

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

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

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 978-90-71301-49-0

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?

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 $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_z = \sum w_i \cdot M_i^3$.
- 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 massafracties van A en B bedragen resp. w_A en w_B . Geef een formule waaruit de \bar{M}_w het mengsel berekend kan 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 ₂ -CH ₂ -)	$T_g = -120$ °C
PP	(-CH ₂ -CH·CH ₃ -)	= -15 °C
PVC	(-CH ₂ -CH·Cl-)	= 90 °C

zien we de glas-rubber overgangstemperaturen drastisch oplopen. Verklaar de verschillen.

Daarnaast beschouwen we een soortgelijke reeks:

BR	(-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -)	$T_g = -90$ °C
IR	(-CH ₂ -C·CH ₃ =CH-CH ₂ -)	= -73 °C
CR	(-CH ₂ -C·Cl=CH-CH ₂ -)	= -50 °C

Verklaar waarom de verschillen in T_g nu aanzienlijk kleiner zijn.

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 °C bedraagt. Zou een stereospecifiek PVC een bruikbare thermoplast kunnen zijn?

4.6. Voor een aantal leden van de reeks der alkanen C_nH_{2n+2} (onvertakt), vindt men de volgende smeltpunten (°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 °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?