

Polymere

van keten tot kunststof



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

Periodiek systeem

7 Li 3	9 Be 4	1 H 1	4 He 2	4 He 2	11 B 31	12 C 6	14 N 7	16 O 8	19 F 9	20 Ne 10		
23 Na 11	24 Mg 12	1 H 1	4 He 2	2 He 2	27 Al 13	28 Si 14	31 P 15	32 S 16	35,5 Cl 17	40 Ar 18		
39 K 19	40 Ca 20	45 Sc 21	48 Ti 22	51 V 23	58,7 Ni 28	63,6 Cu 29	65,4 Zn 30	72,6 Ga 31	75 As 33	80 Br 35		
85,5 Rb 37	87,6 Sr 38	89 Y 39	91 Zr 40	93 Nb 41	106,4 Pd 46	108 Ag 47	112,4 Cd 48	118,7 Sn 50	122 Sb 51	127 Te 52		
133 Cs 55	137,4 Ba 56	139-175 La 57-71	178,5 Hf 72	181 Ta 73	195 Pt 78	197 Au 79	200,6 Hg 80	204,4 Tl 81	209 Pb 82	210 Po 84		
223 Fr 87	226 Ra 88	227 Ac 89	232 Th 90	231 Pa 91	247 Cm 96	249 Bk 97	251 Cf 98	253 Fm 100	256 Md 101	257 No 102		
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB

atoommassa

He symbol

He atoomnummer



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	μ
10^2	h	hecto	10^{-9}	nano	n
10^1	da	deka	10^{-12}	pico	p

Basis- en aanvullende SI-grootheden met bijbehorende eenheden.

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

Enkele afgeleide grootheden met bijbehorende SI-eenheden.

afgeleide groottheid	symbool	naam	groottheid uitgedrukt in andere SI-eenheden	groottheid 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	Ω	ohm	V/A	$kg\ m^2\ s^{-3}\ A^{-2}$
elektrische geleidbaarheid	S	siemens	Ω^{-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
ϵ_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
π		$3,14159265\dots$	
e		$2,71828183\dots$	

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

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

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:

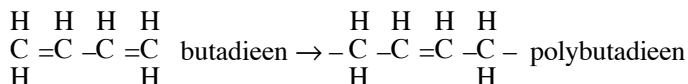
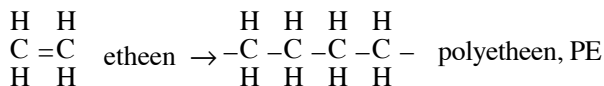
Natuurlijke polymeren:

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

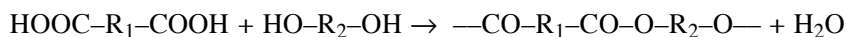
Half-synthetische polymeren:

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

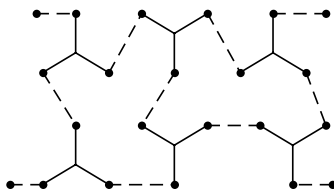
eenvoudige voorbeelden:



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 formaldehydchensen.

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* (hoge-dichtheid, $\approx 0.95 \text{ g/cm}^3$) 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.

Polyulfon (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-propreen rubber (EPR) is een copolymeer van etheen en propreen. 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 ander 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

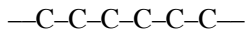
2.1. Ketenstructuur

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.

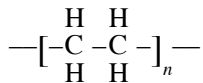
2.1.1. Hoofdketen

uitsluitend koolstofatomen:

– verzadigd:

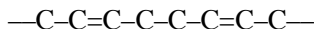


voorbeeld: polyetheen (PE)

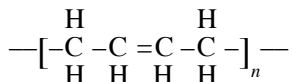


ook PP, PS, PVC, PB, PMMA, PTFE, etc. (zie § 2.1.2)

– onverzadigd:

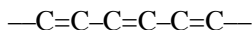


voorbeeld: polybutadien

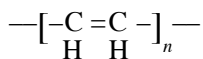


ook IR, CR, etc. (zie § 2.1.2)

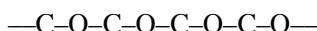
– nog meer onverzadigd:



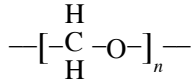
voorbeeld: polyacetyleen (elektrisch geleidend polymeer).



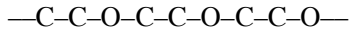
koolstof- en zuurstofatomen:



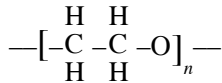
voorbeeld: polyoxymethyleen (POM):



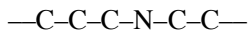
ook



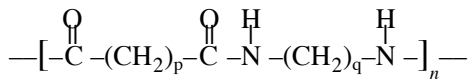
voorbeeld: polyetheenoxyde (PEO)



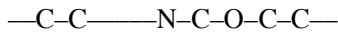
koolstof- en stikstofatomen:



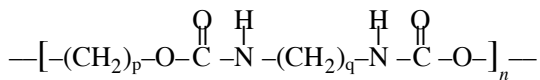
voorbeeld: diverse soorten PA (nylon):



koolstof, zuurstof- en stikstofatomen:



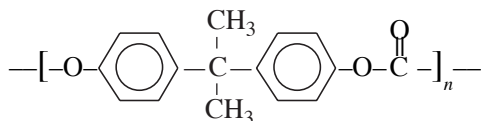
voorbeeld: diverse typen polyurethanen:



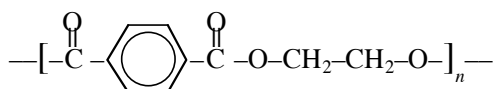
koolstofringen:



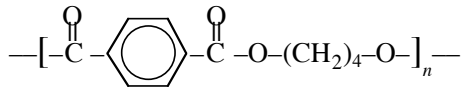
voorbeeld: polycarbonaat PC:



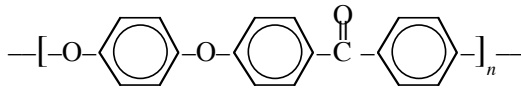
ander voorbeeld: polyetheentereftalaat PET:



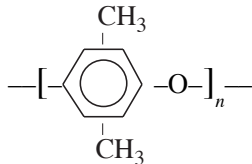
ook PBT, met vier in plaats van twee CH₂ groepen,



polyetheretherketon, PEEK:

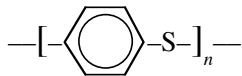


polyfenyleenether, PPE:

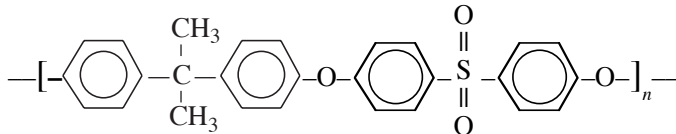


combinatie met zwavelatomen:

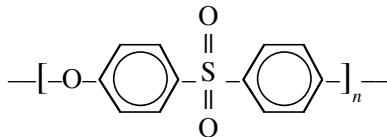
voorbeeld: polyfenyleensulfide (PPS):



polysulfon, PSU:

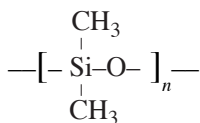


polyethersulfon, PES:



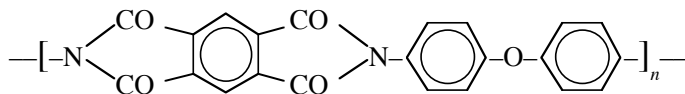
uitsluitend silicium- en zuurstofatomen:

voorbeeld: polydimethylsiloxaan (siliconrubber):



meervoudige ringen:

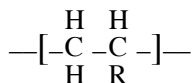
voorbeeld: polyimide (PI):



2.1.2. Zijgroepen

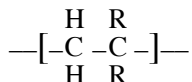
- de meest voorkomende zijgroep is het H-atoom; zelfs de enige bij polyetheen, polybutadieen en polyoxymethyleen.
- veel voorkomende rangschikkingen zijn:

– vinylpolymeren



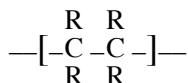
- | | | |
|------|--------------------------------------|-------------------------|
| met: | R = CH ₃ | polypropeen (PP) |
| | R = Cl | polyvinylchloride (PVC) |
| | R = C ₆ H ₅ = | polystyreen (PS) |
| | R = CH ₂ -CH ₃ | polybuteen (PB) |
| | R = CN | polyacrylonitril (PAN) |

– vinylideenpolymeren



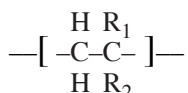
- | | | |
|------|---------------------|-------------------------------|
| met: | R = Cl | polyvinylideenchloride (PVDC) |
| | R = F | polyvinylideenfluoride (PVDF) |
| | R = CH ₃ | polyisobuteen (PIB) |

– polytetrafluoretheen (PTFE)



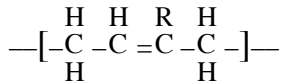
- met: R = F

– polymethylmethacrylaat (PMMA)



- met: R₁ = CH₃ en R₂ = COOCH₃

– polydiënen



met: (R = H polybutadieen (BR))
 R = CH₃ 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 aantalfractie 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 aantalfractie 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	<u>100</u>	<u>10</u>			(100 + 10)
Mengsel B	<u>100</u>	<u>10</u>	_____	_____	(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 φ 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 φ 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 α 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 HOOC-R-OH is dus $(1 - p)$
 de kans op HOOC-R-OOCR is p
 de kans op HOOC-R-OOCR-OH is $p(1 - p)$
 de kans op 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^{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:

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

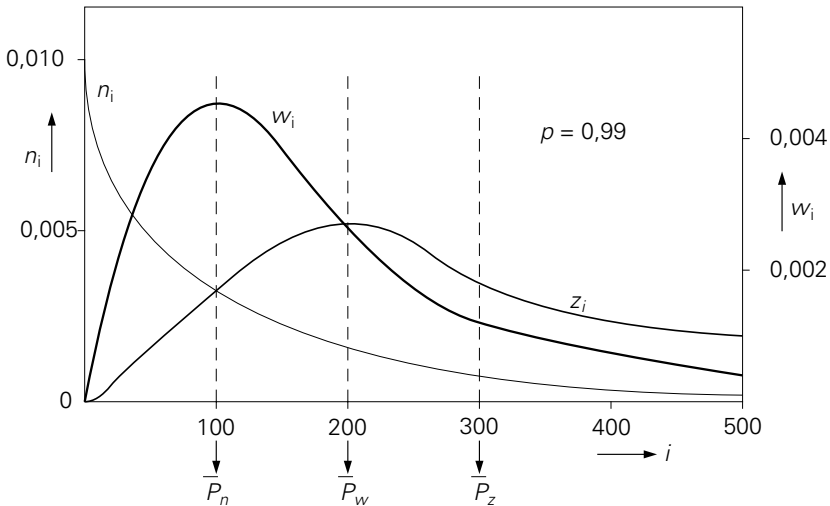
Het gewichtgemiddelde is:

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

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

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.

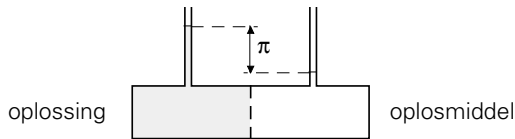
De *osmotische druk*, Π , is het drukverschil tussen oplossing en oplosmiddel aan weerszijden van een semi-permeabel membraan (zie figuur 2.2). Voor sterk verdunde oplossingen geldt:

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

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 Π/c zou nu direct \bar{M}_n moeten volgen, echter is Π/c nog enigszins afhankelijk van c . Men meet bij een aantal verschillende concentraties; in een grafiek van Π/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)². Hieruit is begrijpelijk (doch niet strikt bewezen) dat de gewichtgemiddelde molmassa bepaald wordt.

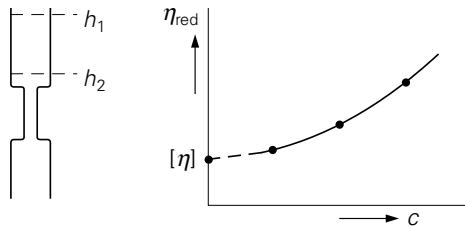
Een voorwaarde is, dat geen interferentie van verstrooide golven mag optreden, dus dat de oplossing zeer verdund moet zijn. Bovendien moeten de afmetingen van de deeltjes kleiner zijn dan de golflengte van het gebruikte licht. Lichtverstrooiing is een zeer bewerkelijke en moeilijke methode. Zelfs de 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 *viscositeitgemiddelde*, \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 η_0 en van de oplossing η , 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 η_{red} is nog enigszins afhankelijk van de concentratie. Men bepaalt η_{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)	η_{sp} (-)	η_{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 η_{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.

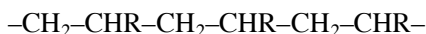
Men verkrijgt hierdoor een concentratie-volume curve, waaruit, na voorafgaande ijking, de molmassaverdeling volgt. De ijking kan geschieden met bekende monodisperse ijkpolymeren en behoeft voor een bepaald type polymeer en een bepaalde kolom maar eenmaal te gebeuren. De meting vergt niet meer dan enkele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

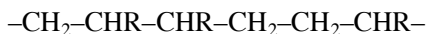
2.3. Ketenregelmaat

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 $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$:

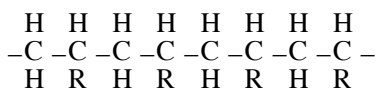


of:

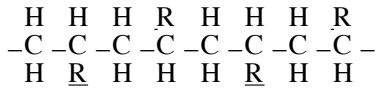


Vrijwel altijd vindt de kop-staart aansluiting plaats; in enkele gevallen ook de kop-kop opeenvolging. Een van die uitzonderingen is polyvinylalcohol, waarin tussen 1,5 en 2% kop-kop sequenties voorkomen.

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



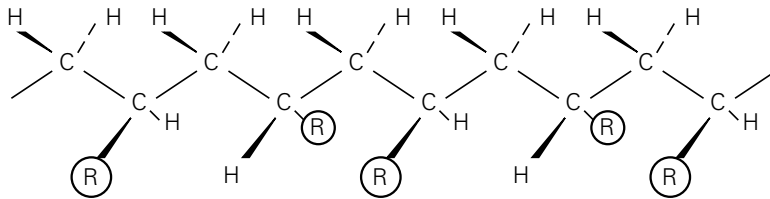
regelmatig; alle R's aan een kant: *isotactisch*.



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

onregelmatig: *atactisch*.

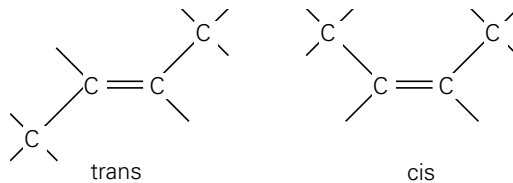
Dit is duidelijker te zien bij ruimtelijke weergave in verband met de werkelijke valentiehoeken (tetraedisch, 109°); de $-\text{C}-\text{C}-$ hoofdketen ligt in het vlak van tekening (figuur 2.4); de zijgroepen steken er voor- of achteruit (syndiotactische configuratie).



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.

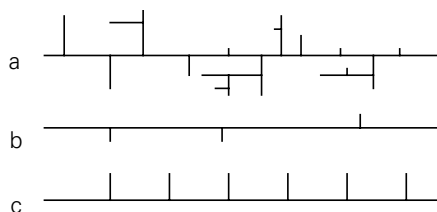
Cis-1,4 polyisopreen (natuurrubber of ook synthetische isopreenrubber) en trans-1,4 polyisopreen (balata of guttah-percha) vertonen sterk verschillende eigenschappen.

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

polybutadieen). 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.

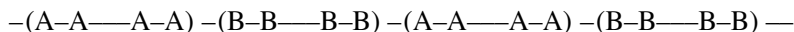


Figuur 2.6. a. Sterk vertakt met onregelmatige zijtakken; b. weinig vertakt; c. sterk vertakt doch regelmatig.

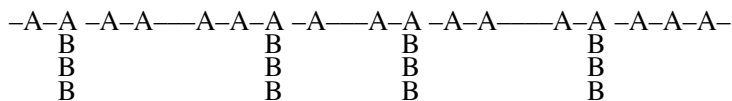
- Bij *copolymerisatie* ontstaan onregelmatige ketens als de volgorde der bouwstenen willekeurig is:



Men spreekt dan van een *random-copolymeer*. Een voorbeeld is styreen-butadieen rubber, SBR. Een regelmatigere 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 klouwenvorm wordt door het toeval bepaald en kan zeer grillig zijn; in eerste benadering kunnen we uitgaan van een bolvormige klouwen. De diameter van die bol is moeilijk te definiëren; de dichtheid neemt af van binnen naar buiten. Het gemakkelijkste criterium is de *eindpuntafstand* r_0 ; dit is een sterk fluctuerende statistische grootte, waarvan we dus een soort gemiddelde moeten beschouwen. Dit gemiddelde hangt samen met de effectieve klouwendiameter.

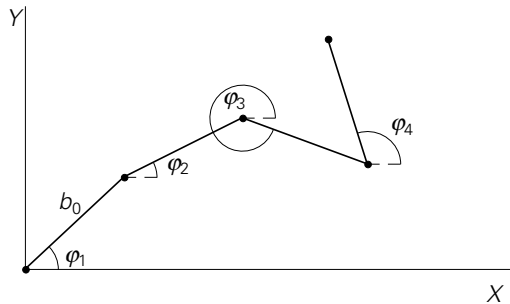
Om een schatting te maken van de eindpuntafstand r_0 nemen we als eerste benadering aan dat de ketensegmenten geheel vrij ten opzichte van elkaar kunnen scharnieren in alle richtingen en onder alle hoeken. De keten is opgebouwd uit n segmenten, elk met lengte b_0 . De volgende vereenvoudiging is, dat we alles in twee dimensies bekijken. We hebben nu een simpel 'random-walk' probleem ('dronkeman-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 φ (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 eindpuntafstand 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.

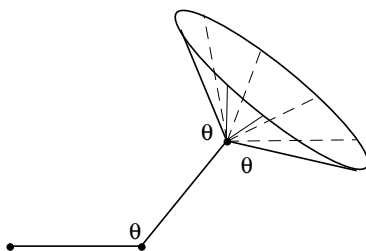
De statistische waarde (het gemiddelde) van het kwadraat van de eindpuntsafstand wordt weergegeven door:

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

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:

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

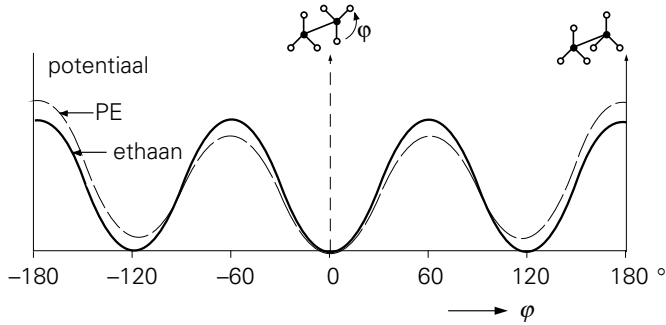


Figuur 2.8. Vrije draaibaarheid met vaste valentiehoek.

Deze formule geldt niet als θ dicht bij 0° of 180° 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 φ 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_∞ (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_∞ groter ten gevolge van al deze effecten. Enkele geschatte waarden:

	PE	PVC	PMMA	PVAc	PS
C_∞	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 ρ 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 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 eindpuntsafstand¹ 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:

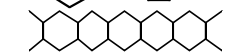
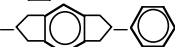
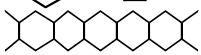
CH ₃ –(CH ₃)	2,8 kcal/mol
CH ₃ –(CH ₂ –CH ₃)	3,3
CH ₃ –(CH ₂ CH ₃ –CH ₃)	3,9
CH ₃ –(OH)	1,0
CH ₃ –(O–CH ₃)	2,7

¹ 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

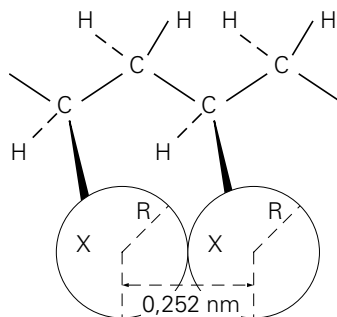
Dubbele ($\text{C}=\text{C}$) en drievoudige ($\text{C}\equiv\text{C}$) banden zijn *niet* draaibaar; de draaibaarheid van de naastliggende enkele bindingen wordt er echter door vergroot.

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
	bijvoorbeeld PC, polycarbonaat
	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 θ .

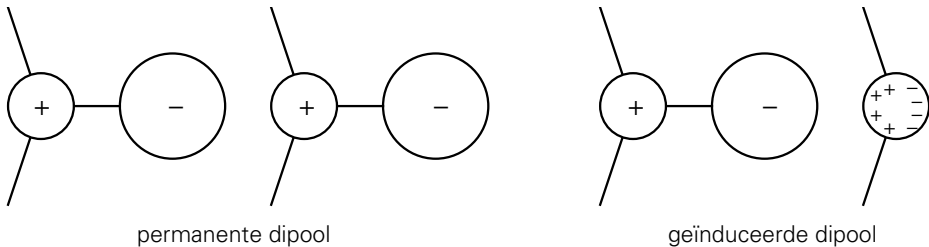
Bij aanzienlijke hindering is geen zig-zag vorm van de keten mogelijk; het aantal conformaties is hierdoor sterk beperkt.

Het effect van draaibaarheidsbelemmering is een vergroting van C_∞ , 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.

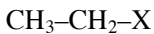
2.6. Ketensinteracties

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.

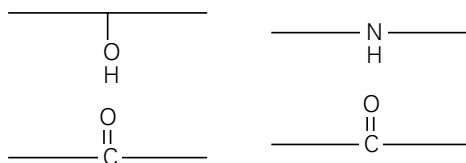
- *dipoolbindingen*; hierbij is de ladingsverdeling binnen een atoom of atoomgroep asymmetrisch ten opzichte van het zwaartepunt (zie figuur 2.11). Polaire groepen vormen permanente dipolen, die zich richten in het elektrisch veld van elkaar; dit geeft een elektro-statische aantrekkingskracht. De interactiekracht 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 ₃	0	-COOH	1,73
-O-CH ₃	1,2	-COOCH ₃	1,76
-NH ₂	1,2	-COCH ₃	2,78
-OH	1,69	-NO ₂	3,68
-Cl	2,05	-CN	4,0

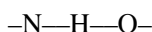
- *geïnduceerde dipool*; deze ontstaat wanneer een neutrale groep tijdelijk gepolariseerd wordt door inductie vanuit een naburige permanente dipool. De aantrekkingskracht is evenredig met $1/r^6$ en is enigszins temperatuurafhankelijk.

- *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:



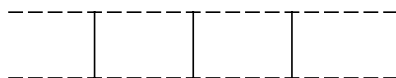
Dit geeft relatief sterke bindingen, zoals in nylon en cellulose. De waterstofbruggen zijn trouwens ook de oorzaak van de sterke binding tussen watermoleculen; vandaar dat water voor zo'n klein molecuul zo'n hoog kookpunt heeft!

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 grootte ρ ligt tussen 0 en 1; ρ 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 $20 \times 50 = 1000$)

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

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

ν_e hangt samen met ν , 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.