsgemiddelde,  $\bar{M}_w$ . Wel betekent dit, dat voor een gegeven smeltindex de distributie smal moet zijn (zie PKK 5.4). Een smalle verdeling zorgt er bovendien voor dat  $\bar{M}_n$ , dichter bij  $\bar{M}_w$ , dus hoger ligt. Dit is belangrijk voor de weerstand tegen spanningscorrosie, die immers mede beheerst wordt door  $\bar{M}_n$ , hetgeen bij olietanks van belang is.

**10.15.** Het gaat bij smeltbreuk om een te grote rubberelastische deformatie. Deze wordt, behalve door het polymeergedrag, bepaald door de deformatiesnelheid. De deformatiesnelheid moet dus lager worden, hetgeen kan gebeuren door een lagere en daardoor onaantrekkelijke productiesnelheid. De tijdschaal van de elastische rek kan ook op een andere manier vergroot worden, namelijk door het conisch toevoerkanaal naar de uitstroomopening spitsler te maken; dezelfde rek wordt dan over een langere tijd uitgesmeerd. Dit kost natuurlijk wat extra druk, dus vermogen, want de stromingsweerstand van het uitstroomkanaal neemt daardoor toe.

**10.16.** Bij het extruderen van een buis moet het polymeer om de ‘ophangpootjes’ van de ‘torpedo’ heenstromen en daarna een perfecte aaneenvloeiing bereiken. Het risico is dat deze samenvloeiing niet geheel perfect is, zodat in de buis de zwakste plekken op de ‘weld-lines’ zitten.

Bij spuitgieten komen deze ‘weld-lines’ ook veelvuldig voor. Bekendste voorbeeld: het hengseloog bij een emmer (‘toevallig’ ook de plek waar de krachten bij gebruik het grootst zijn!).

**10.17.** Adiabatisch: geen warmte-uitwisseling met de omgeving. Bij een extruder betekent dit dat je van buitenaf geen warmte hoeft toe te voeren, maar dat het smeltproces geheel geleverd wordt door de inwendige wrijving. Ideaal dus voor een gelijkmatige verwarming van het materiaal, zonder de ellende van de lage warmtegeleiding! Dit kan gerealiseerd worden bij grote doorsneden. Meestal is de opwarming een combinatie van wandverwarming en inwendige wrijving.

**10.18.** Langs de schroef van een extruder treedt zowel transportstroming (langs het kanaal) als ook dwarsstroming (loodrecht op het kanaal) op. Deze laatste zorgt voor een circulatiestroom die voor mengwerking zorgt en de homogeniteit bevordert.

**10.19. a.**  $Q$  is de doorzet in volume per tijdseenheid,

$p$  is de druk vlak voor de vormopening,

$N$  is het toerental van de schroef,

$\eta$  is de viscositeit van de smelt,

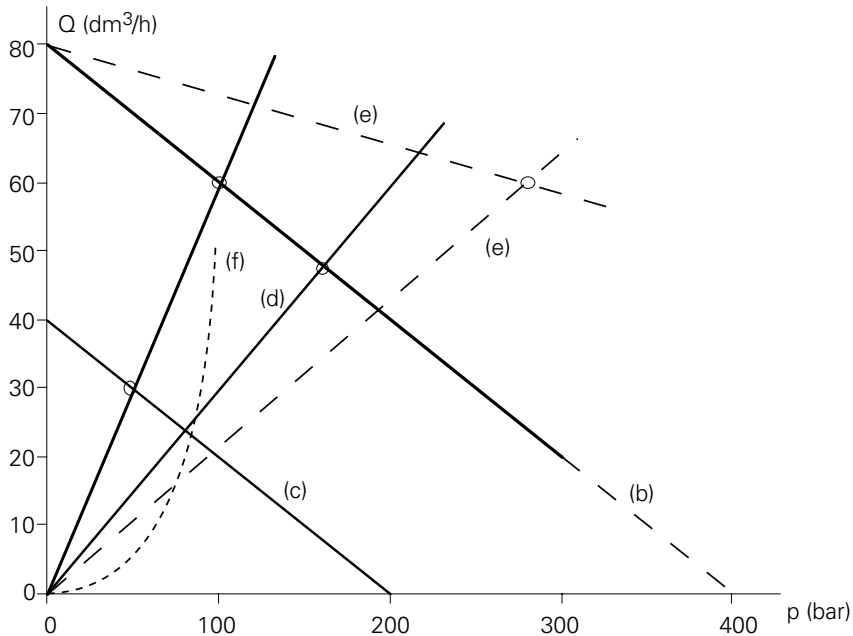
$a$  is een geometrische constante die met de schroefgeometrie samenhangt,

$b$  idem,

$c$  is een geometrische constante die door de dimensies van de vormopening bepaald wordt.

**b.** Maximale doorzet is  $80 \text{ dm}^3/\text{uur}$ ; deze wordt bereikt als er geen stromingsweerstand van een vormopening aan het eind van de extruder is (alleen sleepstroom). De maximale druk (voor een bepaalde viscositeit van het polymeer!) is 400 bar (geëxtrapolleerd); deze wordt bereikt als de vormopening is afgesloten.

- c. Bij halvering van het toerental verschuift de schroefkarakteristiek evenwijdig naar beneden en snijdt de verticale as dan bij  $40 \text{ dm}^3/\text{uur}$ . Opbrengst en druk worden dan beide gehalveerd.
- d. Bij verdubbeling van de weerstand van de spuitmond wordt de helling van de lijn door de oorsprong gehalveerd. Uit de grafiek is dan af te leiden: de doorzet  $Q$  wordt verlaagd van  $80$  naar  $48 \text{ dm}^3/\text{uur}$ , de druk  $p$  wordt verhoogd van  $100$  naar  $160$  bar.
- e. Als de viscositeit 3 maal zo hoog wordt, zijn beide hellingen 3 maal zo klein; de doorzet  $Q$  blijft  $60 \text{ dm}^3/\text{uur}$  (volgt ook uit  $Q = N \cdot a \cdot c / (b + c)$ , waarin  $\eta$  en  $p$  niet voorkomen), doch de druk  $p$  wordt 3 maal zo hoog, dus  $300$  bar.
- f. Als gevolg van het niet-Newtons gedrag gelden de uitdrukkingen voor de beide drukstromen ( $b \cdot p / \eta$  en  $c \cdot p / \eta$ ) niet meer. De karakteristiek van de uitstroomopening wordt gekromd naar boven want de schijnbare viscositeit neemt af bij toenemende schuifspanning. De schroefkarakteristiek wordt ook anders van vorm.



Figuur A.43. Figuur bij het antwoord van vraag 10.19.

**10.20.** a. Inwendige spanningen zijn fysisch aanwezige spanningen; ingevroren spanningen zijn ingevroren ketenoriëntaties. De eerste zijn een gevolg van ongelijkmatige koeling vanuit de smelt: stolling vindt het eerst plaats aan de gekoelde buitenwand; de binnenkant stolt veel langzamer en bouwt daarbij trekspanningen op. De spanning is, gemiddeld over de doorsnede, nul, maar er is een spanningsverdeling die is samengesteld uit druk- en trekspanningen.

Ingevroren spanningen ontstaan vanuit het rubberelastisch gedrag van de smelt: de rubberelastische deformaties (ketenoriëntaties) worden bij afkoeling ingevroren en blijven als ‘latente’ spanningen aanwezig.

- b. Inwendige spanningen (koel- of krimpspanningen) komen openbaar als uit een afgezaagd ringetje een klein segment wordt weggesneden; het ringetje zal zich dan verder sluiten omdat de trekspanningen voornamelijk aan de binnenkant zitten. Ingevroren spanningen kunnen worden aangetoond door een stuk buis te verwarmen tot boven  $T_g$  of  $T_m$ ; de rubberelastische spanningen krijgen dan de kans om het proefstuk te vervormen tot kortere en dikkere afmetingen.
- c. Krimpspanningen dragen bij tot de totale spanning die op een volume element van de buis wordt uitgeoefend. In een drukbuis heerst een omtreksspanning, waarop, aan de binnenkant, de krimpspanning gesuperponeerd wordt. Dit kan de levensduur van de buis beperken.

Ingevroren oriëntaties treden op in de lengterichting van de buis en veroorzaken anisotropie: in de dwars- (omtreks-)richting is het materiaal zwakker, en die richting is nu juist belangrijk voor een drukbuis! Bovendien kan bij temperatuurverhoging vervorming optreden.

- d. Bij dikwandige buizen gaat het afkoelen langzamer en worden de krimpverschillen, dus de inwendige spanningen, groter. Dunwandige buizen worden sneller geëxtrudeerd; de deformatie van de smelt vindt dus plaats op kortere tijdschaal, met als gevolg meer rubberelastische rek. Bovendien wordt de ketenoriëntatie, door de snellere koeling, eerder ingevroren.

**10.21.** a. PET kristalliseert slechts langzaam, en blijft in een normaal spuitgietproces, na de snelle koeling in de matrijs, amorf.

- b. PET heeft een  $T_g$  van ca. 70 °C en een  $T_m$  van 260 °C. Als de preform semi-kristallijn zou zijn, zou de temperatuur bij opblazen boven  $T_m$  moeten liggen. Bij die temperatuur is de viscositeit zo laag (condensatie-polymeer, dus geen erg hoge M!), dat er van opblazen geen sprake meer zou zijn. Amorf PET kan, een flink stukje boven  $T_g$ , in de rubbertoestand zonder moeite vervormd worden.
- c. Gelijk met het opblazen wordt de fles in lengterichting verstrekt, zodat een twee-assige oriëntatietoestand ontstaat, die nuttig is voor de eigenschappen.
- d. Een amorfe fles zou bij 70 °C al geheel verweken, dus slecht bruikbaar zijn.
- e. Ketenoriëntatie, ook tweeassige, bevordert de snelle kiemvorming die nodig is om het polymeer op vrij korte tijdschalen nog genoeg te laten kristalliseren.
- f. Door het zeer grote aantal kiemen dat bij ketenoriëntatie gevormd wordt, blijven de kristallieten klein genoeg om niet tot een noemenswaardige lichtverstrooiing te leiden.
- g. Bij het spinnen van polyestervezels wordt een dermate hoge (eenassige) ketenoriëntatie teweeggebracht dat er spontane kristallisatie optreedt. Deze is natuurlijk essentieel voor een goede vezel.



- 10.22.** *a.* Hogere s.i.: lagere  $M$ , dus over het algemeen minder elastisch gedrag van de smelt, dus lagere die-swell.
- b.* Grotere verhouding s.i. bij 10 en bij 2,16 kg duidt op sterker uitgesproken niet-Newtons gedrag, dus op een bredere molmassaverdeling, dus op relatief meer lange ketens (hogere  $\bar{M}_z$ ), dus sterkere elastische responsie van de smelt en hogere die-swell.
- c.* Bij een hogere doorzet is de deformatiesnelheid van de smelt groter, dus meer elastisch gedrag: hogere die-swell.
- d.* Bij een hogere temperatuur zijn de relaxatietijden korter, zodat er minder kans is op ketenoriëntatie bij het uittreden.
- e.* De meeste rubberelastische rek wordt teweeggebracht in het conische toevoerkanaal naar de spuitmond (rekstroming). Hoe langer de smelt in het laatste (rechte) kanaal blijft, hoe meer de oriëntaties kunnen relaxeren, dus des te lager de die-swell zal zijn.

- 10.23.** *a.* Tijdens het productieproces oriënteren de moleculen zich. Na afkoeling wordt deze oriëntatie ingevroren. Bij verhitting komt het materiaal in de rubbertoestand en zal dan terugkeren naar de meest waarschijnlijke conformatie: de random conformatie. Als gevolg zal het bekertje terugvervormen tot de toestand die het vóór het vormgevingsproces had.
- b.* Aangezien een koffiebeker rotatiesymmetrisch is, mag men verwachten dat het uitgangsmateriaal een cilindrisch plaatje was. Het feit dat er een elliptisch plaatje ontstaat duidt erop dat het plaatmateriaal vóór het vacuümvormen ook al gedeformeerd was. In dit geval ligt het voor de hand dat het plaatmateriaal gewalst is.
- c.* Indien men het materiaal langdurig boven  $T_g$  verhit, zal de oriëntatie van de moleculen verdwijnen (relaxeren). Verhitting van een dergelijk bekertje zal alleen tot verweking leiden, er is nu geen drijvende kracht voor vervorming.
- d.* Bij een gecrosslinked materiaal zijn de ketens aan elkaar verbonden. Hierdoor kan de oriëntatie (ook na lange verhitting) niet relaxeren.

**10.24.** PVC is een amorfe thermoplast; bij het verwarmen langs een extrusieschroef is, na het passeren van  $T_g$ , de viscositeit aanvankelijk nog zeer hoog en daalt slechts heel geleidelijk. Het comprimeren van de massa moet dus plaats vinden over een aanzienlijk deel van de schroeflengte. PA daarentegen gaat boven zijn smeltpunt  $T_m$  snel over in een relatief dunne vloeistof (ook al omdat de molmassa niet zo hoog is). De compressiezone kan dus kort zijn.

**10.25.** Structuurschuim (of integraalschuim) is een schuim waarbij de wanden massief zijn. Voordelen:

- Bij de vervaardiging, b.v. in een spuitgietmachine, zijn weliswaar speciale foefjes nodig, maar lang niet zulke hoge inspuitedrukken en sluitkrachten als bij het maken van een massief product.
- Het oppervlak, vergeleken met een ‘gewoon’ schuim, is mooi glad.
- Het product is aanzienlijk lichter dan een massief product (bijv. de helft).
- In de buig- en knikweerstand telt de huid als massieve buitenste laag extra mee.

**10.26.** *a.* blaasextrusie,

- b.* monomeer (caprolactam) gieten, in de vorm polymeriseren,
- c.* plaatextrusie, daarna vacuümvormen, of liever SPPF iets beneden  $T_m$ .
- d.* spuitgieten,
- e.* kalanderen en snijden,
- f.* centrifugaalgieten uit pasta, daarna vulcaniseren,
- g.* kalanderen,
- h.* compouderen, extruderen, in vorm persen, vulcaniseren,
- i.* folie-extrusie (ballon), afsnijden, lassen,
- j.* pentaan bevattende korrels voorschuimen, naschuimen in vorm,
- k.* persen, vulcaniseren,
- l.* persen en vulcaniseren, of: spuitgieten en vulcaniseren,
- m.* plaatextrusie of kalanderen, daarna plaatvormen (vacuüm of met extra hulp),
- n.* gieten vanuit monomeer, in vorm polymeriseren,
- o.* draadmantelextrusie rondom koperdraad,
- p.* extruderen,
- q.* glasdraden impregneren met hars/harder mengsel, wikkelen om vorm, uitharden,
- r.* rotatievormen vanuit poeder,
- s.* poedercompound persen, uitharden,
- t.* plaatextrusie, vacuümvormen,
- u.* mechanisch bewerken van geperst blok of persen of spuitgieten (o.a. afhankelijk van de seriegrootte),
- v.* plaatextrusie, buigen, lassen,
- w.* twee componenten met blaasmiddel op de wand sproeien, laten opschuimen en uitharden,
- x.* hars/harder mengsel op glasmat uitstrijken (hand-lay-up), uitharden,
- y.* voorvorm spuitgieten, daarna opblazen met twee-assige verstrekking,
- z.* plaatextrusie met pentaan-injectie, vacuümvormen.

## **Polymeren**, van keten tot kunststof

Om de eigenschappen van kunststoffen in de praktijk te kunnen begrijpen is een goede kennis van het gedrag van polymeren onmisbaar, een gedrag dat in een aantal opzichten sterk afwijkt van dat van andere stoffen.

In dit boek wordt gepoogd een inzicht te geven in de eigenschappen van polymeren zoals die enerzijds beheerst worden door de moleculaire structuur, en zoals die anderzijds bepalend zijn voor het praktische gedrag van kunststoffen, hetzij in de verwerking, hetzij in de eigenschappen van het eindproduct.

Na een inleiding worden in dit boek behandeld: Moleculaire opbouw

• Glastoestand en glas-rubber overgang • Semi-kristallijne polymeren • Rubbertoestand en vloeibare toestand • Visco-elasticiteit • Mechanische eigenschappen • Overige eigenschappen (thermische, elektrische-, optische eigenschappen, milieuvloeden, spanningscorrosie, diffusie en permeabiliteit) • Samengestelde kunststoffen • Vormgeving (gieten en persen, spuitgieten, kalanderen en extruderen, vormgeving halffabrikaten, vormgeving samengestelde kunststoffen) • Materiaalgegevens • Appendix.

URL over dit boek: <http://www.vssd.nl/hlf/m008.htm>

Uitgegeven door de VSSD

*Gedrukte editie:*

ISBN-10 90-71301-48-6

ISBN-13 978-90-71301-48-3

*Elektronische versie (inclusief Vraagstukken Polymeren):*

ISBN-10 90-71301-86-9

ISBN-13 978-90-71301-86-5

NUR 914

