

# **Polymeren**

van keten tot kunststof

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

Gedrukt op 100 % hergebruikt papier.

# **Polymeren**

van keten tot kunststof

A.K. van der Vegt

L.E. Govaert

© VSSD

Eerste druk 1991

Vijfde druk 2003 -2013

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 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 978-90-71301-48-3

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
6.4.2.	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.	Kalenderen en extruderen	238
10.4.1.	Kalenderen	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)

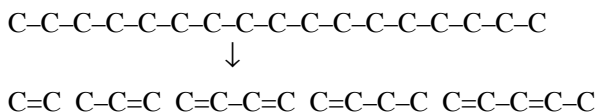
**Carbochemie**

- 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 uitgangsprodukt 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:

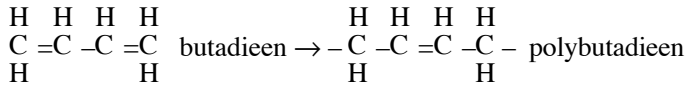
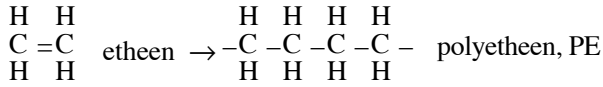


Sommige van deze kraakproducten, zoals de eerste en de tweede (etheen en propene), zijn te gebruiken om er verzadigde ketens (PE en PP) van te bouwen. Andere, zoals de derde (butadieen), leveren bij polymerisatie onverzadigde ketens, die bijvoorbeeld met zwavel kunnen reageren om ge vulcaniseerde rubbers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

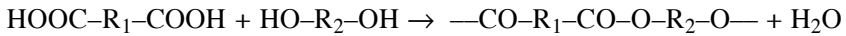
**Polymeeropbouw**

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

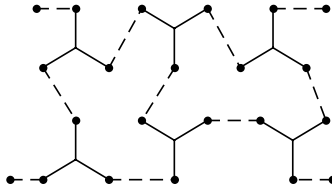
eenvoudige voorbeelden:



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: