D 1986

KUNSTSTOFFEN 1986

H. M. Brüggemann

TERUGBLIK EN TOEKOMST

TNO
13935

In 1946 startte TNO het onderzoek aan kunststoffen door het oprichten van een apart instituut. Doel was de toen opkomende en snel groeiende kunststoffenindustrie bij het onderzoek en ontwikkelingswerk te kunnen ondersteunen.
Nu, 40 jaar later, blijkt de ontwikkeling op dit gebied nog steeds in volle gang te zijn.
Reden voor het Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (KRI-TNO) om het jubileumjaar 1986 aandacht te geven en een overzicht samen te stellen van de kunststofmaterialen en hun gebruiksmogelijkheden om daarmee de mogelijkheid tot kennisneming op het gebied van kunststoffen in Nederland te vergroten.
In totaal 60 paragrafen schetsen evenzovele auteurs een beeld van het hun betreffende vakgebied, waarin zij – zo mogelijk – verleden, heden en toekomst belichten.

INHOUD

- kunststoffen; hoe het begon
- kunststoffen voor algemeen gebruik
- enkele 'technische' kunststoffen
- thermoharde kunststoffen
- mengsels, vezels, composieten
- verwerking en vormgeving
- kunststofprodukten, getoetst aan de gebruikseisen
- toepassingsgebieden
- eigenschappen van kunststoffen; bijzondere toepassingen

Samenstelling: H. M. Brüggemann

KUNSTSTOFFEN 1986
TERUGBLIK EN TOEKOMST

Kunststoffen en Rubber Instituut TNO

Vormgeving en produktie:
Drukkerij Wyt & Zonen B.V.
Rotterdam

ISBN 90 6743 093 5 Prijs *f* 55,–

© Kunststoffen en Rubber Instituut TNO, Delft

VOORWOORD

Het is op 1 september 1986 veertig jaar geleden dat het Kunststoffen Instituut TNO werd opgericht.
Ter gelegenheid van dit jubileum leek het ons goed een Nederlandstalig boekwerk samen te stellen dat een overzicht geeft van de kunststoftechnologie op dit moment en van de verwachte ontwikkelingen in de toekomst. Het woord kunststof werd daarbij ruim opgevat, namelijk als synthetisch polymeer materiaal. Vandaar dat het boek ook artikelen bevat over verfsystemen, holle vezels voor membraanscheidingsprocessen, controlled releasetoepassingen, e.d.

Aan dit boek hebben veel auteurs bijgedragen; ik dank allen en vooral ook de samensteller, Drs. Ing. H. M. Brüggemann, voor hun enthousiasme, waardoor het mogelijk werd dit omvangrijke werk in slechts enkele maanden gereed te krijgen.

Prof. Dr. Ir L. C. E. Struik,
directeur Kunststoffen en Rubber Instituut TNO.

INHOUD

Voorwoord, *L. C. E. Struik* – 5
Inleiding, *H. M. Brüggemann* – 9

Kunststoffen; hoe het begon

Voorgeschiedenis van de kunststoffen, *T. Frieling* – 12
Het macromolecuul vóór 1946, *A. J. Staverman* – 15
De Nederlandse kunststoffenindustrie sedert de jaren vijftig, *B. van Daalen, J. C. de Ridder, G. M. E. Smit, R. Willems* – 18

Kunststoffen voor algemeen gebruik

De drie polyethenen, *P. L. M. Dols* – 22
Polypropeen, *J. H. L. Choufoer, R. M. van Steenbergen* – 29
Polystyreen: voorbeeld van geleidelijke evolutie, *G. E. Berendsen* – 34
Polyvinylchloride, *C. Blanjean* – 40

Enkele 'technische' kunststoffen

ABS, *G. C. Valkoog* – 47
Polyamiden, *H. M. Caesar, J. L. Cohen* – 51
PPO = poly 2,6-dimethylparaphenyleenoxide en zijn technologie historie, *J. Bussink* – 57
Polyacetalen, *E. Wolters, H. D. Sabel* – 61
Thermoplastische polyesters, *H. M. Caesar, D. W. Koetsier* – 66
PMMA, *L. G. Kruithof* – 73
Polycarbonaat, *K. Kircher* – 78
Thermoplastische rubbers, *A. L. Bull, H. F. Vermeire* – 82

Thermoharde kunststoffen

Polyesters in thermohardende applicaties, *A. J. de Koning, R. van der Linde* – 87
Fenoplasten, *A. Cardon* – 93
Aminoplasten, *A. Tinkelenberg* – 98
Polyurethaan, *G. Loew* – 102

Mengsels, vezels, composieten

Industriële toepassingen van polymeermengsels, *W. L. Sederel* – 110
Supersterke Vezels, *P. J. Lemstra, N. Berendsen* – 115
Vezelversterkt polymeer constructiemateriaal, *R. J. Schliekelmann* – 124
Moderne vezelversterkte materialen, *W. H. M. van Dreumel* – 127

Verwerking en vormgeving

Polymeerverwerking, *H. E. H. Meijer* – 134
Fundamentele aspecten van de vormgevingstechnieken, de rol van modelproeven, *H. Janeschitz-Kriegl* – 139

Spuitgieten, *W. van der Meulen* – 142
Blaasvormen, *R. Groeneboom* – 149
Thermovormen, *J. J. M. Cormont* – 154
Rotatiegieten, *R. van der Wijk* – 159
Verwerking van met lange vezels versterkte kunststoffen, *J. A. A. M. Dijns, J. H. van Giessen, D. C. Hoff* – 163
Coaten met PVC, *J. J. M. Cormont* – 168
Het wikkelen van folies tot rollen, *L. C. E. Struik* – 173

Kunststofprodukten getoetst aan de gebruikseisen

CAE bij het ontwikkelen van kunststof en rubber produkten, *J. C. Molijn, J. Zeilmaker* – 179
Produktonderzoek, *T. A. der Kinderen, W. J. van Veen* – 184
Niet-destructief onderzoek, *H. A. Geerars* – 189
Mechanisch gedrag bij langeduurbelasting, *D. J. van Dijk* – 197
Langeduurgedrag en degradatie van kunststofprodukten, *J. D. M. Wisse* – 203
Faalgedrag in de praktijk, *J. L. Spoormaker* – 211
Kunststofprodukten in de afvalfase, *A. D. Smout* – 217

Toepassingsgebieden

Kunststoffen in de bouw, *N. G. van Bergen van der Grijp* – 220
Rubberbitumen in de wegenbouw, *A. von Meier, J. C. P. Heerkens* – 223
Kunststoftoepassingen in de waterbouw, *K. A. G. Mouw* – 229
Verf, *H. J. de Vries* – 234
Verpakkingen, *C. Sonneveld* – 239
Automobielbouw, *M. J. M. Luijten* – 243
Textiel, *P. C. Limburg* – 248
Vezelversterkte kunstharsen in lucht- en ruimtevaartconstructies, *J. J. Cools* – 257
Kunststoffen in de scheepsbouw, *G. Hamm* – 265

Eigenschappen van kunststoffen, bijzondere toepassingen

Mechanische eigenschappen van kunststoffen en rubbers; relatie tussen voorgeschiedenis, structuur en eigenschappen, *L. C. E. Struik* – 272
Mechanische eigenschappen van kunststoffen en rubbers; het viscoëlastisch gedrag, *L. C. E. Struik* – 279
Elektrische eigenschappen van kunststoffen, *J. van Turnhout* – 285
Toepassingen van elektrisch geladen kunststoffen, *J. van Turnhout* – 296
Geleidende polymeren, *K. E. D. Wapenaar* – 306
Piëzopolymeren: niet alledaagse materialen met talrijke toepassingsmogelijkheden, *P. Klaase* – 311
Kunststoffen als optisch uitleesbare informatiedragers, *J. Schrijver, G. H. Werumeus Buning* – 322
Membranen voor gasscheiding, *J. H. M. Albers, C. A. Smolders* – 329
Gereguleerde afgifte van bioactieve stoffen, *J. Olijslager, J. Feijen* – 337
Hydrofiele polymeerlegeringen, *A. H. A. Tinnemans* – 342

INLEIDING

Veertig jaar geleden, in 1946, werd het Kunstoffen Instituut TNO opgericht. Doel was de toen opkomende kunststoffenindustrie in Nederland bij het onderzoek en ontwikkelingswerk te kunnen helpen. Sindsdien is er bij TNO en de industrie veel veranderd. Op het gebied van kunststoffen zijn de kennis en de technologie enorm vooruitgegaan. Toch is er nog steeds sprake van een voortdurende vernieuwing. Net als 40 jaar geleden zijn er steeds weer nieuwe of betere materialen, die leiden tot steeds weer nieuwe toepassingsmogelijkheden.
Natuurlijk is er sprake van een wisselwerking. Veel technische problemen noodzaken tot het zoeken naar oplossingen; oplossingen waarbij kunststoffen een rol kunnen spelen.

1946-1986, veertig jaar ontwikkeling

Vooral in de beginperiode verdrong kunststof glas, keramiek, metalen, hout en andere natuurvezelmaterialen in veel al bestaande produkten. Daarna zijn door de vele mogelijkheden van kunststoffen ook betere vervangingen en geheel nieuwe toepassingen mogelijk gebleken. Als materiaalgroep hebben ze een eigen plaats gekregen; kunststoffen zijn niet meer weg te denken uit onze samenleving. Was het in de eerste twintig jaar na de 2e Wereldoorlog zo, dat kunststoffen vooral doordrongen in sectoren als verpakking, huishoudelijke apparatuur en de woning- en utiliteitsbouw; in de tweede periode van twintig jaar was er sprake van een sterke toeneming in sectoren als de geneeskunde, de automobielbouw, de vliegtuigbouw/ruimtevaart en de electronica/communicatie en informatie-industrie.

Figuur 1. Wereldkunststofproduktie (miljoen ton).

Figuur 2. Stijfheid van technische kunststoffen (Dupont).

5 ontwikkelingstrends

De gang naar hoogwaardiger toepassingen was mogelijk door de introductie van nieuwe thermoplastische kunststoffen met vaak betere eigenschappen, vooral wat betreft stijfheid, sterkte en temperatuurbestandheid, die in sommige gevallen al meer dan 300°C bedraagt. Het gaat hier vooral om kunststoffen zoals (versterkt) PEEK, PPS, PEI, PES, PA46, Xydar, PI etc.
Het is ook mogelijk gebleken om twee of meer thermoplasten te mengen of zelfs tot een legering te maken. Deze 'nieuwe' materialen hebben in sommige opzichten soms betere eigenschappen dan de oorspronkelijke materialen, maar zij kenmerken zich in de meeste gevallen toch vooral door een betere prijs-prestatie verhouding voor bepaalde toepassingen. Men kan het materiaal immers aanpassen aan de specifieke eisen die aan het eindprodukt worden gesteld en daarbij – vanzelfsprekend – de kostprijs zo laag mogelijk houden.
Een derde belangrijke ontwikkelingstrend is die van de nieuwe versterkingsmogelijkheden met bijvoorbeeld koolstof- en aramidevezels, zowel voor de eerder genoemde hoogwaardige thermo-

plasten als voor de thermohardende kunststoffen. De hoogwaardige vezelversterkte thermoplasten komen met betrekking tot sterkte en stijfheid nog niet in de buurt van de versterkte thermoharders, maar zijn wat dat betreft al wel vergelijkbaar met metalen. Dit is mede reden dat een verdergaande substitutie van metalen door kunststoffen mag worden verwacht.
Voorts moet de moderne ontwerp-techniek worden genoemd. In kunststof kan verregaand integraal worden geconstrueerd. Daarmee wordt bedoeld dat waar vroeger een produkt, bijvoorbeeld in metaal, uit veel onderdelen werd samengesteld, datzelfde produkt nu vaak als één geheel in kunststof kan worden vormgegeven. De huidige rekenfaciliteiten spelen hierbij een belangrijke rol: Voor het ontwerpen, berekenen en vormgeven van kunststofprodukten komen steeds meer rekenprogramma's ter beschikking.
Ook produkten uit versterkte thermoharde kunststoffen kunnen met rekenprogramma's en geprogrammeerde wikkelmachines zeer optimaal vorm worden gegeven. Voor grote vormstukken uit met lange vezels versterkte thermoplastische plaatmaterialen lijkt de perstechniek in opkomst. Tenslotte wordt geconstateerd dat ook de vormgevings- en produktiemethoden zijn uitgegroeid van primitief-ambachtelijk tot vaak zeer geavanceerde technieken, waardoor kunststofprodukten – als dat nodig wordt geacht – aan de hoogste kwaliteitseisen kunnen voldoen en op reproduceerbare manier kunnen worden vervaardigd. Het spuitgietproces is daarvan het beste voorbeeld, het is vooral voor thermoplasten,

Tabel 1. Besparing van enkele metalen in de VS door het gebruik van kunststoffen in procenten van de produktie

staal	4
koper	10
zink	21
lood	42

Tabel 2. Kunststofverbruik in Nederland in % in verschillende sectoren

verpakking	25...30
bouw	20...25
elektr. apparatuur	15
huish. artikelen	5
meubels	5
auto's	5...10
lijmen, verven	10
overig	5...10

Figuur 3. Substitutie van metalen door technische kunststoffen. (Du Pont de Nemours International S.A.).

een gemakkelijke en goedkope vormgevingstechniek voor grote series. Daartoe dragen moderne besturingstechnieken bij, alsmede robotisering en automatische gegevensverwerking. Daarbij is de capaciteit van de spuitgietmachine zelf geleidelijk aan sterk toegenomen.

Door verdergaande ontwikkeling ook steeds meer kennisbehoefte

Al deze ontwikkelingen – materialen, constructiewijzen en vormgevingstechnieken – zijn eerst na veel en langdurige research produktierijp en bruikbaar geworden. Vooral de grote chemische concerns en in mindere mate de machinefabrikanten waren en zijn hierbij gangmakers. Zij spelen met hun R & D in op de latente behoeften van industrie en consument.
Door de sterke groei en de technologische ontwikkelingen lijkt de begintijd van de kunststoffenindustrie nu primitief en ambachtelijk. Er is hier en daar al sprake van een zekere nostalgie. Sommigen verzamelen zelfs kunststofprodukten uit die eerste tijd, een trend waar de handel in curiosa al aardig op inspeelt. Ook in Duitsland leeft dit gevoel; daar is onlangs een vereniging opgericht, die zich beijvert om een kunststof-museum met een 'informatief' karakter te stichten.
De nieuwe en vooral de hoogwaardige toepassingen – zowel thermoplastische als thermoharde – vergen een zorgvuldige ontwikkelingsgang. Er is daarom een toenemende behoefte aan grondige kennis van het gedrag van de materialen en aan rekenmethoden, waarbij computers niet meer kunnen worden gemist. Dit betekent dat grondstofleveranciers, verwerkers en industriële gebruikers van kunststofprodukten bij

Tabel 3. Gebruik van kunststoffen in 1985.

Gebruik	Wereldwijd		Nederland
LDPE	18%		19%
LLDPE	3		1,5
HDPE	9	69%	8
PP	10		8
PVC	20		23
PS	9		12
PUR	6		6
UP	2		2
EP	1	17,5%	
PF	4		
MF/UF	4,5		
ABS	2,5		1
PA	1		
PC	0,5		
PPO mod.	0,3		
POM	0,4		
PET/PBTP	6		
PMMA	0,6		
PTFE	0,04		
overig/afronding	1		19,5
totaal	100%		100%
	60×10^6 ton		$0{,}75 \times 10^6$ ton

de uitoefening van hun functie over en weer steeds meer de noodzaak zullen ervaren zich de benodigde kennis te verwerven. Dit wordt nog extra gestimuleerd door de op handen zijnde wetgeving inzake de produktaansprakelijkheid, die noopt tot voortdurende zorg en toetsing van de produktkwaliteit in de diverse stadia van het voortbrengingsproces. Bijzondere aspecten hierbij zijn de al of niet vermeende gevaren en de milieu-effecten die het gebruik van kunststoffen met zich brengen.

De toekomst

De kunststoffenindustrie is nu echt volwassen geworden. Zij is steeds meer in staat aan de hoogste verwachtingen te voldoen. Zij heeft daarnaast nog steeds het elan om nieuwe uitdagingen niet uit de weg te gaan: Veertig jaar jong en nog een grote toekomst voor zich.
Het is opmerkelijk, dat de technologische ontwikkeling en de grote groei van de kunststoffen vooral bij de thermoplasten plaatsvindt, terwijl de start juist bij de thermoharders lag. De vele, gemakkelijke en goedkope vormgevings-mogelijkheden voor thermoplasten spelen ongetwijfeld een belangrijke rol, maar de grote keuzemogelijkheid in thermoplasten en de ruime aanpasbaarheid van de materiaaleigenschappen aan de produkteisen lijken toch wel de stuwende kracht voor deze grote groei te zijn.
Er is geen reden om aan te nemen, dat de groei in de toekomst minder zal zijn. Integendeel, de genoemde factoren zijn de laatste jaren – zoals beschreven – juist sterker geworden, zodat het gebruik van kunststof als constructiemateriaal in een versneld tempo zal toenemen. Huizen, schepen, automobielen en vliegtuigen, geheel van kunststof, zijn geen utopie meer. Hier en daar is deze gedachte eigenlijk nu al werkelijkheid.
Minder opvallend, maar daarom niet minder spectaculair, zullen de toekomstige toepassingen zijn, waarbij heel specifieke fysische en of chemische eigenschappen van polymere materialen worden benut. Enkele bijdragen in dit boek gaan ook op dit soort toepassingsmogelijkheden nader in.

Figuur 4. Prestatieverbetering van enkele machinefuncties voor de gemiddelde 2000 kN spuitgietmachine (1965 = 100).

Wat het Kunststoffen en Rubber Instituut bij zijn 40-jarig jubileum voor ogen stond was een overzicht samen te stellen van de kunststof materialen en hun gebruiksmogelijkheden om daarmee de mogelijkheid tot kennisneming op het gebied van kunststoffen in Nederland te vergroten.

In 60 paragrafen schetsen evenzovele auteurs een beeld van het hun betreffende vakgebied, waarin zij – zo mogelijk – verleden, heden en toekomst belichten. Het geheel overziende mag worden geconcludeerd, dat er een goed overzicht over kunststoffen is ontstaan. Het KRI-TNO dankt allen – auteurs en andere medewerkers – voor hun bijdrage aan de totstandkoming van dit overzicht.

Ir. T. Frieling - Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

VOORGESCHIEDENIS VAN DE KUNSTSTOFFEN

Dat kunststoffen niet meer weg te denken zijn in onze samenleving is inmiddels een versleten gezegde. Niettemin is de invloed zo groot dat, als we de geschiedenis van het mensdom indelen naar het gebruik van zijn materialen, na het stenen, het bronzen en het ijzeren tijdperk, we nu het kunststof tijdperk aangebroken kunnen achten. Als beginpunt zouden we daarvoor medio de twintigste eeuw kunnen aanwijzen. Vanaf dat punt is de groei van de kunststoffen duizelingwekkend (fig. 1).

Figuur 1. Produktie van kunststoffen.

Aan deze ontwikkeling is ruim een eeuw zoeken en werken voorafgegaan. In grote lijnen kan dit tijdperk worden ingedeeld in twee perioden:
In de eerste periode werd voornamelijk gewerkt aan het modificeren en verbeteren van natuurprodukten; vanaf het begin van deze eeuw kwamen de volledig synthetische materialen in de aandacht.
Veel eerder, in de vroege oudheid werden organische materialen al als constructiemateriaal gebruikt. De Bijbel geeft in Exodus (hoofdstuk 2) een mooi voorbeeld. Hierin neemt de moeder van Mozes 'een kistje van biezen, en belijmde het met lijm en met pek; en zij leide het jongsken daarin, en leide het in de biezen aan de oever van de rivier'. In feite hebben hier een voorloper van de moderne vezelversterkte kunststof boot. [1].
Het gebruik van schellak (een harsachtige afscheiding van een schildluis) in het oude India is een ander voorbeeld. Nog veel andere 'prehistorische' gevallen zijn bekend en beschreven [1, 3]. Het zijn echter steeds natuurprodukten, soms combinaties ervan.
In de negentiende eeuw begon men de natuurprodukten te modificeren om materialen met specifieke eigenschappen en/of specifieke vormgevingsmogelijkheden te creëren. Dit geschiedde niet systematisch op basis van inzicht maar via empirie: beter te omschrijven als 'mengen en roeren'. In deze periode kwamen toch veel ontwikkelingen tot stand; sommige hebben het tot de dag van vandaag uitgehouden. Tussen 1820 en 1850 werkten Hancock en Goodyear aan de vulkanisatie van natuurrubber, waardoor op aanvaardbare manier rubberprodukten konden worden geperst. De nitrering van cellulose leidde in eerste instantie tot een produkt dat als explosief toepassing vond. Later (1862) werd door Parkes (Engeland) in de combinatie cellulosenitraat met oplosmiddel een materiaal ontwikkeld dat hard was bij kamertemperatuur en bij hogere temperaturen vervormbaar was: de eerste thermoplast! Hyatt (USA) vindt in de combinatie cellulosenitraat - kamfer een zachter en goed vormbaar materiaal, dat als vervanging van ivoor voor de vervaardiging van biljartballen werd gebruikt.

Veel andere natuurlijke polymere stoffen werden gemodificeerd met behulp van chemische reacties tot bruikbare materialen. Caseïne uit melk werd met formaldehyde tot kunsthoorn gevormd. Beenderen, bloed, gist, lederafval waren weer andere leveranciers van eiwitachtige materialen die via chemische behandeling in bruikbare produkten werden omgezet [2,3a]. Ook teerachtige produkten (asfalt, bitumen) worden genoemd als componenten van plastische mengsels.

Het op commerciële schaal vervaardigen van volledig synthetische kunststoffen vond plaats in het begin van de twintigste eeuw. De wortel van dit gebeuren ligt weliswaar in de 19e eeuw, zoals de polymerisatie van vinylchloride (1835) en de eerste polycondensatie van fenol en formaldehyde (1872), doch de vervaardiging van praktisch bruikbare produkten zou nog een tijd op zich laten wachten.

Het was Baekeland (van oorsprong Belg, later naar de Verenigde Staten vertrokken), die de reactie tussen fenol en formaldehyde heeft leren beheersen door de goede combinatie van druk en temperatuur en het kiezen van de juiste katalysator. Bayer vond in 1872 dat de reactie van fenol met acetaldehyde onder invloed van een zuur een harsachtig produkt opleverde. Blumer octrooicerde een proces met fenol en formaldehyde, ter vervanging van schellak, in 1902. Het produkt bleek echter een slecht surrogaat. In 1907 meldde Baekeland zijn octrooien aan en in 1909 maakte hij zijn onderzoekingen publiek. Aan de naam Backeland werd de produktnaam Bakelite ontleend, de produktie vond plaats in de General Bakelite Company [5, 6, 7].
Tot op de huidige dag worden de fenol-formaldehydeharsen, en de later ontwikkelde ureum-formaldehyde en melamine-formaldehyde analogons gebruikt.
In de jaren twintig kwam een halfsynthetische thermoplast tot commerciële ontwikkeling: cellulose-acetaat.
Vanaf deze tijd ontstond er steeds meer inzicht in de structuur van de polymeren op grond waarvan doelbewuster naar verbetering van de materialen en nieuwe produkten kon worden gezocht.
Omstreeks 1930 kwam de industriële produktie van volledig synthetische thermoplasten op basis van polyadditie tot stand. De produktie van polystyreen werd ongeveer gelijktijdig in Duitsland (I.G. Farben) en in de Verenigde Staten (Dow) geïnitieerd. Ook de andere twee 'groten' van de thermoplastfamilie vonden hun industriële oorsprong in de jaren dertig. Het eerste polyetheen werd op laboratoriumschaal in 1933 by ICI vervaardigd. Aan het eind van de jaren dertig werd de inspanning van verdere ontwikkeling vergroot. Door de dreigende oorlog werd – voor het gebruik van radar – de noodzaak gevoeld te kunnen beschikken over een materiaal met een lage diëlektrische constante. In latere jaren zou polyetheen – naar hoeveelheid gemeten – de nummer 1 van de kunststoffen worden [9].
Polyvinylchloride kwam in eerste instantie voornamelijk in Duitsland tot ontwikkeling, toen reeds onder druk van een toenemend materiaaltekort.
Vele andere – min of meer – specialistische materialen, vaak thermoplasten zouden volgen.
Het is onmogelijk om in dit korte bestek alle ontwikkelingen te beschrijven. Ter illustratie wordt in bijgaande tabel een overzicht gegeven van de belangrijkste historische gebeurtenissen in het ontstaan en de ontwikkeling van kunststoffen.

Geschiedenis van de Kunststoffen

1833 Braconnet (F) vervaardigt cellulosenitraat uit stro, linnen en zaagsel
1834 Von Liebig ontdekt de reactie tussen melamine en formaldehyde tot harsachtig produkt
1835 Regnault polymeriseert vinylchloride tot PVC
1839 Simonin maakt polystyreen bij destillatie van styreen; hij dacht dat het oxydatie was. Goodyear vindt de vulkanisatie van rubber uit.
1847 Berzelius maakt de eerste polyester uit glycerol en wijnsteenzuur
1855 Parkes (Engeland) krijgt octrooi op cellulosenitraat
1862 Parkes stelt zijn Parkesine tentoon, cellulosenitraat gemengd met een kleine hoeveelheid oplosmiddel
1868 Hyatt (USA) vervaardigt celluloid uit cellulosenitraat en kampfer (in '70 octrooi)
1869 Hyatt vervaardigt biljartballen uit celluloid als substituut voor ivoor
1870 Octrooi op oertype spuitgietmachine door Smith en Locke.
1870 Oktrooi Hyatt (zie 1868)
1872 Von Bayer (D) vindt reactie tussen fenol en aldehyde tot harsachtige massa
1890 Begin van de technische vervaardiging van cumaronharsen
1897 Krische en Spittele vervaardigen kunsthoorn uit caseïne en formaldehyde (Galalith)
1902 Octrooi van Blumer voor vervaardiging van een 'schellakachtige' hars uit fenol en formaldehyde
1907 Baekeland meldt octrooi voor het hitte en drukproces voor de vervaardiging van fenol formaldehyde harsen
1910 General Bakelite Company vervaardigt PF-harsen op commerciële schaal. De naam Bakelite afgeleid van Baekeland wordt merknaam
1911 Oprichting van het tijdschrift 'Kunststoffe', het eerste geheel aan kunststoffen gewijde tijdschrift met onder andere Baekeland in de redactieraad
1912 General Electric begint produktie van alkydharsen
1918 H. John vervaardigt hars door reactie van ureum met formaldehyde
1926 Ecket & Ziegler bouwen de eerste moderne spuitgietmachine voor kunststoffen
1927 Röhm en Haas fabriceren acrylaatharsen
1927 Begin van de produktie van cellulose-acetaat

1930 Dow (USA) en I.G. Farben (D) beginnen met de technische bereiding van polystyreen
1931 I.G. Farben (D) begint met produktie van PVC
1931 ICI octrooi voor PMMA
1931 Eerste polyamide octrooi van Carothers
1932 Beck verkrijgt octrooi op schroefplasticering bij spuitgietmachines
1933 Ellis verkrijgt octrooi over onverzadigde polyesters
1933 ICI begint experimenten met polymerisatie van etheen
1934 ICI begint produktie van PMMA onder de handelsnaam Perspex
1935 ICI vervaardigt 8 g polyetheen
1937 Du Pont begint met de produktie van nylon
1938 I.G. Farben heeft octrooi op polycaprolactam - nylon 6
1938 Du Pont vervaardigt nylon 6-6 vezels
1939 ICI begint polyetheen produktie
1939 Houwink schrijft 'Chemie und Technologie der Kunststoffe'
1940 Begin van produktie van melamine-formaldehyde harsen
1943 Du Pont begint PTFE-produktie (Teflon)
1945 ICI begint Terylene-produktie (lineaire polyester)
1946 United Staes Rubber verwerft octrooi betreffende ABS-copolymeer
1947 Goodrich en Bakelite vervaardigen zacht PVC schuim
1950 BASF (D) vervaardigt polystyreenschuim
1952 Vervaardiging van hard PVC-schuim
1952 Bakelite vervaardigt PF-schuim
1953 Ziegler vervaardigt het hoge dichtheid polyetheen volgens het lage druk proces
1954 Ankerwerk komt als eerste op de markt met een spuitgietmachine met schroefplasticering
1956 Montecatini brengt polypropeen op de markt (stereospecifieke polymerisatie)

Literatuur

1. J.A. Brydson, Plastics Materials, London, 19.. Chapter 1. The historical development of plastics materials
2. Dr. O. Kausch, Handbuch der künstlichen plastischen Massen. Systematische Patentübersicht, München, 1931
3. W. Glenz, Kunststoffe- ein Werkstoff macht Karriere, München, 1985. S 9-12.
   (a) Dr. O. Krätz, So fing es an
   (b) Dr. R. Gäth, Streiflicher aus der Geschichte der Kunststoffchemie
4. Dr. A. E. Schouten en Dr. Ir. A. K. van der Vegt, Plastics, Utrecht, 1966 hoofdstuk 1.4, Historische ontwikkeling
5. 80 Jahre Kunstharze; Fast vergessene Erfinder, Hoechst A.G., Frankfurt am Main, 1982
6. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Volume 10, p. 1-3
7. Kunststoff-Handbuch, Band X, Duroplaste, p. 6-11, Carl Hanser Verlag, München, 1968
8. J. van de Ven, Vijftig jaar kunststofhistorie, Plastica 22, 1969, p. 66-68
9. A. Renfrew en P. Morgan, Polythene, llife, London, p. 1-8
10. Kunststoff-Handbuch, Band II, Polyvinylchloride, Carl Hanser Verlag, München, 1963, p. 1-8
11. R.F. Boyer, Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives, Reinhold, New York, 1952, p. 22-25

Prof. dr. A. J. Staverman (Leiden)

Het macromolecuul vóór 1946

'Bijna alle innovaties van de moderne techniek hebben hun ontstaan te danken aan vroeger fundamenteel onderzoek. Aan de andere kant... is het hedendaagse experimentele onderzoek niet mogelijk.... zonder moderne technische hulpmiddelen.'
Aldus Casimir in zijn boeiende autobiografie [1].
Om de wisselwerking tussen wetenschap en techniek te karakteriseren introduceert Casimir de term 'wetenschap-technologiespiraal'. Inderdaad is het model van een spiraal heel toepasselijk: de wetenschap bevrucht de techniek, de technologie bevrucht de wetenschap en iedere keer gaat de kennis van de mensheid een stapje vooruit. Dat de wisselwerking tussen wetenschap en techniek intens is, is algemeen bekend, maar niet iedereen beseft, dat de wegen waarlangs zij voortschrijden totaal verschillend zijn. Sommige heel belangrijke vorderingen van de wetenschap hebben (totdusver) niet geleid tot technische toepassing en sommige heel belangrijke technische ontwikkelingen berusten op simpele en soms al lang bekende inzichten. Terwijl wetenschappelijke onderzoekers vaak snel nieuwe produkten van de industrie in hun onderzoek gebruiken, duurt het meestal vrij lang, minstens 10 jaar, vóór een wetenschappelijke ontdekking tot een commercieel produkt heeft geleid.
Casimirs restrictie tot 'innovaties van de moderne technologie' is essentieel. Immers de mensheid heeft enige duizenden jaren technische vorderingen gemaakt die niet gebaseerd waren op resultaten van fundamenteel onderzoek, maar op empirie, intuïtie of toevaltreffers.
Met betrekking tot de ontwikkeling van materialen is het duidelijk, dat innovatie op basis van fundamenteel inzicht pas mogelijk werd, toen de atomaire en moleculaire structuur van vaste stoffen duidelijk begon te worden. Gezien het feit, dat een bekend chemicus nog in 1910 de realiteit van atomen in twijfel kon trekken, is het begrijpelijk, dat pas in het tweede kwart van deze eeuw fundamenteel inzicht in materiaal eigenschappen kon ontstaan. Voor kunststoffen is dat moment gekomen in 1924, toen Staudinger [2] het begrip 'macromolecuul' invoerde met de expliciete bedoeling het bestaan te postuleren van moleculen bestaande uit een zeer groot aantal atomen, verbonden door primaire valentiebanden. Dit was in tegenspraak met de in die tijd algemeen veronderstelde structuur van 'micellen' en 'associatie-complexen' voor alle 'colloiden'.
Acceptatie van het begrip macromolecuul werd ook belemmerd, doordat organici een ondubbelzinnige chemische formule essentieel achtten voor het karakteriseren van een chemische verbinding. Vaak werden daarom de experimentele waarnemingen verklaard door ringverbindingen aan te nemen. Ook het feit, dat in kristallijne polymeren vaak eenheidscellen werden gevonden kleiner dan de veronderstelde macromoleculen, droeg bij tot de afwijzing daarvan. Maar ook Staudinger zelf droeg bij tot het ontstaan van controversen. Zijn argumenten voor het bestaan van macromoleculen waren gedeeltelijk niet erg sterk en gedeeltelijk aanwijsbaar fout. Zijn voornaamste argument was, dat men van een 'polymeer' zoals cellulose derivaten kan maken en deze weer omzetten in cellulose met behoud van het, osmotisch bepaalde, moleculair gewicht. Een ander argument was dat moleculair gewichten gemeten in verschillende oplosmiddelen, even groot waren. Inderdaad zijn deze argumenten, achteraf gezien, juist, en de invoering van osmotische metingen was een belangrijke stap vooruit. Maar de constantheid van het moleculair gewicht zou ook wel het gevolg kunnen zijn van het bestaan van maximale stabiliteit voor een bepaald soort associatie-complexen. De onzekerheid werd nog vergroot door wantrouwen van organici tegen de interpretatie van fysische metingen. Nog in 1939 beweerde Fredenhagen op intuïtieve gronden, dat voor zeer grote moleculen de wet van Raoult niet geldt. Om dit te weerleggen is thermodynamica ontoereikend. Essentieel is hier de toepassing van statistische mechanica, in die tijd voor chemici een ontoegankelijk gebied van wetenschap.
De grootste oppositie ondervond Staudinger tegen twee halsstarrig volgehouden apert foute en onnodige argumenten. Hij beweerde: 1° dat de intrinsieke viscositeit, $[\eta]$, van een macromolecuul in oplossing evenredig is met het moleculair gewicht: $[\eta] = KM$ (wet van Staudinger) en 2°

dat dit het gevolg is van het feit dat macromoleculen lang gerekt en stijf zijn.
Later is aangetoond, dat voor stijve rechte moleculen de intrinsieke viscositeit niet evenredig is met de lengte L, maar met L^2, dus met M^2, zodat de twee intuïtieve veronderstellingen van Staudinger onverenigbaar zijn. Bovendien is de tweede veronderstelling in strijd met algemeen geaccepteerde opvattingen over rotatie rondom valentiebanden. Het schijnt echter, dat Staudinger, in de oorlog belast met de coördinatie van het macromoleculair onderzoek, de veronderstelling ook van lichte buigzaamheid van macromoleculen heeft verboden. Dit alles doet niets af aan de juistheid van zijn basisgedachte, die hem in 1953 terecht de Nobelprijs opleverde.
Veel overtuigender bewijs voor de conceptie van macromoleculen was het werk van Carothers bij Dupont omstreeks 1929, waarin macromoleculen werden gesynthetiseerd door klassieke condensatiereacties uit te voeren tussen polyfunctionele verbindingen. De polyesters en polyamiden van Carothers waren de eerste synthetische polymeren, waarvan de chemische structuur feitelijk ondubbelzinnig vaststond en het 6-6-polyamide werd de grondstof voor de eerste commerciële synthetische vezel. Die kwam op de markt in 1939, 10 jaar na de fundamentele ontdekking en helaas te laat om Europa te bereiken vóór de oorlog.
Vanaf dit moment draaide de wetenschap-technologiespiraal in de Verenigde Staten op volle toeren, niet alleen in het Manhattan-project, dat tot de atoombom zou leiden, maar ook in het minder spectaculaire, maar zeker even urgente, grote onderzoekproject, dat in korte tijd een aanzienlijke produktie van synthetische rubber zou opleveren. Onder de wetenschappelijke ontdekkingen, die dit programma opleverde, mag met ere genoemd worden de ontwikkeling van de elegante meting van de lichtverstrooiing voor de bepaling van moleculair gewicht en grootte door onze oud-landgenoot Debije. In Europa kwam de spiraal tot stilstand, althans in bezet gebied. Het is merkwaardig, dat op het Symposium over Macromoleculaire Stoffen van de Nederlandsche Chemische Vereeniging in 1943 in Utrecht de naam Carothers en het produkt nylon niet worden genoemd, terwijl de strijdvraag tussen micellen, associatieprodukten en macromoleculen als onbeslist wordt behandeld.
Het achterblijven van Europa was niet alleen het gevolg van de oorlog en van de hardnekkige controverse tussen Staudinger en een aantal meer fysisch ingestelde onderzoekers, waarvan vooral Mark en Meyer de woordvoerders waren. Er komt bij, dat in Europa een diepe kloof van onbegrip en wantrouwen bestond tussen organische chemici en fysici, waartegenover in Amerika veel meer het besef en de ambitie aanwezig was en is om alle takken van wetenschap te bestuderen en te gebruiken, die kunnen leiden tot vergroting van inzicht.
Exemplarisch is het advies dat omstreeks 1947 prof. Bayer uit Leverkusen gaf inzake de opzet van het Kunststoffeninstituut TNO. Op de vraag hoeveel organici, fysisch-chemici en fysici hij in een eerste opzet doelmatig achtte, was het antwoord: 'Uitsluitend organici, want fysici hebben nog nooit een nieuwe verbinding of reactie uitgevonden.'
Toch hebben juist de fysici een sterk argument bijgedragen tot de juistheid van het concept van het flexibele macromolecuul. Dat was de ontdekking dat de elastische kracht in rubbers zijn oorsprong vindt in verandering van de entropie en niet van de energie zoals bij metalen en glas. Immers, deze entropieveranderingen moeten corresponderen met veranderingen in het aantal moleculaire conformaties en die kunnen alleen optreden, als de moleculen veel conformaties kunnen doorlopen, dus zeer beweeglijk zijn. Dit inzicht was in 1934 naar voren gebracht door Mark en Guth enerzijds en door Kuhn anderzijds. Kuhn gebruikte het model van het 'kluwen-molecuul om de hoge viscositeit van macromoleculaire oplossingen te verklaren.
Daarmee bewees hij weliswaar, dat een macromoleculair kluwen een veel groter volume in beslag neemt dan de som der atomaire volumina (het 'droge' volume van het molecuul), maar niet dat deze kluwens beweeglijk zijn. De rubberelasticiteit is in feite de meest karakteristieke en unieke eigenschap van verbindingen bestaande uit lange flexibele moleculen en deze eigenschap komt alleen bij deze verbindingen voor. Reeds in 1806 had Gough aangetoond, dat rubber bij plotselinge rek warmer wordt en bij ontspanning afkoelt, en ook, dat de rekkracht bij constante lengte toeneemt met toenemende temperatuur. Gough kon dit niet verklaren aangezien in zijn tijd de begrippen entropie en molecuul onbekend waren. Hij sprak van vermindering van 'the faculty to absorb the caloric principle' als gevolg van de rek. De thermodynamica, die in de jaren vijftig van de negentiende eeuw tot ontwikkeling kwam, levert het bewijs, dat de door Gough gevonden verschijnselen samenhangen en wijzen op vermindering van de entropie bij rek. Dit werd nog eens bevestigd door Joule en Kelvin in 1859.

Maar het duurde tot 1934 alvorens de moleculaire oorsprong van deze entropievermindering was opgespoord.
Het is duidelijk, dat ook op macromoleculair gebied wetenschappelijk inzicht en technologie elkaar sterk beïnvloeden. Ook blijkt, dat de vooruitgang van de wetenschap-technologiespiraal lang niet altijd rechtlijnig of doelbewust is. De aard van deze spiraal brengt mee, dat technologische innovatie van een bepaald produkt vaak geschiedt buiten de industrie, die het oorspronkelijke produkt produceerde: nylon werd niet ontwikkeld door de textielindustrie maar door de chemische industrie.
Wel was het wetenschappelijk onderzoek, dat tot nylon leidde, doelbewust gericht op de ontwikkeling van nieuwe macromoleculaire verbindingen. Echter hoe doelbewust wetenschappelijk onderzoek ook is en behoort te zijn, ook hierin komen toevalstreffers voor. De ontdekking van 'polytheen' is een goed voorbeeld: het onderzoek, dat er toe leidde, was in het allereerste begin gericht op toetsing van de vergelijking van Van der Waals voor gassen en vloeistoffen. De uitvinders en hun researchleiding bij de ICI waren niet op zoek naar een nieuw polymeer. Zij waren geïnteresseerd in het effect van extreem hoge druk, aanvankelijk op fasescheiding, later op gasreacties. Zij zochten contact met de expert op het gebied van hoge drukken, prof. Michels, die experimenteerde in het Van der Waals laboratorium in Amsterdam.
In 'The Discovery of Polythene' beschrijft Gibson[3] uitvoerig de vergissingen, ongelukken en vertragingen van dit onderzoek, dat in maart 1933 leidde tot de afscheiding van een weinig wasachtige stof (waxy solid), toen een mengsel van etheen en benzaldehyde was onderworpen aan een druk van 2000 atmosfeer bij een temperatuur van 170°C. 'Polytheen' was ontdekt.
Alhoewel de onderzoekers, Fawcett en Gibson, een vermoeden (hunch) hadden, dat dit wel eens een interessante stof zou kunnen zijn, adviseerden zij in november 1933 om met het onderzoek van etheen voorlopig te stoppen, omdat het gevaar van explosies meebracht. Een nieuwe man, Perrin, werd belast met nader onderzoek. Deze slaagde erin na verbeteringen van de apparatuur, ook gesuggereerd door Michels, om in december 1935 enige grammen 'polytheen' te maken en van deze stof interessante eigenschappen vast te stellen. In 1939 werd het op commerciële schaal geproduceerd, wederom juist te laat om vóór de oorlog het vasteland van Europa te bereiken, maar wel juist op tijd om van onschatbare betekenis te zijn voor de ontwikkeling van radar-apparatuur door de geallieerden in de oorlog.
Er zijn meer voorbeelden te geven van innovaties in produkt-vreemde industrietakken en ook van technologische toevalstreffers afkomstig uit fundamenteel onderzoek. De conclusie van sommige vrijheidslievende onderzoekers, dat daarom alle fundamenteel onderzoek even belangrijk is, ja zelfs, dat het niet op toepassing gericht mag zijn, is echter even onzinnig als de mening, dat het bij het tennissen niet nodig is de bal een bepaalde richting te geven, omdat er ook wel eens bij toeval een bal in het goede vak terecht komt. Ook bij fundamenteel onderzoek is de motivering van de keuze van het gebied van onderzoek van groot belang. In het geval van 'polytheen' was dat de beslissing van ICI om te onderzoeken of zeer hoge druk wellicht een nieuw hulpmiddel (a new tool) in de chemische industrie zou kunnen zijn.

Duidelijk is, dat er direct na de oorlog in Nederland een sterke behoefte werd gevoeld om de wetenschap-technologiespiraal op het gebied der macromoleculaire materialen aan het draaien te krijgen. Het jaar 1946 was dus, allerminst toevallig, een goed gekozen moment voor de oprichting van een multidisciplinair Kunststoffeninstituut TNO.

Literatuur

1. H. B. G. Casimir, Het Toeval van de Werkelijkheid, Amsterdam 1984
2. H. Staudinger, Berichte *57*, 1203 (1924)
3. P. O. Gibson, The Discovery of Polythene, London 1964 (The Royal Institute of Chemistry) ook:
M. W. Perrin, Research *6*, 11 (1935)
E. Hunter, Advancement of Science 1961, 171.

*Ir. B. van Daalen, J. C. de Ridder, G. M. E. Smit, Ir. R. Willems**

De nederlandse kunststoffenindustrie sedert de jaren vijftig

De industriële geschiedenis begint in Europa na 1945

Wanneer men terugblikt in de geschiedenis van de kunststoffenindustrie, komt steeds de verleiding op, te verwijzen naar die allereerste ontdekkingen (Von Liebig, Regnault, Berzelius, Baekeland, Mathews, om enkele namen te noemen) en daarmede aan te tonen dat de kunststoffenindustrie 'helemaal niet zo jong is als algemeen wordt verondersteld'. Toch houdt men zichzelf en de lezer/toehoorder dan in zoverre een beetje voor de gek, dat er net gedaan wordt alsof er in de jaren dertig van de vorige eeuw (!) al sprake was van een 'kunststoffenindustrie'. Zelfs Staudinger, die in 1926 veel heeft bijgedragen aan de ontwikkeling van polystyreen, had zeker nog geen voorstelling over een industrie die zelfs maar de helft van de huidige omvang en capaciteit zou hebben.
Neen, wil men realistisch spreken over de ontwikkelingsgeschiedenis van de kunststoffenindustrie, dan begint ons verhaal in de periode kort na de Tweede Wereldoorlog: de jaren vijftig. Natuurlijk moeten wij daarbij wel erkennen dat de ontwikkeling in de Verenigde Staten een vroegere start kreeg. Reeds in 1930 werd in New York immers een symposium gehouden over plastics. In hetzelfde jaar richtte men ook in Londen het Plastics Institute op. In 1936 werd door ICI in Engeland Perspex geïntroduceerd, dat toen op industriële schaal werd vervaardigd. Maar toch: voor Europa begint de geschiedenis van de industriële ontwikkeling van kunststoffen pas echt na de oorlog '40-'45.

Een stormachtig begin

Het Kunststoffen Instituut TNO werd opgericht in 1946 bij het begin van deze industriële periode van een zo sterk toenemende activiteit als de wereld nog nooit eerder had meegemaakt. Van 2,5 miljoen kg (1935) vloog het wereldverbruik in dertig jaar naar het 4000-voudige: 10 miljard kg.

* Nederlandse Federatie voor Kunststoffen NFK Woerden

De branche, toen nog bestaande uit nauwelijks meer dan een handvol bakelietpersbedrijven, had zich vlak daarvoor, in 1945 georganiseerd in een vereniging. Het Kunststoffen Instituut zat meteen midden in de problematiek van die tijd: grote tekorten aan grondstoffen, contigentering van het Rijksbureau voor Chemische Produkten en importvergunningen voor zelfs de meest noodzakelijke machines. Ook matrijzenstaal was nauwelijks te krijgen. De groep bakelietfabrikanten had in die jaren circa 60 ton perspoeder per maand nodig waarvoor fenol uit de Verenigde Staten werd geïmporteerd met levertijden van maanden. Toen – toch ook reeds in de periode vlak na de oorlog – thermoplasten naast thermoharders begonnen op te komen, traden dezelfde problemen van stagnerende grondstoffenlevering aan het licht. Die tekorten duurden voort tot in de jaren vijftig.

TNO is er getuige van geweest, dat in die stormachtige beginperiode 'alles' van kunststof werd gemaakt, terecht maar vaak ook geheel ten onrechte. Het instituut heeft niet kunnen voorkomen dat het image van kunststoffen door zulke 'vergissingen' ernstig te lijden heeft gehad. Misschien moeten wij wel erkennen dat ook bij het Instituut de kennis nog moest worden verworven, voor een deel met vallen en opstaan. Wel trachtte TNO bij te dragen tot het zoeken naar een goed Nederlands woord in de plaats van 'plastics' dat toch door het grote publiek al snel werd vereenzelvigd met 'Ersatz', welke laatste term ons in de oorlog werd opgedrongen. Men heeft er zelfs de radio bij ingeschakeld om de prijsvraag voor het nieuwe woord onder de aandacht te brengen. Is 'kunststof' wel zo'n geslaagd equivalent? vraagt men zich nog wel eens af...

Grote behoefte aan voorlichting

De snelle ontwikkeling van de kunststoffen-industrie, gepaard aan een sterke import van produkten en steeds maar weer nieuwe kunststoffen die het palet van toepassingsmogelijkheden vergrootten, leidden tot

behoefte aan betere voorlichting. De Vereniging Nederlands Fabrikaat trachtte in 1947 een boekje tot stand te brengen waarin werd beschreven hoe deze produkten werden gemaakt. Of ook TNO hierin werd betrokken, is ons niet bekend, evenmin hebben wij kunnen nagaan of het boekje ooit kon worden gerealiseerd.

In de behoefte naar bewaking van de kwaliteit – en daarmede verbonden de instelling van keurings-commissies – zal het instituut zeker een belangrijke bijdrage hebben geleverd. Rond 1950 werd ook een begin gemaakt met de normalisatie van perspoeders en het uitgeven van kwaliteits-keurmerken.

Een hoogtepunt in de ontwikkeling van de Nederlandse kunststoffenindustrie is ongetwijfeld de eerste Nederlandse kunststoffenbeurs geweest, die in 1957 te Amsterdam werd gehouden onder de naam macroPlastic. Reeds 3 jaren later vond de tweede macroPlasticbeurs plaats, toen te Utrecht. De eerste grote, Europese kunststoffenbeurs te Düsseldorf – begin van een nog steeds voort-durende traditie – vond plaats in 1959. Naast dergelijke beurzen bestond er ook grote behoefte aan voorlichting door middel van congressen. Waren de 'Kunststoffendagen' al gestart in 1953 in het Koninklijk Instituut voor de Tropen te Amsterdam waar zij vele malen in latere jaren plaatsvonden, in 1960 werd het initiatief genomen tot het instellen van een commissie tot voor-bereiding van congressen die tot doel hadden de kennis over kunststoffen te vergroten. Ook de informatieve etikettering, succesvol gestart in de textielindustrie, is veelvuldig onderwerp van discussie geweest met de bedoeling, het publiek voor te lichten over materiaalsoort en eigen-schappen. Het bleek te ingewikkeld om echt op grote schaal te worden ingevoerd.

Het organiseren van internationale beurzen gebeurde in de late jaren vijftig zo frequent, dat men zich genoodzaakt zag een onderlinge afstemming te bewerkstelligen. Nederland, België, Frankrijk, Duitsland en Italië zouden in een cyclus worden opgenomen. Omdat Engeland nog niet in de EEG was opgenomen, liet men dat land gemakshalve maar buiten beschouwing. Tenslotte (1961) werd men het eens over een driejaarlijkse cyclus: Engeland, Duitsland en Nederland. Sindsdien zijn er tientallen beurzen in Europa geweest, de markt heeft zich niet gestabiliseerd maar de rol en de betekenis van Nederland als beurs-centrum is duidelijk teruggedrongen.

Snelle groei na 1962

Of er enige relatie bestaat tussen de internationale, snelle ontwikkeling op kunststoffengebied en de beperking van het vrije handelsverkeer is niet gemakkelijk vast te stellen. Een feit is wel, dat de import uit de VS in 1962 aanzienlijk werd afgeremd door het heffen van invoerrecht van niet minder dan 40%. Het betrof in het bijzonder de grondstoffen polyetheen en polystyreen. Deze beperking valt samen met een snelle groei van de Nederlandse kunststoffenindustrie, hetgeen ook tot uiting kwam in het instellen van diverse secties van de Nederlandse Federatie voor Kunststoffen: pers- en spuitgietbedrijven, vanouds de kern van de vereniging, werden aangevuld met geblazen holle voorwerpen en vacuümgevormde produkten. Er bestonden reeds secties grondstofproducenten, machine-importeurs en ook een sectie verpakkingen. Uit deze structuur blijkt dat de Nederlandse industrie nagenoeg het volledige gamma van verwerkingstechnieken in huis had. Toch moest nog steeds worden voldaan aan een grote vraag naar meer informatie, opleidingen, cursussen en praktijktrainingen. In deze behoefte heeft het KRI een opmerkelijke rol vervuld.

TNO en kunststoffen

Wetgeving
Van geheel andere aard is een activiteit waarbij TNO steeds sterk betrokken is geweest sedert de oprichting in 1964 van de Contactgroep Warenwet Commissie, op initiatief van de Nederlandse Federatie voor Kunststoffen. Door vele deskundigen uit de industrie, in samenwerking met TNO, is zeer belangrijk legislatief werk verricht voor de totstandkoming van de Warenwet, waarvan het Ontwerp Verpakkings-besluit deel uitmaakt. Een omvangrijke inventarisering ging vooraf aan onderzoek naar de toxiciteit van kunststoffen en hulpmaterialen in contact met voedingsmiddelen, hetgeen tenslotte heeft geleid tot het ontwerpen van wettelijke voorschriften voor het gebruik van kunststoffen ten behoeve van de verpakking van levensmiddelen.

Plasticzaal
Een nogal opmerkelijke uiting van het streven, meer voorlichting te geven aan het publiek en tegelijk in te spelen op de behoefte aan opleiding van jongeren, teneinde deze groep 'plastic minded' te maken, was het instellen van een 'plasticzaal' in het Nederlands Instituut voor Nijverheid en

Techniek te Amsterdam. In 1964 werd deze zaal ingericht en in de jaren daarna enkele malen vernieuwd en aangepast aan de snelle industriële ontwikkeling.

Verpakkingen
TNO, niet het KRI rechtstreeks maar wel het Instituut voor Verpakking, werd betrokken in de problemen voor de industrie welke ontstonden nadat de Nederlandse Spoorwegen op grond van enkele nare ervaringen besloot het vervoer van muurverf in plastic emmers te verbieden (1963). De toenmalige constructie van deze emmers was kennelijk ondoelmatig, hetgeen in 1964 leidde tot keurmerken, controlemethoden en voorschriften voor deze verpakkingen. Dat TNO – met adviezen vanuit de Federatie – het zijne heeft bijgedragen aan de ontwikkeling van een goede, doelmatige verfverpakking is duidelijk.
Ontwikkelingswerk van gelijksoortig karakter – alleen niet voorafgegaan door een calamiteit – was ook verbonden aan de grootschalige overgang van metalen draadkratten voor de melkhandel naar een kunststofkrat. Het ontwerp hiervoor kwam tot stand in de jaren zeventig. De kratten werden geleidelijk ingevoerd in het Nederlandse melkflessendistributiepatroon, waarbij de produktie door TNO werd gecontroleerd en begeleid.

Opleidingen
Aan opleiding van personeel van de kunststofverwerkende industrie – in dit verband moet zeker de Stichting Opleiding Rubber en Kunststoffen (SORK) worden genoemd – heeft het KRI bij voortduring bijgedragen. Met name de periode midden jaren zestig is in dit verband van groot belang. In die tijd werden telkens nieuwe cursussen opgezet, naast spuitgieten en persen, kalanderen en extruderen, ook de verwerking van 'gewapende' kunststoffen.

Kunststoffendagen
Op 16 november 1972 beëindigde Dr. Ir. P. J. Bakker, directeur van het KRI, een lange serie 'Kunststoffendagen', sedert 1953 de vijfendertigste. Zijn inleiding over het onderwerp: Milieu-aspecten van kunststoffen, betekende wellicht ook de start van verweer tegen een nog steeds voortdurende periode van aanvallen op de kunststoffenindustrie. In de loop van de jaren zestig immers kwam er steeds meer kritiek uit de maatschappij op de vermeende vervuiling door de kunststoffenindustrie, die ook beschuldigd werd van energieverspilling. Op initiatief van de Nederlandse Federatie voor Kunststoffen en onder haar begeleiding werd, gestimuleerd en in belangrijke mate gefinancierd door de industrie, door het KRI een onderzoek verricht, waarbij verpakkingen van kunststof werden vergeleken met 'traditionele' verpakkingen: glas, karton en blik. De 'milieubalans' sloeg in deze vergelijking duidelijk door in het voordeel van kunststoffen. De onderzoekingen, onder leiding van Dr. Ir. Bakker en Ir. Frieling toonden duidelijk aan dat er van verspilling geen sprake is, integendeel. De discussie met milieubeschermings organisaties gaat intussen onverminderd voort, hetgeen op zich een positieve zaak is. Tegen de achtergrond van de in de vroege jaren zeventig steeds duidelijker aan het licht tredende milieuverontreiniging (de wegwerpcultuur!) zijn de aanvallen wel begrijpelijk. De kunststoffenindustrie verweerde zich van meet af aan door te wijzen op de enorme vooruitgang op allerlei terreinen, waardoor kunststoffen terecht als onmisbaar worden beschouwd en als zodanig erkend.
Inmiddels was de wereldproduktie van kunststoffen al gestegen van 1,8 miljoen ton (1952) tot 30 miljoen ton in 1970. De sterke groei ging echter wel gepaard met sterk afnemend rendement door grote prijsverlagingen, vooral in de bulkmaterialen.

Prijzen
Dat kunststoffen ook veel erkenning genieten blijkt uit het organiseren van wedstrijden: verpakkingsprijzen (Gouden Noot), NFK-trofeeën en TNO-prijzen konden worden verdiend door het inzenden van inventieve, fraaie, doelmatige en goed geconstrueerde produkten. Deze tendens beperkte zich zeker niet tot Nederland, heel Europa deed mee aan de 'prijzenslag'. Rond het midden van de jaren zeventig is deze rondedans begonnen en nog worden er bij elke kunststoffenbeurs of vergelijkbaar evenement wel prijzen uitgereikt. Om hierin wat meer lijn te brengen, kwamen het KRI en de NFK overeen, voortaan samen te werken, waartoe in 1980 formeel werd besloten.

Brandveiligheid
TNO – het Centrum voor brandveiligheid te Rijswijk – werkte ook mede aan het tot stand komen van een voorlichtingsbrochure, uitgegeven door de Nederlandse Federatie voor Kunststoffen, over de brandveiligheidsaspecten van de toepassing van kunststoffen in de bouwsector (1981), waarmede werd ingespeeld op een voortdurende discussie met onder andere brandweerautoriteiten en verzekeringsmaatschappijen. Het besef, dat

verantwoorde toepassing van kunststoffen noodzakelijk is, dringt steeds meer door tot de industrie. De tijd dat 'alles in kunststof kon' is dan ook reeds lang gepasseerd.

Energiebesparing
Kostenbesparingen en het besef dat energie niet onbeperkt beschikbaar is, zijn aanleiding geweest tot het instellen van een onderzoek (SVEN/NFK) naar de mogelijkheden tot energiebesparing bij het spuitgietproces. Het KRI heeft bij dit onderzoek een belangrijke technische rol vervuld (1982).

Nieuwe toepassingen

Kunststoffen hebben in allerlei toepassingsgebieden de bestaande, 'traditionele' materialen geheel of gedeeltelijk vervangen of deze oudere materialen konden, dankzij kunststoffen, worden verbeterd. Die substitutie zal ook in de voor ons liggende jaren voortdurend blijven plaatsvinden, hoewel waarschijnlijk niet altijd op die grote schaal zoals in het verleden gebeurde met de bulkgrondstoffen: polyetheen, PVC en polystyreen.
Verwacht mag worden dat het toepassingsgebied van bepaalde kunststoffen – met name composieten, al dan niet vezelversterkt en polymeermengsels – een uitbreiding zal ondergaan. Deze ontwikkeling is reeds nu duidelijk waarneembaar in sectoren als de automobielindustrie en de vliegtuigbouw, waar staal en aluminium steeds meer door moderne kunststofmaterialen worden vervangen.
Een boeiende uitdaging ligt ook in het nns3df i33c/ niflE- S&shelf life' verpakkingen nemen sterk toe. Een andere snel groeiende markt is die van elektrisch geleidende kunststoffen.

Overal waar een dergelijke ontwikkeling plaatsvindt, wordt het oude, negatieve image van kunststoffen als 'Ersatz' materiaal in positieve zin gewijzigd. Kunststoffen verwerven daar een eigen positie als hoogwaardige constructiematerialen met ruime mogelijkheden tot aanpassing van eigenschappen door menging of versterking met vezels. Zulke kunststoffen worden specifiek geschikt gemaakt voor het eindprodukt. De ontwikkeling in de kunststoffenindustrie is stormachtig geweest, vooral in de jaren kort na de oorlog. De binnen de komende jaren te verwachten voortgang is op het eerste gezicht wellicht minder spectaculair, maar van groot belang. Er is haast geen industrie waar kunststoffen niet worden gebruikt en het terrein breidt zich nog steeds verder uit. Het Kunststoffen en Rubber Instituut TNO zal in deze ontwikkeling zeker – bij voortduring – betrokken blijven en aldus een belangrijke bijdrage leveren tot het succes.

Ir. P.L.M. Dols – DSM Kunststoffen BV (Geleen)

De drie polyethenen

LDPE

Omstreeks 1900 werd door o.a. von Pechman via ontleding van diazomethaan polymethyleen gemaakt, een laboratoriumrariteit zonder praktische waarde. Chemisch gezien is dit produkt echter identiek aan (een volkomen lineair) polyetheen. Toch wordt de uitvinding van (lage dichtheid) polyetheen toegeschreven aan Fawcett en Gibson van ICI. Het was, op 27 maart 1933, een ontdekking in de ware zin des woords! De onderzoekers trachtten bij 1900 bar en 170°C etheen te laten reageren met benzaldehyde, maar het enige dat ze vonden was een 'wasachtige vaste stof in het reactorvat'. Volgende experimenten werden geteisterd door het fenomeen 'decomp', de spontane exotherme ontleding van etheen die ook vandaag soms nog voor een onverwacht einde van een LDPE produktierun zorgt. Na een tijdelijk verbod op proeven met etheen bij hoge druk, werden de experimenten hervat in december 1935. Het eerste experiment leverde 8 gram 'polythene' en kort daarop werd het eerste patent ingediend.

De leiding van ICI etaleerde vervolgens een indrukwekkende visie door op basis van dit handjevol materiaal een fors ontwikkelingsprogramma aan te zetten. Prof. Michels van de Universiteit van Amsterdam speelde een belangrijke rol bij de ontwikkeling van de benodigde hoge druk apparatuur. De eerste toepassingen werden gezien in (onderzee)kabel en met dit marktsegment als basis voor de afzet werd in september 1939 de eerste commerciële fabriek in bedrijf genomen met een capaciteit van 100 ton per jaar. Polyetheen bleek een belangrijke factor voor een goed functionerende vliegtuigradar en droeg aldus een steentje bij aan de geallieerde eindzege.

Gespuitgiete artikelen, een klassieke PE-toepassing.

Tabel 1. Marktsegmentatie LDPE anno 1985 in %.

Film	73
Overige extrusie*	15
Spuitgieten	7
Blaasvormen	2
Rest	3

* Cacheren, pijp, kabel.

In het kader van de geallieerde oorlogsinspanningen werden licenties verleend aan Union Carbide en DuPont die daarop elk hun eigen proces ontwikkelden. De ICI reactor is een langwerpige geroerde autoclaaf met de roerdermotor in het inwendige. Union Carbide ontwikkelde een gekoelde buisreactor en DuPont een 'vierkante' autoclaaf met uitwendige roerdermotor. Na de oorlog bleek dat ook in Duitsland een buisproces voor de produktie van LDPE was ontwikkeld.

De hoofdtoepassing van LDPE verliep van kabelisolatie ('39-'55) via spuitgietartikelen ('55-'65) naar folie ('65-heden).
De verandering van LDPE als dure specialty naar commodity bulk polymeer vond plaats in de jaren vijftig, toen goedkope etheen beschikbaar kwam uit aardolie. Vooral de toepassing als folie, zowel puur als gecacheerd op een substraat, heeft een gigantische vlucht genomen. We worden thans dagelijks geconfronteerd met LDPE in o.a. vuilniszakken, draagtassen en melk- of vruchtensapverpakkingen.
Structuuronderzoek van lage dichtheid polyetheen leerde dat de polymeerketen zowel korte als lange zijtakken bevat en dus nogal verschilt van het strikt lineaire polymethyleen (fig. 1).
De korte-ketenvertakking (KKV) onderdrukt de kristalliniteit (ca. 45%) en daarmee de dichtheid.

In deze verpakking is LDPE essentieel als hechtlaag tussen karton en aluminium en als laslaag.

Figuur 1. Moleculaire structuur.

De lange-ketenvertakking (LKV) beïnvloedt de optische, mechanische en reologische eigenschappen. Beïnvloeding van het gehalte aan LKV gaat helaas meestal gepaard met veranderingen in de molmassa en de molmassaverdeling, hetgeen een ernstige hinderpaal vormt bij de produktoptimalisatie.
Door de keuze van het proces, met name het type reactor, en de procesomstandigheden zoals temperatuur, druk en ketenoverdrager zijn de produkteigenschappen te sturen. Cacheertypen bijvoorbeeld worden bij voorkeur met autoclaafreactoren geproduceerd.
Als initiator voor deze radicaalpolymerisatie, wordt zuurstof (lucht) of een organisch peroxide toegepast, bijv. di-tert.-butyl-peroxyde.

Al kort na de ontdekking van polyetheen werd vastgesteld dat de radicaalpolymerisatie van etheen bij hoge druk zich uitstekend leent voor copolymerisatie. In 1937 diende ICI reeds een patent in, waarin 56 vinylverbindingen genoemd worden. De (meestal polaire) zijgroepen van het comonomeer veroorzaken een kristalliniteits- en daardoor stijfheidsverlaging gepaard gaande met een optiekverbetering. Zure zijgroepen zorgen voor een uitstekende hechting op andere materialen en leveren na partiële neutralisatie met natrium- of zinkverbindingen de z.g. ionomeren met hun goede las- en 'hot tack' eigenschappen.

Bij hogere inbouwpercentages (> 20 gew.%) worden meer en meer rubberachtige eigenschappen verkregen. Het enige copolymeer dat op grote schaal wordt geproduceerd is etheen-vinylacetaat (EVA). Op veel kleinere schaal worden daarnaast nog ethylacrylaat, methylacrylaat, acrylzuur en methacrylzuur als comonomeer ingezet. De ionomeren zijn vanwege een dominerende patentpositie tot voor kort het exclusieve terrein van DuPont geweest.
Een bijzondere plaats bekleden nog de PE-wassen, waarvoor Allied de marktleider is. Ze worden o.a. toegepast in 'hot melt' lijmen, drukinkten en poetsmiddelen. De aantal gemiddelde molmassa bedraagt ca. 2500. De produktie bij Allied vindt plaats bij ca. 500 bar en 150 à 200°C. Er worden echter ook PE wassen gemaakt door 'kraken' van LDPE en middels lage druk processen met Ziegler-katalysatoren.

HDPE

Hoge dichtheid polyetheen onderscheidt zich van LDPE doordat het geen LKV bevat en weinig of geen korte zijketens. De kristalliniteit (ca. 70%), de dichtheid en het smeltpunt zijn daardoor een stuk hoger.
Het produkt werd eind jaren veertig op laboratoriumschaal gemaakt met het (LDPE) hoge druk proces door naar extreem hoge drukken te gaan, 5.000-20.000 bar.
De echte ontdekking van HDPE wordt echter algemeen gekoppeld aan die van het lage druk polyetheenproces. Dit laatste werd begin jaren vijftig op drie plaatsen ontdekt, onafhankelijk van elkaar en met verschillende katalysator-systemen. Patenten werden ingediend door Zletz van Standard Oil of Indiana (April '51), Hogan en Banks van Phillips Petroleum (Jan. '53) en Ziegler, Breil, Martin en Holzkamp van het Max Planck Institut für Kohlenforschung (Nov. '53). Ziegler was bezig met het onderzoeken van de z.g. 'Aufbau' reactie, met het doel om uit goedkope kleine alkenen zoals etheen hogere alkylverbindingen te maken. Ook Hogan en Zletz waren met iets dergelijks bezig, ten behoeve van bijv. benzineproduktie. Geen van drieën was ook maar in de verste verte op zoek naar een polymeerproces.
Ziegler had als directeur van genoemd instituut een uniek contract, waardoor hij vrij was om over niet aan steenkool gerelateerde vindingen te publiceren en ze te licentiëren, waarbij de licentie-inkomsten aan hem persoonlijk toekwamen!
De naam van Ziegler wordt daardoor verbonden aan de uitvinding van HDPE en aan de Ziegler-katalyse met overgangsmetaalverbindingen.
Ziegler werd multi-miljonair en samen met Natta ontving hij in 1963 de Nobelprijs voor chemie, terwijl Zletz en Hogan ongetwijfeld gewaardeerde maar toch betrekkelijk anonieme medewerkers van hun resp. firma's bleven.
Het lage druk proces, waarbij laag ca. 50 bar betekent, had voor de ontdekkers en eerste gebruikers een aantal forse teleurstellingen in petto. Allereerst bleek de geproduceerde polyetheen van geheel andere aard dan de tot dan toe bekende. Voortaan werd gesproken van LDPE en HDPE c.q. 'zacht' en 'hard' polyetheen. Desondanks wist HDPE zijn plaats in de markt te veroveren, met name in de spuitgiet- en blaasvormsegmenten. Een tweede teleurstelling was de kostprijs. Hoewel de reactorcondities van de lage druk processen duidelijk milder zijn dan de zeer gespecialiseerde apparatuur vereisende omstandigheden in het hoge druk proces, bleken de produktiekosten per ton PE hoger uit te komen. Dit werd veroorzaakt door de benodigde katalysator-verwijdering uit de PE en de terugwinning en zuivering van het oplosmiddel of verdeelmiddel. Tot nu toe zijn HDPE-prijzen vrijwel altijd hoger geweest dat LPDE-prijzen. De derde tegenvaller voor met name de Ziegler-licentienemers was, dat ze geen proces kochten maar slechts een katalysator-systeem in de labtafel-fase. Langdurig en moeizaam ontwikkelingswerk was nodig voordat er van commerciële produktie sprake kon zijn. Phillips licentienemers hadden het wat gemakkelijker omdat deze firma met het katalysatorsysteem ook een kant en klaar procesontwerp verkocht.

Het Ziegler-katsysteem (Ti-verbindingen met Al-alkylen) dat wordt toegepast in slurry- en solutie-processen, is in staat om zowel hoge als lage

Verpakking van vloeibare zeep, een typische HDPE-toepassing.

Tabel 2. Marktsegmentatie HDPE anno 1985 in %.

Blaasvormen	41	
Spuitgieten	28	
Extrusie	28	waarvan ruim 10% film
Rest	3	

molecuulmassa's te produceren en levert i.h.a. een smalle molmassaverdeling, vooral geschikt voor spuitgieten (kratten, emmers, bakjes e.d.). Bredere molmassaverdelingen, zoals benodigd voor blaasvormen (flessen en containers) en (folie)extrusie, zijn bereikbaar met multi-reactorsystemen. Het aanvankelijke Phillips-proces was een solutieproces, dat echter door zijn complexiteit en bedrijfsvoeringsproblematiek bij de licentienemers al vlug een slechte naam had. Begin jaren zestig kwam Phillips met een suspensieproces dat ook vandaag nog op zeer grote schaal wordt toegepast. De daarin toegepaste katalysator (Cr-verbindingen op een silica-drager) is zo actief, dat er geen katverwijdering achteraf meer nodig is ('uitwasvrij'). Deze kat levert een vrij brede molmassaverdeling en heeft bovendien moeite met het maken van lagere molmassa's, de produkten zijn dan ook bij uitstek geschikt voor blaasvormen.

LLDPE

De term lineair lage dichtheid polyetheen werd in 1977 geïntroduceerd door Union Carbide in het kader van een agressieve en zeer succesvolle campagne voor de licentiëring van hun gasfaseproces. De kwalificatie lineair is zeer relatief, het produkt is meer lineair dan conventioneel LDPE, door het ontbreken van LKV, maar bevat net zo veel korte zijketens als LDPE.
LLDPE wordt in principe gemaakt met een lage druk (HDPE) proces door de PE via copolymerisatie met een α-alkeen van zijtakken te voorzien.
Al rond 1960 werd door DuPont Canada in een solutieproces LLDPE gemaakt, in relatief kleine hoeveelheden en voornamelijk voor specialty toepassingen bij eigen filmproducerende dochters. Alle HDPE-producenten voerden mettertijd niet alleen pure homopolymeren in hun assortiment, maar ook HDPE's met verlaagde dichtheid, tot ca. 940 kg/m^3 toe, door copolymerisatie met propeen, buteen of hexeen. Vele daarvan zullen zeker experimenten uitgevoerd hebben met copolymerisatie tot het dichtheidsgebied van LDPE, ca. 920 kg/m^3, toe. Gezien de prijsverhoudingen tussen LDPE en HDPE was het

Meerlaagse folies met barrière eigenschappen bevatten vaak LLDPE vanwege de goede lasbaarheid, 'hot tack' en doorprikbestendigheid.

echter verre van economisch om in een 'HDPE'-proces LDPE te gaan maken. Het omgekeerde, HDPE maken in een LDPE-proces was dus een veel logischer ontwikkeling, die door CdF voltooid is maar het nooit tot een commercieel succes heeft gebracht.
Bij de introductie van het Unipol proces in 1977 werd geclaimd dat de investeringen lager zouden zijn dan voor een nieuwe hoge druk fabriek, dat de energiekosten slechts een kwart waren van die voor LDPE en dat de produktkwaliteit zoveel beter was dat dunnere films gemaakt en toegepast zouden kunnen worden (downgauging). Dit laatste vooral dank zij de smalle molmassaverdeling en de afwezigheid van LKV.

De geclaimde kostenvoordelen bleken bij nader inzien vooral te gelden wanneer het uit een gasfase-reactor afgetapte poedervormige PE, door UCC uiterst listig 'granular material' genoemd, in die vorm kon worden afgezet, zonder een extrusiestap in het proces. Dit is slechts in de USA op beperkte schaal gelukt, daarbuiten in het geheel

Figuur 2. Zeepbestendigheid vs smeltindex.

Figuur 3. 50% rupture of injection moulded products.

niet. Andere HDPE-producenten gingen hun proces met nieuwe ogen bezien. DSM, DOW en DuPont bleken in hun solutieprocessen relatief eenvoudig LLDPE te kunnen maken. Het voordeel t.o.v. het gasfaseproces was dat er zonder problemen hoger kokende comonomeren konden worden ingezet, met name octeen, dat aanmerkelijke kwaliteitsvoordelen bleek te bieden t.o.v. buteen. Deze voordelen zijn gelegen in een betere lasbaarheid en 'hot tack', een natuurlijke 'cling' bij stretchfolie, hogere zeepbestendigheid en mechanische sterkte en betere optische eigenschappen zoals glans en doorzicht (fig. 2 en 3).

CdF zette haar hoge-druk-Ziegler-ontwikkeling over op het LLDPE-spoor en kwam ook in de markt met C_4-LLDPE. Vele andere LDPE-producenten ontwikkelden eveneens een hoge-druk-Ziegler technologie, zowel voor autoclaaf- als voor buisreactoren. Dè economische aantrekkelijkheid bleef echter beperkt tot ombouw van bestaande eenheden. Naphtachimie, thans BP, had een gasfase fluid bed technologie voor HDPE-produktie die aangepast werd voor LLDPE-produktie. Ook Phillips met haar suspensieproces beweerde LLDPE te kunnen maken. Naar onze mening treden daar echter beneden een dichtheid van ca. 935 kg/m^2 ernstige technologische problemen op door de toenemende oplosbaarheid van de PE. LLDPE's van Phillips zijn in de markt nog niet gesignaleerd.

Tabel 3. Marktsegmentatie LLDPE anno 1985 in %.

Film	75
Overige extrusie	13
Spuitgieten	4
Blaasvormen	1
Rotatiegieten	5
Rest	2

Naar één polyetheenmarkt?

Vandaag de dag is polyetheen een van de grote bulk polymeren, met een jaarlijks verbruik in W-Europa dat de 6 miljoen ton benadert. De hoofdtoepassing is eenmalig gebruik als verpakkingsmiddel. Er zijn echter ook legio toepassingen waar duurzaamheid verlangd én geboden wordt zoals kratten, buizen voor water en gas, benzinetanks, landbouwfolie, kabelisolatie en surfplanken. Door middel van rotatiegieten worden containers gemaakt met een inhoud van vele kubieke meters, maar PE zit ook in flessedopjes van minder dan 1 gram of in boterhamzakjes dunner dan 10 μm.
Dit alles is bereikt doordat voor een redelijke prijs, orde van grootte *f* 2,– per kg voor 'commodity' typen, een performance wordt geboden met als kenmerkende eigenschappen: uitstekende verwerkbaarheid en lasbaarheid, goede optiek en mechanische sterkte en een goede resistentie tegen vocht, chemicalieën en zonlicht. Een gewenste combinatie van eigenschappen is over een breed gebied instelbaar door de keuze van proces, procescondities, comonomeer en toeslagstoffen. Polyetheen is chemisch inert en daardoor onverdacht voor voedselverpakking. Vanuit milieu-oogpunt komt PE er redelijk goed af vanwege de genoemde chemische inertie, de goede verbrandingsmogelijkheid, zonder dat schadelijke gassen vrijkomen, en de geschiktheid voor de steeds meer ingang vindende recycling. Als negatief punt kan worden aangemerkt dat het nauwelijks biologisch afbreekbaar is.
Tientallen jaren ontwikkelingswerk aan de processen zijn niet zonder resultaat gebleven. Bij LDPE heeft dit vooral geleid tot enorme schaalvergroting, eenheden van 160.000 ton per jaar komen voor, met de daaraan verbonden voordelen voor de kostprijs. Lage druk processen voor HDPE en LLDPE hebben zeer actieve katalysatorsystemen en zijn daardoor uitwasvrij. Verdere verbeteringen hebben ertoe geleid dat, bij gelijke schaalgrootte, de kostprijs die van het hoge druk proces benadert en soms al onderschrijdt.
In de markt zien we een groeiende onderlinge samenhang van de drie soorten PE. De introductie van de commodity C_4-LLDPE is grotendeels ten koste van de groei van LDPE gegaan. In de USA en Japan loopt de penetratie van LLDPE ca. 3 jaar voor op W-Europa: 'new is beautiful'. Zeker voor filmtoepassingen wordt C_4-LLDPE echter nog nauwelijks puur ingezet, meestal wordt het als blend met LDPE verwerkt ter verbetering van dunverwerkbaarheid en taaiheid. Het is bij dit alles

de vraag of C_4-LLDPE producenten, ondanks groeicijfers van tientallen procenten, zo gelukkig zijn met hun financiële resultaten. De prijzen van C_4-LLDPE hebben systematisch onder die van LDPE gelegen! Bij HDPE is het folie-extrusie segment het sterkst groeiende, zodat ook vanuit die hoek een aanslag op het traditionele LDPE afzetgebied wordt gedaan. HDPE heeft zelf in het spuitgietsegment enig terrein prijs moeten geven aan PP.
De aanbodzijde is minder voorspelbaar geworden doordat de capaciteitstoename in de afgelopen 8 jaar voornamelijk heeft plaatsgevonden in de vorm van LLDPE-capaciteit, die echter, door het 'swing'-karakter van deze fabrieken, ook kan worden benut voor produktie van HDPE óf, in het geval van hoge-druk-Ziegler, LDPE.
Het bovenstaande geldt niet voor de 'specialty' copolymeren, zoals C_8-LLDPE of LDPE-copolymeren. Deze vinden hun weg naar 'niches' in de markt waar hun bijzondere eigenschappen gevraagd en gewaardeerd worden en waar ze nauwelijks onderhevig zijn aan de, conjunctureel bepaalde, hevige prijs- en volumefluctuaties van de 'commodity' polyethenen.

Tabel 4. Ontwikkeling polyetheenverbruik in W-Europa in kt.

jaar	1940	1950	1960	1970	1980	1990
LDPE	0,1	10	250	1900	3800	3600
LLDPE	–	–	–	–	pm	700
HDPE	–	–	30	600	1450	2100

Polyetheen 'for ever'

De toekomstvoorspellers geven voor het komende decennium een bescheiden groei aan voor de combinatie LDPE + LLDPE en voor HDPE een groei van 2 à 3 % per jaar.
Het LDPE/LLDPE groeicijfer is samengesteld uit een geringe negatieve groei voor LDPE en een forse groei voor LLDPE. De L + LL situatie heeft enerzijds te lijden onder de, na de tweede oliecrisis van 1979 manifest geworden, overcapaciteit en anderzijds onder de druk van nieuwe aanbieders. Met dit laatste wordt gedoeld op Saoedie-Arabië, waar in 1985 ca. 700.000 ton LLDPE/HDPE capaciteit in de vorm van Unipol gasfase eenheden is opgestart. Deze grote capaciteit, die binnen 1 jaar in bedrijf is gekomen, neemt enerzijds traditionele exportmarkten in Midden en Verre Oosten af van de W-Europese producenten en bedreigt anderzijds deze producenten op hun eigen thuismarkt. De etheen voor deze polyetheen wordt gemaakt van fakkelgassen en de Saoedi's konden daardoor, bij de in 1985 geldende olieprijzen, overal ter wereld op basis van kostprijs concurreren, ondanks hoge vaste- en transportkosten.

Tabel 5. Wereldconsumptie van polyetheen in kt.

jaar	1940	1950	1960	1970	1980	1990
hoeveelheid	0,1	20	800	6000	17000	25000

Als resultaat van de begin jaren 80 allerwegen noodzakelijk geachte 'shake-out' zien we een afnemend aantal aanbieders; o.a. Neste, BP en Enichem hebben concurrenten overgenomen of uitgeruild en deze trend zal doorzetten.
Verwerkers gaan meer en meer over tot het aanschaffen van apparatuur die ook geschikt is om LLDPE puur tot folie te verwerken, hetgeen de penetratie van LL zal bevorderen. Commodity C_4-LLDPE producenten zullen de kwaliteit van hun produkten trachten te verbeteren door naast buteen ook hexeen of 4-methyl-penteen-1 als comonomeer in te zetten. De producenten van specialty LLDPE's zullen deze bedreiging ten dele kunnen ontlopen, doordat de grote flexibiliteit van hun solutieprocessen ook het bedienen van kleine marktsegmenten economisch aantrekkelijk maakt, maar ze zullen het specialty karakter van hun produkten moeten blijven versterken, o.a. door naar steeds lagere dichtheden te gaan, de z.g. very low density polyetheen. Deze VLDPE's bedreigen op hun beurt weer de traditionele LDPE copolymeren zoals EVA en EEA. Ondanks alle LLDPE-publiciteit zal overigens LDPE tot ver in de jaren negentig in W-Europa de grootste PE 'soort' blijven. Sommige typen, zoals die voor cacheren en die met polaire comonomeren lijken zelfs uitsluitend met het hoge druk radicaalproces te maken te zijn. Investeringen in nieuwe LDPE-fabrieken zijn in de jaren negentig zeker niet uitgesloten.
Ook voor de verwerking van (LD)PE blijken nog steeds belangrijke innovaties mogelijk, bijv. de 'HaMLeT' werkwijze van DSM en de 'long stalk' werkwijze van Chemplex (thans ENRON), waarmee folies met specifieke hoogwaardige eigenschappen kunnen worden gemaakt.

Kijkend naar de toepassingen is polyetheen over het geheel genomen een volwassen polymeer, dat de tijd met de tweecijferige groeipercentages wel achter zich heeft. De geschatte wereldmarkt voor 1990 is ca. 25 miljoen ton. Het wordt echter niet

Landbouwfolie, een sterk groeiende toepassing voor PE, vooral in mediterrane gebieden.

bedreigd door andere materialen met een betere prijs/prestatie verhouding zodat een blijvende groei, gemiddeld in de orde van de BNP groei, mag worden verwacht. In specifieke toepassingsgebieden zijn zeker nog spectaculaire groeicijfers mogelijk, bijv. benzinetanks, meerlaagsbarrière-constructies (folie of fles), landbouwfolie etc.
Vooral met meerlaags-barrière-constructies, waarin PE van de gebruikte grondstoffen meestal de goedkoopste is, worden nog veel ontwikkelingen verwacht die voor een verdere verdringing van blik en glas door kunststof zullen zorgen. De toepassing van landbouwfolie vertoont een spectaculaire toename in de landen rond de Middellandse Zee.
Aan de marktkant wordt een verdere ontwikkeling naar één samenhangende polyetheenmarkt verwacht, met onder invloed van aanbieders uit landen met goedkope grondstoffen zoals Saoedie-Arabië en Canada een concurrentie op wereldschaal.
Kortom polyetheen is een volwassen kunststof uit een volwassen industrie en zal nog tot in lengte van dagen bijdragen aan de verhoging van de kwaliteit van ons bestaan.

Ir. J. H. L. Choufoer, Ing. R. M. van Steenbergen – Shell Nederland Chemie (Rotterdam)

POLYPROPEEN

Na zijn succesvolle polymerisatie van etheen trachtte prof. Ziegler dit succes te herhalen door ook propeen te polymeriseren. Met de door hem gebruikte zirkoniumkatalysator werden echter geen positieve resultaten behaald.
Het was prof. Natta, die een deel van deze ontwikkelingen had meegemaakt als Ziegler's assistent, die in de laboratoria van Montecatini met behulp van een titanium katalysator propeen met succes polymeriseerde tot polypropeen. Dat was in 1954. Het eerste commercieel geproduceerde polypropeen kwam in het begin van de zestiger jaren op de markt. Sindsdien zijn produktie en consumptie van PP snel toegenomen. Dit blijkt uit tabel 1, waarin de wereld produktie geografisch is opgesplitst en tevens een verdeling naar toepassingsgebied is aangegeven.
In Nederland wordt PP geproduceerd door Shell, DSM en ICI.

De polymerisatie

De polymerisatie van propeen kan zowel in een batchproces als continu worden uitgevoerd. Als katalysator wordt $TiCl_3$ gebruikt, tesamen met een aluminium alkylverbinding als co-katalysator. Na de reactie wordt de katalysator gedesactiveerd en worden de residuen via een wasproces verwijderd.

Het na droging verkregen poeder wordt tenslotte door extrusie in granulaat vorm gebracht.
Het polymerisatieproces staat eveneens toe om copolymeren te maken. Hiertoe wordt in een tweede reactor propeen met etheen gecopolymeriseerd. De aldus verkregen etheenrijke rubberfase wordt homogeen gedispergeerd in de propeen homopolymeer matrix.
Tijdens het produktieproces worden anti-oxidanten toegevoegd om de thermische stabiliteit bij de werking tot eindprodukt en tijdens gebruiksomstandigheden bij hoge temperatuur voldoende te garanderen. Eventuele verdere hulpmiddelen zoals b.v. UV stabilisatoren kunnen tijdens de produktie of later, tijdens het verwerkingsproces worden toegevoegd.
Polypropeen kan zich in drie stereospecifieke configuraties presenteren, zoals hieronder schematisch is weergegeven:

Het vanwege zijn eigenschappen gewenste produkt is het isotactische polypropeen.
De aanvankelijk gebruikte, nog weinig selectieve katalysatoren leverden een produkt waarin deze vorm slechts voor 90% voorkwam. Verdergaande research heeft de selectiviteit van de katalysator nu zover verbeterd, dat een isotacticiteit van 97% bereikt wordt. De resterende 3% bestaat in hoofdzaak uit de atactische vorm. De ontwikkelingen in de polymerisatietechnieken gedurende de laatste 20 jaar hebben ook op andere gebieden tot grote vorderingen geleid. Waar vroeger uitsluitend hoger kokende oplosmiddelen

Tabel 1

	Produktie in kt		Verbruik in kt 1985	Verbruik per toepassing in %			
	1985	1989 *		film vezels	spin vezels	folies/ films	spuitgieten + rest extrusie
West Europa	2300	3000	2000	17	17	14	52
Japan	1300	1450	1300	6	6	21	67
USA	2680	3000	2375	20	20	10	50
Nederland	250	280	80	15	–	2,5	82,5

* schatting

Figuur 1. Ontwikkeling van katalysatoren.

als reactiemedium werden gebruikt, wordt nu ook in een overmaat van het monomeer, propeen gepolymeriseerd in vloeibare- of zelfs in de gasfase. De grootste vooruitgang is ongetwijfeld geboekt in de ontwikkeling van katalysatoren met een sterk verhoogde activiteit, waardoor de polymeeropbrengst per gram gebruikte katalysator enorm is toegenomen, zoals fig. 1 laat zien. Dit alles maakt dat een polypropeenfabriek anno 1986 aanzienlijk simpeler is opgebouwd dan zijn oudere broer uit de beginjaren.

De toekomst zou een polypropeen fabriek te zien kunnen geven, die slechts bestaat uit één enorme extruder, waar aan de ene kant monomeer, katalysator en additieven worden ingevoerd en waar aan de andere kant direct het polymeer granulaat verschijnt. Zeker is dat ook in dit gebied de ontwikkelingen elkaar zeer snel opvolgen.

Eigenschappen

Polypropeen is een kristallijn thermoplastisch polymeer. De eigenschappen worden bepaald door de volgende parameters, welke in het polymerisatieproces kunnen worden beïnvloed;
- het molecuul gewicht
- de molecuulgewichtsverdeling
- de kristalliniteit en mate van isotacticiteit
- de moleculaire samenstelling, (homo- of copolymeer)

Het molecuulgewicht, bepalend voor het vloeigedrag en de mechanische eigenschappen wordt in het polymerisatie proces gecontroleerd door 'chain terminators' en kan worden berekend uit simpele viscositeitsmetingen.
In de praktijk echter, wordt een smeltindex gemeten, een parameter welke omgekeerd evenredig is met het moleculairegewicht.
Door zijn hoge kristalliniteit bezit PP een hoge stijfheid, maar is daardoor, vooral bij lage temperaturen, bros. In de gevallen waar een hoge slagvastheid wordt verlangd, zal dan ook het taaier copolymeer worden ingezet.
Een hoge stijfheid, gecombineerd met een hoge slagvastheid zijn in principe onverenigbaar. Dat geldt ook voor een hoge slagvastheid en een hoge

smeltindex, welke laatste nodig is voor een gemakkelijke vloei bij gebruik van gecompliceerde matrijzen. De eerste copolymeren waren daardoor beperkt in hun toepasbaarheid. Nieuwe technologieën en een steeds verdergaande produktontwikkeling hebben geleid tot copolymeertypen met een optimale balans van eigenschappen. Dit kon worden bereikt door enerzijds de moleculaire structuur van de rubberfase en de homopolymeer matrix beter op elkaar af te stemmen en anderzijds door de kristallijne structuur te controleren via nucleatie d.w.z. door het toevoegen van kiemvormers. Door dit laatste ontstaat een fijnere en beter gedefinieerde kristallijne structuur, welke een positief effect heeft op de stijfheid. Speciale copolymeren werden ontwikkeld met een zeer hoge slagvastheid, welke o.a. worden toegepast in automobielen.
Ook voor het homopolymeer heeft een betere kennis van het produkt PP en zijn gedrag tijdens de verwerking, geleid tot aanzienlijke verbeteringen ten opzichte van de eerste produkten. Dit geldt in het bijzonder voor het rheologisch gedrag tijdens de verwerking. De vloei en het verwerkingsgedrag van PP worden behalve door het gemiddelde molecuulgewicht, tevens in hoge mate bepaald door de molecuulgewichtsverdeling.
De viscositeit van PP is behalve uiteraard van de temperatuur, ook afhankelijk van de afschuifspanning of afschuifsnelheid. Ieder PP type kent echter een limietwaarde van de afschuifsnelheid, waarboven smeltresonantie en smeltbreuk gaat optreden. Door een hogere smeltindex te kiezen kan deze limietwaarde verhoogd worden, echter ten koste van de mechanische eigenschappen. Daarnaast is er een praktische bovengrens aan de smeltindex i.v.m. de verwerkbaarheid.
Het probleem van smeltresonantie kan zich voordoen wanneer op een bepaalde produktielijn, de produktiesnelheid wordt verhoogd, waardoor de optredende afschuifsnelheid tot boven de kritische waarde stijgt. Nog meer doet dit probleem zich voor bij het met hoge snelheid spuitgieten van dunwandige voorwerpen als bijv. bekertjes en bij het extruderen van zeer fijne vezels.
Via de molecuulgewichtsverdeling kan de maximaal haalbare afschuifsnelheid worden beïnvloed. Een nauwere verdeling, leidt tot een hogere waarde van de kritische afschuifsnelheid. Dit is geïllustreerd in fig. 2, waarin de vloeicurven

Figuur 2. Vloeicurven voor PP met verschillende moleculairgewichtsverdelingen.

$\dot{y}$ AFSCHUIFSNELHEID s^{-1}	
Compression moulding	1 -10
Milling, calendering	10 -10^2
Extrusion	10^2-10^3
Fibre spinning, injection moulding	10^3-10^4

A brede moleculairgewichtsverdeling
B nauwe moleculairgewichtsverdeling

van een type PP met een normale en één met een nauwe verdeling zijn gegeven.

Tevens is vermeld in welke orde van grootte de afschuifsnelheid ligt voor verschillende verwerkingstechnieken. Hieruit blijkt, dat de in het verleden bijna heilig verklaarde smeltindex weinig of geen informatie geeft over het uiteindelijke verwerkingsgedrag.

De moderne produktietechnologieën staan toe om bijna op maat gesneden molecuulgewichtsverdelingen te maken. Door dit maatwerk kon b.v. de PP textielvezelmarkt zich in een razendsnel tempo ontwikkelen. Het sturen van de molecuulgewichtsverdeling geschiedt na de polymerisatie, tijdens de primaire extrusie van poeder tot granulaat. Toevoeging van een peroxide tijdens deze extrusie leidt tot een gecontroleerde afbraak, waarbij bij voorkeur de langste molecuulketens worden afgebroken. Het is te verwachten dat in de toekomst katalysatoren toegepast zullen worden, die het mogelijk maken de molecuulgewichtsverdeling al tijdens de polymerisatie te sturen.

Toepassingen

PP is al vele jaren de snelste groeier onder de bulkpolymeren met in 1985 opnieuw een toename van ongeveer 10% ten opzichte van het voorgaande jaar. De redenen voor deze groei variëren per toepassingsgebied en per land. Echter, aan de basis van deze groei ligt toch de enorme technologische vooruitgang, gekoppeld aan een nog steeds aantrekkelijke prijsstelling.
Duidelijk blijkt uit tabel 1 dat niet alle toepassingsgebieden overal even sterk zijn ontwikkeld. Japan heeft b.v. (nog) niet die grote ontwikkeling van PP vezels meegemaakt die de Westerse landen hebben gezien. Daartegenover staat dat Japan juist een voortrekkersrol speelt in de toepassing van PP via het spuitgietproces.
Hierbij spelen de in Japan hoogontwikkelde elektrotechnische en automobielindustrie een sterke rol als afnemer.

Bij de commerciële introductie van PP in Nederland in het begin van de jaren 60 werd al snel gebruik gemaakt van de eigenschap dat PP folie goed verstrekt kan worden tot al dan niet gefibrilleerde bandjes. Deze vezels vormen de basis voor touw en kabels, tapijtruggen, geweven zakken en industriële textielen (waaronder geotextiel zoals gebruikt voor bodemfixatie in de Deltawerken). Deze groep van toepassingen is nog steeds een belangrijk marktsegment voor PP.
Pas na de introductie van copolymeren begon PP ook in de spuitgietsector door te dringen. Uit die tijd stammen o.a. de eerste huishoudelijke artikelen, stoelen, emmers, kratten en accu's.
Verpakkingsfilms waren aanvankelijk simpele, niet georiënteerd éénlaags vlakfolie. Al snel werd deze techniek uitgebreid tot biaxaal gerekte folie en meerlaagsextrusie via extrusion coating of coextrusie.
Al deze toepassingen konden worden gerealiseerd met PP typen met een smeltindex tussen 0,5 en 10 dg/min. Pas toen ruim 5 jaar geleden op commerciële schaal rheologisch gemodificeerde PP typen beschikbaar kwamen, was de weg snel vrij voor PP in de smeltspinvezelsector.
Inmiddels werd in 1985 in Europa reeds 17% van alle PP in deze sector afgezet; een relatieve groei van ruim 20% t.o.v. 1984! Deze markt van fijne textielvezels ontwikkelde zich vooral heel sterk in België, terwijl Nederland zich meer oriënteerde op de technische weefsels en op grasgarens voor sportvelden. In beide laatste gevallen is de vezel gemaakt van bandjes.
Ook in de andere, internationaal snel groeiende sector van de biaxiaal georiënteerde PP folie is de Nederlandse industrie slecht vertegenwoordigd.
De toepassingsontwikkeling van PP in Nederland verschilt ook in andere opzichten van die van de ons omringende landen. Het bij ons niet meer van tafel weg te denken margarinekuipje uit PP is goed voor bijna 5% van het totale PP verbruik in Nederland. Deze kuipjes worden volgens het door Shell ontwikkelde Solid Phase Pressure Forming (SPPF) proces vervaardigd. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de eigenschappen dat PP bij vervorming juist onder het smeltpunt zeer goed te oriënteren is en daardoor zeer veel aan sterkte wint.
Verreweg de belangrijkste afzet in Nederland is echter via de spuitgietsector. Deze sterk gevarieerde branche sluit in eerste instantie uitstekend aan op de in Nederland zo belangrijke elektrotechnische industrie. PP heeft dan ook een belangrijke plaats verworven bij de fabricage van huishoudelijke apparaten. De industriële ontwerpers hebben ontdekt hoe esthetisch bijna volmaakte produkten met goede gebruikseigenschappen uit een kristallijne thermoplast ontworpen kunnen worden.
Ook de land- en tuinbouw en voor de bloemen- en plantenteelt wordt in steeds toenemende mate gebruik gemaakt van kratten, bakken, potten en emmers.

Daarnaast is de verpakkingsindustrie een belangrijke afnemer van PP voor flessenkratten, doppen en deksels. Steeds meer worden daarbij doppen en deksels voorzien van een zgn. integraal scharnier. Hierbij worden bodem en deksel bij fabricage in één spuitgietgang voorzien van een aangespoten scharnier.
Nog niet genoemd is de binnen deze spuitgiet-sector belangrijkste produktgroep: tuinmeubelen. In totaal wordt in deze branche bijna 15% van het Nederlands PP verbruik gerealiseerd.

Samenvattend kunnen we stellen dat de automobiel-, elektrische- en tuinmeubelensector het produkt polypropyleen, vaak in de vorm van speciaal geformuleerde compounds, steeds verder duwt in richtingen die vroeger alleen waren weggelegd voor de veel duurdere, technische thermoplasten, zoals bijv. ABS.
De ene ontwikkeling heeft vaak een andere tot gevolg. De eerste Amerikaanse astronauten worstelden met het probleem van transpiratie binnen hun volledig afgesloten ruimtepak. Dit probleem werd opgelost dankzij een unieke PP eigenschap: geen absorptie van vocht, maar een gemakkelijk transport van vocht via een PP weefsel. Uit dit 'astronautenondergoed' zijn uiteindelijk de babyluiers ontstaan, die 'babies billetjes veel langer droger houden dan andere luiers'. Deze markt breidt zich nu verder uit naar andere produkten voor periodieke hygiëne en voor volwassen incontinenten.

Het voorspellen van de toekomst blijft altijd riskant. Verwacht mag worden dat fijne PP vezels nog verder zullen binnendringen, zowel in het gebied van technische textielen als van (be)kledingstextiel. In de verpakkingssector valt serieuze concurrentie van PP te verwachten. De meerlaagsextrusie van niet compatibele polymeren is nu immers zover ontwikkeld, dat met name de recyclingsproblemen schijnen te worden opgelost. In het algemeen zal men meer het gebruik gaan zien van mengsels van polymeren, waarbij PP heel vaak een bestanddeel van deze compounds zal zijn. De technologische vooruitgang in de ontwikkeling van PP heeft de toepasbaarheid enorm vergroot. Van geotextielen tot injectiespuitjes, van zeer fijne textielvezels tot bierkratten: PP is één van de meest universeel toepasbare kunststoffen op een zeer aantrekkelijk prijsniveau.

Dr. G. E. Berendsen – Dow Chemical (Nederland) B.V. (Terneuzen)

POLYSTYREEN: VOORBEELD VAN GELEIDELIJKE EVOLUTIE

Onder de thermoplastische kunststoffen neemt polystyreen een bijzondere plaats in. Deze 'grand old lady' in de kunststoffenindustrie is inmiddels al meer dan een halve eeuw oud, maar nog allerminst aan het eind van haar krachten. Het produkt maakt nog steeds een evolutie door, waarbij zich regelmatig nieuwe toepassingsmogelijkheden aandienen. De totale marktbehoefte aan polystyreen in West-Europa bedraagt momenteel ca. 1.700.000 ton per jaar. De verbruikstoename is ruwweg 2% per jaar.

Polymeren op basis van styreen hebben zich de afgelopen 50 jaar zodanig ontwikkeld dat deze kunststoffen tegenwoordig tot de belangrijkste thermoplasten behoren.
Deze polymerengroep omvat naast polystyreen ook styreenacrylonitriel copolymeer (SAN) en acrylonitriel butadieenstyreenterpolymeer (ABS). Polystyreen wordt onderscheiden in puur, kristal of glashelder polystyreen en slagvast polystyreen, dat met rubber is gemodificeerd.
Polystyrenen worden gekenmerkt door sterk uiteenlopende eigenschappen.

Puur polystyreen (PS) heeft een glasovergangstemperatuur van 100°C en is stabiel tegen thermische ontleding tot 250°C. PS is dan ook een veelzijdig en gemakkelijk te verwerken produkt en is bovendien transparant. PS is evenwel bros en vertoont een lage kerfslagvastheid.
Door het toevoegen van rubber aan het polymerisatieproces wordt een produkt verkregen met zeer sterk verbeterde eigenschappen, zoals slagvastheid en rek.
Klaarblijkelijk zijn de eigenschappen van slagvast polystyreen (HIPS = high impact polystyrene) in hoge mate afhankelijk van de hoeveelheid en het type van de toegepaste rubber.

Geschiedenis

Styreen wordt voor het eerst genoemd door een zekere Neuman aan het eind van de achttiende eeuw, als een afgeleide van Storax. Storax is een balsemsoort, die wordt gewonnen uit de Liquamber Orientalis, een boom die voorkomt in Klein-Azië. Jaren later krijgen zijn experimenten een vervolg: in 1839 gaf ene Simon het produkt de naam Styrol en merkte dat het na een paar maanden gelei-achtig werd.
In 1841 stelden Gerhardt en Cahours de juiste formule vast: C_8H_8 en bereidden het dibromide-derivaat ervan. In 1848 constateerden Blyth en Hofman dat een vaste massa wordt verkregen, als styreen wordt verhit. Een volgende stap was het bereiden van styreen uit kaneelzuur door decarboxylatie. In 1866 maakte Bertholot styreen door benzeen en ethyleen in een hete buis te laten reageren.

In 1925 bouwde Naugatuck Chemical Company een commerciële produktie-eenheid voor styreen/polystyreen, maar deze was slechts korte tijd in bedrijf. Sinds die tijd legden zowel I.G. Farben in Duitsland als Dow Chemical in de Verenigde Staten zich erop toe te komen tot een economische en commerciële produktie van styreen en polystyreen. Beide ondernemingen volgden daarbij onafhankelijk van elkaar dezelfde weg. Dow is sinds het midden van de jaren dertig betrokken bij de produktie van styreen en polystyreen. Er kunnen twee belangrijke mijlpalen worden genoemd: In 1938 werd de eerste kristal polystyreen, genaamd STYRON*666 geïntroduceerd en in 1948 de eerste slagvaste polystyreen t.w. STYRON*475.
Aanvankelijk werkte men met batch-processen, maar in 1953 werd een continu-proces geïntroduceerd.

De groei van de produktie van styreenpolymeren is enorm geweest: in de Verenigde Staten is het verbruik van polystyreen sinds de oorlog vertweehonderdvoudigd.
Opgemerkt moet worden, dat de tijdens de Tweede Wereldoorlog in de V.S. ontwikkelde technologie om styreenbutadieen (SBR) rubbers te maken, gebruikt is voor de ontwikkeling van polystyreen.
Momenteel zijn er in de Verenigde Staten en Europa meer dan 30 producenten van polystyreen.

* Handelsnaam van de DOW CHEMICAL COMPANY

Produktie-/polymerisatieproces

De economie van het vervaardigen van polystyreen eist grote en efficiënte continu-processen.
Polymerisatie in batch-processen is van belang uit historisch oogpunt en wordt nog toegepast bij de polymerisatie van styreenbutadieenlatex-emulsies, de copolymerisatie van anionische styreenbutadieen alsmede suspensie-polymerisatie voor het maken van styreen-divinylbenzeen copolymeer.
Figuur 1 laat een voorbeeld van een continu-proces zien. Styreen, initiator en verdunningsmiddel, zoals tolueen of ethylbenzeen, worden in de reactor gevoerd. De verdunningsmiddelen worden gebruikt om de viscositeit van het reactiemengsel in het proces te verlagen. De temperaturen in de reactoren worden geleidelijk verhoogd van ongeveer 100 tot 180°C, terwijl de hoeveelheid vaste stof toeneemt. Het polymeer wordt naar een vacuümvat gevoerd, waar het verdunningsmiddel en de mono- en oligomeren worden verwijderd. Het polystyreen wordt in spaghettivorm geëxtrudeerd, afgekoeld en in korrels gesneden. Additieven kunnen aan de voeding dan wel in een later stadium worden toegevoegd. Dergelijke additieven zijn plastificeermiddelen om de vloei-eigenschappen te regelen, anti-oxidatiemiddelen om degradatie tegen te gaan en smeermiddelen om het lossen uit een matrijs te vergemakkelijken.

Het maken van rubber gemodificeerde PS maakt het proces weer gecompliceerder. Een oplossing van rubber in styreen wordt de reactor ingevoerd. Tijdens de polymerisatie vindt dispersie van de rubber plaats in de vorm van discrete rubberdeeltjes in de polystyreen matrix. Op de rubberketens ontstaan zijketens van polystyreen, die zorgen voor een goede adhesie tussen de rubberdeeltjes en de matrix.

De grootte van de rubberdeeltjes kan onder andere beïnvloed worden door roeren en door de keuze van type en hoeveelheid van de initiator.
Om de rubberdeeltjes tijdens het verwerken van het polymeer te beschermen tegen deformatie en destructie, worden de rubberketens in het deeltje gedeeltelijk vernet. Dit gebeurt voornamelijk in het vacuümvat. Regeling van het moleculair gewicht, samenstelling, additieven, zijketens, deeltjesgrootte, morfologie en vernetting leveren produkten met zeer uiteenlopende mechanische eigenschappen.

Toepassingen

Een van de belangrijkste eigenschappen van polystyreen is zijn goede verwerkbaarheid. Het amorfe polymeer laat zich gemakkelijk in elke willekeurige vorm spuitgieten, alsook extruderen. De geëxtrudeerde folie/plaat wordt vervolgens in de gewenste vorm diepgetrokken.

Figuur 1. Dow styron mass solution process.

Een variatie op bovengenoemde processen is 'co-injection' en co-extrusie. Bij deze technieken worden meerdere materialen (gelijk- of andersoortig) op hetzelfde moment gespuitgiet dan wel geëxtrudeerd. Dow Chemical heeft daarnaast een uniek co-extrusie-systeem ontwikkeld.
Bij dit systeem worden de geëxtrudeerde materialen voor de spuitkop tegelijkertijd gecombineerd en niet na elkaar. Een belangrijk voordeel hiervan is, dat de verblijftijden van de gesmolten polymeermassa's geminimaliseerd kunnen worden (belangrijk voor thermisch gevoelige polymeren). Polymeren kunnen eveneens worden ingekapseld (belangrijk voor een produkt als PVDC, dat ontleedt indien het in contact komt met de meeste metalen) en het overgaan op een andere structuur is relatief eenvoudig uit te voeren.

De toepassingen van polystyreen zijn even veelomvattend als veelzijdig. Zij zijn ruwweg te verdelen in verpakking en andere toepassingen.

Verpakking
Het bekendst is de verpakking voor melkprodukten als yoghurt, vla, ijs, etc., marmelades en anderszins. Hiervoor worden voornamelijk diepgetrokken bekers en bakjes uit geëxtrudeerde folies gebruikt.
Gecoëxtrudeerde folies kunnen het aanzien van de verpakkingsmaterialen verfraaien met een glanzende buitenlaag en/of een combinatie van kleuren (binnenkant koffiebeker wit, buitenkant bruin met daarop een blinkende glanslaag). De co-extrusietechniek wordt ook gebruikt bij het ontwikkelen van folies voor het vervangen van glas en blik. Door een geschikte combinatie van materialen wordt naast een goede balans aan fysische eigenschappen een langere houdbaarheid van het voedsel verkregen.
Een van de minder bekende doch snel groeiende sectoren van de markt betreft diepgetrokken vormen uit geëxtrudeerd polystyreenschuim. Tijdens het extrusieproces wordt een drijfgas toegediend, dat het polystyreen doet opschuimen na het verlaten van de spuitkop. Diepgetrokken artikelen als vleesschaaltjes, eierdozen, fruit- en pizzaverpakkingen en verpakkingen die worden gebruikt in bekende Amerikaanse 'take-away food' restaurants vinden meer en meer toepassing. Het verpakken van artikelen in geschuimde polystyreen-chips is ook een toepassing.

Andere toepassingen
Deze vindt men in de medische (reageerbuisjes, petri-schaaltjes, pipetten etc.) en kosmetische (potjes voor crèmes en poeders) sectoren.
Wegwerpartikelen (bekers, borden, schaaltjes, bestek) voor éénmalig gebruik in vliegtuigen, kantines, koffie-automaten en voor het kamperen zijn erg bekend.
Keukenartikelen, huishoudelijke en elektrische apparaten als bakjes, schaaltjes, rolvegers, haardrogers, mixers, e.d. worden meer en meer uit polystyreen vervaardigd.
Kantoorartikelen (pennebakken, ballpoints, liniaals etc.), veel speelgoed, alsook meubilair voor binnentoepassingen (vanwege de beperkte UV-bestendigheid van polystyreen) zijn in veel gevallen vervaardigd van polystyreen.
Plastic onderdelen van koelkasten en diepvriskasten worden ook meer en meer uit polystyreen vervaardigd.
In de bouw worden geschuimde polystyreenplaten gebruikt in spouwmuren ter verbetering van koude- c.q. warmte-isolatie. Een nieuwe toepassing van dit schuim is het gebruik ervan voor de bekisting bij het storten van beton. Voordelen daarbij zijn, dat de bekisting niet meer hoeft te worden weggenomen (arbeidswinst), alsook dat een kwalitatief hoogwaardige isolatie wordt verkregen. Dit schuim neemt geen water op, waardoor het ook op lange termijn zijn hoge isolerende vermogen behoudt.

Het gebruik in cassettes (audio- en video-) ondergaat een duidelijke verandering. Het hoogwaardiger ABS (ook een styreenpolymeer) wordt in een steeds sneller tempo door glanzende polystyreentypen vervangen.
Voor onderdelen van radio-, televisie-, video- en micro-elektronica-apparatuur wordt in de meeste gevallen al polystyreen toegepast, zij het dat men heden ten dage een duidelijke trend waarneemt naar vlamdovende polystyreen-produkten. Er worden evenwel vlamwerende eigenschappen voorgeschreven voor behuizingen van computers, kopieermachines etc.
Met deze voorbeelden van toepassingsgebieden is getracht een indruk te geven van de verscheidenheid aan mogelijkheden, waarin polystyreen kan worden ingezet.

Toekomstmogelijkheden

Alhoewel de ontwikkeling van polystyreen een periode van meer dan 50 jaar beslaat, is dit gebied nog steeds een bron van inspiratie, die nog een veelheid aan mogelijkheden voor de toekomst biedt.

De huidige ontwikkelingen kunnen worden onderverdeeld in de volgende deelgebieden:
1. kristal polystyreen
2. slagvast polystyreen
3. compounds
4. verwerkingstechnieken
5. technische toepassingen

Kristal polystyreen
Ontwikkelingen op dit terrein zijn er voornamelijk met betrekking tot het spuitgietproces. Voor het spuitgietproces verlangt men verbeterde polystyreentypen met een grotere sterkte (hoog moleculair gewicht), een hoge warmte-bestendigheid/Vicat-temperatuur (voor verlaging van cyclustijden) en goede vloei-/reologische eigenschappen (voor lange c.q. complexe vloeiwegen). Aangezien deze drie eigenschappen in hun optimale vorm helaas niet samengaan, hebben compromissen met en zonder Vicat-verlagende plastificeermiddelen geleid tot de huidige grote verscheidenheid aan produkten.
Hoge concentraties aan plastificeermiddel leiden echter tot uitzweetproblemen tijdens het spuitgieten. Op experimentele schaal zijn reeds produkten beschikbaar die het uitzweten aanzienlijk beperken.
Polymeren met een hogere warmtebestendigheid dan puur polystyreen (100°C naar DIN) is ook een gebied van actieve research. In de V.S. is een styreen-maleïnezuuranhydride copolymeer ontwikkeld, dat naast een goede mechanische eigenschappenbalans een warmtebestendigheid van 107° C heeft.

Slagvast polystyreen
Veel ontwikkelingswerk wordt gedaan op het gebied van glanzende polystyrenen. Hierbij wordt o.a. gedacht aan vervanging van hoogwaardiger polymeren, zoals ABS in bepaalde toepassingen. Ofschoon het ideaal een zeer hoog slagvast polystyreen met een ABS-glans is, is de realisering van dat ideaal nog niet binnen handbereik. Echter, de ontwikkeling gaat wel heel duidelijk in die richting. Op dit ogenblik zijn er een aantal goede produkten op de markt, alleen moet er een compromis gevonden worden tussen glans en slagvastheid. Een hoogglanzend polystyreen heeft in het algemeen een relatief lage slagvastheid.

Een andere ontwikkeling betreft die van een slagvast polystyreen met een verbeterde lichtdoorlaatbaarheid (translucentie).
Het nadeel van translucente materialen is, dat diepgetrokken artikelen een uiterst uniforme wanddikteverdeling vereisen om het betrokken artikel een gelijkmatige doorzichtigheid te geven. Dit is van veel minder belang voor opake respectievelijk transparante materialen.
Bij een uniforme wanddikteverdeling zal een produkt dat is verpakt in een translucent materiaal, als gevolg van het directe contact met de wand het idee geven, alsof het in een transparante verpakking is verpakt. Terecht kan men zich afvragen, waarom zoveel moeite te doen, als er toch transparante slagvaste polystyreen produkten op de markt zijn. De reden hiervoor is, dat deze transparante blokcopolymeren betrekkelijk hoog in prijs zijn en slechts in een beperkt en laag temperatuursgebied extrudeerbaar zijn.

Het consolideren en verstevigen van de bestaande markt blijft uiteraard een uiterst belangrijk aspect in het onderzoeksgebied. Hierbij spelen optimalisering en consistentie van produkt-eigenschappen een heel belangrijke rol. Meer en meer worden produktieprocessen volledig computergestuurd. Door het optimaliseren van zowel het polymerisatieproces (het meer onder controle krijgen van de chemie), als het produktie-proces (hardware verbeteringen) worden niet alleen consistentere maar ook duidelijk verbeterde fysische eigenschappen verkregen.

Compounds
Het compounderen van polystyreen met andere polymeren en/of verschillende additieven is erg in zwang.
- Een compound van polystyreen met polyfenyleen-oxide (PPO) levert een produkt met uitstekende mechanische eigenschappen en een hittebestendigheid van 150°C, terwijl een polystyreen/polycarbonaat blend een temperatuur van 110°C kan verdragen.

Het compounderen van polymeren die elkaar niet verdragen is niet eenvoudig. Gezocht wordt naar specifieke thermoplastische elastomeren, die als functie hebben niet-compatibele polymeren (zoals bijvoorbeeld polystyreen en polyethyleen) met elkaar te verenigen.
Een andere benadering is de ontwikkeling van een polystyreen met actieve groepen. Dit z.g. 'reactieve polystyreen (RPS)' is voorzien van functionele oxazoline-ringen en kan, wanneer gemengd met een tweede polymeer (bijvoorbeeld polyethyleen) dat een co-reactieve functionele groep bevat, een covalente binding aangaan.
Een hele scala van technische toepassingen ligt bij dit soort systemen open.

Het gebruik van slagvaste, vlamwerende polystyreen-produkten neemt hoe langer hoe meer toe. Door gebruik van gehalogeneerde alifatische en aromatische verbindingen worden produkten verkregen met verschillende vlamwerendheid-classificaties. Produkten met een lage vlamwerendheid hebben een z.g. V2-classificatie naar UL 94 (een door een Amerikaans instituut opgestelde classificatie). Zo worden bijvoorbeeld voor TV-achterwanden gebruikt.
Zwaardere classificaties zijn V1 en V0. Behuizingen voor bijvoorbeeld micro-elektronica verlangen deze criteria. Voor veel grotere onderdelen, bijvoorbeeld behuizingen van computers, luchtfilterkasten en copieermachines worden deze vlamwerende polystyrenen met behulp van drijfgassen tot structuurschuim gespuitgiet. Deze toepassingen vragen een V0-classificatie.
Veel vernieuwingen en verbeteringen zijn in de toekomst te verwachten. Het ideaal hierbij zal zijn produkten te ontwikkelen die moeilijk ontbranden en daarbij geen rookontwikkeling geven.
Dit zal voorlopig nog wel een utopie blijven.

Verwerkingstechnieken
De ontwikkeling en toepassing van bijzondere technieken voor de verwerking van polymeren vormen eveneens een bron van research-mogelijkheden.
Coëxtrusie is reeds genoemd. Een meerlagen-structuur van bijvoorbeeld PE/EVA/PVDC/EVA/PS in de verhouding 10:1,5:3,5:1,5:83,5, is een verpakkingsfolie die de structurele eigenschappen heeft van een slagvast polystyreen met een zuurstof- en vochtbarrière van PVDC en een vetbestendige voedselcontactlaag alsook de 'heat-seal'-eigenschappen van polyethyleen. Ethyleenvinylacetaat (EVA) heeft de rol van hechtlaag.

Nog gecompliceerder is een 7-lagenstructuur, die gebruikt wordt voor het maken van aseptische verpakkingen. Ze heeft de volgende samenstelling: PE/PP/hechtlaag/PVDC/hechtlaag/PS/gepigmenteerde PS.
Een ingenieus ontwikkeld systeem wordt gebruikt, waarbij juist vóór het dieptrekken de met PP niet-compatible PE-laag van de folie wordt getrokken in een steriele omgeving. De diepgetrokken vorm, met PP aan de binnenzijde, wordt vervolgens afgevuld en afgesloten in dezelfde steriele omgeving. Het voordeel van deze op het eerste gezicht omslachtige methode is, dat slechts eenmaal de betrokken omgeving behoeft te worden gesteriliseerd, hetgeen een enorme energiewinst oplevert.

Een andere ingenieuze verwerkingstechniek is het kortgeleden gelanceerde 'COFO'-proces. Wellicht is een vergelijking met het reeds eerder ontwikkelde 'Scrapless Forming (SFP) Process' hier op zijn plaats.

SFP-proces

Bij dit proces wordt eerst een meerlagenfolie in vierkantjes gesneden. Een dergelijk vierkantje is in gewicht gelijk aan bijvoorbeeld een gewenste ronde beker. Door het persen van het opgewarmde vierkantje in een ronde vorm, die vervolgens in de gewenste bekervorm wordt diepgetrokken, wordt de beker verkregen.
Door dit proces verkrijgt men betere mechanische en fysische eigenschappen, als gevolg van biaxiale oriëntatie. Door de folie aldus in 'mootjes te hakken' houdt men geen afval over.

COFO-proces

Dit proces is afgeleid van het 'solid-phase forming'-proces. Bij het COFO(co-forming)-proces gaat men evenwel niet uit van een gecoëxtrudeerde folie, maar begint men met de aparte polymeren. Deze polymeren kunnen vierkantjes of rondjes zijn, gesneden uit geëxtrudeerde folie, geperst of gespuitgiet, dan wel geperste plaatjes zijn uit een polymeerpoeder (belangrijk bij thermisch zeer gevoelige polymeren, die niet eenvoudig extrudeerbaar c.q. spuitgietbaar zijn).
In het COFO-proces worden de aparte polymeren eerst voorgewarmd op een temperatuur boven hun verwekingspunt, doch onder hun kristallijne smeltpunt, in de juiste vorm geperst en diepgetrokken. Door dit procédé wordt een hoge biaxiale oriëntatie verkregen, die de mechanische, fysische en optische (!) eigenschappen sterk verbeteren.
Naast het feit dat dit proces ook geen afval geeft, kunnen polymeren met sterk uiteenlopende viscositeiten met elkaar worden gecombineerd. Zoals vermeld kunnen ook thermisch zeer gevoelige polymeren worden gebruikt. Dit zijn juist de beperkingen van het coëxtrusieproces. Verdere ontwikkelingen in verwerkingstechnieken zijn in de toekomst zeker te verwachten.

Technische toepassingen
De verpakking is en blijft het belangrijkste

toepassingsgebied	marktaandeel %
verpakking	35
expandeerbaar PS (=EPS)	23
huishoudartikelen	10
elektrische apparaten	7
koel-/diepvrieskasten	7
meubels	4
speelgoed	4
automobielindustrie	1
audio/video/computer en overige toepassingen	9

toepassingsgebied voor polystyreen (zie tabel). De ontwikkelingen zullen evenwel meer in de technische toepassingsgebieden gaan liggen. Gezien het feit dat eigenschappen als glans, extra hoge warmtebestendigheid, zeer hoge slagvastheid en transparantie steeds verder zullen verbeteren, is het te verwachten dat polystyreen meer tot de onderste geledingen van de technische polymeren zal gaan doordringen.
Ook zal het toenemende gebruik van CAD/CAM systemen hiertoe bijdragen. Toepassingen zullen namelijk steeds minder vaak 'overdesigned' worden, hetgeen tot vervanging van hoogwaardiger polymeren kan leiden.

Conclusie

De produktie van polystyreen heeft met name de afgelopen 30 jaar over de gehele wereld een enorme vlucht genomen. De groei van het gebruik van deze kunststof is vooral te danken aan het gegeven, dat door een goede balans van mechanische eigenschappen en verwerkbaarheid van dit polymeer aan uiteenlopende markt-behoeften kan worden voldaan.

Ondanks de betrekkelijke volwassenheid in zowel research als produktie, vormen de kunststoffen op basis van styreen nog steeds een gebied van vruchtbaar speurwerk.
Verwacht mag worden dat zowel de ontwikkeling van nieuwe produkten met bijzondere eigenschappen als die van energie- en grondstoffenbesparende produktieprocessen in de toekomst onderwerp van intensieve studie zullen blijven.

Ir. C. Blanjean – Solvay & Cie. (Brussel)

POLYVINYLCHLORIDE

Enkele grote namen en belangrijke data kenmerken de ontdekking en de ontwikkeling van Polyvinylchloride (PVC) [1]:
1795: de chemici DIEMAN-TROTSWYCK-BONDT en LAURVERENBURGH doen ethyleen ('olievormend gas') onder diffuus licht reageren met chloor en bekomen een 'olie van olievormend gas' (dichloorethaan).
1835: REGNAULT onderneemt laboproeven op de synthese van gechloreerde koolwaterstoffen door 'olie van olievormend gas' te laten reageren met kaliumhydroxyde in alkoholische oplossing en bekomt aldus kaliumchloride en een vloeistof waarvan het kookpunt zich tussen de -15 en -18° C bevindt.
1854: KOLBE, in zijn publikatie 'Lehrbuch der organischen Chemie' noemt voor het eerst de vloeistof bekomen door REGNAULT 'vinylchloride'.

Terloops herinneren wij eraan dat het KEKULE was die de notie dubbele binding in voege bracht om de reactiviteit van koolstof in organische verbindingen te verklaren.

1860: HOFMANN stelt vast, zonder het te kunnen verklaren noch systematisch te kunnen herhalen, dat gebromeerd ethyleen verandert in een massa gelijkend op porselein.
1872: BAUMANN merkt op dat in aanwezigheid van licht, chloor en vinylbromide overgaan tot het vormen van een vaste massa. Het produkt, vinylchloride, heeft een specifiek gewicht van 1,406 kg/dm^3 en ontbindt bij hoge temperatuur. Hierbij worden zure gassen (HCl) en een bruin-zwarte massa gevormd. Zonder uitdrukkelijk melding te maken van het polymerisatieproces ontstond aldus PVC en de ermee gepaard gaande thermostabiliteitsproblemen.

De industriele opkomst

In het algemeen begint de geschiedenis van een produkt op het ogenblik dat het onderzoekings-werk het zuiver academische domein verlaat en afgestemd wordt op het optimaliseren van verwerkingstechnieken en kwaliteiten.

Voor PVC was het vertrekpunt de ontdekking door T. L. WILLSON [1] op het einde van de jaren 1890 van het elektrothermisch produktieproces ter vervaardiging van acetyleen. De eerste brevetten met betrekking tot de reactie van acetyleen met anorganische zuren, en in het bijzonder met waterstofchloride, werden op naam van KLATTE geschreven in 1912.
Kort daarop volgden de brevetten voor het polymeriseren van vinylesters met als doel het bekomen van technisch interessante produkten. Vanaf 1914 waren de initiatoren, die nu nog gebruikt worden bij additiepolymerisatie, reeds gekend.
Voor het eerst kwam PVC in de belangstelling als vervanging voor het al te brandbare celluloid. De onbrandbaarheid van PVC is vandaag nog altijd een zeer gewaardeerde eigenschap.
Een definitieve start werd aan de ontwikkeling van PVC gegeven in 1929 met het produceren van vezels en in 1931 met het op de markt brengen van soepele PVC kwaliteiten.

De voortdurende groei

Eerste periode: 1930-1940
Om problemen in verband met de thermische stabiliteit van PVC te vermijden werd aanvankelijk vooral gewerkt met PVC in oplossing, met vinylchloride-vinylacetaat (VC-VAC) copolymeren en met weekgemaakt PVC. Men had namelijk al zeer vroeg ontdekt dat PVC zich goed laat mengen met verschillende organische produkten. De eerste weekmaker, kamfer, vertoonde veel gebreken maar in 1930 was het dibutylphtalaat reeds ontdekt alsook een gans gamma van andere esters. De VC-VAC copolymeren en het weekgemaakte PVC lieten zich op lagere temperaturen verwerken dan het PVC homopolymeer [2].
Gelijktijdig werden ook PVC stabilisatoren ontwikkeld die de verwerking van PVC op machines, bestemd voor celluloid en rubber, vergemakkelijkten. In 1931 waren de aardalkalimetalen en de zware metalen reeds gekend alsook de voorstabilisatie van PVC latex (1932). De eerste toepassingen van PVC in de jaren dertig waren:

- kabelommanteling, kunstleder, rubberachtige voorwerpen;
- gegoten stukken: tandenborstels, kammen, batterijomhulsels;
- deklagen op papier, hout en kurk;
- scheidingsplaten in batterijen, grammofoonplaten, buizen..... in hard PVC.

De PVC wereldproduktie was toen nog erg beperkt (900 ton in 1936 in de USA).

Tweede periode 1940-1945
Gedurende deze bewogen jaren werd PVC ingezet in strategische gebieden als vervangingsmateriaal voor zeldzaam geworden grondstoffen zoals rubber en roestbestand metaal. De gebruikte verwerkingsmethoden werden van de rubber- en voedingsindustrie afgekeken.
Tijdens die periode kreeg het PVC de naam 'ersatzprodukt'. De eigenschappen voldeden echter niet altijd aan de toepassingseisen. Zo werden PVC schoenzolen bros als glas onder invloed van de lage wintertemperaturen in Rusland.

Derde periode: 1945-1955
Twee elementen zijn hier bepalend geweest voor de PVC produktiecapaciteitstoename:
- het grote aantal toepassingsgebieden ontdekt gedurende de voorbije periode, zowel voor weekgemaakt als hard PVC;
- de beschikbaarheid van petroleumprodukten, de grote hoeveelheden chloor geproduceerd als nevenprodukt door de alkali-industrie en de lage energiekosten.

PVC-produktie in de westerse wereld. (Miljoen ton).

Die periode werd dus gekenmerkt door een sterke produktiecapaciteitstoename en het benaderen van nieuwe, veelbelovende markten.

Vierde periode: sedert 1955
Het toepassingsdomein neemt toe en wat belangrijker is, men gaat bij het zoeken van nieuwe toepassingen meer en meer steunen op de intrinsieke eigenschappen van polymeer. PVC wordt niet meer aangezien als een vervangingsmateriaal maar wel als een produkt met eigenschappen die beter, dan deze van gelijk welk ander produkt, beantwoorden aan de door de toepassing gestelde eisen. Beter nog, bepaalde ontwikkelingen worden mogelijk dank zij PVC. Zo ligt de PVC mede aan de basis van onze economische en industriële ontwikkeling.
Dit alles werd echter maar mogelijk na grote verbeteringen en inspanningen op het gebied van harsen, formulaties en verwerkingstechnieken. Graag bespreken wij enkele belangrijke toepassingen en de redenen voor hun succes.

Buizen van hard PVC
Het succes van de PVC waterafvoerbuizen is te danken aan de volgende eigenschappen:
– hoge stijfheid (G modulus 3.200 MPa) en een lage vloei;
– goede chemische weerstand; wordt niet aangetast door bodemchemicaliën;
– geen korstvorming op de wanden bij het transport van water met hoge hardheid;
– gemakkelijk te verhandelen en te plaatsen; zeer licht vergeleken met gietijzeren of cement buizen, verbindingen zijn mogelijk door lijmen of met O-ringen.
– toebehoren zoals T-stukken, ellebogen enz... zijn als spuitgegoten onderdelen in PVC beschikbaar.

Onderzoekingen op het gebied van harsen en additieven hebben geleid tot het gebruiken van PVC met een hoge K-waarde.
Dit liet toe in de loop van de jaren de mechanische eigenschappen te verhogen, in het bijzonder de drukweerstand, en aldus de wanddikten te verminderen. De K-waarde van de gebruikte harsen voor buizen werd geleidelijk verhoogd van 64 tot 68 en de toegelaten spanning σ in de wand van 60 tot 100 en tenslotte tot 125 kg/cm^2.
Daarbij evolueerden ook de methodes voor het beoordelen van het gedrag op lange termijn. Zo laat de methode op basis van [log σ/log tijd]-regressielijnen momenteel toe om, met een zekerheidscoëfficiënt van 2,5, te voorspellen dat de

huidige drukbuizen 50 jaar zullen standhouden. De invloed van het geleerniveau en van de K-waarde op het eventueel verschijnen van een knik in de regressielijn, werd ook vastgelegd. Men heeft kunnen vaststellen dat op het ogenblik dat het knikverschijnsel zich voordoet, de helling van de regressielijn toeneemt (wat een vermindering van de vermoede levensduur van de buis meebrengt) en dat een verandering optreedt in het breukverschijnsel (brosse breuk in plaats van taaie). Vandaag weet men dat bij K-waarden hoger dan 64 en bij een juist geleerniveau de knik in de regressielijn na 50 jaar optreedt en dat de extrapolatie van de rechte bepaald door korte duur proeven (1.000 uren) verantwoord is.
Vooral dank zij korrelstructuurwijzigingen werd de kwaliteit van de harsen opgedreven: het verhogen van de korrel-deelbaarheid liet toe een hoger geleerniveau te bereiken en tevens het stortgewicht van het poeder hoog te houden. Dit laatste bevordert de voeding van de verwerkingsmachines.

De ontwikkelde stabilisatoren laten toe om gedurende de verwerking de goede geleertemperaturen te bereiken. Daarbij kenden ook de extrusiemachines een sterke evolutie van enkelschroef extrusie met tin (Sn) gestabiliseerde granulaten (nog sterk in voege in de USA enkele jaren geleden) is men nu overgestapt op meerschroef extrusie van dry-blends en dit tegen hoog debiet en met goede gelering. Deze meerschroef extrusiemachines laten grotere vrijheid in grondstofreceptuur en een betere ontgassing toe.

Flessen van hard PVC
In 1959 werden voor het eerst op de beurs K'59 geblazen flessen aan het publiek voorgesteld.
Deze ontwikkeling was enkel mogelijk dank zij: een speciaal ontwikkeld hars met K waarde 58, een aangepaste vormblaasmachine, het ontwikkelen van voor voedselcontact geschikte stabilisatoren en het op punt stellen van impact verbeterende additieven die de transparantie niet doen afnemen.
Nog altijd zijn er twee stabilisatiemethodes: calcium zink-zouten met hulpstabilisatoren en Sn-zouten van het type thio-octyl-Sn. De eerste methode geeft geen aanleiding tot geurvorming maar onder invloed van de verwerkingstemperatuur neigt de kleur geelachtig te worden; de tweede familie van stabilisatoren zijn kleurecht maar ontwikkelen een zekere geur.
De eerste spuitkop met elleboog-kanaal, nodig voor het extrusie vormblazen van PVC, verscheen op de markt in 1960. Vanaf dit ogenblik werd het mogelijk de markt voor PVC flessen te ontwikkelen.
Deze ontwikkeling was buitengewoon. Het succes in de voedingverpakkingsbranche is vooral te danken aan de volgende PVC eigenschappen:
- hoge stijfheid;
- goede weerstand tegen gas- en aromadoorlaatbaarheid;
- goede chemische inertie, goede stress-cracking weerstand (selectief aanpasbaar);
- regelbare transparantie gaande van kristalhelder tot opaak;
- inkleurbaar;
- glanzend oppervlak;
- mogelijkheid tot zeer complexe vormgeving;
- volkomen toxicologisch onschadelijk;
- geen aantasting van smaak noch geur van de verpakte voeding;
- lage kostprijs.

Hierbij dienen nog de voordelen van de eenmalige verpakking gevoegd: geen teruggave van lege flessen, mogelijkheid om de flessen naast de afvulmachines te vervaardigen en vooral de toegenomen consumenten-veiligheid. Door de eenmalige verpakking met verzegelde sluiting zijn nl. reingingsongevallen en fraude uitgesloten.
In 1964 werd tafelolie als eerste voedingsstof in PVC flessen verpakt. Daarna in 1968, volgde niet bruisend mineraal water, een van de moeilijkst te verpakken produkten gezien de organoleptische eisen. Andere levensmiddelen volgden: azijn, wijn, fruitsap, bruisend mineraal water (lage druk), sausen enz... Ook technische produkten zoals methanol, white spirit, hypochloriet, detergenten en cosmetica vonden in PVC een ideaal verpakkingsmateriaal.

Bioriëntatie: een recente vernieuwing in de PVC-recipiënten sector.

Heden bestaan er vormblaasmachines aangepast aan elke behoefte. Ze produceren tegen een snelheid van 400 à 12.000 eenheden per uur flessen met een inhoud gaande van 5 tot 500 cl.
Een nieuwe ontwikkeling verleent momenteel aan PVC-recipiënten een tweede jeugd: de bioriëntatie (foto 1). Sommige PVC eigenschappen worden daardoor spectaculair verhoogd: stijfheid + 10%, ondoorlaatbaarheid + 30%, minder breuk door stress-cracking of vermoeiing, sterke toename van de vloei- en kruipweerstand. Bioriëntatie maakt het gebruik van impact verbeterende additieven overbodig, wat de prijs van de grondstofreceptuur gunstig beïnvloedt. Deze verwerkingstechniek, eventueel gekoppeld aan een coating of coëxtrusie met hoog barrière grondstoffen (PVDC, EVOH) maakt PVC geschikt voor het verpakken van dranken onder druk of dranken die zeer gevoelig zijn voor oxydatie.
We herinneren eraan dat het verbruik van PVC in West-Europa voor vormgeblazen flessen 328.000 ton bedroeg in 1985 of 13,5% van de totale hard PVC consumptie over dezelfde periode [3].
Momenteel worden de eenmalige verpakkingen uit PVC door sommigen met de vinger gewezen omwille van HCl produktie bij verbranding in huisvuilverbrandingsinstallaties. Bij het beschouwen van de globale ecologische balans (van ontginning van de grondstoffen tot eliminatie van de verpakking) weegt dit nadeel in de eindfase niet op tegen de voordelen in de overige stadia van de ecologische balans. We kunnen dus besluiten dat ook vanuit ecologisch standpunt PVC een verantwoorde verpakking is en blijft.

Raamprofielen van hard PVC
Sedert twintig jaar kennen we een zeer snelle ontwikkeling van PVC vensterramen.
Vooral in Duitsland, waar de PVC ramen hun ontstaan kenden, nemen ze een zeer belangrijk deel van de nieuwbouw- en renovatiemarkt voor hun rekening.

Het uittesten van een PVC raam onder windlast op luchtdichtheid en mechanische doorbuiging.

Enkele PVC eigenschappen liggen hiervan aan de basis:
- wordt niet aangetast door water of schimmels;
- vrij van onderhoud;
- hoge stijfheid (foto 2);
- glanzend of mat oppervlak, hoge krasweerstand;
- grote maatprecisie;
- de binnenkamers van het profiel geven een hoge thermische weerstand;
- hoge chemische bestandheid, vooral gewaardeerd in industriële gebouwen;
- goede schokweerstand;
- goede weerstand tegen veroudering; recepturen kunnen speciaal aan het klimaat worden aangepast.

Na Duitsland zijn nu ook Benelux, Frankrijk, Groot-Brittannië en Spanje in volle ontwikkeling met een groeitempo van 15% op jaarbasis.

In verband met de receptuur bestaan er twee opties:
- de niet door een versterkingsadditief gemodificeerde PVC; het hars is zodanig ontworpen dat het niettegenstaande een hoge K-waarde, toch een optimum geleerniveau bereikt en door beide factoren samen (hoge K-waarde en optimum geleerniveau) een zeer goede schokweerstand heeft; deze receptuur optie wordt gekenmerkt door een hoge elasticiteitsmodulus (3.000 à 3.200 MPa) en een buitengewone weerstand tegen veroudering onder invloed van het zonnelicht; het Vicat verwekingspunt is eveneens zeer hoog: 81°C, net zoals de kruip- en scheurweerstand.
- het door een versterkingsadditief gemodificeerd PVC; de schokweerstand bij omgevingstemperatuur ligt iets hoger, de stijfheid is iets minder, rond de 2.500 à 2.700 MPa, alsook het Vicat verwekingspunt: 77°C.

Naargelang het klimaat worden verschillende recepturen voorgesteld; men onderscheidt de volgende klimaten;
- gematigd, Europees type;
- Middellandse Zee;
- Middellandse Zee, Noord Afrika;
- zeer warm en vochtig (tropisch);
- zeer warm en droog (woestijnachtig).

Deze klimaten zijn gerangschikt volgens moeilijkheidsgraad die tevens de graad van ondervinding weergeeft.
Vandaag worden voor wit ingekleurde profielen grondstoffen recepturen aangeboden voor alle klimaten en voor het gematigde en Middellandse Zeeklimaat wordt een garantie van tien jaar aangeboden. Andere kleuren kunnen nog problemen geven; op de bruine kleur wordt enkel garantie gegeven bij gebruik in een gematigd klimaat. Het onderzoek op dit gebied gaat verder. Met een verbruik van ongeveer 125.000 t/jaar en een penetratie van 45% kan de PVC roemen op een belangrijke doorbraak op de Duitse raamprofielen markt.

Weekgemaakt PVC – anticorrosie deklaag voor de autoindustrie
Reeds geruime tijd is PVC aanwezig in de auto: binnenbekledingen, dashboard, technische stukken, voegen enz...
Sedert de economische crisis en in het bijzonder sedert de hogere energiekosten zoeken de autofabrikanten het gewicht van hun wagen te verminderen, de levensduur ervan te verlengen en het energieverbruik tijdens het produktieproces van de wagen te beperken. PVC speelt hierbij rechtstreeks een rol.

Als voorbeeld nemen we het aanbrengen op het onderstel van de wagen van een deklaag op basis van weekgemaakt PVC. Deze beschermingsoperatie, die de roestbestendigheid van de wagen drastisch verhoogt, wordt steenslagwerend genoemd.

PVC komt voor dergelijke toepassing in aanmerking dank zij onder andere:
- de mogelijkheid om PVC te verwerken als plastisol of pasta waarvan de rheologische eigenschappen aan strenge criteria beantwoorden;
- de zeer goede chemische weerstand; in het bijzonder goed bestand tegen pekel (zout in wintertijd);
- de goede doorslagweerstand (tegen opspringende steentjes).

Om de energieconsumptie te beperken diende daarbij het bakken van de corrosiewerende deklaag, het is te zeggen het geleren van PVC, te gebeuren op lage temperatuur. De producenten van PVC ontwikkelden voor deze toepassing speciale pasta's waaronder de VC-VAC copolymeren de beste resultaten gaven.
Daarbij moet het plastisol zeer vloeibaar zijn om met het spuitpistool te kunnen aangebracht worden. Dit vergt een hoge vloeibaarheid bij zeer hoge snelheidsgradiënten (orde van grootte 10.000 à 20.000 per seconde). Eens dat het plastisol op het plaatijzer hecht, moet men vermijden dat het ervan druipt. Dit vergt een zeer hoge viscositeit bij lage

Het ontstaan van een reliëftekening door inwerking van inhiberende inkten op celvormend PVC.

snelheidsgradiënten. Vandaar dat een zeer pseudoplastisch gedrag vereist is.

Weekgemaakte PVC-vloerbedekking
Reeds geruime tijd vertegenwoordigt de vloerbedekking een belangrijke afzet voor de PVC: 201.000 ton in 1985 [3] voor West-Europa. Een van de meest recente ontwikkelingen zijn de bekledingen met reliëftekening, aangebracht volgens de methode van CONGOLEUM NAIRN. Het reliëf wordt bekomen door het aanbrengen volgens motief van inhiberende inkten die op de aangebrachte plaatsen verhinderen dat het onderliggend celvormend PVC gaat schuimen tijdens het geleren. Deze inkten breken namelijk het schuimmiddel af.
Het PVC is aanwezig in de verschillende lagen van de vloerbedekking:
- grondlaag;
- doordrenkingslaag op textiel- of glasmat;
- celvormige laag met reliëf;
- oppervlaktelaag.

De grondbekleding is volledig bederfwerend als de dragende mat uit kunst- of glasvezel vervaardigd is. De celvormige laag geeft een bijkomend comfort en laat toe tekeningen in reliëf te verkrijgen (foto 3). De oppervlaktelaag, op basis van een hars met hoge K-waarde bewerkstelligt de slijtweerstand; doorschijnend laat ze toe de decoratieve ondergrond te zien die ze beschermt; ze kan mat of glanzend zijn naargelang de mode; een speciale samenstelling van de polymerisatie latex vermijdt het opaak worden van de laag tijdens de wasbeurten.
In de vloerbedekkingssector werden produkten beter dank zij de optimalisering van de PVC harsen.
Ook strijkinstallaties waarop coatings aangebracht werden kenden een evolutie: vandaag kan op een breedte van vier meter gewerkt worden.
Het artisanaal verwerken van plastisolen is nu al voorbijgestreefd; de eindprodukten verlaten het domein van speelgoed (ballen, poppen), schoenzolen en pantoffels om te komen tot industriële produkten.

Besluit

Uit dit korte overzicht komt duidelijk het jeugdige

dynamisme naar voor dat verscholen zit in de PVC kunststof.
PVC als 'ersatz' materiaal is verdwenen; PVC wordt vandaag dank zij zijn buitengewone eigenschappen aangewend in de belangrijkste industriële sectoren:
- bouw: buizen, profielen, waterdichte membranen, vensters, muur- en vloer-bekledingen, kabels, ...
- auto: bekleding, stopverven, dashboard, voegen, ...
- verpakking: flessen, filmen, warmgevormde recipiënten.

Om te besluiten toont de grafiek 'PVC produktie in de westerse wereld' de evolutie van de PVC produktie van 1950 tot 1985. De produktie-schommelingen gedurende de jaren zeventig (wereldcrisis) laten we buiten beschouwing daar ze van geen betekenis zijn voor de lange termijn planning.
Wat we heden vaststellen is dat het PVC verbruik gelijklopend toeneemt met de industriële heropleving. Dit lijkt ons normaal, gezien de toepassingsdomeinen van PVC verspreid zijn over de grote industriële sectoren die betrokken zijn bij de produktie van zowel consumptie- als investeringsgoederen.

Literatuur

1. The history of polyvinyl chloride – Morris Kaufmann – Editions MacLaren and Sons Ltd – London.
2. W.V. Titow – PVC Technology, 4th edition, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1984.
3. Modern Plastics International, Jan. 86.

ABS

De eerste kunststoffen opgebouwd uit acrylonitril, butadieen en styreen werden laat in de jaren veertig geïntroduceerd. Deze voorlopers van het huidige ABS waren mechanische mengsels van een copolymeer gebaseerd op styreen en acrylonitril, met een nitrilrubber (NBR).

In een vroeg octrooi werd ABS als volgt omschreven:
– Een harde, slagvaste kunststof voor spuitgieten of persen, die in kokend water niet vervormt.
– In een mengsel met rubber een mogelijke vervanger voor leer.
– Een materiaal dat niet ontmengt tussen de 275° en 400° fahrenheit.

De mechanische eigenschappen waren voor die tijd spectaculair.

– Izod impact	3 footpounds/inch
– HDT	200° F
– Treksterkte	4600 PSI

Bovendien vermeldde het patent dat ABS het buitengewone voordeel had, dat het afval kon worden herverwerkt. In de voorgestelde toepassingen kwamen deze uitzonderlijke eigenschappen duidelijk tot uiting. Genoemd werden o.a. golf-clubs, handvaten van schroevendraaiers en veiligheidshelmen.
Gedurende de jaren vijftig werd de nitrilrubber aanmerkelijk verbeterd, waardoor de slagvastheid en het mengen van SAN en NBR vergemakkelijkt werd. Toch duurde het nog altijd 90 minuten in een banbury mixer voor voldoende menging werd bereikt.
Nu volgde er een snelle ontwikkeling van nieuwe toepassingen in de buis- en fittingindustrie, maar al spoedig bleek dat de moeilijke verwerkbaarheid één van de belangrijkste beperkende factoren voor dit produkt zou zijn. Bovendien zocht men een goedkoper materiaal met een betere slagvastheid bij lagere temperaturen.
Polybutadieen leek de ideale vervanger voor NBR omdat het zijn rubberachtige eigenschappen behoudt bij veel lagere temperaturen dan NBR. Maar het vervaardigen van mechanische mengsels mislukte omdat poly butadieen niet mengbaar is met SAN. Daarna werden via chemische weg allerlei pogingen gedaan om terpolymeren van acrylonitril, butadieen en styreen te maken, maar uiteindelijk bleek dat de polybutadieenrubber als apart deeltje aanwezig moest zijn in de continue fase. Het gebruik van polybutadieen in SAN copolymeer werd geoctrooieerd door W. C. Calvert van Borg-Warner Chemicals.

Het octrooi beschreef het mengbaar maken van polybutadieen door emulsiecopolymerisatie van acrylonitril en styreen in aanwezigheid van polybutadieendeeltjes. Hierdoor vond entpolymerisatie plaats van styreen en acrylonitril op het rubberoppervlak.

Foto 1. Electronen-microscoop foto van een emulsie-ABS. Zichtbaar zijn de karakteristieke polybutadieen rubberdeeltjes.

Daarnaast omschreef het octrooi het gebruik van methacylonitrile en α-methylstyreen voor het maken van hittebestendig ABS.

Naderhand is gebleken dat de entpolymerisatie zoals omschreven in het octrooi, de sleutel is geweest tot het succes van de ABS-familie zoals wij die heden ten dage kennen.

ABS nu

Op de huidige kunststoffenmarkt bestaat een grote groep ABS-polymeren die een duidelijke plaats inneemt tussen de goedkopere standaardpolymeren enerzijds en de hooggeprijsde speciale kunststoffen voor zuiver technische toepassingen anderzijds.
De laatste 25 jaar is in dit toepassingsgebied het verbruik gegroeid tot 400.000 ton per jaar in West-Europa. De verwachting is dat deze groei zich met tenminste 5% per jaar zal voortzetten.
De sectoren keukenapparatuur, autointerieurs, huishoudelijke apparatuur zoals stofzuigers, televisie, telefoons, maar ook speelgoed, waterafvoerbuizen, computers, en koelkasten zijn typische voorbeelden van toepassingen waarin in toenemende mate ABS wordt gebruikt.
De groeiverwachtingen zijn gebaseerd op de relatief lage prijs van ABS en de lage energiekosten per geproduceerde kg, waardoor het in de genoemde toepassingsgebieden een concurrerende positie zal blijven innemen.

Het produktie- en verwerkingsproces

ABS wordt gepolymeriseerd in een emulsie-, suspensie- of bulkproces. Tegenwoordig bestaan ook meer complexe processen die deze systemen in zich verenigen. Alle processen hebben echter als overeenkomst dat rubberachtige deeltjes homogeen verdeeld zijn in een brosse continue fase. Iedere polymerisatiemethode echter geeft de kunststof bepaalde typische eigenschappen, die soms als voordeel en soms als nadeel ervaren worden, afhankelijk van de uiteindelijke toepassing.

In een tweede produktiestap worden maatregelen

Foto 2. Eelectronen-microscoop foto van een suspensie ABS. Duidelijk zichtbaar zijn de delen ingesloten SAN copolymer in de butadieen rubberdelen.

genomen om het produkt gereed te maken voor de uiteindelijke toepassing.
In deze stap worden de kunststofpoeders of korrels samengesmolten met smeermiddelen, stabilisatoren, kleurstoffen en speciale toevoegingen.
Zoals eerder vermeld, was emulsiepolymerisatie de eerst ontwikkelde methode. De laatste jaren heeft procesontwikkeling geleid tot een overgang naar suspensie- en bulkpolymerisatie. Dit zijn meer economische processen, die een produkt met een verbeterde thermische stabiliteit opleveren.
Deze verbetering maakt ABS speciaal geschikt voor extrusie en vacuümvormen omdat bij deze processen de hete kunststof gedurende langere tijd met lucht in contact is, waardoor gemakkelijk oxidatie van het oppervlak optreedt. Via dit extrusieproces worden ABS korrels verwerkt tot plaat, folie, pijp of profiel. Na de extrusie van plaat of folie krijgt het produkt zijn uiteindelijke vorm door vacuümvormen.
Veruit het meeste ABS wordt verwerkt via het spuitgietproces. Na drogen, wordt ABS verwerkt bij temperaturen tussen de 220° en 270°C.
Op normale spuitgietmachines kunnen ook geschuimde produkten geproduceerd worden door gebruik te maken van ABS-typen waaraan bij de bereiding blaasmiddelen zijn toegevoegd.

Fysische eigenschappen van ABS

Zoals alle kunststoffen is ABS een visco-elastisch materiaal waarvan de eigenschappen afhankelijk zijn van tijd, temperatuur en snelheid. Daarnaast zijn de eigenschappen afhankelijk van de hoeveelheid acrylonitril, styreen en butadieen,

van de monomeerverhouding in de continue fase, van de grootte van de polybutadiëne deeltjes, van de deeltjesgrootteverdeling en van de entdichtheid van acrylonitril en styreen op het rubberoppervlak.

De volgende tabel toont de uiterste waarden die met ABS polymeren haalbaar zijn.

	Max.	Min.	
E-modulus	3.5	0.8	GPa
Soortelijk gewicht	1.07	0.99	Mg/m^3
Slagvastheid volgens Izod	650	25	kJ/m^2
Hittebestendigheid volgens Vicat (5kg)	105	75	°C

Het is duidelijk dat niet iedere gewenste combinatie kan worden verkregen. Zo zal een produkt met een hoge modulus bijvoorbeeld een lage slagvastheid hebben.

De bovengenoemde eigenschappen gelden voor een 'echt' ABS. Door monomeren zoals α-methylstyreen toe te voegen, wordt de hittebestandheid met ongeveer 20°C verhoogd. Dit is belangrijk voor het gebruik van ABS in de automobielindustrie, omdat een geassembleerde auto door een moffeloven moet en de kunststofdelen gedurende deze stap niet zichtbaar mogen vervormen. Andere mogelijkheden zijn het gebruik van methylmethacrylaat om transparant ABS en methacrylonitril om ABS met een zeer hoge stijfheid en lage gasdoorlaatbaarheid te verkrijgen.

Uiteindelijk kan ABS ook nog met een groot aantal andere kunststoffen zoals polycarbonaat, polyurethaan of polyvinylchloride worden gelegeerd om speciale eigenschappen te verkrijgen. Zo wordt ABS gebruikt om PVC slagvast te maken; produkten van dit materiaal worden verwerkt tot zachte interieurbekleding voor auto's en tot doorzichtige flessen voor de kosmetische en voedingsmiddelenindustrie.
ABS heeft een relatief goede chemische bestandheid en doorstaat zonder problemen contact met bv. schoonmaakmiddelen. Hierdoor kan het gebruikt worden in toepassingen waar andere kunststoffen spanningscorrosieverschijnselen vertonen.

ABS-typen en hun toepassingen

De eigenschappen van commercieel verkrijgbare standaard ABS-typen zijn ongeveer als volgt:

	Hoogslag-vast	Laagslag-vast	
Slagvastheid volgens Izod	400	150	kJ/m^2
Soortelijk gewicht	1.02	1.05	Mg/m^3
Krimp	0.8	0.6	%
Elasticiteitsmodulus	1.8	2.5	GPa
Lineaire uitzettingscoeff.	11×10^{-6}	8×10^{-6}	1/k

Producenten van telecommunicatie-, automobiel- en keukenapparatuur hechten grote waarde aan de kleur, de slagvastheid, het uiterlijk en het gemak waarmee vlekken van het oppervlak kunnen worden verwijderd. Daarnaast heeft de wetgeving speciale eisen gesteld aan de eigenschappen van kunststoffen. In de automobielbouw bijvoorbeeld mogen kunststofdelen die zich binnen het bereik van hoofd en knieën bevinden zelfs bij temperaturen van -40°C, geen brosse breuk vertonen.
Bij koffers, sportartikelen, veiligheidshelmen, veiligheidsapparatuur en speelgoed van ABS is een onverwachte maar toch belangrijke overweging, dat de kunststof een lichte, stevige constructie moet geven en dus zijn hier de elasticiteitsmodulus en de slagvastheid belangrijk.

In de boot- en surfplankindustrie zoekt men naar lichte, hechte en tevens grote constructies, die goed bestand moeten zijn tegen langdurige blootstelling aan alle weersomstandigheden en die eenvoudig gerepareerd kunnen worden na een ongelukje. Hier ligt het accent op de slagvastheid, de elasticiteitsmodulus, de bewerkbaarheid en de verwerkbaarheid.

Hittebestendige ABS

De laatste jaren stellen twee toepassingsgebieden hogere eisen aan de hittebestandheid.
In de automobielindustrie moeten kunststofdelen de moffelovenbewerking doorstaan. Daar deze delen zich zowel aan de buitenkant (gril, luchtventilatieroosters) als aan de binnenkant (instrumentenpaneel, stuurkolom, binnenbekleding) bevinden, wordt hier een combinatie van slagvastheid en hittebestendigheid gevraagd. Bovendien ontwikkelt de vormgeving zich naar een nog groter gebruik van glas, waardoor die interieurdelen die aan invallend zonlicht worden blootgesteld, binnenkort temperaturen van meer dan 100°C moeten kunnen doorstaan.
Het tweede toepassingsgebied voor hittebestendig ABS is elektrische keukenapparatuur.
Bestendigheid tegen schoonmaakmiddelen, vetten

en oliën, etc, zijn voor keukengebruik belangrijke eigenschappen.

Vlamvertragend ABS

De toename van elektrische en elektronische apparatuur in de huishouding en in de industrie heeft een belangrijke verschuiving in materiaal-specificaties veroorzaakt. Veiligheidsoverwegingen hebben geleid tot een grote verscheidenheid aan testen en specificaties die allemaal gemeen hebben dat het brandgedrag van de kunststoffen wordt vastgelegd.
De best geaccepteerde standaard is nu de Underwriters Laboratories Subject UL94. Hoewel deze standaard alleen in de Verenigde Staten indirect de kracht van een wet heeft, wordt hij toch ook in Europa vrijwel overal toegepast.
Vlamvertragend ABS wordt in een groot aantal verschillende kwaliteiten op de markt gebracht, die hetzelfde brede scala van eigenschappen hebben als standaard ABS.
Door de speciale samenstelling dienen deze produkten tussen de 200°C en 250°C verwerkt te worden.

ABS voor galvaniseren

Vroeg in de jaren zestig ontwikkelde Borg-Warner Chemicals een proces voor het galvaniseren van ABS plastic. Het proces bestaat uit verschillende stappen, waarbij op het ABS oppervlak een metaallaag wordt neergeslagen die vervolgens wordt gebruikt voor het elektrogalvaniseren van koper, nikkel en chroom. Het grote voordeel van dit proces in vergelijking tot metaal, is de gewichtsbesparing en de vrijheid in vormgeving die de ontwerper wordt geboden.
De laatste jaren zijn vervangende methoden zoals het vacuümmetaliseren en 'sputteren' ontstaan, waarvoor speciale typen ABS zijn ontwikkeld.

De toekomst

Terugkijkend op de historie van ABS, is de belangrijkste conclusie dat deze kunststof zich zo sterk ontwikkeld heeft, doordat hij voortdurend aan nieuwe eisen en omstandigheden kon worden aangepast.
Daarin ligt waarschijnlijk de grootste kracht van ABS, dat ook gedurende de komende jaren nog vele veranderingen kan ondergaan om aan de zich snel wijzigende vraag voor speciale eigenschappen tegemoet te komen.

Literatuur

L. E. Daly, Patent US 2.435 202 - 1948
L. E. Daly, Patent US 2.505 349 - 1950
W. C. Calvert, Patent US 3.238 275 - 1966
W. J. Frazer, Structure to Property Relationships of ABS Polymers Chemistry and Industry, p. 1399 - 1966
C. T. Pillichody, ABS Plastics – 1976

Dr. H. M. Caesar – Akzo Plastics BV (Arnhem), Drs. J. L. Cohen – Enka Research Institute (Arnhem)

POLYAMIDEN

Polyamiden zijn opgebouwd uit monomeren die door de zuuramidegroep, -NHCO-, met elkaar zijn verbonden. Het zijn de synthetische analoga van de in de natuur voorkomende eiwitten. Hoewel zij oorspronkelijk waren ontwikkeld met het oog op verwerking tot vezels, bleek al spoedig dat zij een zeer bruikbare uitgangsstof vormen voor de industriële produktie van talrijke gebruiksvoorwerpen.

Historisch overzicht

Bij chemische reacties van aminozuren onderling en van carbonzuren met aminen ontstonden – vaak bij toeval – polyamiden, zonder dat men zich dat goed realiseerde. Pas na Staudingers publikatie in 1920 van het 'polymeermodel' ontstond er een klimaat waarin de gerichte ontwikkeling van polymeren in het algemeen, en dus ook van polyamiden, kon gedijen. In 1929 werd door W. H. Carothers bij Du Pont de Nemours een begin gemaakt met een fundamenteel onderzoek naar condensatiereacties met bifunctionele verbindingen o.a. dicarbonzuren, ω-aminocarbonzuren en diaminen. In 1934 slaagde men erin het smeltspinbare poly(ω-aminononaanzuur) te synthetiseren.

Op grond van de verkrijgbaarheid van uitgangsmaterialen (uit steenkoolteer) en gewenste eigenschappen werd besloten het onderzoek te richten op het polyamide uit 1,6-diaminohexaan en adipinezuur. In 1935 was het bekende 'nylon' (PA 66) op laboratoriumschaal beschikbaar en in 1939 werd met de produktie op grotere schaal een aanvang gemaakt.
Parallel aan deze activiteiten in de VS werd bij IG. Farben in Duitsland ook onderzoekwerk verricht aan polycondensatieprodukten met o.a. amidebindingen. Na het bekend worden van Carother's succes werd dit onderzoek – dat t.g.v. de economische crisis was stopgezet – hervat, wat leidde tot de ontdekking, door P. Schlack, in 1938, van het uit caprolactam te maken polyamide 6. Later, vanaf 1950, werden o.a. PA 11, 12, 610, etc., copolyamiden en amorfe aromatische polyamiden ontwikkeld. Als meest recente toevoeging aan deze reeks kan PA 46 worden genoemd.
Als vervolg van het reeds lang bekende gietpolyamideproces (anionische polymerisatie) werd in 1981 het 'Reaction Injection Moulding' (RIM) polyamideproces geïntroduceerd.

Chemische samenstelling en produktie

De gebruikelijke grondstoffen zijn dicarbonzuren en diaminen, waaruit via een polycondensatiereactie polyamiden ontstaan met de algemene formule:

De bekendste exponent van deze groep is wel PA 66, waarvan de bouwstenen door adipinezuur (1,4-butaandicarbonzuur) en hexamethyleen- diamine (1,6-diaminohexaan) worden gevormd. Bij de produktie van PA 66 wordt uitgegaan van het zout van het dizuur en het diamine, het zgn. AH-zout. Dit garandeert naast een grote mate van zuiverheid ook een nauwkeurige stoecheometrie van de reactieve groepen.
In een autoclaaf wordt een waterige oplossing van het AH-zout, waaraan ook nog een kleine hoeveelheid monofunctioneel carbonzuur, bijv. azijnzuur, is toegevoegd, langzaam opgewarmd tot ca. 215 °C, waarbij een druk van 18 bar wordt verkregen. In deze zuurgekatalyseerde voorcondensatiefase wordt het betrekkelijk vluchtige diamine aan dicarbonzuur gebonden waarbij oplosbare oligomeren gevormd worden.
Vervolgens wordt bij constante druk water afgedestilleerd, waarbij de temperatuur langzaam stijgt tot 275 °C.
In deze doorcondensatiefase verliest het reactiemengsel, dat vloeibaar blijft, steeds meer water en condenseren de ketens verder, waarbij het aantal eindstandige amino- en carbonzuurgroepen voortdurend afneemt.
Het als katalysator toegevoegde azijnzuur gaat nu functioneren als ketenlengte-stabilisator doordat

Figuur 1. Autoclaafdruk en polymeertemperatuur vs. reactietijd. I-voorcondensatie; II-doorcondensatie; III-lossing.

aminogroepen worden geacetyleerd en niet meer kunnen doorcondenseren, waardoor de gemiddelde ketenlengte (polymerisatiegraad) wordt gestuurd. Tenslotte wordt langzaam de druk in de autoclaaf tot atmosferisch verminderd en de polymeersmelt met behulp van stikstof uit de autoclaaf gedrukt in de vorm van draden of banden die na afkoelen tot granulaat worden gehakt. Figuur I geeft een schematisch beeld van de temperatuur- en druk-opbouw in de autoclaaf tijdens de polymerisatie van PA 66.
Uitgaande van ω-aminocarbonzuren of lactamen hiervan worden polyamiden verkregen met de algemene formule:

Het bekende PA 6 wordt verkregen uit 6-aminocapronzuur of uit ε-caprolactam.
De technische bereiding van polycaprolactam geschiedt voornamelijk in kolommen (continu-reactoren) waarbij gesmolten caprolactam met katalysator e.d. wordt toegevoerd boven in de reactor. In een tijdsduur van ca. 8 uur verplaatst het materiaal zich naar het ondereinde van de kolom. Daar wordt de polymeersmelt afgetapt in de vorm van draden die worden gehakt tot granulaat, dat wordt gewassen en gedroogd. Het wassen is noodzakelijk om ongereageerd monomeer en cyclische en lineaire oligomeren te verwijderen.

Eigenschappen

De brede acceptatie van PA 66 en PA 6 is te danken aan het semikristallijne karakter van deze polymeren, die daardoor zeer goede thermische, mechanische, elektrische en wrijvingseigenschappen aan de dag leggen alsmede een buitengewoon hoge chemische resistentie en goede verwerkbaarheid. Als een nadeel kan de neiging tot vochtopname worden aangemerkt.
Hoofdzakelijk om deze reden zijn meer apolaire polyamiden zoals PA 11, 12, 610 etc. ontwikkeld. Deze boeten echter daardoor weer aan kristalliniteit in en vertonen een meer elastisch gedrag.
Alle hiervoor opgesomde polyamiden zijn niet transparant. Deze eigenschap wordt verkregen met amorfe polyamiden. Deze zijn opgebouwd uit aromatische dicarbonzuren met alifatische diaminen bijv. tereftaalzuur + trimethyl-hexamethyleendiamine, of isoftaalzuur + hexamethyleendiamine, dan wel uit alifatische dicarbonzuren + meta-xylyleendiamine. Ten gevolge van hun amorf karakter is evenwel de chemische bestendigheid weer minder goed.
In plaats van met aromatische componenten zijn ook polyamiden gesynthetiseerd met cyclo-alifatische verbindingen.
Tenslotte dienen genoemd te worden de volledige aromatische polyamiden, nl. de polyaramiden. Deze ontleden voor het bereiken van hun smeltpunt en kunnen dus alleen uit een oplossing worden verwerkt, en wel voornamelijk tot vezels. Door uit te gaan van mengsels reactanten kunnen allerlei copolyamiden worden verkregen. Een groot deel hiervan vindt toepassing in de sfeer van 'hot melt' lijmen.

Figuur 2. Slagvastheid van impact-gemodificeerde PA-66 typen (droog) als functie van de temperatuur.

De zuivere polyamiden zoals verkregen via polymerisatie zijn vanwege doorgaans onvoldoende verwerkingsgedrag niet direct toepasbaar. Door toevoeging van kleine hoeveelheden glijmiddelen, losmiddelen, kristallisatieversnellers en/of stabilisatoren, alsmede door regeling van het gemiddeld molecuulgewicht worden spuitgiet- en extrusietypen verkregen. Aangezien polyamiden hun taaiheid pas verkrijgen na vochtopname, bestaat er behoefte aan typen met verhoogde slagvastheid in droge toestand. Deze worden veelal bereid door het inmengen van rubberachtige polymeren. Als antwoord op de toenemende vraag naar materialen met bovendien hoge slagvastheid bij lage temperaturen zijn de zgn. 'supertough' polyamiden ontwikkeld (fig. 2).

Polyamiden worden steeds meer toegepast ter vervanging van metalen. Door toevoeging van versterkingsmiddelen worden stijfheid en dimensiestabiliteit, ook bij verhoogde temperaturen, nog verder verbeterd.
Diverse typen polyamiden versterkt met glasvezels, verschillende mineralen en koolstofvezels (alsmede mengsels hiervan) zijn ontwikkeld, en bieden een brede scala van eigenschappen. Figuur 3 illustreert duidelijk de uiteenlopende stijfheden die bereikt kunnenn worden met eenzelfde gehalte aan verschillende versterkingsmiddelen.
Deze versterkte polyamiden verliezen slagvastheid ten opzichte van onversterkte typen.
Dientengevolge is er een duidelijke tendens merkbaar naar slagvaste versterkte polyamiden. Vooral voor elektrotechnische toepassingen zijn vlamdovende onversterkte en versterkte polyamiden ontwikkeld.

Figuur 3. Stijfheid van 30% versterkt PA-6 (droog).

Verwerking

De grote variëteit van toepassingen in de diverse typen polyamiden is mede mogelijk geworden door de goede verwerkbaarheid met behulp van een groot aantal algemeen geïntroduceerde verwerkingstechnieken.
Regeling van vochtabsorptie en kristalliniteit speelt hierbij voor de meeste typen een belangrijke rol. Voor de marktbeheersende polyamide typen PA 6 en PA 66 dient het vochtgehalte van de korrels lager te zijn dan 0,1% om voor een goede verwerking de smeltviscositeit binnen acceptabele grenzen te houden. Vanwege het semi-kristallijne karakter is een aangepaste schroefgeometrie van extruder of spuitgietmachine vereist.

Extrusie
Zowel van onversterkte als versterkte polyamiden worden eindprodukten via extrusie gemaakt. Halffabrikaat in de vorm van plaat en staf wordt met name in PA 6 en PA 66 geproduceerd, hierbij dient door een efficiënt afkoelingsproces, kristallisatieverschil te worden voorkomen. Daarnaast worden PA 6, PA 66, PA 11 en PA 12 gebruikt voor buis-, en profielextrusie en kabelommanteling.
Polyamiden zijn bij uitstek goede materialen waarmee vlakfolie en via verstrekking monofilamenten gemaakt kunnen worden. Lager visceuze typen worden hiervoor toegepast. Vanwege de voor het blaasfolieproces vereiste hoge sterkte van de smelt, worden hiervoor hoger visceuze typen gebruikt. Combinatiefoliën worden door coëxtrusie van polyamiden en andere polymeren zowel via het blaasfolie- als het vlakfolieproces gemaakt. Om een goede hechting tussen de verschillende polymeerlagen te verkrijgen, wordt soms een tussenlaag van een 'hechtpolymeer' toegepast.

Spuitgieten
Met de moderne schroefspuitmachines kunnen nagenoeg alle typen polyamiden in onversterkte en versterkte vorm tot eindprodukten worden

verwerkt. De temperatuur van de vormholte speelt een belangrijke rol bij het verkrijgen van de juiste eigenschappen. Bepaalde typen onversterkt PA 6 kunnen bij kleine wanddikten (tot ca. 1 mm) transparant worden gespuitgiet, mits de matrijs voldoende gekoeld is (beneden de 50 °C). Het polymeer blijft hierdoor nagenoeg amorf. Spuitgieten bij hogere matrijstemperaturen (80-100 °C) resulteert in een hoge kristalliniteit, waardoor hogere thermische belasting van de produkten mogelijk is. Door de zeer goede vloei van polyamiden is het mogelijk produkten met een grote vloeiweg-wanddikte verhouding te spuitgieten.

Andere verwerkingtechnieken

Voor extrusieblazen worden hoog visceuze polyamide typen (PA 6, 66, 11 en 12) toegepast om voldoende smeltsterkte te verkrijgen.
Holle voorwerpen kunnen ook met behulp van het rotatiegietproces worden vervaardigd. Hiervoor worden voornamelijk PA 11 en PA 12 toegepast. Lage snelheid van vochtopname van het te gebruiken poeder en het relatief lage smeltpunt zijn de belangrijkste redenen voor het gebruik van deze typen.
Voor het poedercoaten van metalen voorwerpen worden voornamelijk om die redenen deze zelfde typen ingezet.
Het RIM-systeem beoogt het produceren van produkten met grote oppervlakten en is volop in ontwikkeling bij polyamide.

Foto 1.

Vormgeving, uitgaande van met continue glasmat versterkte polyamide plaat, is ook mogelijk door persen in de smeltfase. Plaatdelen worden hierbij, na voorverwarming tot boven het smeltpunt, in een matrijs gelegd en door persen in de uiteindelijke vorm gebracht. Vanwege de continue glasvezelstructuur in het eindprodukt, wordt naast de hoge stijfheid en sterkte een extreem hoge slagvastheid bereikt.

40 Jaar polyamide toepassingen

Het is niet verwonderlijk dat een kunststof die zijn oorsprong heeft in de chemische vezelindustrie zijn eerste toepassingen vond in de textielindustrie. Voorbeelden hiervan zijn machinaal uit half-fabrikaat, zoals staf, vervaardigde geleideblokken en -sleetjes, lagers, tandwielen (foto 1) en -heugels en geleiderollen. Verder kunnen worden genoemd in een matrijs gespoten relatief eenvoudige produkten als twijn- en spindelringen, bobijnen, draadgeleidearmen en separateurs.
De leuzen uit die begintijd suggereerden die toepassingen, waar men een 'sterke en slagvaste' kunststof nodig had, die 'slijtvast' was en een lage 'wrijvingscoëfficiënt' bood. Tandwielen, glijlagers, kogellagerkooien (foto 2), schalmen en geleide-

Foto 2.

Foto 3.

Foto 4.

wielen voor transportkettingen en loopwielen zijn dan ook specifieke onversterkte polyamide toepassingen van het eerste uur, die echter ook nu nog veelvuldig gerealiseerd worden.
Het vermogen tot elastisch resp. plastisch vervormen werd eerst wat later 'ontdekt' als te gebruiken eigenschap. Zo onstonden in die begintijd borgringen, scharnierloze zonnebril-monturen en pluggen.
In het gebied van elektrotechnische toepassingen kan men alle in de loop van de tijd ontwikkelde typen polyamide tegenkomen. Aanvankelijk onversterkte toepassingen als industriële stopcontacten (foto 3), later (± 1965) glasvezel-versterkte toepassingen als spoelkernen en programmaschakelaars (foto 4).
Na het ontwikkelen van mineraal versterkte polyamide compounds konden ook vele toepassingen, die met glasvezel versterking t.g.v. oriëntatie-verschillen ontoelaatbaar zouden deformeren, tot stand komen, zoals niet-symmetrische stekkerlijsten, elektromotor-behuizingen, contactdozen, automatische zekeringhouders, aardlekschakelaars en de 'central electronic box' in vele automobielen. (foto 5). Met dit laatste produkt zitten we dan meteen in het toepassingsgebied de automobielbouw, waar polyamide steeds meer wordt toegepast.
Aanvankelijk onversterkte onderdelen in niet-structurele functies zoals versnellingspookknoppen, raamzwengelknoppen e.d., later (± 1965) de niet meer weg te denken koelventilator-waaier, de waaiers voor de verwarming, benzineleidingen en -filters. Een grote toename van het polyamide-gebruik onstond na de introductie van mineraal versterkte polyamide, waarmee 'trekvrije' produkten met voldoende hoge weerstand tegen vervorming bij hoge temperatuur geproduceerd konden worden, zoals radiator-, sierschermen, koplampbehuizingen, luchtfilterhuizen, tandriemschermen e.d. Soms gecombineerd met glasvezelversterking voor wieldoppen in alle vormen en maten en voor luchtinlaatroosters (foto 5).
Van groot belang is tegenwoordig ook de toepassing van glycolbestendig glasversterkt polyamide voor radiatorkappen. In carrosserie-onderdelen worden polyamiden in de vorm van legeringen en mengsels gebruikt of ook wel slagvaste al of niet met glas en mineraal versterkte typen toegepast. De keuze is afhankelijk van te behalen sterkte, stijfheid bij moffeltemperatuur en uiterlijk na lakken.
Dergelijke slagvaste typen worden ook ontwikkeld voor toekomstig gebruik in stuurwielen die volledig uit kunststof bestaan.
Met deze laatste groep compounds zijn we tevens aanbeland bij hun gebruik in gereedschapmachines, zoals behuizingen voor elektrische boormachines, -bandschuurmachines, -handcirkelzagen en professionele motorkettingzagen. Laatstgenoemde toepassing heeft destijds geleid tot de ontwikkeling van een speciaal lijmsysteem om twee gespuitgiete, onversterkte helften volledig dicht en sterk op elkaar te kunnen lijmen om zodoende ketting-zaaghuis en brandstoftank te kunnen integreren

Foto 5.

Foto 6.

voor de lichtere modellen. Heden ten dage worden deze helften, zoals zovele andere met elkaar te verbinden onversterkte en versterkte polyamide-delen, ultrasoon gelast (foto 6). Destijds was genoemde verlijming de enige mogelijkheid om holle voorwerpen te produceren.
Naast kettingzaaghuizen zijn talrijke brandstoftanks voor bromfietsen uit polyamide geproduceerd.
De ontwikkeling van zeer hoog visceuze (=hoog moleculaire) typen heeft de laatste jaren tot de vervaardiging van geblazen produkten uit polyamide geleid, van containers voor buizenpost tot gecompliceerde luchtpijpen.
Ook op het gebied van toepassingen voor huishoudelijk gebruik zijn van het begin af aan in steeds nieuwe modellen versterkte en onversterkte polyamiden gebruikt, zoals handvaten voor bestek (± 1965), douchekop (±1967), stofzuigerhuis (1967), toiletbrilscharnieren (1965), haarkrultang (1966) en grasmaaierwielen (1956), om maar een willekeurige opsomming te doen. Buiten 'sterk en taai' speelde hier ook het fraaie uiterlijk van door en door ingekleurd materiaal een belangrijke rol bij de materiaalkeus, en dat doet het nog steeds.
'Taai en sterk' is ook voor de meeste toepassingen in de vrijetijdssector reden geweest voor polyamide te kiezen. Schroeven voor buitenboord-motoren, verhaalklampen, aanlegkikkers, roeidollen, kompashuizen, katrollen en schijven, scepterpotten en behuizingen voor instrumenten, vismolens en werphengelhandvaten zijn vanaf het begin polyamide-toepassingen geweest, terwijl de latere typen compounds het mogelijk maakten artikelen zoals crossfietswielen, skischoenen en tennisrackets te vervaardigen. Naast nieuwe versterkingsvezels zoals koolstof voor laatstgenoemde toepassing en aramide vezels is ook glasvezel in een andere verschijningsvorm, nl. als continufilament naar voren gekomen voor gebruik in glasmatversterkte polyamide plaat, die na verwarming tot eindprodukt geperst kan worden. Bekende produkten hieruit zijn carterpannen en accubakken.

Marktsituatie en toekomst

Het aantal producenten (tabel 1) en de 'leeftijd' van polyamiden 6 en 66 suggereren dat deze produkten als 'mature' kunnen worden geklassificeerd. Toch zijn het vooral de polyamiden die aan nieuwe markteisen kunnen voldoen, omdat doorlopend en intensief aan produktinnovatie gewerkt wordt. Zo zijn het vooral de polyamiden, die een vooraan-staande positie innemen, wanneer thermoplasten versterkt moeten worden, wanneer zelfdoendheid vereist wordt of wanneer er vraag is naar extreem hoge slagvastheid.
Polyamide specialiteiten zoals aromatische polyamiden alsmede copolyamiden zijn kandidaten voor toenemende marktacceptatie, mits hun prijspeil voldoende aantrekkelijk wordt.

Samenvattend zal ook gedurende de komende 10-20 jaar zeker gelden, dat polyamiden de belangrijkste groep technische kunststoffen zullen blijven (tabel 2).

Tabel 1. Aantal polyamide 6 en 66 producenten.

	6	66
West-Europa	12	8
Verenigde Staten	5	3
Japan	5	3

Tabel 2. Consumptie technische kunsstoffen in W.E. en het procentuele aantal versterkte compounds.

	1970		1980		1984		1990	
	1000 t	% verst.	1000 t	% verst.	1000 t	% verst.	1000 t	% verst.
PA 66	29	28	70	34	106	49	148	55
PA 6	53	17	104	31	134	33	175	37
PA 11/12	7	0	20	5	25	5	35	5
POM	20	2.5	50	8	68	8	91	8
PETP *	2	25	12.5	20	78	6	192	5
PBTP	–	–	7.5	80	16	70	28	70
PC	19	5	61	13	88	12	128	10
PPO mod.	3	–	25	15	40	14	55	12
totaal	133	14	350	22	555	24	852	23

* inclusief materiaal voor PETP flessen en monofilament, exclusief film.

Prof. Drs. J. Bussink – General Electric Plastics Europe (Bergen op Zoom)

PPO = POLY 2,6-DIMETHYLPARAPHENYLEENOXIDE EN ZIJN TECHNOLOGIE HISTORIE

In 1956 werd het PPO ontdekt door A. S. Hay, werkzaam bij het Centraal Research en Ontwikkelings Centrum van General Electric in Schenectady (New York), U.S.A. PPO wordt gevormd door middel van een homogene gekatalyseerde oxydatie reaktie van 2,6-dimethylphenol. Niet alleen het polymeer PPO was nieuw, doch ook de vormingswijze via oxydatieve koppelingschemie.

Het polymeer 'PPO'

Het polymeer PPO is een amorfe aromatische polyaether verbinding, welke dankzij zijn starre ketenopbouw een zeer hoge glas temperatuur bezit: Tg = 225°C (1 Hz).
Het produkt heeft een E-modules van ± 2500 N/m^2 en bezit naast een zeer geringe kruip een redelijke slagvastheid welke tot zeer lage temperaturen – 150°C – behouden blijft. Het vermogen tot wateropname is zeer gering, ± 0,2%. Hydrolyse treedt dankzij de aromatische aether binding niet op. De oxydatie gevoeligheid van de methylgroepen maakt het langdurig gebruik bij hoge temperaturen dubieus en de UV stabiliteit is, althans wat verkleuring betreft, slecht. Naast deze basiseigenschappen bleek vooral de geringe brandbaarheid van PPO van groot belang. Deze wordt gekarakteriseerd door een LOI van 29 en dit betekent dat het polymeer een sterk zelfdovend karakter heeft. De elektrische eigenschappen zijn natuurlijk zeer goed en vertonen dankzij de hoge Tg ook een constante waarde over een zeer groot frequentiegebied. PPO is op zichzelf dus een zeer interessant polymeer dat als kunststof vele gewenste eigenschappen bezit. Het polymeer bezit verder de zeer zeldzame en uiterst belangrijke eigenschap van een volkomen mengbaarheid (oplosbaarheid) met (in) polystyreen.

De bijzonder ernstige verwerkingsproblemen welke ondervonden worden met PPO zelf, waren de direkte aanleiding tot het gebruik maken van deze mengbaarheid met Polystyreen. Ideale mengbaarheid van twee amorfe kunststoffen houdt in dat een lineair verband bestaat tussen de samenstelling en de Tg van het mengsel.

Tg mengsel = Tg PPO (x) + Tg PS (100-x)
x = gewicht% PPO

Deze relatie is de basis van een productreeks welke NORYL® genoemd wordt. De nu meest gebruikte NORYL produkten hebben een Tg tussen de de 85°C en 155°C. Alle NORYLs, onafhankelijk van hun samenstelling, kunnen gemodificeerd worden t.a.v.primaire eigenschappen: brandbaarheid, slagvastheid, stijfheid en vele andere meer secundaire eigenschappen zoals glans, hechting, verfbaarheid, wrijvingscoëfficient, etc., door middel van de daartoe geëigende toevoegingen. De flexibiliteit van de hieruit ontstane blend-technologie is zo groot dat het mogelijk wordt exact geformuleerde ('tailor made') produkten te maken voor specifieke toepassingen. Naast de algemeen inzetbare typen zijn zo talloze specifieke industrie-gerichte typen ontstaan en bestaan er nu ± 50 verschillende NORYL produkten.

De eigenschappen van NORYL

Als de belangrijkste eigenschappen van de NORYL produktenreeks moeten we noemen:
– De goede dimensiestabiliteit welke nu, afhankelijk van de produkt instelling, van 90°C tot ± 150°C behouden blijft. Dit berust dan wederom op de geringe neiging tot kruip dankzij de afwezigheid van duidelijke moleculaire relaxatie mogelijkheden bij lagere temperaturen dan de Tg, gecombineerd met de zeer geringe waterabsorptie en uitzettingscoëfficient.
– De glasvezelversterkte types hebben een nog betere dimensiestabiliteit en een hogere sterkte en Elasticiteitsmodulus. De 10-, 20-, en 30 gewichtsprocent gevulde produkten hebben een modulus van resp. 4000, 6500 en 9000 N/m^2. Het

gebruik van glasvezels in NORYL produkten verhoogt ook in hoge mate de weerstand tegen spanningscorrosie. Het optimum van dit effect wordt zeer snel bereikt en wel reeds bij een dosering van 10 gewichtsprocent glasvezels (5 volume %). Bij toepassingen waar dit een kritiek punt is, zoals het omspuiten van metalen inzetstukken worden dan ook bij voorkeur glasgevulde produkten gebruikt.

Alle NORYL typen worden, gemeten volgens de ASTM D 635 norm, geklasseerd als zijnde moeilijk brandbaar. De weerstand tegen branden kan gemakkelijk worden verhoogd tot een niveau dat een produkt classificering volgens UL94 mogelijk maakt als V2, V1, V0 en zelfs 5V. Dit zonder gebruik van halogeenhoudende toevoegingen en zonder dat mechanische eigenschappen worden beïnvloed. Een verder voordeel van de hier gevolgde methode is het feit dat we dus ondanks vaak zeer hoge verwerkingstemperaturen, zoals bijv. 310°C, geen corrosie problemen van machines en matrijzen hebben met sterk zelfdovende NORYL produkten. Niet alleen modules en vlamweerstand worden gemodificeerd. Ook de slagvastheid is in ruime mate instelbaar. Dit met behulp van impact modifiers en o.a. het gebruik van bijvoorbeeld slagvast Polystyreen i.p.v. Polystyreen. Aangezien de matrix van NORYL een ander deformatiegedrag heeft als Polystyreen (nl. veel minder 'bros' is) is de morphologie van de rubber modificatie aangepast. De rubberdeeltjes (1-2 μ) zijn gemiddeld veel kleiner dan die welke in slagvast Polystyreen (2-8 μ) gebruikt worden. Mede hierdoor wordt de glans van de meeste NORYL produkten gekarakteriseerd door het woord 'zijdeachtig mat'.
De slagvastheid, gekarakteriseerd door een kerfslagvastheidswaarde gemeten volgens Izod, bestrijkt een gebied van 200 J/m voor de ongevulde standaardtypen tot 450 J/m voor de slagvaste typen ontwikkeld voor de automobiel industrie.
Het is van belang te weten dat ook bij lage temperaturen de slagvastheid van NORYL produkten nog hoog is. Namelijk bij -20°C ca. 50% van de waarde bij kamertemperatuur.

Tegenover het impact gedrag dat een 'korte tijd – hoge belasting' effect is, staat het eveneens voor de praktijk zo belangrijke lange duur deformatie gedrag bij matige belasting. Bijv. een continue belasting van 10-20% van de treksterkte, ca. 50 N/m^2 voor de onversterkte produkten tot ± 100 N/m^2 voor de hoogversterkte materialen. Hierbij treden de juist voor een technische kunststof belangrijke parameters naar voren zoals: hoge modulus geeft geringe elastische rek en geringe kruip geeft kleine totale deformaties. De belasting bepaalt de totale rek en de kritische rekwaarde de belastbaarheid in de tijd. De kritische rek van NORYL bedraagt ca. 1,2%. In vergelijking met deze waarde van bijvoorbeeld PS 0,3% is deze veel hoger en dit betekent dat een relatief grote belasting mogelijk is, zonder dat dit aanleiding geeft tot voortijdige breukproblemen. Het langeduur gedrag van NORYL produkten wordt ook gekarakteriseerd door middel van de thermische index meting volgens UL94. Praktisch alle NORYLs hebben een waarde van tenminste 90°C. Dit betekent dat zelfs na 100.000 uur blootstelling bij deze temperatuur, nog 50% van de oorspronkelijke waarde van een mechanische eigenschap zoals de trekslagsterkte gevonden wordt. Teneinde een ontoelaatbare verkleuring bij bestraling met direct of indirect zonlicht te vermijden, zijn in het bijzonder voor de computer- en auto industrie speciale zogenaamde UV-gestabiliseerde types ontwikkeld.

Vormgeving

Het vormgeven van NORYL produkten kan gebeuren via alle thermoplastische verwerkingstechnieken.
De meest gebruikelijke is het spuitgieten.
Voordrogen van het granulaat is voor het verkrijgen van optimale mechanische eigenschappen niet belangrijk, doch kan noodzakelijk zijn indien een goede oppervlakte kwaliteit gevraagd wordt. De droogtijd bedraagt dan ca. 2 uur en dient, afhankelijk van het type, tussen de 80 en 110°C plaats te vinden.

Spuitgietmachines
Alle normale typen zijn bruikbaar.
– Teneinde de thermische belasting van NORYL zo klein mogelijk te houden, hetgeen gunstig is voor het maken van optimaal slagvaste voorwerpen, dient de plastificeer capaciteit goed aan het gewicht van de spuitgieteling te worden aangepast.
– De plastificeerschroef moet van een universeel type zijn met een L/D verhouding van ± 20 en een compressie verhouding van 1:2 tot 1:3,5.
– Een korte, open neus wordt aanbevolen met een diameter van 3 of meer mm.
– Injectietijd afhankelijk van matrijs, doch in principe zo kort mogelijk.

– Temperatuur van de smelt van 260°C tot 310°C, afhankelijk van het type NORYL,
– Injectiedruk van 120-180 N/mm^2.
– Matrijzen te bouwen zoals gebruikelijk voor amorfe kunststoffen met een geringe matrijs krimp van
0,5-0,7% voor versterkte types en
0,1-0,2% voor glasgevulde produkten.
– De matrijstemperatuur varieert van 50-60°C voor produkten met een Tg van 85-90°C tot 90-100°C voor produkten met een Tg hoger dan 110°C.
Extrusie en extrusie-blowmoulding komen steeds meer in gebruik en ook hiervoor zijn speciale typen ontwikkeld. Vooral het maken van grootvlakkige objecten via extrusie blow moulding wordt belangrijker. De grote investeringen, gepaard gaande met de noodzakelijke hoge sluitkracht nodig voor het spuitgieten van objecten met een groot oppervlak, spelen een belangrijke rol. Het warmvormen van geëxtrudeerde platen is hiervoor ook een mogelijke oplossing.
Een voor NORYL belangrijke vormgevingsmethode is het spuitgieten van struktuurschuim. Ook hier een methodiek om met geringe eisen aan de sluitkracht grootvlakkige objecten te maken. Hiertoe wordt een met blaasgas voorziene smelt volumetrisch ondergedoseerd in de matrijs. De zich opblazende smelt vult dan de vorm uit. Op deze wijze kunnen ook gemakkelijk 'dik'wandige en dus stijve produkten worden verkregen. Een veel voorkomende wanddikte is 6 mm. De trend is naar 4 mm.

Toepassingsgebieden

Als belangrijkste toepassingsgebieden voor NORYL moeten we noemen:
– De Elektrische en Elektronische industrie. Praktisch uitsluitend de moeilijk brandbare types vinden we in deze industrie. Hier treffen we NORYL vooral aan in talloze schakelaars, connectors. Allerlei elektrische componenten in TV's en Display Units. Voor de Computer-, Data Processing- en Communicatie industrie zijn vooral de behuizingen van deze apparaten in NORYL uitgevoerd. Daarnaast worden vooral de chassis-delen van printers etc. tegenwoordig, vanwege hun uitzonderlijke dimensiestabiliteit, in speciale gevulde NORYL types uitgevoerd.
– De Automobiel industrie. Hier worden NORYL types aangetroffen met een Tg > 115°C in het passagierscompartiment, nl. het instrumentenpaneel, de service-console, asbak, radio, luidspreker, etc. Warmtebestendigheid en slagvastheid zijn hier van belang. In het motorcompartiment vinden we NORYL in de warmtedistributiesystemen en het koelwatersysteem. Ook in de waterdistributiesektor treffen we NORYL aan, zoals zuiveringsfilters, waterpompen, pijpen, etc. Belangrijk hier is de combinatie hydrolysebestendigheid en warmtevastheid.
– Een nieuw gebied waarin NORYL toepassingen vindt, is de Milieutechnologie. Een interessant voorbeeld is de toepassing als warmtewisselaar en SO_2 wassers van de afgassen van energie centrales. Hier spelen hydrolyse vastheid, thermische stabiliteit en zuurbestendigheid de hoofdrol.
De nu beschreven toepassingsgebieden vormen ca. 75% van alle toepassingen van NORYL. De overige 25% vindt zijn weg in alle mogelijke dingen, doch een belangrijk deel ervan bestaat uit onderdelen van vooral in het huishouden gebruikte apparaten.

Nieuwe ontwikkelingen

In 1984 werd een nieuwe reeks op PPO gebaseerde produkten geïntroduceerd onder de naam NORYL GTX. Dit geeft reeds aan dat als grootste toepassingsgebied aan de auto industrie gedacht is. Het is een Polyamide 66 – PPO blend en in feite de eerste commerciële blend van twee volkomen niet compatibele polymeren. De hier toegepaste technologie is dan ook volkomen anders dan die van de standaard NORYL produkten.
We verkregen op deze wijze een produkt met een Tg van ± 200°C en de chemische bestendigheid tegen oliën en vetten van polyamiden, daar dit polymeer de continue phase van deze nieuwe blend vormt. Dankzij de hoge Tg van NORYL GTX is het nu mogelijk van thermoplast gemaakte buitenonderdelen van auto's, zoals wielkappen, motorkappen, deuren, bagagekleppen, etc. 'on line' te lakken.
Afhankelijk van de gebruikte laksystemen worden nl. moffeltemperaturen gemengd welke in het gunstigste geval bij ± 120° liggen doch meestal 160-170°C bedragen. Tot nu toe kon men dan ook uitsluitend glasgevulde thermosets gebruiken daar alle gebruikelijk thermoplasten tijdens deze bewerking ernstig deformeerden.
Zodra glasgevulde produkten gebruikt worden verkrijgt men een zeer slechte en voor de auto-industrie onaanvaardbare oppervlakte kwaliteit van de gelakte delen.

Inmiddels blijken de nu verkregen eigenschappen ook een goed uitgangspunt te zijn voor andere

toepassingen. In NORYL GTX blijkt de voor Polyamiden zeer bekende kruip na conditionering sterk te zijn onderdrukt. Hiervan wordt nu gebruik gemaakt bij de fabricage van tennisrackets (Dunlop system) waarbij met koolstof vezelversterkt NORYL GTX een extra kwaliteitsverbetering brengt t.a.v. met koolstofvezels versterkt PA.
Ongetwijfeld zullen nog andere nieuwe GTX typen worden ontwikkeld en hierdoor zal het gebruik van PPO in een versneld tempo toenemen.

Ten aanzien van de toekomst van PPO kunnen we stellen dat de hiervan afgeleide produkten NORYL en NORYL GTX een aantal zeer interessante toepassingsgebieden hebben ontsloten voor kunststoffen. Het succes van NORYL heeft geleid tot het ontstaan van concurrerende produkten zoals Bayblend, welke de groei van NORYL zelf vertragen.
Tengevolge van het aflopen van de basis octrooirechten is het mogelijk dat andere firma's buiten General Electric Plastics zich op commerciële wijze gaan bezighouden met PPO Technologie. Zowel BASF, Hüls als Enichem hebben vergevorderde plannen in deze richting en we zullen binnen enkele jaren dan ook meer 'NORYL'-achtige produkten mogen verwachten.
Al met al mogen we verwachten dat de rol van PPO, als drager van de voor vele mogelijke polymere blends zo interessante thermische en mechanische eigenschappen, steeds belangrijker wordt.

Dr. E. Wolters en Dr. H. D. Sabel – Hoechst Aktiengesellschaft (Frankfurt / Main)

POLYACETALEN

Onder de naam polyacetalen worden homo- en copolymerisaten van formaldehyde of hogere aldehyden samengevat; zij worden gekenmerkt door de in de polymere ketenmolecule terugkerende koolstof-zuurstofverbinding.

Technische betekenis hebben tot nu toe alleen polymerisaten op basis van formaldehyde gekregen.
Butlerov [1] vond als eerste in 1859 polymeren van het formaldehyde. Systematische onderzoekingen over de polymerisatie van het zeer reactievriendelijke formaldehyde werden voor het eerst verricht door Staudinger [2] en zijn school in de jaren na 1925. Waardevolle wetenschappelijke inzichten werden verworven, die voor de macramoleculaire chemie van fundamentele betekenis waren. Röntgenonderzoekingen toonden aan, dat er een hoogkristallijn polymeer was. Omstreeks 1940 werd begonnen met het onderzoek van polyformaldehyde door de firma Dupont de Nemours in de USA.
Met hoge kosten kwam de produktie van hoogmoleculaire polyformaldehyde [3] tot stand, die na blokkering van de instabiele eindgroepen door verestering met azijnzuuranhydride en na toevoeging van stabilisatoren geschikt was voor de thermoplastische verwerking:

Acetaalhomopolymerisaten zijn thans op de markt onder de handelsnaam Delrin® en Tenac®.

Een andere weg, om tot thermisch bijzonder stabiele polyacetalen te komen, kozen Hoechst A.G. en de Celanese Corporation.
Door copolymerisatie van trioxaan, het cyclische trimeer van het formaldehyde, met geringe hoeveelheden van een comonomeer, in het bijzonder een cyclische ether of formal [4] worden acetaalcopolymerisaten verkregen, die statisch verdeeld in de polymere ketenmolecule C-C-verbindingen bevatten:

Deze C-C-verbindingen van de comonomeereenheden vormen bij thermische, oxydatieve en acidolytische aantasting onderbrekingen, terwijl bij het acetaalhomopolymerisaat een ketenonderbreking door thermische, oxydatieve of acidolytische aantasting tot een volledige depolymerisatie van de macromolecule leidt, loopt deze bij acetaalcopolymerisaten maar tot de eerstvolgende comonomere eenheid, die de stabiele C-C-verbinding bevat. De structurele opbouw van het acetaalcopolymerisaat resulteert verder in een hoge alkali-bestendigheid.

Op grond van de betere thermische bestendigheid van het acetaalcopolymerisaat ligt de verwerkingstemperatuur in een relatief breed gebied van 180 tot 240°C, waarbij het materiaal zonder stankoverlast thermoplastisch gevormd kan worden. Gerede produkten reageren daarom ook gunstig op thermische veroudering. De constante gebruikstemperatuur ligt bij ca. 100°C.
De kristalliniteitsgraad van het copolymerisaat ligt iets lager dan die van het acetaalhomopolymerisaat. De van de kristalliniteit afhankelijke mechanische eigenschappen zoals hardheid, stijfheid, trekvastheid, zijn daarom eveneens iets lager, maar met een hogere rekgraad tot aan breuk.

Economische betekenis

Het wereldverbruik aan polyacetalen bereikte in 1985 ongeveer 200.000 ton. Het aantal aanbieders kon intussen wereldwijd wel eens gestegen zijn tot minstens tien. Voldeed in het begin een klein assortiment met twee basistypen aan de eisen van de markt, de moderne assortimenten zijn uitgegroeid tot meer dan twintig typen en bieden specialiteiten aan:
- voor de vervaardiging van micro-onderdelen (fracties van een gewicht in mg) tot zware onderdelen van verscheidene kg;
- voor het blaasvormen;
- voor hoogkwantitatieve spuitgiettechnieken;
- vermengd met glijmiddel of antistaticum;
- in speciaal slagvaste uitvoering.

Dit alles, evenals een voortdurende uitbreiding van de produktiecapaciteiten, onderstreept op indrukwekkende wijze de betekenis die de polyacetalen in ongeveer 25 jaar hebben gekregen. Deze is gebaseerd op een geschikte combinatie van gunstige eigenschappen, op een in ruime mate probleemloze verwerkbaarheid zonder nabewerking alsmede op de mogelijkheid, meerdere functies in één produkt te verenigen. Zo gingen de polyacetalen o.a. met succes de concurrentie aan met metalen, en konden deze uit talloze toepassingen verdringen.
Dit vervangingsproces leidde bij de polyacetalen aanvankelijk tot meer dan gemiddelde groeipercentages; later nam dit percentage af en liep het POM verbruik in hoofdzaak parallel aan het conjunctuurverloop. Ook bleven de polyacetalen niet verschoond van de oliecrisis. Hun groeipercentage bedroeg in 1985 nauwelijks 6%.

Het assortiment polyacetalen, hun producenten resp. aanbieders

De produktenassortimenten van de polyacetaal-aanbieders zijn over het geheel genomen vergelijkbaar opgebouwd. Naast de basistypen met gestaffelde smeltviscositeiten bevatten zij versterkte typen, gemodificeerde kwaliteiten voor speciale toepassingen, alsmede slagvaste polymeer-legeringen. Door de verdere verbetering van het vloei- en verwerkingsgedrag van de snel vloeiende typen staan er nu produkten voor buitengewoon rationele produktieprocessen ter beschikking. Vergeleken met de tot nu toe gebruikte produkten konden hiermee bij volautomatische serieproduktie duidelijke produktiviteitsverhogingen worden bereikt.
Deze typen zijn ook verkrijgbaar met een antistaticumtoevoeging. Alle momenteel op de markt aangeboden polyacetaal-typen vertonen zonder meer een fijnkristallijne gelijkmatige structuur, wat met betrekking tot verwerking (lossing, cyclustijd) en produkteigenschappen (hardheid, taaiheid) gunstig is gebleken.
Voor de versterkte produktsoorten worden als

Figuur 1. Sales by application, Western Europe 1985.

versterkingsmateriaal uitsluitend glasvezels (lange of korte glasvezels) gebruikt.
Door de toevoeging van glasvezels worden hardheid en stijfheid aanzienlijk verhoogd; tegelijkertijd echter worden rek bij breuk en sterkte verminderd. Het gebruik van glaskogels kan met verlies aan scheursterkte de voor glasvezelversterkte typen principieel aanwezige neiging tot kromtrekken verbeteren.
Bij gebruik van glaskogels alleen als versterkingsmateriaal worden eveneens de stijfheid en de hardheid van het polyacetaal aanzienlijk verhoogd; in tegenstelling tot de glasvezelversterking worden hier echter de hardheid en de sterkte duidelijk minder.
Het voordeel van deze modificatie ligt, afhankelijk van de kogelvorm, in het krimpgedrag, dat onafhankelijk is van de vloeirichting. Hiermee kunnen ook gecompliceerd gevormde elementen met hoge stijfheid en vormvastheid vervormingsarm vervaardigd worden.

Bij de gemodificeerde POM-typen gaat het om produkten met een verbeterd glij- en slijtagegedrag. Zij bevatten PTFE, MoS_2 of speciale organische additieven ('chemical lubricants') en kunnen vanuit hun toepassingsgebied gekenmerkt worden als materialen voor glijelementen (lagers, tandwielen) met speciale eisen (verhoogde slijtvastheid, smeermiddelvrij).
Tot deze groep tellen ook de op de markt gekomen polyacetaal-siliconolie concentraten. Zij worden, evenals kleurconcentraten, als granulaatmengsels met ongekleurde produkten verwerkt en bieden dus het voordeel om de mengverhouding vrij te kunnen kiezen en deze gericht op de eisen van het ogenblik in te stellen.
Een relatief nieuwe ontwikkelingsrichting is de laatste jaren met de introductie van elastomeergemodificeerde polyacetalen marktrijp geworden. Die polyacetaal-elastomeer-legeringen (blends) worden intussen door bijna alle polyacetaalproducenten op de markt aangeboden.
Het in het oog springende kenmerk is de duidelijke verbetering van de taaiheidseigenschappen, waarbij de overige kenmerkende eigenschappen van polyacetalen nauwelijks nadelig beïnvloed worden. Momenteel staan reeds een reeks van produkten ter beschikking, die enerzijds door gestaffelde taaiheids-/stijfheidsrelaties, anderzijds ook door verschillende vloeieigenschappen, worden gekenmerkt.
De polyacetaal-producenten verwachten van de door deze elastomeermodificatie geboden nieuwe toepassingsmogelijkheden een aanzienlijke uitbreiding van de markt voor polyacetalen. In tabel 1 zijn de producenten resp. aanbieders in de westerse wereld met handelsnaam vermeld.
Over de stand van de ontwikkeling voor de produktie van polyacetalen in de Comecon-landen en China is uit de laatste jaren maar weinig informatie beschikbaar.
In elk geval zijn er in deze landen ook proefinstallaties in bedrijf.

Eigenschappen en toepassingen

Polyacetalen zijn op grond van hun lineaire opbouw hoog kristallijn. Daarbij hebben acetaalhomopolymeren een iets hogere kristalliniteit dan acetaalcopolymeren, omdat deze bij de kristallisatie door de ingebouwde comonomeereenheden worden gestoord. De hoge kristalliniteit bepaalt mede in grote mate de fysische eigenschappen, oplosmiddelbestendigheid, alsmede dampdoorlaatbaarheid.
Sterkte, hardheid, stijfheid, vormbestendigheid (in de warmte), krimpgedrag en slijtageweerstand worden beslissend beïnvloed.

Tabel 1. Polyacetaal-producenten resp. aanbieders (westerse wereld).

Producent	Land	Handelsnaam	Verkooporganisatie	Type
E. I. DuPont de Nemours	USA Nederland	Delrin	DuPont	Homopolymeer
Celanese Corporation	USA	Celcon Kematal	Celanese	Copolymeer
Ticona Polymerwerke GmbH (Hoechst/Celanese)	B.R.D.	Hostaform	Hoechst	Copolymeer
Ultraform GmbH	B.R.D.	Ultraform	BASF	Copolymeer
Polyplastics Comp. Ltd. (Daicel/Celanese)	Japan	Duracon	Polyplastics	Copolymeer
Asahi Chemicals Comp.	Japan	Tenac	Asahi	Homopolymeer
Mitsubishi Gas Chem Comp.	Japan	Jupital	Mitsubishi	Copolymeer

Tabel 2. Fysische eigenschappen van de polyacetalen.

Eigenschappen	Eenheid	Norm	Laagmoleculair	Hoogmoleculair
Soortelijk gewicht	g/cm^3	DIN 53479	1,41 - 1,42	1,41 - 1,42
Wateropname (na 96 uur)	mg	DIN 53472	20 - 30	20 - 30
Kogeldrukhardheid	N/mm^2	DIN 53456	140 - 160	130 - 150
Slagvastheid	mJ/mm^2	DIN 53453	zonder breuk	zonder breuk
Kerfslagtaaiheid	mJ/mm^2	DIN 53453	6 - 8	8 - 10
Treksterkte (50 mm/min)	N/mm^2	DIN 53455	65 - 72	65 - 72
Rek bij breuk	%	DIN 53455	20 - 40	35 - 70
E-modulus (1 mm/min)	N/mm^2	DIN 53457	2600 - 3400	2600 - 3400
Wrijvingscoefficiënt tegen staal (droog)	–	–	0,20 - 0,30	0,20 - 0,30
Gewichtsafhankelijke slijtagewaarde	mg/100U	DIN 53754	35 - 45	30 - 40
Elect. doorslagspanning (50 Hz, 0,5 kV/s		DIN 53481		
dikte proefstaaf 0,2 mm	kV/mm	VDE 0303	50 - 70	50 - 70
Soortelijke weerstand	Ω . cm	DIN 53482	15	15
		VDE 0303	10	10
Oppervlakte weerstand	Ω	DIN 53482	13	13
		VDE 0303	10	10
Kruipstroomsterkte	trap	DIN IEC 112	CTI 600	CTI 600
Diëlektrische constante (10^3 Hz)	–	DIN 53483		
		VDE 0303	3,6 - 4,0	3,6 - 4,0
Diëlektrische verliesfactor		DIN 53483		
tan δ (10^3 Hz)	–	VDE 0303	(15 - 50) . 10^{-4}	(15 - 50) . 10^{-4}
Soortelijke warmte bij 20°C	kJ/kg . K	–	1,47	1,47
Warmtegeleidbaarheid	W/m . K	DIN 52612		
		VDE 0304, deel 1	0,3	0,3
Maximale constante gebruikstemp.	°C	–	85 - 100	85 - 100
Gemiddelde lineaire uitzettingscoëfficiënt in bereik van 20-100°C	10^{-6}/K	DIN 52328	–	–
		VDE 0304, deel 1	100 - 140	100 - 140
Vicat-verwekingspunt (methode A, 1 kp in lucht)	°C	DIN 53460	160 - 170	160 - 170

Gegevens over de mechanische, thermische en elektrische eigenschappen van de basistypen van polyacetaal bevat tabel 2.
Voor de mechanische eigenschappen worden bandbreedten voor hoog- en laagmoleculaire typen aangegeven, daar enerzijds de onder genormde voorwaarden vastgestelde karakteristieke gegevens in zekere mate van het moleculair gewicht afhankelijk zijn en anderzijds er vanwege de uiteenlopende kristalliniteitsgraad ook zeer geringe verschillen bestaan tussen homo- en copolymeren. De gegevens van tabel 2 laten zien, dat bijvoorbeeld sterkte, hardheid en stijfheid met afnemend moleculair gewicht toenemen, rek en taaiheid daarentegen minder worden. Voorts hebben de acetaalhomopolymeren op grond van hun iets hogere kristalliniteitsgraad in zeer geringe mate hogere stijfheids-, hardheids- en sterkte-waarden dan de acetaalcopolymeren; deze hebben daarentegen een iets hogere taaiheid. De goede sterkte-eigenschappen van de polyacetalen blijven tot temperaturen van -40°C behouden, doordat beide polymeren een lage invriestemperatuur (glastemperatuur) bezitten. De wateropname van de polyacetalen is gering en heeft geen noemenswaardige invloed op de fysische eigenschappen.

Hun buitengewone eigenschappen, zoals hoge hardheid, stijfheid en taaiheid, uitstekende veerelastische eigenschappen, hoge maatnauwkeurigheid, alsmede goed glij- en slijtagegedrag, hebben voor de polyacetalen veelsoortige technische toepassingsgebieden ontsloten in bijna alle takken van industrie. Zij bestrijken het gehele gebied van de machinebouw tot aan de fijnmechanica.
Tot de belangrijkste industriesectoren behoren de auto- en elektro-industrie. Figuur 1 geeft de brancheverdeling voor West-Europa in 1985 weer.

Figuur 2. Worldwide Polyactal demand.

Blik in de toekomst

Het karakteristieke beeld van de niet-gemodificeerde en niet-versterkte polyacetalen is relatief beperkt en op het vloeivermogen na, nauwelijks te beïnvloeden, zodat de produkt-ontwikkeling bij de basistypen zoveel mogelijk als afgesloten mag worden beschouwd.
De toekomstige accenten van de ontwikkeling zullen in plaats daarvan op het gebied van de gemodificeerde typen liggen en zich bijvoorbeeld op het onderzoek van andere versterkende materialen concentreren of op verdere elastomeer-componenten ter verbetering van de taaiheid bij lagere temperaturen.
Bovendien is een voortzetting te verwachten van de reeds duidelijk waarneembare tendens om de verwerker produktformuleringen ter beschikking te stellen die speciaal zijn afgestemd op het beoogde gebruiksdoel en/of op de verwerkings-voorwaarden van dat ogenblik.

Economisch is de prognose over de polyacetalen uitgesproken goed. De schattingen van het verbruik voor de komende jaren gaan uit van een jaarlijks groeipercentage van 6% en verwachten dus voor 1990 een wereldverbruik van 325.000 t., zoals in figuur 2 is weergegeven. Het vertrouwen in de polyacetalen, dat hierin tot uitdrukking komt, is o.a. gebaseerd op de boven genoemde relatief nieuwe klasse van elastomeer-gemodificeerde typen en de mogelijkheden die zich daardoor voordoen om andere materialen te vervangen.

Van de kant van de polyacetalen-producenten is door dienovereenkomstige uitbreidingsplannen zeker gesteld, dat voor de te verwachten gebruikshoeveelheden voldoende produktie-capaciteit ter beschikking staat.

Literatuur

1. A. Butlerov, Liebigs Ann. Chemie Bd. 3 (1859) S. 242
2. H. Staudinger. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932
3. C. Schweitzer, R. MacDonald u. J. Punderson, J. Appl. polymer Sci. Bd. 1 (1959) S. 158
4. C. Walling, F. Brown u. K. Weissermel DE 1 124 703 (1962), BE 591 716 (1960), FR 1 258 799 (1961)

Dr. H. M. Caesar – Akzo Plastics BV (Arnhem), Dr. ir. D. W. Koetsier – Enka Research (Arnhem)

Thermoplastische polyesters

Met polyethyleentereftalaat (PETP), polybutyleentereftalaat (PBTP) en enkele copolyesters vormen thermoplastische polyesters de jongste klasse onder de gevestigde technische kunststoffen. Toch zijn deze polymeren al meer dan veertig jaar bekend. PETP is intussen het belangrijkste polymeer voor synthetische vezels, speelt een grote rol als grondstof voor biaxiaal verstrekte folie en verovert sinds enkele jaren de markt voor stijve verpakkingen. Andere, technisch hoogwaardige kunststoffen verkrijgt men door thermoplastische polyesters te versterken met glasvezels, minerale vulstoffen of koolstofvezels.

Historie

Reeds in 1928 heeft W. H. Carothers thermoplastische polyesters door polycondensatie van diolen en alkaandicarbonzuren gesynthetiseerd. Industriële betekenis kregen polyesters echter pas nadat ICI en Dupont de octrooien van Calico Printers Association (Whinfield and Dickson 1941) hadden verworven. Hierin wordt o.a. PETP beschreven. Sindsdien is een grote industrie voor synthetische PETP-vezels en biaxiaal verstrekte PETP film opgebouwd. De Algemene Kunstzijde Unie, AKU, die met KZO later fuseerde tot AKZO, introduceerde in 1966 als eerste onderneming de technische kunststof PETP onder de naam ARNITE®.
In 1970 lanceerde Celanese in de USA PBTP, een technische kunststof die gemakkelijker te verwerken was dan PETP en bovendien de eigenschappen van PETP benaderde. Intussen zijn beide polymeren en een aantal copolyesters door veel producenten in hun kunststoffen-assortiment opgenomen. De variatie in typen is sterk uitgebreid en thermoplastische polyesters zijn ook belangrijke componenten voor polymeermengsels geworden. Voor de komende jaren wordt een sterke groei voor zowel PETP als PBTP verwacht.

Synthese

Thermoplastische polyesters zoals PETP en BPTP worden op technische schaal in het algemeen bereid uit dimethyltereftalaat en het corresponderende diol, ethyleenglycol of butaandiol, via een tweetrapsproces (zie fig. 1).
In de eerste stap, de omesteringsfase, wordt DMT met een overmaat diol omgezet tot bishydroxyalkyltereftalaat onder afsplitsing van methanol. De reactie vindt plaats bij 180-200°C en kan worden gekatalyseerd door diverse omesteringskatalysatoren zoals zink- of mangaanacetaat voor PETP en een alkyltitanaat voor PBTP.
In de tweede stap, de polycondensatiefase, vindt in een autoclaaf de echte polymerisatie plaats door het corresponderende diol af te destilleren bij hoge temperatuur en diep-vacuüm. Voor PETP zijn hierbij temperaturen tot ca. 290°C gebruikelijk, terwijl bij PBTP tot maximaal 250°C wordt verwarmd. Gebruikelijke katalysatoren voor deze

Figuur 1.

Stap 1: Omestering

m=2,4

Stap 2: Polycondensatie

polycondensatiestap zijn germaniumdioxide of antimoontrioxide voor PETP en alkyltitanaat voor PBTP.

Tegenwoordig wordt voor de PETP bereiding steeds vaker een directe verestering van tereftaalzuur met ethyleenglycol toegepast.
Gezien de enorme behoefte aan vooral PETP stapt men gaandeweg van batchgewijze produktie over op continue produktiewijzen waarbij het tweetrapsproces in een aantal in serie geschakelde reactoren wordt gesimuleerd.
Bij gebruik van polyesters voor allerlei technische doeleinden is meestal hoog-moleculair materiaal vereist. Aangezien bovengenoemde polycondensatietechniek in de smelt geen al te hoge molecuulgewichten toelaat, vindt vaak afzonderlijk nacondensatie van granulaat in de vaste fase plaats.

Eigenschappen en modificaties

Dankzij een aantal voortreffelijke eigenschappen hebben de thermoplastische polyesters PETP en PBTP een geheel eigen plaats in de wereld van de 'engineering plastics' verworven.
Mede door het kristallijne karakter van beide polymeren blijven de op zich reeds goede sterkte en stijfheid tot vrij hoge temperaturen gehandhaafd. Naast een goede slagsterkte bezitten de polyesters een uitstekende maatvastheid, slijtvastheid en een opvallend fraaie glans. De maatvastheid hebben zij voornamelijk te danken aan de uiterst geringe vochtopname. De uitstekende wrijvingseigenschappen, de goede elektrische eigenschappen en de chemische bestendigheid mogen evenmin niet onvermeld blijven. De polyesters zijn bovendien weinig gevoelig voor milieuspanningsbrosheid. De belangrijkste nadelige kenmerken van PETP en PBTP zijn hun grote kerfgevoeligheid, brandbaarheid en gevoeligheid voor hydrolyse bij verhoogde temperatuur.

Via allerlei chemische, alsook fysische modificaties is het tegenwoordig mogelijk om t.a.v. de genoemde nadelen belangrijke verbeteringen te verwezenlijken. De kerfgevoeligheid van polyesters wordt veelal sterk verminderd door inmenging van geschikte slagvastheidsverbeteraars, bijvoorbeeld in de vorm van gemodificeerde polybutadiënen of -acrylaten. Commercieel gezien is ook de toepassing van het slagvaste polycarbonaat in mengsels met PBTP interessant. Via inbouw van polyalifatische of polyether-diolen tijdens het polyester-polycondensatieproces verkrijgt men polyesterblokcopolymeren die ook goede slageigenschappen bezitten. Men moet echter wel bedenken dat door al dergelijke aanpassingen vele van de andere reeds genoemde eigenschappen niet geheel onaangetast blijven.

Door toevoeging van geschikte vlamdoversystemen is het mogelijk om PETP en PBTP zelfdovend te maken. De gevoeligheid voor hydrolyse kan aanmerkelijk worden verminderd door het inmengen van speciale stabilisatoren. Om de hittebestendigheid van polyesters nog verder te verbeteren zijn volledig aromatische polyesters ontwikkeld, de zogenaamde polyarylaten.
PETP onderscheidt zich vooral van PBTP door het kristallisatiegedrag. Terwijl PBTP zeer snel kristalliseert, en dus snelle spuitgietcycli mogelijk

Figuur 2. Invloed van biaxiale verstrekking op de kruip van PETP (23°C)
(1) onverstrekt, σ = 36 MPa; (2) onverstrekt, σ = 18 MPa; (3) axiaal verstrekt, λa = 2,3; σ = 18 MPa; (4) circ. verstrekt, λc = 4; σ = 36 MPa.

Figuur 3. Invloed van de verstrekverhouding λt op de O_2-permeabiliteit van PETP; $\lambda_t = \lambda_a \cdot \lambda_c$.

maakt, vereist PETP kristallisatiebevorderende toevoegingen in combinatie met hogere matrijstemperaturen. De trage kristallisatie van PETP kan echter ook in vele gevallen als een voordeel worden beschouwd, zoals bij de 'onversterkte polyesters' nader zal worden toegelicht.

Onversterkte polyesters

Op het gebied van onversterkte polyesters speelt PETP verreweg de belangrijkste rol. De zojuist genoemde geringe neiging tot kristalliseren maakt de produktie van amorfe, transparante voorwerpen eenvoudig mogelijk.

Bovendien biedt dit polymeer de mogelijkheid om in warme toestand een- of tweedimensionaal verstrekt te worden, waardoor er oriëntatie in het materiaal ontstaat. Deze oriëntatie leidt tot produkten met een zeer hoge sterkte, en een geringe kruip en gasdoorlaatbaarheid. In de figuren 2 en 3 zijn de effecten van tweedimensionale verstrekking op kruip en zuurstofpermeatie van PETP weergegeven. Bij de produktie van de PETP-fles spreekt men in zo'n geval van axiale- en circumferentiële verstrekking.

PETP-copolyesters die kleine hoeveelheden comonomeren (bijv. isoftaalzuur) bevatten, worden gebruikt vanwege hun zeer goede verwerkbaarheid en helderheid. Verder wordt er veel onderzoek verricht om tot een verdere verbetering van de barrière-eigenschappen te komen, bijvoorbeeld door meerlaagssystemen toe te passen.

Versterkte polyesters

Polyesters kunnen in principe met talloze middelen worden versterkt. Verreweg de meeste toepassingen vindt men echter tegenwoordig in de met glasvezel versterkte typen. Zoals de figuren 4 en 5 laten zien behoren dergelijke produkten tot de engineering plastics met de hoogste moduli en de beste hittebestendigheid (gemeten als HDT-A). De met glasvezel versterkte PBTP en PETP kunnen tot bijna aan hun smeltpunt (resp. 223 en 255 °C) mechanisch (zwaar) belast worden.

Glasvezelversterking in combinatie met het kristallijne karakter van de beide polyesters resulteert in produkten met een uitstekende maatvastheid, geringe kruip en superieure langeduur-eigenschappen.

Een nadeel van vezelvormige versterkingsmiddelen is hun neiging tot oriëntatie in de polymeersmelt tijdens het vormgevingsproces, waardoor geproduceerde voorwerpen als gevolg van anisotrope krimp tijdens het afkoelproces

Figuur 4. E-modulus van polyesters in vergelijking met andere kunststoffen.

Figuur 5. Heat Distortion Temperature (meth. A) van polyesters in vergelijking met andere kunststoffen.

gemakkelijk kromtrekken.
Een oplossing voor dit probleem is gevonden door de toepassing van bol- of plaatjesvormige (minerale) versterkingsmiddelen zoals glasbolletjes, mica, talk en (gecalcineerde) klei. Om toch een groot deel van de unieke eigenschappen van met glasvezel versterkte materialen te behouden zijn de huidige ontwikkelingen ook gericht op zogenaamde hybride versterking, waarbij gebruik wordt gemaakt van een mengsel van glasvezels en, bijvoorbeeld, minerale versterkingsmiddelen.
Van de 'nieuwe generatie' hoog-modulus vezels hebben tot nu toe vooral de koolstofvezels in de technische kunststoffenhoek hun waarde bewezen. Niet alleen zorgen deze vezels voor een zeer groot modulusverhogend effect (zie tabel 1), maar ook voor een bijzonder goed tribologisch gedrag (lage wrijvingscoëfficiënt, geringe slijtage).

Tabel 1. Buigmoduli van onversterkt en 30% versterkt PETP.

Versterkings-middel	–	mineralen	glasvezel	koolstofvezel
E_{mod} (GPa)	3	6-9	10	20

Thermotrope vloeibaar kristallijne polyesters (LCP's) en met continu-vezel versterkte polyesters vormen de meest recente ontwikkelingen op versterkt polyestergebied. De tijdens de verwerking georiënteerde kristallijne gebieden zorgen bij de LCP's voor een zelfversterkend effect. Met glasmat (= continu-vezel) versterkte polyesters bezitten naast de reeds vertrouwde hoge stijfheid en hittebestendigheid een grote sterkte en een buitengewoon goede slagvastheid.

Verwerking

PETP en PBTP kunnen op de gebruikelijke wijze als thermoplast worden verwerkt. Hierbij dient rekening gehouden te worden met de vochtgevoeligheid van het polymeer. Afhankelijk van toegepaste verwerkingstechniek en toepassing, mag het granulaat maximaal 0,005 tot 0,02% vocht bevatten. Vanwege het hoog-kristallijne karakter van PETP en PBTP korrels is veel warmte nodig om deze korrels in de smeltfase over te laten gaan. Deze warmte moet in een extruder of spuitgietmachine snel op het polymeer worden overgedragen, wat met een geschikte 3-zone schroef kan worden gerealiseerd.

Extrusie
Halffabrikaat uit PETP en PBTP, interessant vanwege het goede eigenschappenpakket, wordt via stafextrusie verkregen. Door de zeer hoge kristallisatiesnelheid, en de daardoor optredende hoge krimpspanningen tijdens afkoelen, zal PBTP weinig worden toegepast voor extrusie.
PETP-folie tot 0,8 mm dikte wordt geproduceerd via het gietwalsproces en plaat tot ± 2,5 mm dikte veelal m.b.v. de kalandermethode. Door zeer snelle afkoeling van de smelt wordt folie of plaat met een amorfe structuur verkregen. Als halffabrikaat wordt dit o.a. gebruikt voor thermovormen. De folie of dunne plaat kan na verwarming tot boven de glasovergangstemperatuur (Tg) via een of meer stappen worden verstrekt, zowel monoaxiaal als biaxiaal.
Andere produkten die via een extrusie en verstrekking worden verkregen uit PETP zijn monofilamenten, bandjes, etc.

Thermovormen
Uitgaande van een amorfe PETP plaat wordt deze, na voorverwarming tot boven de Tg, door thermovormen in de uiteindelijke vorm gebracht. De in een warme matrijs (150 °C) te bereiken hoge kristalliniteit van het produkt resulteert in een hittebestendigheid tot boven 200 °C. Dezelfde techniek wordt toegepast voor het persen van produkten uit met glasmat versterkte amorfe PETP plaat (GMT). Uitgaande van amorfe plaat kan zowel onder het smeltpunt (boven Tg), als in de smeltfase worden vervormd. De keus voor een van beide technieken hangt in de praktijk vooral samen met de wensen voor het vloeigedrag tijdens de vervorming. Allerlei aspecten zoals constructiemogelijkheden, cyclustijden en polymeerstabiliteit spelen hierbij een belangrijke rol. In beide gevallen dient de matrijstemperatuur voldoende hoog te zijn (150 °C) om een kristallijn produkt te verkrijgen.

Extrusieblazen
In principe is extrusieblazen van holle voorwerpen (flessen) uit PETP mogelijk met hoog visceuze typen. Hierbij wordt echter nauwelijks oriëntatie verkregen en de lage sterkte van de smelt bemoeilijkt het bereiken van een regelmatige wanddikte-verdeling.

Een ander proces, het verstrekblazen, wordt inmiddels op grote schaal toegepast voor de produktie van de verstrekte polyester flessen, de zogenaam PET-fles. Amorfe preforms worden hierbij in een een- of meertrapsproces na voorverwarming geblazen en verstrekt.

Foto 1.

Spuitgieten
Het materiaal dient voldoende kristallijn te zijn om de optimale mechanische- en thermische eigenschappen te bereiken. Hoge matrijstemperaturen zijn hiervoor noodzakelijk (PBTP = 80-100 °C; PETP ≐ 130 °C).
PETP kan bij lage matrijstemperaturen en kleine wanddikten (tot 4 mm) ook amorf worden gespuitgiet. Dit wordt o.a. toegepast bij het spuitgieten van 'preforms' voor flessen. Er zijn tegenwoordig ook PETP-typen die het mogelijk maken reeds bij lage matrijstemperatuur voldoende kristalliniteit te bereiken.

20 jaar PETP/PBTP toepassingen

Evenals bij polyamide vond PETP voor het eerst toepassing als kunststof in de textielindustrie: overtrekken voor spoelhouders, spoeltrekkers, spoelgeleiders, twijnringhouders, enz. De overige toepassingen in die tijd varieerden van uit staf vervaardigde tandwielen en deurschoten tot duimstokken (dimensievastheid) en jalouzie-mechanismen. Een bekende toepassing is de frontplaat van munttelefoontoestellen in telefooncellen geworden.

Al zeer snel werd naast kristallijne, niet transparante produkten, de mogelijkheid van het spuitgieten van amorfe, transparante produkten gezien. Zo ontstonden voor de medische sector bloedanalyse-apparaten, injectienaaldhouders en veterinaire medicijninjectors. Transparante potentiometerbehuizingen en microschakelaars brengen ons naar het door PETP en PBTP veroverde grote gebied van elektrotechnische toepassingen. Dat zij hierin goed op hun plaats zijn moet worden gezien in het licht van hun

Foto 2.

uitstekende elektrische en mechanische eigenschappen in kristallijne vorm, vooral van de met glasvezel versterkte typen. Industriële toepassingen als spoelkernen, bandkabel- en multiconnectors, aardlekschakelaars, condensatorbehuizingen en koolborstelhouders alsmede complete motorbehuizingen werden en worden nog steeds in grote verscheidenheid ontwikkeld (foto 1).
Meer huishoudelijke toepassingen als fittingen en lamparmaturen (foto 2) toonden de mogelijkheden voor die gevallen waarbij een goede hittebestendigheid vereist is. Zo ontstonden zeer vele elektrische huishoudelijke apparaten bestaande uit met glasvezel versterkt PETP, al dan niet zelfdovend. Onderdelen van tosti-ijzers, broodroosters, mini-ovens (foto 3) en friteuses behoren tot deze categorie. Om dezelfde reden zijn bijv. vele typen ovenhandgrepen van dit materiaal vervaardigd. In al die gevallen heeft een fraai uiterlijk, gecombineerd met de door kunststof geboden ontwerpvrijheid tot optimale eindprodukten geleid. Aan hogere eisen m.b.t. de oppervlaktegesteldheid, voor bijv. strijkijzerhuizen, kan voldaan worden door gebruik te maken van met glasvezel versterkte PETP/PBTP mengsels.

Foto 3.

Ook in de automobielsector bieden hoge stijfheid en vervormingstemperatuur van met glas versterkt PETP en PBTP veel mogelijkheden om metalen delen te vervangen. Recente voorbeelden daarvan zijn rembekrachtigercilinders, hydraulische koppelingscilinders, ruitenwissermotorhuizen en vacuümpompen voor dieselvrachtwagens (foto 4). Toepassingen van onversterkt PBTP variëren van wormwieltjes voor de snelheidsmeter tot bumperbekleding en spoilers uit slagvaste typen.
De mogelijkheid van nauwe toleranties, gecombineerd met de hoge vormvastheid van met glasvezel versterkte polyesters maken deze materialen aantrekkelijk voor talloze toepassingen, uiteenlopend van tandriemwielen en pomphuizen tot horlogekastjes. Een goede vormvastheid, vooral bij hoge temperaturen, in combinatie met

Foto 4.

een glad, goed te metalliseren oppervlak, is van belang bij koplampreflectoren. Via een 'sandwich'-spuitgietproces wordt hierbij een met mineraal versterkte PETP- of PBTP-kern omspoten met een onversterkte PBTP-huid.

Foto 5.

Foto 6.

Met koolstofvezel versterkte polyesters worden bijvoorbeeld toegepast voor röntgenlucente elektroden en brilmonturen, maar ook voor spoelhuizen van naaimachines en ontstekingsonderdelen.
Naast de bekende PET-fles (foto 5) heeft het thermovormen een groot aantal toepassingen in de sector 'stijve verpakkingen' opgeleverd, zoals frisdrank-'blikjes' (foto 6) en menuschaaltjes. Deze laatste kunnen in kristallijne vorm zonder deformatie de temperatuur in micro-wave ovens doorstaan. Het persen van voorwerpen uit met glasmat versterkte amorfe PETP plaat (GMT) levert produkten op die groot van oppervlak en relatief dun kunnen zijn en naast de bekende hoge stijfheid en bestendigheid tegen vervorming bij hoge temperatuur, een buitengewoon hoge slagvastheid vertonen. Behalve aan gebruik in de automobielbouw kan bij deze thermoplastische composiet gedacht worden aan allerlei toepassingen waarbij spuitgieten onmogelijk wordt vanwege te grote vloeiwegen.

Verstrekte PETP toepassingen zijn film en folie, splijtvezel voor touw en weefsel, monofilament voor filters, ritssluitingen, kwastharen, naaigaren, bandjes voor verpakking en kunstgras. Zo verloochent deze kunststof, ondanks zijn vele structurele toepassingen, zijn textiele afkomst niet.

Marktsituatie en toekomst

PETP en PBTP zijn polymeren met hoge groeipercentages in de komende jaren. Voor PETP zijn de gunstigste verwachtingen gebaseerd op de bruikbaarheid als verpakkingsmateriaal (flessen, containers, menuschalen etc.). Voor PBTP moet de groei gezien worden in het licht van de voortschrijdende vervanging van thermoharders in de elektrotechnische- en elektronica-sector en in de huishoudelijke apparatuur. Beide polymeren zijn ook interessante componenten in polymeermengsels, die een snel groeiende afzet in de automobielindustrie vinden.

Tabel 2 geeft de verbruikscijfers voor PETP, PBTP en hun versterkte compounds en tabel 3 het aantal producenten.

Tabel 2. Verbruik thermoplastische polyesters in W. Europa (in 1000 t).

	1970	1980	1984	1990	gem. jaarlijkse groei 84-90 in %
PETP	2	12.5	78	192	31,5
PBTP	–	7.5	16	28	14
versterkt PETP/PBTP	0.5	6.5	15	26	15

Tabel 3. Aantal producenten van PETP en PBTP kunststoffen.

	PETP	PBTP
West-Europa	6	9
Verenigde Staten	4	4
Japan	5	7

Verwacht wordt dat er in de toekomst regelmatig nieuwe thermoplastische polyesterspecialiteiten op de markt komen. Reeds aangekondigd zijn copolyesters met verbeterde barrière-eigenschappen, aromatische polyesters met verhoogde temperatuurbestendigheid (polyarylaten), met elastomeer gemodificeerde polyesters en zelfversterkende polyesters (thermotropic liquid crystal polyesters). Voor de fabricage van met glasmat versterkt thermoplastisch plaatmateriaal zijn PETP en PBTP goede kandidaten.

L. G. Kruithof – ICI Holland BV (Rotterdam)

PMMA

Het is op dit moment niet meer mogelijk om kunststoffen nog weg te denken uit onze wereld. Het belang voor economie, werkgelegenheid, industrie en nijverheid is inmiddels reusachtig groot. Het aantal verschillende kunststoffen loopt in de honderden, het aantal toepassingen loopt in de duizenden. Velerlei mogelijkheden in de industrie, in de elektronica, in de heelkunde, in het transport van mensen en dingen, en in het huishouden blijken nu realiseerbaar door de ontwikkeling van een geschikte kunststof. De geschiedenis van de kunststoffen begint eigenlijk bij de ontdekking van celluloid in 1862. Celluloid wordt gemaakt uit cellulose, de stof die voorkomt in hout en papier. De meeste toepassingen van celluloid (zoals die voor fotografische films) zijn al lang overgenomen door moderne en veiliger plastics.
Door verbetering van de kennis der chemici werden er gedurende de laatste veertig jaar veel nieuwe materialen ontdekt.
Polymethylmethacrylaat kan worden beschouwd als één der meest progressieve kunststoffen die in deze eeuw werden ontwikkeld.
Dit materiaal, ook wel kortweg 'acryl' genoemd, heeft een unieke combinatie van eigenschappen en is daardoor geschikt voor talloze toepassingen van uiteenlopende aard.
Er is nauwelijks een ander materiaal dat zoveel succes heeft gehad als acrylkunststof. In produktvorm bekoren de acrylkunststoffen door hun aantrekkelijke optiek en hun aangenaam glad oppervlak. Zij vertonen de glans van edelstenen. Men kan ze gemakkelijk bewerken waardoor zij een breed toepassingsgebied in de industrie en kunst hebben gevonden. Wetenschappelijke apparaten, lichtgevende voorwerpen, borden en sanitaire artikelen worden evenals sieraden uit acrylkunststof gemaakt. Deze veelzijdige materialen hebben zowel in de kunst als in de ruimtevaart en op andere gebieden – een plaats veroverd.

Geschiedenis

Zoals zovele industriële ontwikkelingen ontstond acryl uit werkzaamheden aan een ander produkt. Men was van plan een tussenlaag voor de vervaardiging van veiligheidsglas voor vliegtuigen te ontwikkelen. Indertijd bestond het standaardmateriaal voor deze toepassing uit cellulosenitraat, dat onder inwerking van zonlicht een sterke gele kleurvorming vertoonde.

Op glas gelijkende polymeren uit acrylesters werden voor de eerste maal vermeld door Fittig in 1877 en Kahlbaum in 1880. Maar pas omstreeks de eeuwwisseling werden deze wetenschappelijke waarnemingen gevolgd door systematisch onderzoek. In 1901 begon Dr. Otto Röhm uit Darmstadt met onderzoek betreffende de ontwikkeling van acrylmateriaal. Zijn werk vormt de grondslag voor de huidige acrylkunststoffen. Röhm hield zich in hoofdzaak bezig met de zachtere acrylpolymeren – polymeren die potentieel voor lakken en tussenlagen voor veiligheidsglas geschikt waren. Er bestaan geen aantekeningen of hij al of niet de mogelijkheid van taaiere en hardere methylmethacrylaatpolymeren had onderkend. Zoals ook met styreenpolymeren was de produktie van acrylpolymeren op grote schaal pas mogelijk toen de ontwikkeling van het materiaal tot een goedkope grondstof was afgesloten. Tegen het einde van de jaren twintig tot aan het begin van de jaren dertig concentreerde de research in Duitsland en Engeland zich op de ontwikkeling van een economische methode voor het synthetiseren van het monomeer. De technische ontwikkeling die tenslotte tot een geschikte synthese leidde, werd in de laboratoria van ICI uitgevoerd. Het succes kan op naam worden geschreven van de beide chemici Rowland Hill en John Crawford. John Crawford had oorspronkelijk de opdracht een beter materiaal te vinden voor de tussenlagen in veiligheidsglas. Hij werkte op dat tijdstip in Stevenston, Schotland, in de researchafdeling van de toenmalige Explosives Group van ICI, die later in Nobel Division werd omgedoopt. Crawford deed onderzoek naar 'zachte synthetische harsen van het onverzadigde type'. Dat was in 1931.
Rowland Hill, in dienst van de British Dyestuffs Corporation (momenteel ICI Organics Division) werkte onafhankelijk daarvan in de researchafdeling

in Blackley bij Manchester aan de vervaardiging van het methylmethacrylaatpolymeer. Hij voerde zijn onderzoek uit in het kader van een algemene studie van polymere materialen en kunststoffen. Het materiaal bleek onverwacht hard en taai te zijn, terwijl zijn verwekingstemperatuur betrekkelijk hoog lag. De octrooi-aanvraag van november 1931 beschrijft het materiaal als volgt: 'Verrassenderwijze onderscheidt het methylmethacrylaatpolymeer zich wat zijn fysische eigenschappen betreft aanmerkelijk van de polymeren van bekende nauw verwante verbindingen. Bij voorbeeld is gepolymeriseerd methylmethacrylaat een in verhouding zachte, vormbare, rubberachtige stof.

Ethylmethacrylaatpolymeer, dat bij ca. 60°C vormbaar wordt, beschikt evenmin over de mechanische eigenschappen, die gecombineerd een waardevolle bijzonderheid van de uit methylmethacrylaatpolymeer gevormde onderdelen vormen.'
Het octrooischrift beschrijft de bereiding van het nieuwe monomeer door dehydratering van methylhydroxyisobutyraat en de polymerisatie daarvan via bekende methoden door de inwerking van bepaalde zuurstofdragende stoffen. Het octrooi vroeg rechten voor gevormde onderdelen, die thermoplastisch uit methylmethacrylaat of door extrusie uit het polymeer werden vervaardigd.
De bereiding van een polymeer in het laboratorium is een andere zaak dan de bereiding daarvan op grote schaal. Men moet er zeker van zijn dat het produkt waardevolle eigenschappen bezit die men kan benutten. Zowel Hill als Crawford beseften de unieke combinatie van eigenschappen bij polymethylmethacrylaat: taaiheid, doorzichtigheid, oppervlaktestabiliteit en stabiliteit onder inwerking van licht. Zij wisten echter ook dat men een economische oplossing voor de bereiding van het monomeer, methylmethacrylaat, moest vinden.

Het succes werd bereikt in 1932. Crawford paste goedkope en overal verkrijgbare chemicaliën toe: aceton, blauwzuur, zwavelzuur en methanol. De ontdekking van het aceton-cyaanhydrine-proces (later bekend als Stevenston-proces) was het begin van de ontwikkeling van methylmethacrylaat als industriële chemische stof. Het gemodificeerde Crawford-proces is ook momenteel nog de grondslag voor de massaproduktie van acrylkunststoffen in de gehele wereld.

Het aceton-cyaanhydrine-proces (Stevenston-proces)

De verschillende stadia van deze synthese zijn:
1. Men laat aceton reageren met cyaanwaterstof, waardoor acetoncyaanhydrine gevormd wordt.
2. Acetoncyaanhydrine wordt behandeld met zwavelzuur en methylalcohol, waardoor methylmethacrylaat monomeer ontstaat.

Schematisch wordt het prodédé als volgt voorgesteld:

methylmetacrylaat

Het polymerisatieproces is in wezen gelijk aan de normale ketengroei bij vinylderivaten, d.w.z. er worden vrije radicalen gevormd, die zich verenigen met ongeactiveerde moleculen, waardoor lange, hoofdzakelijk onvertakte ketens ontstaan. Het gehele polymerisatieproces kan schematisch als volgt worden weergegeven:

Eigenschappen

Optisch
Eén van de meest in het oog lopende eigenschappen van glashelder acryl (acrylaat) is de

zeer grote lichtdoorlatendheid – ca. 92% van normaal invallend licht. De opaaltinten zijn zeer doeltreffende lichtspreiders en verzekeren minimaal lichtverlies door absorptie. De gekleurde transparante en gekleurde doorschijnende als ook de gestructureerde varianten maken vele aantrekkelijke optische effecten mogelijk.

Weer
PMMA is bestand tegen verkleuring en kwaliteitsvermindering in de buitenlucht; in dit opzicht is het duidelijk beter dan alle andere typen thermoplasten. De uitstekende weerbestendigheid is met succes bewezen na gedurende jaren ononderbroken dienst te hebben gedaan in elk klimaat.

Chemicaliën
Het is zeer goed bestand tegen aantasting door alkaliën, oplossingen van diverse zouten in water, water zelf en de meeste verdunde zuren, maar het wordt in verschillende mate aangetast door bepaalde organische oplosmiddelen. Het is absoluut veilig voor die toepassingen, waarbij het met levensmiddelen in aanraking komt.

Verhouding maat/gewicht
Acrylaat is ongeveer half zo zwaar als glas. Het materiaal heeft een hoge sterkte/gewichtverhouding en kan dus worden gebruikt voor grote, zelfdragende, lichte voorwerpen.

Elektriciteit
Acrylaat is een goede elektrische isolator en kan met succes worden gebruikt over een groot aantal frequenties; het is kruipstroomvast.

Temperatuur
Acrylaat kan worden gebruikt bij temperaturen tot 80%C. Het heeft een hoge warmte-uitzettings-coëfficiënt (ongeveer zeven maal die van staal). Er moeten dan ook altijd voorzieningen worden getroffen om de maatveranderingen bij verhoging van de temperatuur op te vangen.
Voorts is het een goede thermische isolator. Het is maatvast.

Slijtage
Omdat acrylaat veerkrachtig is, heeft het materiaal een goede slagvastheid en is het taai en duurzaam. Hierbij is het van belang op te merken, dat de sterkte en taaiheid variëren met de temperatuur.

Acrylaat plaatmateriaal

Gegoten plaat
Gegoten plaat wordt gemaakt in een cel die is samengesteld uit twee glasplaten, welke van elkaar worden gehouden door pakkingsmateriaal aan de randen. De twee stukken glas met pakking ertussen worden met klemmen bij elkaar gehouden. De dikte van de plaat wordt bepaald door de dikte van de pakking.
In het midden van één kant van de cel blijft de pakking open en door deze opening giet men het methylmethacrylaat-monomeer. Dit is tot een stroop ingedikt en vermengd met een hete katalysator en eventueel kleurstoffen of pigmenten voor het maken van gekleurde plaat. Tenslotte wordt de opening gesloten met het pakkingsmateriaal, de klemmen worden bijgesteld en de cel wordt in een oven gezet, zodat de stroop polymeriseert tot harde methylmethacrylaatplaat. Na een bepaalde periode wordt de plaat uit de oven gehaald, het glas wordt weggenomen en de overblijvende plaat wordt geïspecteerd en daarna met papier of polyetheenfilm beplakt en op standaardmaten gezaagd.

Geëxtrudeerde plaat
Geëxtrudeerde acrylaatplaat wordt gemaakt door polymethylmethacrylaat korrels of poeder te gieten in een extruder, waarin de grondstof wordt gesmolten. Via een matrijs wordt het geperst in een opening tussen hooggepolijste, verchroomde rollen die op een constante temperatuur worden gehouden.
De laatste jaren is de kwaliteit van geëxtrudeerde plaat sterk vooruitgegaan door verbetering van de apparatuur. Daarom komt dit materiaal tegen-woordig veel vaker in aanmerking voor toepassingen, waardoor vroeger uitsluitend de duurdere, gegoten plaat werd gebruikt.

Bewerking
Acryl (= acrylaat) platen kunnen machinaal worden bewerkt als hard hout of zacht metaal.

Zagen
Hiervoor kan men lintzagen, cirkelzagen, metaalzagen, handzagen en figuurzagen gebruiken. Voor snel en continu werk verdient het aanbeveling zaagbladen met wolframcarbide tanden te gebruiken.

Boren
Voor het boren van acrylplaat kan men het beste spiraalboren gebruiken.

Men dient erop te letten dat de boor niet te sterk wordt verhit door te snel of te hard te boren. Bij het boren van dikke onderdelen kan vloeistof-koeling nuttig zijn.

Polijsten
Er bestaat een aantal technieken om acrylplaat te polijsten. Meestal moeten de ruwe zaagranden worden geschuurd met een schuurschijf of schuur-papier, gevolgd door polijsten met een roterende lappenschijf en met polijstpasta.
Een redelijk gladde rand kan snel worden gepolijst door middel van vlampolijsten. Deze techniek wordt echter niet aanbevolen voor geëxtrudeerde acrylaatplaat.

Vormen
Een van de belangrijkste voordelen van gegoten acrylaatplaat is, dat het materiaal warm kan worden gevormd. Het kan worden gebogen in ingewikkelde vormen geperst of tot grote koepels geblazen, met behulp van vaak eenvoudige, goedkope apparatuur. In veel opzichten is het een kunstenaarsmateriaal, waarbij de schoonheid van een voorwerp van acrylaat sterk afhankelijk is van de fantasie en het vakmanschap van de verwerker.
Voor het warm vormen van gegoten acrylaatplaat is de volgende apparatuur nodig:
1. eem luchtcirculatie-oven die tot 200°C verhit kan worden
2. een persluchtinstallatie voor een druk van maximaal 7 kgf/cm^2 en
3. een vacuümleiding.
Een nauwkeurige temperatuurregeling is beslist noodzakelijk; het verwarmingstraject ligt tussen 150 en 170°C. In geval van geëxtrudeerde plaat kunnen de oventemperaturen in het algemeen 10-20°C lager zijn. De platen kunnen of in een verticale oven worden opgehangen, of in een horizontale oven op platen worden neergelegd.
Voor gegoten acrylaatplaat kan men ook gebruik maken van andere verwarmingsapperatuur, zoals verwarmingsplaten, infraroodovens en infraroodlampen. Automatische infrarood vacuümvormmachines zijn bijzonder geschikt voor het vormen van geëxtrudeerde acrylaatplaat, omdat dit materiaal in de vorm van grote platen minder gemakkelijk op persen te verwerken is.
Acrylaatplaten worden vaak enkelvoudig gebogen met behulp van verwarmingselementen. De verwerker kan deze gemakkelijk en goedkoop in zijn eigen werkplaats maken. Men gebruikt hiervoor een in een blok asbest gevat verwarmingselement. Het vermogen moet ca. 850 W per strekkende meter zijn.

Gereedschap voor het warm vormen van acrylaatplaat is in het algemeen erg eenvoudig en betrekkelijk goedkoop. Het is gemaakt van hout, multiplex, van glasvezel versterkte kunststof of stalen frames. De verhitte plaat wordt uit de oven genomen, op de mal gelegd, goed vastgeklemd en dan door middel van vacuüm, luchtdruk of persen warm gevormd. Apparatuur voor het op een snelle manier warm vormen wordt meestal gemaakt van gegoten aluminium, voorzien van kanaaltjes voor waterkoeling.

Toepassingen

Zoals reeds in het begin van dit artikel werd opgemerkt is er nauwelijks een materiaal aan te wijzen, dat zoveel succes heeft gehad als acrylaatplaat. Door haar eigenschappen en gemakkelijke be- en verwerkbaarheid heeft dit produkt zich in vele industrie-sectoren een vaste plaats veroverd.
Letterlijk honderden artikelen worden uit acrylaatplaat vervaardigd zoals bijv. richting-, aanwijs- en reclameborden, lichtbakken, zonnebanken, geluiddempende kappen voor kantoormachines, bootruiten, vliegtuigkoepels, displays, windschermen voor auto's, caravanruiten, voorzetramen, balkonhekken, verlichtingsarmaturen, dienbladen, schalen, beschermkappen op machines, statische en werkende modellen, prototypen, schakelpanelen, laboratoriumapparatuur, kantine- en restaurantbenodigdheden, wand- en schemerlampen, bloembakken, bijzettafeltjes, lectuurbakken, tafels, stoelen, trappen, badkuipen, douchebakken, omkastingen van muziekinstrumenten etc.

Research en ontwikkeling

Door continue wetenschappelijk onderzoek te verrichten schept men niet alleen de waarborg dat de buitengewone kwaliteit van acrylaatplaat gehandhaafd blijft, doch worden tevens extra dimensies aan het gevarieerde applicatie-gebied toegevoegd. Mede door nieuw ontwikkelde produkt-varianten, zoals bijvoorbeeld dubbelwandige acrylaatplaat, ook wel genoemd SDP-plaat. Deze variant is primair bedoeld voor beglazingsdoeleinden. Door de dubbelwandige constructie wordt een betere thermische isolatie bereikt dan met enkelvoudige acrylaatplaten. In sommige gevallen is zelfs een energiebesparing tot 40% mogelijk.
Voor een combinatie van hoge

lichtdoorlatendheid, stijfheid, energiebesparing en geluidsisolatie (door de luchtlaag tussen de twee platen) kiest men in veel gevallen voor SDP-plaat (sporthallen, abri's, passages etc.).

Toekomst
Acrylaatplaat heeft door de geschiedenis heen op de uitdaging van nieuwe markten en op de veranderende eisen van de moderne technologie kunnen inspelen.
Dit materiaal maakte honderen nieuwe ontwerpen mogelijk. En zal dit blijven doen.
Acrylaatplaat: een uniek produkt, waarvan men de mogelijkheden ook in de voor ons liggende decennia bij lange na niet alle ten volle zal kunnen benutten.

Spuitgieten van acrylaat

Acrylaat heeft een spuitgietbare versie waarvan de molecuulketen korter is dan die van acrylaat plaatmateriaal. Dit betekent een aanzienlijk lager moleculair gewicht, hetgeen het uitermate geschikt maakt om verwerkt te worden op iedere conventionele spuitgietmachine.
Dit type acrylaat, door de glasheldere, krasvrije verschijningsvorm en het feit dat de spuitgietbaarheid een enorme vrijheid in ontwerpen geeft, leent zich uitstekend voor moderne produkten, zoals bijvoorbeeld huishoudelijke artikelen. Hoewel in het begin van de ontwikkeling van PMMA de meeste aandacht uitging naar acrylaatplaat heeft spuitgietbaar acrylaat altijd bestaansrecht gehad. Dit werd, na de introductie hiervan in 1934 door ICI, voornamelijk gezocht in kappen voor meters, instrumenten- en inspectiepanelen voor vliegtuigen en machines. De eerste grote doorbraak kwam in 1938, toen spuitgietbaar acrylaat gebruikt werd voor de eerste gekleurde telefoontoestellen van de British Post Office.

Toepassingen

De meeste toepassingen van spuitgietbaar acrylaat liggen in de sfeer waarin voornamelijk gebruik gemaakt wordt van de hoge lichtdoorlaatbaarheid en de zeer makkelijke inkleurbaarheid.
Voorbeelden hiervan zijn lichtkappen, achterlichten voor auto's, medische toepassingen en lenzen. En het staat natuurlijk buiten kijf dat acrylaat ook zijn weg in vele andere spuitgiettoepassingen vindt.
Maar acrylaatpoeder heeft nog veel meer toepassingsvormen. Speciale visceuze versies worden gebruikt om bijvoorbeeld voorwerpen in te bedden. Zo kunnen prachtige sieraden worden gefabriceerd, waarin voorwerpen voor altijd kunnen worden bewaard, terwijl het acrylaat voor een glashelder omhulsel zorgt.
Een van de allereerste toepassingen van acrylaatpoeder lag op dentaal gebied. De hardheid van het materiaal, de makkelijke verwerkbaarheid, de niet-giftigheid en het natuurgetrouwe inkleuren maakten tandprotheses tot één van de eerste toepassingen van acrylaatpoeder, waarvan nog steeds gebruik gemaakt wordt. De hardheid en slijtvastheid van acrylaat maakte dat een fijn acrylaatpoeder gebruikt werd als toevoeging en emulsies voor bijvoorbeeld vloerbedekking, asfalt, maar ook voor borstels.
Een laatste toepassing, die de uitgebreide mogelijkheden van het acrylaat nog eens onderstreept, is een speciale versie die gebruikt wordt bij het verwerken van PVC. Het acrylaatpoeder geeft het PVC de juiste eigenschappen om het makkelijk te verwerken.

Toekomst

Spuitgietbaar acrylaat wordt overal om ons heen toegepast, in vormen die we misschien in eerste instantie niet eens herkennen. Dat de mogelijkheden niet zijn uitgeput, bewijst de recente introductie van huishoudelijke artikelen in PMMA, waarin met name de prachtige verschijningsvorm van het materiaal wordt onderstreept.
Toch moeten we verder kijken. Spuitgietbaar acrylaat is een schitterend materiaal, en met name het feit dat het bestand is tegen UV-instraling, geeft het een voordeel boven vele andere materialen, maar het heeft natuurlijk zijn beperkingen.
Beperkingen die, waar nodig, overkomen moeten worden. Ter optimalisering van de slagvastheid is onlangs een rubber-gemodificeerde versie op de markt gebracht. De overige eigenschappen werden door deze aanpassing niet negatief beïnvloed.
Er wordt onderzoek gepleegd naar andere mogelijkheden om de acrylaat-horizon te verruimen. Een voorbeeld hiervan is het verhogen van het verglazingspunt, waardoor het ingezet kan worden in bijvoorbeeld elektronische toepassingen, die vanwege hun schaalverkleining hogere eisen aan toegepaste materialen stellen. Hoewel we niet voorbij kunnen (en willen) gaan aan de toepassingen van acrylaat in de 'publieke sector' kunnen we zeker stellen dat in de toekomst PMMA zeker zijn plaats onder de engineering plastics zal opeisen.

Dr. K. Kircher – Bayer AG (Leverkusen)

POLYCARBONAAT

Polycarbonaten zijn polyesters uit carbonzuur en polyolen. Van het grote aantal mogelijke alifatische en aromatische polycarbonzuuresters zijn slechts enkele verbindingen in de praktijk van betekenis. De kunststofvakman verstaat onder het begrip 'polycarbonaat' bijna uitsluitend de polycarbonzuurester van bisfenol-A (BPA). Naast BPA worden slechts weinig andere aromatische polyolen in beperkte hoeveelheden gebruikt (b.v. tetrabroom-BPA).
Een synthese van BPA-PC uit de componenten zelf is niet mogelijk. De polycondensatie lukt echter door omzetting van diphenylcarbonaat met BPA of door reactie van het phenol resp. phenolaat met het dichloride van carbonzuur (schematisch):

Door de reactie van de eindgroepen met overtollig diphenylcarbonaat (a) resp. met monofenolen als moderator (b) worden de uiteinden van de ketens 'afgesloten'.

Eigenschappen

BPA-PC heeft twee speciale karakteristieke kenmerken:
A) De volumineuze BPA-groepen hebben een sterische hindering van de koolzuur-diesterstructuur tot gevolg. Daardoor is deze weinig gevoelig voor chemische aantasting. De goede resistentie van BPA-PC tegen hydrolyse en tegen reakties met andere OH-verbindingen in een neutraal of zwak zuur milieu, is een gevolg hiervan. Alleen vrij sterke basen, ammoniak, primaire en secundaire aminen, reageren relatief snel met PC.
B) Door de stijfheid van het BPA-PC molecuul hebben de ketens slechts beperkte beweeglijkheid.

Het gesmolten materiaal blijft na afkoelen glasachtig en de transparante vaste stof (organisch glas) vertoont nauwelijks neiging tot kristallisatie of heroriëntatie van de moleculen. De beperkte

Tabel 1. Eigenschappen van: Standaard PC (bijv. Makrolon 2800); 10 % glasvezel versterkt PC (bijv. Makrolon 9415, UL 94, V-O); 20 % glasvezel versterkt PC (bijv. Makrolon 8325).

Eigenschappen	Maateenheid	Testvoorschrift	Standaardtype bijv. M.2800	10 % GV-PC bijv. M.9415	20 % GV-PC bijv. M.8325
Treksterkte	MPa	DIN 53455	> 65	75	100
Rek bij breuk	%	DIN 53455	110	7	3.3
Trek-E-modulus	MPa	DIN 53457	2300	3500	6000
Slagsterkte + 23°C	KJ/m^2	DIN 53453	n.gebr.	65	50
− 40°C	KJ/m^2		n.gebr.	65	50
Kerfslagsterkte	KJ/m^2	DIN 53453	> 30	10	12
Lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt α (−50°C – +90°C)	1/K*E6	DIN 53752	65	32	27
Vicattemperatuur VST/B/120	°C	DIN 53460	148	150	150
Oxygen-Index	%	ASTM-D 2863-77	27	36	35
Specifieke oppervlakteweerstand (2 mm)	Ω	DIN 53482	> 10 E15	> 10 E14	> 10 E14
Specifieke volumeweerstand	Ω*m	DIN 53482	> 10 E16	> 10 E16	> 10 E16

Figuur 1. Glijmodulus G en mechanische verliesfactor tan δ van standaard-PC (Makrolon 2800) en van PC met 30% korte glasvezels (Makrolon 8030) in afhankelijkheid van de temperatuur vlgs. DIN 53445. (Documentatie: Bayer AG, Leverkusen)

beweeglijkheid van de ketens heeft een hoge glastemperatuur (TG ca. 148°C), een relatief hoge viscositeit van de gesmolten massa, een hoge elasticiteitsmodulus en een zeer hoge kruipmodulus tot gevolg. De glijdingsmodulus verandert nauwelijks tot vlak voor het bereiken van de glastemperatuur (zie fig. 1). De hoge kruipmodulus veroorzaakt een zeer geringe spanningsrelaxatie bij normale gebruiks-temperaturen. De stijve molecuulstructuur beperkt ook de diffusie en de migratie van stoffen in en uit het PC-polymeer.

Andere opmerkelijke eigenschappen van BPA-PC zijn:
- goed elektro-isolerend vermogen
- hoge resistentie tegenover diverse ontstekingsbronnen (vlamdovendheid).

Transparantie, taaiheid, goede elektrische eigen-schappen, maatstabiliteit en hoge glastemperatuur vormen samen een uniek spectrum van eigenschappen dat door geen van de goedkopere thermoplasten wordt bereikt.

Modificatie van PC

PC kan door toevoeging van diverse komponenten veelvuldig worden gemodificeerd en voldoet

daardoor aan een scala van eisen voor de meest uiteenlopende toepassingsgebieden.
- De toevoeging van UV-STABILISATOREN, eventueel in combinatie met UV-absorberende deklagen, leidt bij helder transparante typen tot een zeer goede, langdurige resistentie tegen weersinvloeden, hetgeen voor toepassingen in de open lucht van belang is.
- Door toevoeging van GLASVEZELS verliest het materiaal z'n transparantie vanwege het verschil in brekingsindex van PC en glas. GV-PC heeft echter een zeer grote mechanische sterkte en stijfheid met behoud van de goede elektro-isolerende eigenschappen en de hoge verwekings-temperatuur.

PC-typen versterkt met korte glasvezels (lengte ca. 100 μm) hebben naast een goed evenwicht tussen stijfheid en taaiheid een bijzonder goede maatstabiliteit. Ook is de anisotropie van de eigenschappen zeer gering voor een versterkte kunststof. Zulke materialen zijn geschikt voor precisie-produkten zoals b.v. optische apparaten (camera's, houders voor lenzen; zie fig. 2).

– VLAMDOVENDE TOEVOEGINGEN
verhogen de toch al tamelijk goede resistentie tegen ontsteking, zodat aan de eisen van de meeste testvoorschriften kan worden voldaan.
Vlamdovende eigenschappen kunnen worden bereikt door toevoeging van broomhoudende stoffen of door reactie van het basispolymeer met tetrabroom-BPA. De vlamdovendheid komt hierbij tot stand door de remmende invloed van Br-radicalen op de oxidatie-reactie in de gasfase.
Een andere methode is het toevoegen van zeer kleine hoeveelheden broomvrije zoutachtige additieven, die, zoals katalysatoren, bij beginnende brand het verkolen van het PC-oppervlak bevorderen. De zo gevormde korst beschermt het materiaal tegen de vlammen en gaat het ontstaan van brandende druppels tegen.
De modificatie m.b.v. kleine hoeveelheden zoutachtige additieven als vlamdover verdringt tegenwoordig de oudere methode van brandbeveiliging op basis van broomverbindingen.

– Door MENGEN van PC met andere kunststoffen zoals b.v. ABS, PBTP, PETP (eventueel in combinatie met elastomeren) kunnen blends worden gemaakt met een zeer specifiek en op concrete toepassingen afgestemd geheel van eigenschappen.
PC / ABS blends vormen een op zich zelf staande groep produkten. Ze vullen met hun eigenschappen de lacune op tussen PC en ABS. PC / PBTP blends spelen de laatste jaren een belangrijke rol in de automobiel-industrie vanwege hun verbeterde bestandheid tegen benzine, t.o.v. PC.

Daarnaast zijn er goed lossende typen voor een betere verwerkbaarheid, bijzonder zuivere typen voor contact met levensmiddelen en voor toepassingen in de medische sector, alsmede structuurvisceuze typen met extra warmtestabiliteit voor b.v. fabricage van spouwduoplaten of extrusieblazen van holle produkten met een groot volume (b.v. melktanks).

Viscositeitsgebieden

Het vloeivermogen van PC kan zowel door keuze van het moleculairgewicht (ca. 20 000 tot 40 000) alsook door inbouw van vertakkingen worden aangepast aan de eisen van diverse toepassingen. In de laatste jaren hebben met name bij laagvisceuze typen bijzondere ontwikkelingen plaatsgevonden. Enerzijds wilde men de produktiviteit door extreem goed vloeiende typen verhogen, anderzijds werd getracht om dragers voor optische geheugens homogeen, spanningsvrij en met minimale dubbelbreking te kunnen spuiten. Een belangrijk toepassingsgebied in dit verband zijn compact discs (zie fig. 3). Zeer hoogmoleculaire polycarbonaten kunnen niet meer als gesmolten massa worden verwerkt maar hebben betekenis voor de vervaardiging van gietfoliën.

Verwerking

PC kan bij levering tot 0,2% water bevatten. Dit moet door voorafgaande droging (4 uur/120°C) of door verwerking op speciale ontgassingsunits worden verwijderd om produktfouten en verlaging van het moleculairgewicht te voorkomen. De verwerking van PC moet bij relatief hoge temperaturen – ver boven het verwekingspunt – plaatsvinden. Het materiaal gaat boven het glaspunt van ca. 148°C over in een thermoelastische toestand; thermoplastische verwerking m.b.v. schroefmachines is pas mogelijk als de plastische massa een temperatuur boven de 200°C bereikt heeft. Voor extrusie wordt in 't algemeen een temperatuur van 230 – 280°C aan de uitstroomopening aangehouden; verwerking d.m.v. spuitgieten gebeurt bij een smelt-

temperatuur van 280 – 320°C.
Een speciale verwerkingsmethode is het thermoplast-schuimgieten van PC. Aan het granulaat wordt een geringe hoeveelheid (ca. 0,3%) poedervormig blaasmiddel (b.v. 5-fenyltetrazeen) toegevoegd om een schuimstructuur te verkrijgen. Er kan ook een koncentraat van blaasmiddel in PC worden gebruikt. PC-schuim met een dichtheid van 0,9 – 1,0 g/ml speelt een belangrijke rol als vervangingsmateriaal voor beton (voetstuk van elektrische verdeelkasten), voor metaal en voor GV-UP.

Toepassingen

Elektrotechnische sector
Het voornaamste toepassingsgebied voor PC is de elektrotechniek. Het materiaal biedt een ideale combinatie van eigenschappen voor deze sector: geen beïnvloeding van de goede isolatiewaarden door wisselend klimaat, grote temperatuurbestandheid, taaiheid, transparantie en dimensiestabiliteit. PC is daarom een uitstekend materiaal voor onderdelen van alarminstallaties, autotelefoons, displays, druktoetsen, afdekkingen voor signaal- en controlelampen, lampenfittings, lichtdioden, relaisonderdelen, spoelkokers, behuizingen en deksels van verdeelkasten, rotor- en statoromspuitingen, afdekpanelen voor verlichting en vele andere toepassingen.

Plaatmateriaal
De combinatie van transparantie, bestandheid tegen weersinvloeden, taaiheid en geringe kruip maakt PC bijzonder geschikt voor beglazingen. In de komende jaren kan op een groeiende vraag in deze sector worden gerekend, die voor een deel voortvloeit uit de belangstelling voor spouwduoplaten. Deze platen met hun laag gewicht en hun goede warmte-isolatie worden gebruikt voor broeikassen en voor beglazingen in de particuliere en industriële sector.

Tabel 2. Verdeling van het PC-verbruik naar toepassingsgebieden in West-Europa.

Toepassing	Verbruik (in %)	
	1982	1983
Elektro-industrie	59	55
Plaatmateriaal	18	20
Automobiel-industrie	6	6
Verpakking en medische sector	5	5
Kantoormachines	2	3
Helmen	2	2
Overige	8	9

Automobiel-industrie
Naast talrijke toepassingen voor het interieur worden voor carrosserie-onderdelen zoals bumpers en zijstrippen gemodificeerde PC-typen gebruikt. Deze typen hebben een optimale slagvastheid bij lage temperaturen en een goede bestandheid tegen benzine. Daarnaast wordt PC ook gebruikt voor valhelmen en voor veiligheidshelmen t.b.v. industrie, sport en vrije tijd.

Verdere toepassingen
In de kantoormachine-sector worden aanzienlijke hoeveelheden PC gebruikt o.a. voor afdekkingen van hoogwaardige apparatuur. Verschillende PC-typen voldoen aan de wettelijke bepalingen m.b.t. gebruiksvoorwerpen die in contact komen met levensmiddelen. Ze worden op brede schaal ingezet voor huishoudelijke apparaten en artikelen zoals b.v. melkflessen voor meervoudig gebruik, koffiefilters, koffiemolens, serviesgoed, bestek en spoelbakken. Zelfs in de medische sector wordt PC toegepast, o.a. voor bloedplasma-flessen, bloedoxygenatoren, bloedcentrifuges en onderdelen voor kunstnieren.

Perspektief

Door doelmatige produktmodificatie zijn de toepassingsmogelijkheden voor PC de laatste jaren duidelijk uitgebreid. PC kon zelfs doordringen tot sectoren die vroeger atypisch waren voor dit materiaal. Deze trend zal zich voortzetten en zal leiden tot een verdere groei van PC op de thermoplast-markt.

Dr. A. L. Bull, H. F. Vermeire – Koninklijke/Shell-Laboratorium Shell Research BV (Amsterdam)

THERMOPLASTISCHE RUBBERS

Vanaf het moment dat de eerste mens zijn omgeving aanschouwde, heeft hij geprobeerd twee of meer grondstoffen tot iets nieuws te combineren. Het begrip 'Thermoplastische Rubber' verwoordt het resultaat van deze dadendrang: 'Rubber' beschrijft de functionele eigenschappen van deze materialen bij hun gebruikstemperatuur terwijl 'Thermoplastisch' het gedrag ver boven deze temperatuur aangeeft. Dat deze twee aspecten ooit eens in één polymeer gecombineerd zouden kunnen worden, werd lang voor onmogelijk gehouden. Hoe werd dit tenslotte verwezenlijkt?

De commercieel beschikbare thermoplastische rubbers kunnen in vier hoofdgroepen worden ingedeeld. Bij drie hiervan wordt gebruik gemaakt van lange elastomeermoleculen als bouwstenen waaraan 'brugvormers' gebonden zijn, bv. amorfe of kristallijne plastics, groepen met sterke waterstofbruggen (thermoplastische polyurethanen) of ionomeren zoals Surlyn. De vierde groep omvat de mengsels van elastomeren en polyolefinen al dan niet gedeeltelijk chemisch vernet.

Al deze thermoplastische rubbers vinden tegenwoordig hun weg in vele industriële toepassingen zoals de automobiel- en bouwindustrie, voor verpakkingsmaterialen, als kabelisolatie en in de schoenindustrie. De langst bestaande groep van thermoplastische rubbers (TR), en daarmee de meest doorvorste en heden ten dage commercieel de belangrijkste, is die van de blokcopolymeren met elastomeer middenblok en thermoplastisch eindblok. Deze produkt groep, stammend uit de anionische polymerisatie technologie, willen wij aan een nadere beschouwing onderwerpen.

De karakteristiek van een thermoplastische rubber

Een typisch modulus-temperatuur diagram van een rubber laat zien dat bij zeer lage temperatuur, beneden het glasovergangspunt (Tg), het materiaal glasachtig en hard is, bij temperatuurverhoging treedt bij de glasovergangstemperatuur een scherpe daling van de modulus op en het materiaal vertoont elasticiteit die over een breed temperatuurgebied blijft gehandhaafd. Rubbers kunnen in het algemeen worden beschreven als chemisch vernette (gevulkaniseerde) elastomeren, die meerdere malen tot minstens het dubbele van hun oorspronkelijke lengte kunnen worden uitgerekt en daarna spontaan in hun beginstaat terug keren. De sterkte wordt behalve door de vulkanisatie mede verkregen door de toevoeging van versterkende vulstoffen.

Een thermoplast daarentegen heeft een Tg ver boven kamertemperatuur en laat zich als hoogvisceuse smelt verwerken en vormen door middel van technieken eigen aan de kunststoffenverwerkende industrie; op grond van de smelt-verwerkbaarheid zijn ze niet chemisch verknoopt.
Het is dus mogelijk om theoretisch de volgende

Figuur 1. Vorming van een lineaire TR via anionische polymerisatie.

Figuur 2. Lineaire en radiale thermoplastische rubber.

karakteristieke eigenschappen van een TR te omschrijven:
- bij gebruikstemperatuur gedraagt hij zich als een vernet elastomeer,
- hij bevat een versterkend 'vulstof' mechanisme,
- hij is verwerkbaar als een thermoplast.

Van styreen afgeleide thermoplastische rubbers

Een reeds in 1910 verschenen patent beschrijft de opwerking van isopreen door middel van een natrium-initiator tot een synthetisch elastomeer. Het duurde tot de jaren vijftig voor men zich de veelzijdigheid van dit proces realiseerde, speciaal voor de toepassing bij de copolymerisatie van butadieen (of isopreen) met styreen. De afwezigheid van spontane terminatie of vertakking tijdens de polymerisatie maakt het mogelijk goed gedefinieerde, gelvrije en lineaire polymeren te fabriceren. Het aanvullende pionierswerk van Stavely e. a. op het gebied van de ontwikkeling van organische lithium verbindingen als katalysator, legde de basis voor de commercialisering van de dieen-styreen blokcopolymeren.
Alkyl-lithium verbindingen zijn ongeëvenaard efficiënt in het initiëren van de polymerisatie van di-enen in een koolwaterstof medium zoals in figuur 1 is aangegeven. De groeiende polymeerketens gedurende dit proces bestaan uit 'levende' moleculen en het is mogelijk tijdens de reactie van monomeer type te veranderen zodat de uiteindelijke keten uit meerdere verschillende blokmoleculen kan bestaan. Door toepassing van koppelingsmiddelen is het mogelijk verschillende levende ketens aan elkaar te binden tot lineaire of vertakte structuren (fig. 2). Voorbeelden van koppelingsreagentia zijn bifunctionele monoësters, tetrafunctionele di-esters en siliciumtetrachloride en de multifunctionele acrylonitrilverbindingen en divinylbenzeen.
De monomeren, als gas of in vloeibare vorm, worden omgezet tot polymeren in vaste vorm; deze worden aan het eind van het proces uit het oplosmiddel afgescheiden, meestal met behulp van stoom, en daarna gedroogd en in de vorm van granulaat, kruimel of blokken op de markt gebracht ter verwerking tot eindprodukten met de bekende typische rubbereigenschappen.
De polystyreen eindblokken en de polybutadieen (-isopreen) middenblokken van de aldus verkregen thermoplastische rubbers ontmengen bij kamertemperatuur tot een micro-structuur zoals in figuur 3 is weergegeven. De polystyreen domeinen fungeren als knooppunten en als versterkende vulstof waardoor het produkt sterk en rubberelastisch is. Bij temperatuurverhoging smelten de polystyreendomeinen en kan het materiaal als een thermoplast worden verwerkt en gevormd, bij afkoelen stelt de tweefasen morfologie zich weer in.

Figuur 3. Fasestructuur van thermoplastische rubber.

De ontwikkeling en toepassing van hoog moleculaire typen ging hand in hand met de ontwikkeling van verbeterde verwerkings-apparatuur.
Sinds de commercialisering van de styreen bevattende blokpolymeren in Amerika en later in Europa is het aantal verschillende typen voortdurend gegroeid. Het assortiment bevat variaties wat betreft totaal moleculair gewicht, aard van de vertakkingsgraad, verhouding polystyreen/dieen alsmede olieverstrekte typen.
Door aanpassing van de onderlinge verhouding tussen polystyreen en polybutadieen kunnen flexibiliteit, sterkte en hardheid over een breed gebied worden gevarieerd, met aan de ene kant harde, op slagvast polystyreen lijkende typen en aan de andere kant zachte, op ongevulcaniseerde rubber lijkende soorten. Niet alleen lineaire en vertakte maar ook op butadieen en isopreen gebaseerde typen zijn commercieel beschikbaar. De meeste commerciële typen zijn zeer elastisch en rubberachtig en worden door mengen met bv. olie, vulstoffen, plastics, harsen etc. qua eigenschappen toegesneden op de specifieke eisen van de eindprodukten in een zeer breed veld van industriële toepassingen.

De reeds genoemde twee-fasen morfologie is typerend voor alle styreen bevattende TR's en afhankelijk van moleculair gewicht en de verhouding tussen de elastomeer en styreen hoeveelheden. Figuur 4 toont de theoretisch mogelijke vijf morfologieën: beginnend bij een laag styreengehalte vormt de styreen een deeltjes dispersie in de rubber die bij toenemend styreengehalte overgaat in een cilindrische staafjes structuur, verder via een lamellen structuur totdat uiteindelijk de rubber fijn verdeeld is in de continue styreenfase. Het zal duidelijk zijn, dat de vorm van de kracht/rek diagrammen afhankelijk is van de morfologie en bij de staafjes en lamellenvorm bovendien afhangt van de richting waarin de kracht wordt aangelegd.
Om optimale verwerkingseigenschappen te krijgen, worden aan de TR's, analoog aan conventionele rubber verwerking, procesoliën toegevoegd. Afhankelijk van de affiniteit van deze olie tot elk van de polymeerfasen, kan olie toevoeging de morfologie veranderen. Hierdoor kunnen naast de te verwachten verlaging van hardheid en verbetering van vloei, neveneffecten optreden die vraagtekens kunnen zijn voor de rubber technoloog maar voortvloeien uit de typische twee-fasen structuur. Ervaring over de afgelopen 20 jaar heeft deze specifieke formuleringsaspecten echter leren beheersen, en toepassen.

Toepassingen voor thermoplastische rubbers

Een van de eerste toepassingsgebieden voor gecompoundeerde produkten was het spuitgieten van schoenzolen. Door de balans van toegevoegde kunststof en olie bij het mengen te variëren, kan het hele gebied vanaf de soepele schacht van de regenlaars tot de stijve zool van een'langlauf' skischoen gerealiseerd worden. De specifiek ontwikkelde formuleringstechnologie en de invoering van hoog moleculaire basispolymeren met inherent goede gebruikseigenschappen, hebben geleid tot de vele eindtoepassingen die in figuur 5 worden geïllustreerd.

De in eerste instantie geïntroduceerde styreen-isopreen-styreen (SIS) blokpolymeren waren bedoeld voor rubberachtige kleefstoffen. Mengsels met harsen vertoonden exceptionele kleef-eigenschappen, vooral wat betreft sterkte, en leidden snel tot een scala van produkten op het

Figuur 4. Mogelijke morfologievormen van SBS blokpolymeren.

Figuur 5. Toepassingen van TR in schoeisel.

gebied van etiketten, kleefband en contactlijmen. Een verdere doorbraak kwam toen de "hot-melt" applicatie techniek de lijmverwerking als smelt kon combineren met de kleefstofeigenschappen. Door het uit de smelt aanbrengen van kleefstof op substraten kan een energiebesparing tot 80% ten opzichte van de conventionele oplosmiddelroute worden verkregen. De afwezigheid van oplosmiddel tijdens het fabricageproces is tevens veel milieuvriendelijker en veiliger.

De meest gebruikte thermoplast in de wereld, bitumen, heeft de inherente nadelen van kruip bij belasting, bros worden bij lage temperatuur en te snel verweken in de warmte. Zelfs de beste geblazen bitumen, resultaat van een jarenlange ontwikkeling, is niet in staat aan de steeds stijgende eisen voor toepassing in dakbedekking en in de bouw van wegen en bruggen te voldoen. Toevoeging van TR is een manier om de kruipweerstand bij verhoogde temperatuur, de flexibiliteit in de kou en de weerstand tegen vermoeiing te verbeteren. Het resultaat is een bitumenkwaliteit, die zeer bestand is tegen een groot aantal cycli van deformatie en relaxatie.

Van moderne bitumineuze dakbedekkingen wordt steeds meer elasticiteit verlangd, niet alleen om ze ook in koude weersomstandigheden te kunnen aanbrengen, maar vooral om de steeds groter wordende bewegingen in de dakconstructie, onder invloed van weersveranderingen, zonder schade te kunnen doorstaan. De grotere bewegingen worden veroorzaakt door de steeds meer toegepaste warmte-isolatie systemen. Vervanging van een geblazen bitumen in een bitumineuze dakbedekking door een goed afgestemd TR/bitumen mengsel resulteert in een tienduizendvoudige verbetering van de weerstand tegen vermoeiing volgens de proefmethode in het laboratorium. Dit gegeven en de praktijkervaring in de industriële toepassing gedurende de jaren zeventig, zorgen voor een brede acceptatie van TR voor flexibele bitumineuze dakbedekkingen.

De genoemde positieve effecten in bitumen maken TR ook een potentiële kandidaat voor verbetering van bitumen in de wegenbouw.
Laboratoriumproeven hebben aangetoond dat een met TR gemodificeerd systeem dezelfde weerstand heeft tegen permanente deformatie bij wielbelasting maar een vijf maal grotere vermoeiingsweerstand dan een standaard bitumen systeem. Dit opent potentiële mogelijkheden voor vermindering van blijvende wegdek deformatie en scheurvorming. Dit type mengsels wordt derhalve meer en meer toegepast in asfaltbeton wegdekken met een zeer open, zelf afwaterende structuur. Verder worden ze ook als anticorrosie laag bij orthotropische brugconstructies gebruikt en bij wegdek renovatie als spanningsnivellerend membraan tussen de oude structuur en nieuwe toplaag. Dit voorkomt, dat reeds bestaande scheurvorming te snel naar boven komt.

Bovengenoemd principe is in feite gebaseerd op het toevoegen van TR aan een kunststof. Het wordt algemeen toegepast om de slagvastheid en flexibiliteit van een thermoplastische kunststof te verbeteren, vooropgesteld dat de thermoplast niet tot de polaire soorten behoort maar tot de polyolefinen en polystyrenen.
In de jaren zeventig leidde de trend tot vermindering van het brandstofverbruik in de automobielindustrie tot toenemend gebruik van lichtgewicht componenten, veelal op basis van rubber gemodificeerde en copolymeer polypropyleen (PP), zoals bumpers, luchtfilters, accu's, instrumentenpanelen, spoilers, verwarmingshuizen en zelfs ventilatoren.

De nadelige brosheid van PP onder het vriespunt laat zich zeer goed verbeteren door de toevoeging van TR waardoor de stijfheid/slagvastheid balans kan worden aangepast aan de bedrijfs-

omstandigheden. Toevoeging van een onverzadigde rubber aan PP, in de vorm van TR, maakt tevens bijmenging van stabilisatoren noodzakelijk om de effecten van degradatie bij verwerking en veroudering in het gebruik te beheersen. Wordt dit aspect in acht genomen dan voldoen b.v. bumpers uit TR/PP legeringen in de praktijk aan de gestelde eisen.

Voorgenoemde gebieden zijn voorbeelden van de zeer succesvolle ontwikkeling van de styreen bevattende TR's. Maar ook zijn daarbij twee zwakke punten aan het licht getreden. Ten eerste is er de limitering in de belastingstemperatuur door het verwekingspunt van de polystyreendomeinen en ten tweede de gevoeligheid van het onverzadigde rubberblok voor degradatie bij verwerking en bij veroudering.

Een mogelijke verbetering in het eerste aspect kan, binnen het kader van de anionische polymerisatie-technologie, gezocht worden in de toepassing van monomeren die een eindblok geven met een hogere Tg. Hoewel alkyl gesubstitueerde styrenen deze mogelijkheid bieden, met een Tg van alpha-methylstyreen bij 170°C, is de praktische toepasbaarheid beperkt. De ingrediënten voor de compoundering van een TR met dit type eindblok neigen veel sterker tot verweking dan het geval is bij een polystyreen eindblok waardoor de winst van het hogere Tg weer voor een groot deel wordt teniet gedaan.

Terwijl het zoeken naar betere 'hoge Tg' monomeren doorgaat, is men in de praktijk in staat ook andere technieken toe te passen om de bestendigheid bij hogere temperaturen te verbeteren. Een daarvan is chemische verknoping d.m.v. elektronenstraling, die al door de kleefstof industrie wordt toegepast om flexibele lijmen een betere kruipweerstand te geven. De kleefstof industrie voorspelt ook de behoefte aan laag visceuze oplosmiddelvrije systemen op basis van reactieve laagmoleculaire polymeren (daarmee verschillend van een hotmelt) welke in de jaren negentig worden verwacht commercieel te zijn. Beide technieken vereisen de ontwikkeling van nieuwe polymeren. De bestralingstechniek kan ook van belang zijn als nabewerking voor bepaalde veeleisende toepassingen buiten het kleefstofgebied.

Het tweede zwakke punt van de onverzadigde TR's wordt ondervangen door de volgende generatie styreen bevattende blokcopolymeren, die door hydrogenatie een volledig verzadigd rubberblok bezitten met een ethyleen/butyleen structuur. Deze, recentelijk ook in Europa geïntroduceerde polymeren, combineren de bekende rubberelasticiteit en verwerkbaarheid als thermoplasten met een uitstekende bestendigheid tegen thermische degradatie en weersinvloeden alsmede met een hogere verwekingstemperatuur. De toepassingen liggen op het gebied van kleefstoffen en kitten en als compounds voor rubberprodukten in de automobielindustrie, slangen en profielen, als kabelisolatie en ter modificering van thermoplasten, inclusief 'engineering plastics'.

De term Thermoplastische Rubber is synoniem geworden met een produktengroep die, hoewel vele jaren geleden geconcipieerd, nog steeds een moderne, jeugdige vitaliteit uitstraalt. Het omvat produkten die ook door andere dan de anionische polymerisatie technologie worden verkregen. En door het unieke concept van de moleculaire structuur, zijn vele onderzoekers over de hele wereld actief betrokken bij verder onderzoek en ontwikkeling. Op korte termijn zal TR veel opwindende, nieuwe wetenschappelijke, technologische en commerciële ontwikkelingen te zien geven.

Dr. A. J. de Koning, Dr R. van der Linde – DSM Resins BV (Zwolle)

Polyesters in thermohardende applicaties

Verschillende typen polyester hebben een belangrijke plaats verworven in de kunststofwereld. Men kan een onderscheid maken in verzadigde en onverzadigde polyesters, maar met het oog op de uiteindelijke toepassing behoort een verdeling in thermohardende en thermoplastische polymeren ook tot de mogelijkheden.
Hoogmoleculaire verzadigde polyesters zijn voornamelijk bekend als vezelmateriaal terwijl laagmoleculaire verzadigde polyesters toepassing vinden als bindmiddel in verfsystemen of als basiscomponent in polyurethanen (elastomeren, schuimen).
Onverzadigde polyesters zijn laagmoleculaire polymeren die via copolymerisatie met één of meerdere monomeren (meestal in aanwezigheid van glasvezels) worden uitgehard tot een breed scala aan produkten.
Dit artikel geeft een overzicht van de polyesters in thermohardende applicaties.

Onverzadigde polyesterharsen

Chemische grondslagen, definities
Een onverzadigde polyester is een thermoplastisch macromolecuul ($M_n \sim 1000$-5000) met polymeriseerbare koolstof-koolstof dubbele bindingen, hetwelk via een polycondensatiereactie is opgebouwd uit overwegend tweewaardige alcoholen en zowel verzadigde als onverzadigde dicarbonzuren of corresponderende anhydriden.
Het leeuwedeel van de commerciële produkten is samengesteld uit de volgende technisch verkrijgbare grondstoffen: ethyleenglycol, 1,2-propyleenglycol, neopentylglycol, diethyleenglycol, dipropyleenglycol, adipinezuur, ftaalzuur (anhydride), isoftaalzuur, tereftaalzuur, hexachloorendomethyleentetrahydroftaalzuur (anhydride), maleïnezuur (anhydride) en fumaarzuur. De fysische verschijningsvorm van de polyester bij kamertemperatuur varieert van een hoogvisceuze vloeistof tot een hard bros produkt met een laag smeltpunt.

Onder een (onverzadigde) polyesterhars wordt verstaan een, in de meeste gevallen homogeen vloeibaar, mengsel van voornoemd macromolecuul met een kruisvernetter (monomeer). Styreen wordt verreweg het meest gebruikt als reactief oplosmiddel. Indien men evenwel speciale produktkarakteristieken wenst te bereiken kunnen andere monomeren zoals vinyltolueen, methylmethacrylaat, diallylftalaat of triallylcyanuraat uitkomst bieden.
Door middel van een radicalaire copolymerisatie tussen de onverzadigingen in de polyesterketen en de dubbele bindingen van het monomeer ontstaat een ruimtelijk netwerk. Deze zogenaamde uithardingsreactie wordt geïnitieerd door een peroxide al dan niet geactiveerd door een katalysator.
Het grote aantal chemisch verschillende ingrediënten waaruit de polyester kan worden opgebouwd, de graad van onverzadiging, de plaats en aard van de dubbele bindingen in de keten, alsmede de keuze in monomeren geeft een vrijwel ongelimiteerd gamma aan harsvarianten. De eigenschappen van de uitgeharde produkten lopen uiteen van rubberachtig tot hard en breekbaar.

Geschiedenis van de onverzadigde polyesterharsen

Alhoewel in 1933 voor het eerst op technische schaal maleïnezuuranhydride werd geproduceerd via een katalytische oxidatie van benzeen waren onverzadigde polyesterharsen in de huidige zin van het woord nog enige tijd onbekend. Aan het eind van de jaren dertig rapporteerden Bradley, Kropa en Johnson dat vanuit onverzadigde polyesters onoplosbare, niet te smelten produkten konden worden vervaardigd. In dezelfde periode constateerde Ellis een significante toename in reactiesnelheid wanneer er geschikte monomeren aan het prepolymeer waren toegevoegd. Laatstgenoemde vinding wordt algemeen geaccepteerd als de geboorte van de polyesterhars. In 1941 kwamen reeds de eerste commerciële toepassingen (giethars) van de grond. De echte doorbraak van deze thermoharder werd echter een feit met de komst van de glasvezels, met name toen dit versterkingsmateriaal qua kostprijs aantrekkelijk werd. De 'Siamese

tweelingcombinatie' polyesterhars/glasvezel veroverde in korte tijd vrijwel de gehele wereld en neemt thans een vooraanstaande positie in onder de kunststoffen. Glasvezelversterkte polyesters vonden hun weg in constructieve toepassingen zoals botenbouw en golfplaten, later gevolgd door pijpen en vaten. Andere belangrijke mijlpalen in de polyesterhistorie, die in het kader van de evolutie van het produkt van betekenis waren, zijn:
– de bereiding op technische schaal van 'klassieke' polyesterbouwstenen c.q. monomeren zoals ethyleenglycol, 1,2-propyleenglycol, ftaalzuuranhydride en styreen, en later van specialiteiten zoals vinyltolueen (hogere hittebestendigheid), methylmethacrylaat (betere UV-bestendigheid en transparantie), hexachloorendomethyleentetrahydroftaalzuur (toename vlamwerendheid) en isoftaalzuur (verbetering corrosiebestendigheid en mechanische eigenschappen).
– het ter beschikking komen van een breed palet aan inhibitoren, peroxiden en katalysatoren, zodat men naar believen de uitharding van de polyesterhars kon regelen van uiterst snel tot zeer traag bij zowel lage als hoge temperaturen.
– het toepassen van goedkope vulstoffen teneinde de kostprijs te reduceren.
– de ontwikkeling van thixotropiemiddelen; momenteel is vrijwel ieder lamineerhars van een dergelijke 'viscositeitsregelaar' voorzien.
– het indikken van onverzadigde polyesterharsen met metaaloxiden of -hydroxiden.
– het verminderen van de krimp van met name op polyester gebaseerde composieten door het toevoegen van thermoplasten.

De laatste twee ontwikkelingen zijn in het geschetste tijdsbeeld nog vrij recent. Zij verschaffen de mogelijkheid polyestersamenstellingen in een technisch aantrekkelijke verwerkingstoestand te brengen van waaruit produkten met nauwe afmetingstoleranties en een perfect oppervlak kunnen worden vervaardigd.

Belangrijke ontwikkelingen en toekomstperspectieven

Composieten
De bekendste persmassa's zijn SMC (Sheet Moulding Compound), BMC (Bulk Moulding Compound) en DMC (Dough Moulding Compound). SMC en BMC hebben grofweg dezelfde samenstelling maar onderscheiden zich van elkaar in vorm – zoals de naamgeving reeds indiceert – en de wijze waarop het versterkingsmateriaal in het composiet aanwezig is. Een BMC bezit glasvezels met relatief korte lengtes hetgeen het prefabrikaat geschikt maakt voor bijvoorbeeld spuitgietverwerking. Een SMC daarentegen bevat langere glasvezels, matten of zelfs weefsels, die aanleiding geven tot geperste produkten met een grotere mechanische sterkte. BMC en DMC hebben een vrijwel identieke, deegachtige verschijningsvorm, doch de wijze waarop de eindviscositeit van de persmassa wordt bereikt is verschillend; in het geval van DMC geschiedt dit door middel van vulstoffen, terwijl BMC indikt met een chemisch hulpmiddel. Laatstgenoemd proces, dat overigens ook in SMC's wordt toegepast, is sterk gevoelig voor schommelingen in o.a. het zuurgetal van de polyester (dit is een maat voor het aantal zure eindgroepen per gewichtseenheid), de dispersiefactor van het polymeer en het watergehalte van de persmassa, hetgeen in de praktijk nogal eens leidt tot irreproduceerbare prefabrikaten. Een goede harsproducent onderkent deze problematiek en zorgt middels een uiterst zorgvuldige procesvoering voor een constante polyesterkwaliteit die een automatische vervaardiging en verwerking van perssamenstellingen mogelijk maakt.
Naast het indikken o.i.v. metaaloxiden of -hydroxiden heeft, zoals aan het eind van de vorige paragraaf is aangegeven, de krimpreductie de potentiële draagwijdte van polyester composieten aanzienlijk vergroot. De oppervlaktedefecten van het eindprodukt die eertijds inherent aan de polymerisatiekrimp van het materiaal werden beschouwd, kunnen door toevoeging van 'low shrink' of 'low profile additives' deels dan wel geheel worden opgeheven. Deze regulerende additieven zijn meestal thermoplasten die in een hoeveelheid van 10-20% berekend op de polyesterhars aan de persmassa worden toegevoegd. De bekendste zijn polystyreen, polymethylmethacrylaat en polyvinylacetaat, al dan niet gemodificeerd met enkele zure groepen.
Het mechanisme van de krimpreductie is nog niet volledig opgehelderd. Vast staat dat de toegevoegde thermoplast onverdraagzaam is of wordt tijdens de uithardingscyclus en dat er in het vervaardigde composiet holtes aanwezig zijn. Derhalve wordt verondersteld dat gedurende de polymerisatie het additief ingesloten styreen afstaat aan de reagerende polyester.
Het volume van het gezwollen thermoplastdeeltje neemt dientengevolge af en doordat de

omringende thermoharder niet meer de plasticiteit bezit om deze volumeverandering te volgen ontstaan holtes. De vorming van deze 'voids' kan nog eens tijdens de afkoeling van het geperste produkt geaccentueerd worden tengevolge van een verschil in uitzettingscoëfficiënt tussen thermoharder en thermoplast. De optredende krimpspanningen in het composiet kunnen via de holtes relaxeren.
Een nog verdere perfectionering van het oppervlak kan worden gerealiseerd door toepassing van een in-mould coating. Deze in-mould coating kan als elektrostatisch geladen poeder worden aangebracht op één of beide matrijshelften alvorens het prefabrikaat wordt verperst, of als dunne vloeibare laag na het uitharden van het produkt. In het laatste geval dient de pers een weinig te worden geopend.
Oppervlaktekwaliteit, mechanische sterkte, directe aanverfbaarheid en snelle automatische verwerking met een laag uitvalpercentage zijn keiharde eisen uit de automobielindustrie als dat produkt in die branche enige kans van slagen wil hebben. De onverzadigde polyesters zijn qua ontwikkeling volwassen genoeg om de concurrentieslag met andere potentieel in aanmerking komende kunststoffen te kunnen aangaan.

Onverzadigde polyesters met speciale kenmerken

Gebruikmakend van de talloze formuleringsmogelijkheden kunnen polyesters worden opgebouwd die geschikt zijn voor de meest uiteenlopende toepassingen:

Ultraflexibele onverzadigde polyesters
Inbouw van slechts een weinig onverzadigingen in een overwegend alifatisch polyestermolecuul, preferent aan het eind van de keten, geeft aan de met styreen uitgeharde produkten uitzonderlijke eigenschappen in het bijzonder met betrekking tot flexibiliteit. Ongewapend materiaal bezit bij kamertemperatuur een breukrek (uit trekproef) variërend van 200-300% en ook bij lage temperatuur (-20°C) wordt nog een waarde bereikt die er zijn mag, namelijk ca. 150%. Speciale – op bisfenol A gebaseerde – ketensegmenten geven de polyester naast flexibiliteit een goede hydrolysebestendigheid. Gezien de aantrekkelijke vloeibare verwerkingsmethode van onverzadigde polyesterharsen liggen veel rubberachtige toepassingen voor dit produkt in het verschiet. Momenteel is de voornaamste applicatie dakbedekking.

Chemicaliënbestendige onverzadigde polyesters
Corrosiebestendige harsen zijn gebaseerd op polyesters met slechts een geringe gevoeligheid voor verzeping. Uitgangsstoffen die voor dergelijke polymeren gebruikt worden zijn: isoftaalzuur, tereftaalzuur, gepropoxyleerd bisfenol-A, gehydrogeneerd bisfenol-A, neopentylglycol en 2,2,4-trimethyl-1,3-pentaandiol.
Binnen het kader van de chemicaliënbestendige harsen dienen ook de vinylesters te worden vermeld, reactieprodukten van een epoxyhars met α,β-onverzadigde monocarbonzuren, bij voorkeur methacrylzuur. In vergelijking met onverzadigde polyesters bezitten zij een lager gehalte aan esterbindingen terwijl bovendien deze chemisch zwakke schakels sterisch worden afgeschermd door de methylgroep van de methacrylaat rest.

Hittebestendige onverzadigde polyesters
Hittebestendige harsen bezitten een hoge graad van onverzadiging, zijn opgebouwd uit starre structuureenheden en bevatten veelal polyfunctionele monomeren. Enkele karakteristieke basiscomponenten zijn: endomethyleentetrahydroftaalzuur (anhydride), dicyclopentadieenverbindingen met zuur- of alcoholgroepen, functioneel gesubstitueerde imiden, diallylftalaat en triallylcyanuraat. Deze harsen worden toegepast in sterk groeiende marktsegmenten zoals de elektrotechnische- en automobiel industrie.

Polyesterharsen met een lage styreenemissie
Onderzoek aan polyesterharsen met een verminderde styreenafgifte is een item dat actueel blijft. Alhoewel er in het nabije verleden reeds vooruitgang is geboekt met de ontwikkeling van enerzijds paraffine-bevattende harsen welke door middel van oppervlaktefilmvorming een barrière tegen monomeerverdamping opwerpen en anderzijds harsen met een hoog vaste stof gehalte, heeft verlaging van de MAC waarde van styreen voor verwerkers die van open mal technieken gebruik maken vervelende consequenties.
Men dient zich evenwel te realiseren dat styreen behalve qua prijs en copolymerisatiegedrag met fumaarzure di-esters ook qua toxiciteit gunstig afsteekt tegen de meeste alternatieve monomeren zodat een 'general purpose' polyester zonder styreen wellicht een utopie zal blijven.

Fotopolymeriseerbare onverzadigde polyesterharsen
Tot slot mag een belangrijke ontwikkeling niet onvermeld blijven t.w. de fotopolymerisatie van

onverzadigde polyesterharsen met zichtbaar licht. Er is reeds een aantal fotoinitiatorsystemen bekend (acylfosfineoxiden, aromatische diketonen + reducerende agentia) waarmee onder invloed van straling met een golflengtemaximum tussen 400 en 420 nm glasvezelversterkte harslagen met een dikte van 20 mm probleemloos kunnen worden uitgehard. Toepassingsmogelijkheden liggen daar waar zonlicht in ruime mate voorhanden is en in produktieprocessen die m.b.v. kunstlicht een hoge snelheid willen bewerkstelligen.

In dit overzicht van de onverzadigde plyesterharsen heeft het accent gelegen op de chemische aspecten van de onverzadigde polyesters en is slechts summier aandacht besteed aan de verwerkingstechnieken. Gelukkig zijn er ook op dit gebied belangrijke vorderingen gemaakt hetgeen uiteraard van grote importantie is om met nieuwe (en bestaande) materialen in lucratieve markten te kunnen penetreren.
Het moge duidelijk zijn dat, ondanks het feit dat de polyesterharsen al een succesvolle historie achter de rug hebben, de scope aan ontwikkelingen en toepassingsmogelijkheden nog niet is af te bakenen.

Verzadigde polyesterharsen

Evenals een onverzadigde polyesterhars is een verzadigde polyesterhars een thermoplastisch macromolecuul, dat is opgebouwd uit twee-, drie- of vier-waardige alcoholen en meestal twee-waardige carbonzuren, Onverzadigde carbonzuren ontbreken echter in deze samenstellingen.
Afhankelijk van de toegepaste grondstoffen, het molecuulgewicht en de vertakkingsgraad, zijn verzadigde polyesterharsen bij kamertemperatuur vloeistoffen, glasachtige verbindingen of kristallijne stoffen.
Om een verzadigde polyesterhars thermohardbaar te maken, dient het molecuul te worden uitgerust met functionele groepen, die met kruisvernetters kunnen reageren, zodat een drie-dimensionaal netwerk kan worden opgebouwd. In het algemeen bevinden de functionele groepen zich eindstandig aan het polyestermolecuul, doch het is ook mogelijk door toepassing van speciale grondstoffen, zoals bijvoorbeeld dimethylolpropionzuur, de functionaliteit in de keten aan te brengen.
Door een grote verscheidenheid aan grondstoffen toe te passen is het mogelijk een praktisch oneindige variatie van macromoleculaire architectuur met specifieke eigenschappen te ontwerpen. Daar verzadigde polyesterharsen bij uitstek geschikt zijn als filmvormende materialen vinden, zij hun belangrijkste toepassing in de coating industrie, maar ook toepassing als giethars is mogelijk.

Historische aspecten en stand der technologie

Verzadigde polyesterharsen zijn reeds lang bekend. Berzelius beschreef reeds in 1847 een hars van wijnsteenzuur en glycerol.
Het heeft echter lang geduurd voordat polyesterharsen een toepassing vonden in de industrie.
Het was met name de Amerikaanse elektrische industrie, die studie verrichtte op dit gebied. Dit leidde omstreeks 1900 tot produkten die konden worden toegepast als isolatiemateriaal. Zij waren gebaseerd op glycerol en ftaalzuuranhydride, later gemodificeerd met flexibele componenten zoals alifatische mono- en di-carbonzuren. Deze systemen waren thermohardend vanwege de hoge functionaliteit in hydroxyl- en carboxylgroepen en konden door verestering een macromoleculair netwerk opbouwen, d.w.z. het gelpunt passeren. Hiervoor waren echter lange uithardingstijden nodig bij relatief hoge temperaturen.
De werkelijke doorbraak van polyesterharsen in de coating industrie kwam in 1926 toen de elektrische industrie zich begaf op het gebied van de huishoudapparatuur, zoals wasmachines en koelkasten. Hiervoor waren goed bestendige, sneldrogende witte decoratieve coatings nodig, die werden gevonden in olie-gemodificeerde polyesterharsen, die door oxidatie met luchtzuurstof uithardden. Dit leidde tot de ontwikkeling van de tot de dag van vandaag nog in zwang zijnde luchtdrogende alkydharsverven. Strikt genomen zijn dit natuurlijk geen volledig verzadigde polyesters, omdat zij een aanzienlijk gehalte aan poly-onverzadigde plantaardige vetzuren bevatten, maar zij moeten hier toch genoemd worden, omdat zij een wezenlijke bijdrage leverden aan de ontwikkeling in dit gebied.
Een verdere ontwikkeling voor toepassing van verzadigde polyesterharsen in de coating industrie was het beschikbaar komen van melamine- en ureumharsen. Dit zijn harsen die verkregen worden door melamine of ureum met formaldehyde te methyloleren en vervolgens te veretheren met een lagere alcohol. De ontstane produkten kunnen met hydroxy-functionele polyesters worden gemengd tot een bij kamer-temperatuur stabiel systeem. Na applicatie van de

verf wordt de coating uitgehard bij verhoogde temperatuur, waarbij de hydroxy-groepen van de polyesterhars met de melanine- of ureumhars reageren onder afsplitsing van de lagere alcohol. Een meer recente ontwikkeling is uitharding van hydroxy-functionele polyesters met polyfunctionele isocyanaten, onder vorming van urethaanbindingen. Deze reactie kan reeds bij kamertemperatuur verlopen en de componenten moeten dan ook kort voor gebruik worden vermengd. Men spreekt hierbij van twee-componenten-systemen.

Het is ook mogelijk carboxyl-functionele polyesters uit te harden met epoxy-verbindingen. Hiervoor worden vooral op bisfenol-A gebaseerde epoxyharsen gebruikt. De carboxyl-groep van de polyester reageert hierbij met de epoxy-groep onder vorming van een β-hydroxy ester.

Belangrijke ontwikkelingen en toekomstperspectieven

Nog steeds worden de hierboven beschreven coating systemen hoofdzakelijk toegepast als oplossing in een organisch oplosmiddel. Het is duidelijk, dat tijdens en na de applicatie dit oplosmiddel verdampt en in de atmosfeer terecht komt.
Gedurende de laatste jaren zijn in vele landen voorschriften opgesteld, die ertoe moeten leiden, dat de oplosmiddel-emissie vermindert, zodat een betere hygiëne van de arbeidsplaats wordt verkregen en de milieubelasting geringer wordt. Dit heeft geleid tot ontwikkelingsprojecten in de coating industrie, die gericht zijn op systemen, die hetzij slechts weinig oplosmiddel bevatten (high solids), hetzij water als 'oplosmiddel' gebruiken of helemaal geen oplosmiddel nodig hebben, zoals poederverven.

High Solids
Door het molecuulgewicht van een verzadigde polyesterhars laag te kiezen, kan men harsen verkrijgen, die bij kamertemperatuur een zodanige lage viscositeit hebben, dat ze zonder of met toevoeging van slechts weinig oplosmiddel tot bruikbare verven zijn te verwerken. Vooral in de Verenigde Staten van Amerika heeft deze ontwikkeling zich doorgezet, mede doordat additieven op de markt kwamen, die voorkómen, dat tijdens het moffelen t.g.v. de lage viscositeit z.g. 'zakkers' ontstaan. Deze 'sag control agents' verhinderen dit.

Water als 'oplosmiddel'
De gebruikelijke polyesterharsen lossen niet voldoende goed op in water. Men heeft daarom twee wegen bewandeld om dit probleem op te lossen.
Ten eerste kan men de polyester zodanig modificeren, b.v. door invoeren van carboxylgroepen, dat een polyelektrolyt-karakter verkregen wordt. Vaak heeft men dan toch nog co-solvents nodig om een systeem te verkrijgen dat voldoende stabiel en verwerkbaar is. Deze benadering heeft als nadeel dat men de polyester sterk watergevoelig maakt, hetgeen men natuurlijk in de coating-eigenschappen terugvindt.

De tweede manier om waterverdunbare systemen te maken is door de polyester in water te dispergeren. Deze laatste methode ziet er veelbelovend uit en er zijn dan ook al produkten op de markt, die fraaie resultaten geven.

Uithardingsreactie van carboxyl-functionele polyester poederhars met triglycidyl-isocyanuraat (TGIC).

Poederverven
In dit gebied spelen verzadigde carboxyl-functionele polyesterharsen een leidende rol. De polyester, die een glasovergangstemperatuur van ongeveer 50-60°C moet hebben, wordt in droge vorm vermengd met een epoxy-verbinding, pigmenten en andere toeslagstoffen en vervolgens in een continu-kneder aan een mengdispergeer-smelt proces onderworpen. Tijdens dit proces wordt het pigment gedispergeerd en de harder homogeen met de polyester gemengd. Het produkt wordt vervolgens gekoeld en gemalen tot een poeder. Dit poeder kan daarna elektrostatisch op metalen substraten worden gespoten.
Tijdens het moffelen, bij een temperatuur tussen 150-200 °C vloeien de poederdeeltjes eerst samen tot een film en aansluitend vindt uitharding plaats door reactie van de carboxyl-groepen met de epoxy-verbinding. Hierboven is dit aangegeven voor de reactie met triglycidyl-isocyanuraat (TGIC). Op deze wijze worden zeer goed buitenbestendige coatings verkregen, die hun toepassing vinden in o.a. de bouw, de automobiel- en rijwielindustrie. Als epoxy-component worden ook epoxyharsen op basis van bisfenol-A toegepast. In dat geval is de bestendigheid tegen zonlicht minder goed maar toch verkrijgt men zeer goede coatings, die b.v. worden toegepast op elektrische huishoudelijke apparaten, zoals wasmachines en koelkasten.
Polyester poederverven hebben het voordeel, dat ze uitzonderlijk goede coatings vormen, zeer milieuvriendelijk zijn en dat tijdens de applicatie praktisch geen materiaal verloren gaat. Hierdoor zijn ze ook economisch zeer aantrekkelijk. Ook in dit gebied zijn de ontwikkelingen in volle gang. Met name de ontwikkeling van systemen, die bij lagere temperaturen gemoffeld kunnen worden en desondanks een goede vloei vertonen is belangrijk.

In het bovenstaande is een overzicht gegeven van de toepassing van thermohardende verzadigde polyesters in coatings.
Naast de 'klassieke' oplosmiddelsystemen vinden de nieuwe ontwikkelingen vooral plaats op het gebied van 'high solids', waterverdunbare en poederverf systemen. Ook hierin zullen polyesters toonaangevend zijn.

Literatuur

Onverzadigde polyesters
H. V. Boenig, Unsaturated Polyesters: Structure and Properties, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1964
P. H. Selden, Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1967
R. Vieweg, L. Goerden, Kunststoffhandbuch, Bd VIII, Polyester, Carl Hanser Verlag, München, 1973
P. F. Bruins, Unsaturated Polyester Technology, Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris, 1976
R. G. Weatherhead, FRP Technology, Applied Science Publishers Ltd., Londen, 1980

Verzadigde polyesters
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, p.61
Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11
H. Wagner und H. F. Sarx, Lackkunstharze, Carl Hanser Verlag, München 1971
Surface Coatings, Vol. 1. Prepared by the Oil and Colour Chemists' Association, Australia, Chapman and Hall, 1983

Dr. A. Cardon – Vynckier (Gent)

FENOPLASTEN

Men kan zich geen boek of overzichtsartikel in verband met kunststoffen indenken, of de inleiding begint steevast met de vermelding dat Leo Baekeland, een Belgisch chemicus die naar de USA was uitgeweken, als vader van de moderne kunststofindustrie kan beschouwd worden. Terecht, met zijn beroemde 'warmte- en druk' patent voor de verwerking van fenol-formaldehyd harsen of bakelietharsen legde hij in 1907 de basis voor de eerste volwaardige constructiekunststoffen of technische kunststoffen [1].
Het is vermeldenswaard [2] dat in bijna alle toepassingsgebieden fenolharsen nog steeds in belangrijke mate gebruikt worden. Geschat wordt dat ongeveer 4% van de wereldproduktie van plastics uit fenolhars bestaat. In Europa alleen bedraagt het verbruik 0,5 miljoen ton [3].
Tweederde van alle fenolharsen wordt gebruikt in de houtverwerkingsindustrie, vormmassa's en voor isolatiedoeleinden. Het aandeel van fenol-formaldehyd (PF) vormmassa's is de laatste 40 jaar geleidelijk teruggelopen maar lijkt zich in de jaren 80 te stabiliseren (tabel 1). De belangrijkste reden waarom fenolharsen en composieten nog steeds de belangrijke kunststoffen blijven ligt in de combinatie van een drietal elementen. Afgezien van een aantal specifieke voordelen die PF-harsen en composieten in verschillende toepassingen kunnen bieden, zijn een lage kostprijs, uitstekend brandgedrag en de thermische stabiliteit de voornaamste troeven voor een verzekerde toekomst.

Kostprijs
PF-harsen en composieten [3] zijn relatief goed-koop wanneer men de kostprijs van concurrerende thermoplasten of alternatieve thermoharders vergelijkt. Bovendien lijkt een toekomstige evolutie in het voordeel van fenolharsen te werken. Petroleumschaarste die in de komende decennia te verwachten is zal de kostprijs van de basischemicaliën uit de veel uitgebreider kolenvoorraden concurrentieel doen worden. Fénol, cresolen en formaldehyd zullen aldus relatief goedkoper kunnen worden [2] . Ook de energie-consumptie speelt in het voordeel van PF-materialen. In een studie van APME [10] wordt aangegeven dat mineraalgevulde PF-vormmassa'a de laagste energie inhoud hebben in vergelijking met de meest courante kunststoffen.

Brandgedrag
Bij verbranden, verkolen fenolharsen en geven daarbij zowel kwalitatief als kwantitatief weinig toxische gassen vrij [4]. Steeds strengere normen op gebied van brandveiligheid kunnen tot een herwaardering van produkten op basis van fenolharsen leiden. Een recent voorbeeld is de vervanging van polyester prepreg door fenol prepreg als constructiekunststof voor de bouw van metrotreinstelonderdelen [5]. Het gebruik van geslotencellig fenolschuim, dat hoogwaardige isolatie-eigenschappen met goed brandgedrag combineert [2], kan eveneens een herleving van een van de eerste fenolharsprodukten inluiden.

Thermische stabiliteit
PF-harsen bouwen als typische thermoharders bij het uitbakken een onsmeltbaar, thermisch stabiel, driedimensionaal netwerk op. Het uitbaten van deze eigenschap heeft ertoe geleid dat fenol-formaldehyd vormmassa's in toenemende mate als constructiekunststof ingezet worden.

Evolutie van PF-vormmassa's

Het is niet mogelijk binnen het bestek van deze paragraaf alle veranderingen en vernieuwingen die fenolharsen en composieten sinds hun ontstaan ondergaan hebben, te beschrijven. Hiervoor verwijzen we naar recente literatuur [2] [3] die een overzicht geeft van de verschillende toepassings-gebieden. Het belangrijkste toepassingsgebied voor fenolharsen (tabel 1) ligt in de houtverwerkende industrie. In deze vrij traditionele markt zijn de voornaamste doelen het verbeteren en economischer maken van bestaande toepassingen. Het tweede grootste toepassingsgebied voor fenolhars, zijn de fenol-formaldehyd vormstoffen. De belangrijke evolutie die deze produkten sinds

Tabel 1.
Toepassingsgebieden van technische PF-harsen in West-Europa

	1980	1983
houtverwerking	30%	32%
vormmassa's	18%	17%
isolatie	17%	17%
laminaten	10%	10%
coatings en lakken	7%	4%
gietijzerbindmiddelen	6%	5%
abrasieven	3%	3%
frictie	2%	2%
allerlei	7%	10%

de 2de wereldoorlog ondergaan hebben geeft duidelijk de voor- en nadelen van de PF-kunststoffen aan die ook in andere PF-toepassingen tot uiting komen.

Figuur 2. PF-vormmassa's (1) en vormstukken (2) voor toepassingen in de automobielindustrie.

Evolutie van fenolperspoeders tot spuitgietbare vormmassa's

Bakeliet is een fenol-formaldehyd hars, een polycondensaat van fenol en formaldehyd. Wanneer men bij de harsbereiding een overmaat fenol gebruikt, wordt een laag moleculair thermoplastisch 'novolakhars' bekomen, met een overmaat formaldehyd is het resultaat een thermohardend 'resol'. Fenoplastische vormmassa's (bakelietperspoeders, fenolperspoeders, fenol-formaldehyd-perspoeders) zijn samengestelde kunststoffen of composietmaterialen, bestaande uit ca. 50% fenol-formaldehyd hars (+ vernetter) en ca. 50% vulstoffen en additieven. In vormmassa's wordt als hars meestal een novolak gebruikt, dat in aanwezigheid van een formaldehyd donor (hexamethyleentetramine) bij hogere temperatuur vernet tot een driedimensionale structuur (fig.1). Deze transformatie gebeurt tijdens het persen of spuitgieten van de persmassa in een warme matrijs (160-190°C). Hierin hardt de geplastifieerde vormmassa uit tot een niet meer plastifieerbaar thermogehard vormstuk (fig. 2).
De veranderde naamgeving die PF-materialen de laatste jaren ondergaan hebben geven ook de evolutie van de produkten zelf goed weer. Tot in de jaren '60 werden voorwerpen gevormd uit PF-harsen 'bakeliet' en de PF-vormmassa zelf 'perspoeder' genoemd. Deze termen geraken steeds meer in onbruik daar meer dan 60% van de vroegere perspoeders als spuitgietbare vormmassa's verkocht worden. Bovendien worden vormmassa's niet alleen als 'poeder', maar ook onder allerlei andere vormen, zoals korrels of worstjes geproduceerd (fig. 2). In de jaren tachtig vindt trouwens steeds meer de naam 'phenolic engineering thermosets' ingang, zowel voor de vormmassa als voor het gevormde stuk. Hierdoor wordt aangegeven dat de nadruk niet langer op een verouderde vormgeving ('perspoeder') gelegd wordt, maar op het feit dat deze materialen de tegenhangers zijn van de 'engineering plastics' (technische kunststoffen). De belangrijkste verandering die PF-vormmassa's de laatste decennia ondergaan hebben is de overschakeling van perspoeders naar spuitgietbare vormmassa's. In de naoorlogse periode hebben de thermoplasten een enorme opgang gekend. Het spuitgieten van thermoplasten bleek veel economischer dan het persen van bakelietperspoeder, onder meer wegens de merkelijk kortere cyclustijden. Bovendien zijn thermoplasten verkrijgbaar in een groot kleurengamma en zijn ze goedkoper en eenvoudiger af te werken. Hierdoor verdween een groot aantal toepassingen voor bakeliet. Het invoeren van spuitgietbare PF-vormmassa's in de

Figuur 1. Vereenvoudigd reactiemechanisme van de uitharding van een novolakhars in een persmassa.

jaren 1960-70, heeft deze trend echter afgeremd, doordat met deze materialen vergelijkbare cyclustijden kunnen bereikt worden. Spuitgieten is momenteel de belangrijkste verwerkingstechniek voor PF-vormmassa's geworden. Deze evolutie gaat steeds verder, daar zowel het spuitgietproces als de spuitgietbare vormmassa's verder verbeterd worden. Nieuwe ontwikkelingen streven een verdere verkorting van de cyclustijden na door gebruik te maken van nauwere aanspuitkanalen, waardoor een hogere wrijving en een snelle uitharding mogelijk worden. Nog andere nieuwe technieken kunnen bij de verwerking van PF-vormmassa's toegepast worden [11]. We vermelden hier in het bijzonder de 'smeltbare kern' die wordt toegepast om holle ruimtes in een vormstuk te creëren. PF-vormstukken lenen zich

Figuur 3. Benzinepomphuis uit PF-vormmassa (Vyncolite RX 680).

bijzonder tot deze techniek daar de metalen kern waar rond het vormstuk gespoten wordt, door smelten boven 200°C verwijderd wordt. Het gebruik van deze techniek is in onderzoek voor de produktie van waterpomphuizen voor de autoindustrie.

Evolutie tot 'technische thermohardende kunststof' of constructiekunststof voor de autoindustrie

De verdere verbetering van de verwerking van vormmassa's heeft echter niet weggenomen dat de fenoplasten ten opzichte van de thermoplasten terrein verliezen voor sommige toepassingen. De noodzakelijkheid te ontbramen, minder eenvoudige nabewerking en de onmogelijkheid pastelkleuren te gebruiken zijn de voornaamste oorzaken. Hierdoor verdween reeds in de jaren 50 een groot deel van de toepassingen in de huishouden elektrische industrie zoals radio's, juwelen, telefoons, stekkers, contactdozen, enz. Fenoplastische vormmassa's blijven behouden (strijkijzers, handgrepen van potten en pannen) of vinden nieuwe toepassingen, waar de fundamentele eigenschappen van een thermoharder het best tot uiting komen: hoge temperatuursweerstand, vormstabiliteit in een breed temperatuurgebied, hoge oppervlaktehardheid en lage kostprijs (technische onderdelen) [8,9]. Ook engineering thermoplasten, zoals polysulfon, polyfenyleensulfide (Ryton), thermoplastische polyesters en polyimiden hebben een hoge temperatuursweerstand. De kostprijs ligt echter merkelijk hoger; maar ook technisch, onder extreme omstandigheden, bereiken deze materialen niet het niveau van fenolpersstukken. Wanneer hoge temperaturen en drukken gecombineerd worden gedurende een lange tijd, laten deze concurrenten het meestal afweten. De oorzaak ligt in het fundamentele verschil tussen thermoharders en thermoplasten.

Thermoplastische voorwerpen krijgen hun vorm doordat ze afgekoeld worden onder de glastransitietemperatuur (of smeltpunt) waardoor de macromoleculen hun bewegingsvrijheid verliezen. Thermohardende kunststoffen daarentegen krijgen de definitieve vorm door het aangaan van chemische bindingen, waarbij een driedimensionaal netwerk wordt opgebouwd. Onder invloed van druk en temperatuur zullen thermoplastische voorwerpen sterk vervormen, doordat de macromoleculen onderling verschuiven. Dit effect, koude vloei of 'kruip' genaamd, treedt niet op bij thermoharders, daar de chemische bindingen die tijdens het uitharden zijn ontstaan, dit zullen verhinderen [13, 14].

Niet alleen thermoplasten, maar ook thermohardende polyestervormstukken falen bij extreme voorwaarden. De oorzaak is dat bij hoge temperatuur polyesters gemakkelijk ontbinden. Fenolharsen zijn beter bestand tegen oxidatieve afbraak wegens het vormen van stabiele radicalen. Het is trouwens om die reden dat fenolen in het algemeen als antioxidantia (in plastics, oliën) gebruikt worden. Dergelijke kruipproeven tonen aan dat fenolvormstukken hoogwaardige constructiematerialen zijn. Een nieuw toepassingsgebied dat in volle ontwikkeling verkeert, is in de automobielindustrie te vinden. Om het brandstofverbruik van auto's te doen dalen is de autoindustrie ertoe gebracht materialen met een lage densiteit te gebruiken. Meestal worden hiervoor thermoplasten gebruikt, maar

onder de kap van de auto, waar temperatuur en druk een belangrijke rol spelen, zijn thermohardende kunststoffen aangewezen. Enkele voorbeelden van auto-onderdelen zijn tandwielen, collectoren, onderdelen van een automatische transmissie, dichtingsringen, remzuigers, carburatoren, pomphuizen, (fig. 2, 3, 4). Hiervoor worden glasvezelgevulde en mineraalgevulde fenoplastische vormmassa's ingezet. Cellulose-gevulde materialen komen immers niet in aanmerking, omwille van een te lage thermische weerstand. Asbestgevulde vormmassa's komen voor nieuwe toepassingen niet meer in aanmerking omwille van gezondheidsrisico's. Men verwacht trouwens dat deze vormmassa's in de jaren 90 definitief zullen verdwijnen.

Nieuwe toepassingsgebieden

PF-vormmassa's werden reeds vroeger erkend als de eerste echte engineering plastics [2] met de volgende karakteristieke eigenschappen : hoge temperatuurweerstand, hoge stijfheid bij hoge temperatuur, goede brandweerstand, chemische weerstand, oppervlaktehardheid, elektrische eigenschappen en lage kostprijs. Een verdere evolutie naar meer technische toepassingen, stelt deze eisen nog scherper. Typische recente voorbeelden zijn onderdelen van audio- en videoapparatuur zoals laserhouders voor compact disc platenspelers en tandwielen in videorecorders. Gemodificeerde PF-vormmassa's worden ontwikkeld tot koperadhesieve materialen voor de produktie van collectoren [3] zodat koperlamellen bij snelheden tot 40.000 toeren/minuut bij spitstemperaturen tot 200°C geen vervormingen van meer dan 3 μ vertonen. Steeds hogere temperatuurweerstanden (tot 300°C) worden ook geëist in bepaalde toepassingen in de elektroindustrie zoals spots en houders van filmlampen [2] en bij het solderen van metalen pinnen in spoelkokers en collectoren waar kortstondige temperaturen tot 450°C kunnen optreden (fig. 4). Rubbermodificaties kunnen een aantal tekortkomingen van PF-vormmassa's opvangen die te wijten zijn aan de te grote brosheid van PF-harsen. Door rubbermodificaties kunnen hogere slagvastheden, betere vermoeienisweerstand, betere flexibiliteit en grotere breukrek verkregen worden [8]. Collectoren, dynamische toepassingen en snapfit verbindingen worden hiermee beoogd.

Vooruitzichten voor de toekomst

In de nabije toekomst verwachten we dat de trend van de jaren 80 zich zal doorzetten. Klassieke toepassingen op basis van cellulose, houtmeel en asbestgevulde PF-vormmassa's zullen langzaam maar zeker verder terrein verliezen ten voordele van thermoplasten, en asbestvrije thermoharders.

Figuur 4. Standaard PF-vormstukken (1) en nieuwe vormmassa RX 6140 (2) na thermische behandeling 30" bij 450°C.

Nieuwe ontwikkelingen zullen steeds meer gezocht worden in PF-'engineering thermosets', in de eerste plaats om metalen onderdelen in de auto-industrie te vervangen. Door verdere miniaturisering in de technick is een verdere verbetering van de thermisch-mechanische eigenschappen en hitteweerstand van PF-compounds te verwachten. De autoindustrie wordt als belangrijkste doelwit herkend. Een reëel verbruik van PF-vormmassa's wordt op 4000-5000 ton geschat tegen 1990, maar de potentiële markt wordt op 50.000 jato geschat. Een andere eigenschap van PF-vormstoffen die tot nog toe niet volledig uitgebuit werd is de mogelijkheid van thermoharders om op het moment van vormgeving chemische reacties aan te gaan. Deze mogelijkheid om een 'chemische montage' uit te voeren van PF-vormstukken met andere kunststoffen, metalen en rubbercompounds tijdens de vormgeving is nog slechts sporadisch onderzocht, maar biedt een alternatief voor mechanische verbindingen of kleefstoffen. Mogelijke toepassingen zouden kunnen gevonden worden in rubberbekleding van PF-vormstukken (vb. aandrijfrollen van schuurbandmachines) en metallisering van kunststoffen (printed circuits, EMI-shielding). De dynamisch-mechanische eigenschappen van constructiekunststoffen zullen eveneens meer aan bod komen, zodat ook bewegende delen uit PF-vormmassa's zouden kunnen vervaardigd worden. Betere frictie-eigenschappen, lage slijtage en een betere vermoeienisweerstand is hiervoor vereist. Futuristisch maar daarom niet onmogelijk kan de uitharding van PF-vormmassa's bij zeer hoge temperatuur betekenen. Momenteel gebeurt de uitharding van PF-massa's bij 160-220°C. Uit een thermische analyse (DSC-meting, fig. 5) blijkt dat een belangrijke isotherm bij 240-300°C aanwezig blijft in vormstukken, die slechts na temperen boven 200°C volledig verdwijnt. In principe zou een uitharding in de matrijs bij 240°C onder vacuüm een hogere vernettingsdensiteit moeten geven dan nu het geval is.
Deze voorbeelden tonen aan dat een 'oude' kunststof niet als 'verouderd' dient geschouwd te worden. De voorwaarde is dat de intrinsieke eigenschappen die ook in de vakliteratuur te weinig aan bod komen, benadrukt worden: PF is een 'technische thermoharde kunststof' bij uitstek!

Figuur 5. DSC-analyses van gespoten PF-vormstukken (1) onvolledig uitgebakken, niet getemperd (2) volledig uitgebakken, niet getemperd, (3) getemperd 8 uur – 180°C (4) getemperd 8 uur – 210°C (5) getemperd 16 uur – 180°C + 4 uur 200°C + 4 uur 240°C.

Literatuur

1 Harrison, M.R., Pelanne, C.M., Chem. Engng 19 (1977) p. 62
2 A. Knop, L.A. Pilato, Phenolic resins, Springer-Verlag, 1985
3 P. Ehrentraut – Plastverarbeiter 37 (1986) p. 12
4 J. Froitsch, Brandverhalten von Kunststoffen C. Hanser Verlag 1982,
5 I.R.P.I. Nov. Dec. 1984 p. 14, Sept.–okt. 1985 P. 12
6 A. Cardon, Chemie magazine 3 (1982) p. 8
7 W. Lossy, Kunststof en rubber 36 (1983) p. 34
8 A. Cardon, in voorbereiding
9 R.B. Seymour, J.V.Milewski, J. Makromol, SCI-Chem A 15 (1981), p. 1165-1343
10 P.G. Claus, APME Issue report 'The energy content of plastic articles – How plastics save energy (1982)
11 Plastics and rubber, okt. 1984 (p. 12)
13 Plasticus, Kunststoffe 75 (1985) p. 6
14 F.J. Bollig, A. Gardriella, R. Muller, Kunststoffe 70 (1980) p. 679

Dr. A. Tinkelenberg – DSM (Geleen)

Aminoplasten

In een overzicht van de ontwikkeling van Kunststoffen nemen de aminoplasten (UF, MF) naast de phenoplasten een bijzondere positie in: afhankelijk van de keuze van het 'echte' startpunt kunnen we binnenkort het eerste eeuwfeest van de ureum-formaldehyde hars vieren, of ligt dat reeds enkele jaren achter ons. Hoewel de technische ontwikkeling zich in die periode in een aanzienlijk rustiger tempo afspeelde dan heden ten dage, moeten we toch constateren dat de grootschalige technische produktie van UF-houtlijmen reeds vijftig jaar geleden van de grond kwam. Ook de eerste melamine-harstoepassingen, hoewel recenter, ontmoeten we in de vorm van persmassa's reeds voor 1940.
Tegen de achtergrond van de gebruikelijke levenscyclus van een produkt – ontwikkeling/groei, verzadiging, neergang – zouden we hier dus een somber beeld kunnen verwachten. In zekere zin gaat dit ook op: relatief gezien ten opzichte van de totale kunststofmarkt is het belang van UF en MF in de laatste decennia drastisch afgenomen. Op een absolute schaal echter, blijkt deze produktgroep zich uitstekend te handhaven en op deelgebieden een niet onaantrekkelijke groei te vertonen.
Zonder naar volledigheid te streven kunnen hiervoor enkele belangrijke oorzaken worden aangegeven:
– UF en MF zijn produkten met een intrinsiek zeer grote variatiemogelijkheid. Dit wordt versterkt doordat toepassing vrijwel altijd plaatsvindt door gebruikmaking van de chemische en fysische interactie met vulstoffen en/of andere componenten. Hierdoor is een voortdurende aanpassing aan de eisen van de markt mogelijk gebleken, en kunnen ook fundamentele bedreigingen (F-emissie!) worden opgevangen.
– Een tweede belangrijke factor vormt uiteraard de aantrekkelijke kostprijs van de grondstoffen, gepaard gaande met grootschalige en goedkope produktie.
Een produkt als UF-lijm, te begroten op ruwweg twee tot drie kwartjes per kg, neemt wat dit betreft een unieke en moeilijk te verdringen positie in.
Hieronder zullen we een kort overzicht geven van de chemie en de belangrijkste toepassingsgebieden, en bovengenoemde trends aan de hand van een aantal voorbeelden illustreren.

Harschemie

De condensatiereacties van ureum en melamine met formaldehyde zijn regelmatig onderwerp van onderzoek geweest en worden tot een redelijk niveau begrepen. Dit geldt zeker voor de eerste reactiestap, de methylolering van de aminogroep. Zonder in mechanistische details te vervallen is het van belang te constateren dat we hier te maken hebben met een duidelijke evenwichtsreactie, waarbij op (in eerste benadering) statistische grondslag alle N-H protonen door methylol-groepen kunnen worden vervangen.
Met de nodige nuancering geldt hetzelfde voor de condensatie (brugvormings)stap: ook hier een – normaliter weliswaar veel extremer naar het condensaat liggend – evenwicht, waarbij N-H (of O-H) protonen door N-methyleengroepen worden vervangen, in dit geval met een duidelijker voorkeur voor monosubstitutie per NH_2-groep. (Schematisch weergegeven op de volgende pagina).
Uiteindelijk wordt een sterk gecrosslinked netwerk gevormd, met enkele belangrijke kenmerken:
– De functionaliteit van ureum ($2NH_2$) en zeker melamine ($3NH_2$) is zodanig hoog dat ook na 'totale' curing nog veel reactieve plaatsen beschikbaar zijn.
– De crosslinkdichtheid is in principe zeer hoog, met als gevolg het bekende brosse karakter van de produkten, naast een grote mate van hardheid en slijtvastheid (vooral MF).
– Verlaging van de crosslinkdichtheid, en daarmede plastificering, kan op effectieve wijze worden bereikt door de methylol-functionaliteit te verlagen. In essentie gaat het hier om de 'molverhouding' F/NH_2, die voor de belangrijkste toepassingsgebieden ligt rond 0,5-0,8*
Modificering met methylol-reactieve verbindingen leidt om voor de hand liggende redenen tot een soortgelijk resultaat. Los van het bovenstaande kunnen ook niet-reactieve componenten als weekmaker tot plastificering leiden.

– Een zeer belangrijk facet vormt het genoemde evenwichtskarakter van alle betrokken reacties; aminoplasten zijn altijd in zekere mate hydrolysegevoelig. Dit geldt in sterke mate voor de methylolgroepen (de eigenlijke actieve component in de methylolering is formaldehyde-hydraat, dat reageert onder afsplitsing van water). Voor de praktijk heeft dit belangrijke consequenties (F-emissie), waar we later op terugkomen.
Het trefwoord voor het chemische gebeuren rond aminoplasten is crosslinking, wat in breder verband dient te worden gezien. UF en MF vinden niet alleen als zodanig, maar ook als crosslinker voor andere systemen (bv. in coatings) belangrijke toepassingen.
Het is nog niet geheel duidelijk of dit beeld kan worden doorgetrokken naar de bekende grote toepassingen met cellulose als vulstof (laminaten, perspoeders, lijmen). In principe geeft de methylolgroep de potentie tot een chemische verankering aan cellulose-OH groepen; er is echter nog niet aangetoond of dit een substantiële bijdrage levert aan de hechting tussen vezel en harsmatrix.

Recente ontwikkelingen in de belangrijkste toepassingsgebieden

Een overzicht van de toepassingen van UF en MF harsen roept een zeer divers beeld op, waarbij in verschillende perioden en landen de nadruk verschillend heeft gelegen en nog ligt.
In willekeurige volgorde hebben perspoeders, coatings, papier- en textielharsen, laminaten, lijmen, schuimen e.a. een bloeiperiode gekend of zitten daar nog in. Wat zich duidelijk aftekent is een geslaagd huwelijk tussen aminoplast en cellulose:
– UF vindt verreweg zijn grootste afzet als houtlijm, waarbij in W-Europa de nadruk sterk op spaanplaat valt. Wat dit laatste betreft geeft een produktie van ruwweg 10 miljoen m^3 per jaar, waarin meer dan $5 \cdot 10^5$ ton UF lijm wordt verwerkt, een indruk van de orde van grootte.
– De MF-toepassing vertoont, vooral internationaal gezien, een meer gespreid beeld: relatief veel coatings in Amerika, veel lijmen in Japan; in Europa ligt de nadruk sterk op laminaten (ca. 60%), met een groeiend aandeel in lijmen, binnen een W-Europese afzet van de orde van $150 \cdot 10^3$ ton MF.
Teneinde een ontwikkelingstrend aan te geven, wordt hier in iets meer detail ingegaan op de recente ontwikkelingen in de twee belangrijkste genoemde gebieden, niet alleen vanwege het kwantitatieve belang, maar ook omdat hierbij enkele kernproblemen van het vakgebied aan de orde komen.

Spaanplaatlijmen
UF-lijm is, zoals gesteld, een zeer oud produkt, dat door diverse aanpassingen steeds geschikt gemaakt is (en wordt) voor nieuwe verlijmingstechnieken en materialen. In de jaren zeventig tekende zich een fundamentele problematiek af, die in principe de UF-lijm een vrijwel dodelijke slag had kunnen toebrengen**: de formaldehyde-emissie, in eerste instantie vooral van spaanplaat.

* Door fysieke mobiliteitsbeperkingen in het gevormde netwerk zal overigens 'volledige cure' (indien überhaupt te definiëren) nooit kunnen corresponderen met volledige omzetting van methylolgroepen. Een belangrijk voorbeeld is spaanplaat, waarin van de oorspronkelijk ingezette formaldehyde meestal nog ca. 10-15 % in methylolvorm aanwezig is.

** Op ander gebied bleek de slag inderdaad zo niet dodelijk, dan toch desastreus: na een eerste hausse in isolatie is UF-schuim in een aantal landen vrijwel verdwenen.

Het probleem als zodanig was niet onbekend: globale harskennis is voldoende, zoals boven aangeduid, om te voorspellen dat een uitgeharde UF (of UMF) lijm nog via hydrolyse enig formaldehyde zal kunnen afsplitsen. Wat nieuw was, was de cumulatie van enkele effecten:
– In de voorafgaande gunstige conjuncturele periode was zeer veel nieuwbouw gepleegd met de inzet van sterk groeiende hoeveelheden spaanplaat.
– De daarop volgende hausse in energiebewustzijn leidde onder andere tot een forse ingreep in de ventilatie van woningen (kierenjacht), met het bekende gevolg: de bron van F-emisie was toegenomen terwijl de uitlaat verminderde. Dit leidde in veel gevallen inderdaad tot F-concentraties die naar de huidige maatstaven onaccceptabel zijn.

Voor het overleven van de aminoplast-lijmen zijn een aantal factoren van belang:
– Formaldehyde vormt geen enkele bedreiging voor en in de ons omringende natuur; afbreekbaarheid en buffercapaciteit van de natuur zijn wat dit betreft meer dan voldoende. Het gehele probleem speelt zich binnenshuis af, waarbij er overeenstemming over bestaat dat er een gevaarloze limiet is in de concentratie in de lucht (hoewel over de exacte hoogte van die limiet nog enige discussie bestaat).

Figuur 1. F-emissie van Aminoplast-gebonden spaanplaat in relatie tot de effectieve molverhouding F/NH_2 (DSM/Roffael methode). De gegeven emissie marge geldt voor spaanplaat met dichtheid 600-700 kg/m^3, met 'normale' oppervlak porositeit, zonder oppervlakbehandeling.

– Het gegeven van een geaccepteerde limietwaarde roept de vraag op of deze waarde haalbaar is door aanpassing van de lijm of andere ingrepen.

De eerder beschreven harschemie biedt hier een handvat:
• Coaten of cacheren met een afsluitende laag is zeer effectief, doordat we met een evenwichts-systeem te maken hebben; een grotendeels afgesloten plaat gedraagt zich niet als een lekke ballon.
• Belangrijker is, dat de emissie in hoofdzaak wordt bepaald door de hydrolytisch zwakste schakel in de uitgeharde hars: de rest-methylolgroepen. Door een relatief beperkte verlaging van de bruto F/NH_2 verhouding in de hars kan dit methylolgehalte, en daarmee de emissie, drastisch worden verminderd.
Figuur 1 geeft een globaal beeld van dit effect. Het praktische resultaat is, dat door de effectieve F/NH_2 verhouding van de lijm terug te brengen tot ca. 0,55 (F/U = 1,1) onder 'normale' toepassingscondities de spaanplaat voldoet aan de huidige emissie-eisen. Deze verlaging van de genoemde F/NH_2 verhouding kan in principe op vele manieren plaatsvinden door toepassing van F-bindende additieven; behandeling van een plaat met ammoniak is een goed voorbeeld van zo'n alternatieve methode.
• Het ligt voor de hand dat een ingreep zoals hierboven beschreven niet geheel ongestraft kan plaatsvinden: de mechanische eigenschappen van F-arme spaanplaat gaan achteruit. Een zware inspanning van spaanplaat- en lijmindustrie was en is erop gericht om dit laatste effect te niet te doen.
Deze reddingsoperatie lijkt te slagen: door toepassing van gemodificeerde lijmtypen en combinaties met reactieve additieven (bijvoorbeeld isocyanaten) kan met geringe meerkosten een plaatkwaliteit worden verkregen die aan alle nieuwe eisen, zowel qua F-emissie als mechanisch, voldoet.

De algemene teneur van het geschetste beeld is dat UF-lijmen, gedwongen door een grote bedreiging, aan een nieuwe vitale jeugd zijn begonnen.
Dit is mogelijk door de grote flexibiliteit in reactie- en combinatiemogelijkheden, die nog verre van uitgeput is.
Voor de beter weerbestendige UMF-lijmen geldt min of meer hetzelfde: de penetratie in spaanplaat, die door de formaldehydeproblematiek leek te worden teruggedraaid, heeft alle kans om versterkt door te zetten.

Decoratieve laminaten
Het 'klassieke' produkt in dit segment is het hoge druk laminaat, opgebouwd uit een kern van phenolhars-geïmpregneerde papieren en een decorlaag van MF-geïmpregneerd papier. Uitharding vindt plaats door verhitting van laminaatpakketten onder hoge druk in een meer-etagepers.
Het materiaal bezit een zodanig aantrekkelijke combinatie van decoratieve en mechanische eigenschappen (hardheid, krasvastheid) dat het een langjarige periode van toepassing, veelal in keukenmeubilair, zonder veel concurrentie heeft kunnen overleven.

Bedreigingen vertonen zich hier vanuit twee gezichtshoeken:
a) Zoals bij vrijwel alle materialen op MF-basis speelt ook hier het probleem van de brosheid, die onder andere de produktie van gebogen oppervlakken bemoeilijkt.
b) Produktietechnisch hebben we te maken met weinig geavanceerde systemen: de eerder genoemde brosheid van MF uit zich reeds in een vroeg stadium in de geïmpregneerde papieren, die tot voor kort slechts in de vorm van op maat gesneden vellen konden worden ingezet. Een vrij ambachtelijke werkwijze met veel handwerk was het gevolg.
De komst van continu werkende, sterk geautomatiseerde produktie-installaties, leidde tot de vraag naar flexibeler, van de rol verwerkbare systemen (waaraan alternatieve folieprodukten, zoals PVC, polyesters, zonder problemen konden voldoen).

Het blijkt dat de MF-hars een verrassende capaciteit heeft om op dit soort trendmatige problemen in te spelen. Door modificering kan de plasticiteit zodanig worden opgevoerd dat onder verhitting vervorming om zeer geringe radii (tot enkele mm) mogelijk wordt (a) en van de rol verwerkbare geïmpregneerde papieren en zelfs dunne laminaten worden verkregen (b). Door een verstandige keuze van modificatoren en verwerkingstechniek kan dit bereikt worden zonder dat de voordelen van MF - hardheid, krasvastheid – in aanzienlijke mate worden aangetast. Een groot voordeel bij deze ontwikkelingen is het feit, dat MF zich qua reactiviteit bij de uitharding over een zeer breed gebied laat aanpassen.
De trend naar snelle, continu werkende installaties kan wat dit betreft dan ook betrekkelijk gemakkelijk worden gevolgd: uithardingstijden van 10-30 sec. zijn geen uitzondering meer.

De hier geschetste ontwikkelingen zijn voor wat een aantal aspecten betreft eveneens van toepassing op het belangrijke gebied van de lage druk laminaten (gecacheeerde spaanplaat). In het algemeen gaat op dat de laminaten op MF-basis zich uitstekend handhaven in de meubelmarkt, mede als gevolg van een groot aanpassingsvermogen aan nieuwe eisen. Dit laatste geldt niet alleen voor goed definieerbare zaken zoals hierboven omschreven, maar ook voor minder 'grijpbare' aspecten: zo is een belangrijke ontwikkeling gaande in de sfeer van structuuroppervlakken, die bij betasten een minder 'koude' indruk maken.

Vooruitzichten

Zoals boven reeds geschetst, is het beeld voor aminoplasten gemengd: de algemene ouderdom is dusdanig eerbiedwaardig, dat een neergaande fase niet abnormaal zou zijn. De gegeven voorbeelden tonen echter aan, dat we te maken hebben met een groep produkten met zodanig grote variatie-mogelijkheden dat een voortdurende vernieuwing mogelijk blijft.
Stereotiepe vooroordelen – MF is bros – beginnen te vervagen: een aardig voorbeeld hiervan is de recente ontwikkeling van een flexibel MF-schuim.

Stapsgewijze vernieuwing lijkt het algemene beeld te worden. Gezien het reeds aanwezige bulk-karakter van de harsen zijn geen kwantitatief-spectaculaire nieuwe toepassingen te verwachten. Enkele trends zijn eerder aangegeven, voor een belangrijk deel te vangen onder de noemers verlaging formaldehyde en plastificering. Naar verwachting zullen deze niet leiden tot verdwijning, maar eerder tot een toename van combinatiesystemen met andere componenten, vooral voor MF. De gedachte wint veld, dat er nog een groot gebied braak ligt tussen de licht gemodificeerde MF-hars in laminaten en de MF-crosslinker in coatings.

Dr. G. Loew – Bayer AG (Leverkusen)

Polyurethaan

Er is bijna een halve eeuw verstreken sinds professor Dr. Otto Bayer in 1937 de stelling poneerde, dat macro-moleculen opgebouwd zouden kunnen worden door twee laagmoleculaire verbindingen met elkaar te laten reageren d.m.v. poly-additie. Dit zonder dat reactiepartners zich in dit proces zouden afsplitsen.

Wat de technici in die beginfase vooral voor ogen stond, was de fabricage van zowel synthetische vezels, als kunststoffen met een elastomeerachtig karakter. De stoutmoedigen onder hen dachten zelfs aan autobanden van PU-elastomeren, een verwachting die tot op heden nog steeds niet geheel verwezenlijkt is. Daarentegen zijn er nu toepassingen bekend waarvan destijds niemand had durven dromen.

De grote doorbraak op het gebied van de diisocyanaten deed zich medio 1941 voor naar aanleiding van een 'mislukte' proef. Een reeks van elastische gietmassa's, samengesteld uit polyesters en diisocyanaten, bevatte dermate veel luchtbellen dat deze monsters bij het laboratorium terugkwamen, vergezeld met de smalende opmerking: 'ook te gebruiken voor de vervaardiging van Emmentaler kaas-imitaties'.

Nu ziet de pessimist bij elke nieuwe ontwikkeling problemen opdoemen en is de optimist geneigd problemen juist te zien als de voorbode van nieuwe ontwikkelingen. Tot die laatste categorie behoorden gelukkig de technici die zich over het probleem van de luchtblaasjes bogen. Men kwam al snel achter de oorzaak van dit fenomeen. Deze viel toe te schrijven aan een bijkomstig proces, namelijk het ontstaan van gasvormig koolzuur uit een nevenreactie van carboxygroepen met water-restanten. Die vaststelling leidde tenslotte tot het instellen van een afgepaste watertoevoer die het mogelijk maakte het aantal en de vorm van lucht-bellen in de hand te houden. Er ontstond het inmiddels alom bekende polyurethaanschuim.

De eerste polyurethaantoepassingen hadden vooral een militair karakter. Men maakte er propeller-bladen van, landingsgestelkleppen, landingsski's voor vliegtuigen en dergelijke attributen. Daarbij werd gebruik gemaakt van uit Bakeliet-papier vervaardigde gietvormen, waarin het 'Moltopren-schuim' werd gegoten. Er verstreken meerdere jaren, alvorens polyurethaan ook voor andere toepassingen als de eerder genoemde in aanmerking kwam. Vooral dienden bepaalde obstakels uit de weg te worden geruimd, zoals de in aanvang nog instabiele kenmerken van het systeem, het ontbreken van materiaalspecificaties en het gemis van machines voor verwerking. Een belangrijke barriere was tevens, dat verwerking en samenstelling van de reactiekomponenten niet zonder meer aan de toenmalige kunststofverwerkende industrie kon worden overgelaten, omdat hier de kennis en de apparatuur volledig ontbraken.
Als gevolg daarvan werd de beslissing genomen deze technologie, dus het verwerken van grondstoffen, over te dragen aan de verwerker. De verwerker bepaalt, zoals dat bij andere polymeren het geval is, dan niet alleen de fysische vorm, maar ook het macro-molecuul zelf.

Ondanks deze weloverwogen stap gelukte het toch aan het begin van de jaren vijftig niet om voor PUR-hardschuimen, noch voor PUR-elastomeren een markt op te bouwen. Dat gelukte pas nadat men door gebruik te maken van hydroxylgroepenhoudende polyesters typen ontwikkelde met een hoog moleculair gewicht. Hiermee konden commercieel goed toepasbare, elastische schuimen worden vervaardigd, die geschikt waren voor de fabrikage van produkten zoals bekledingsmateriaal, matrassen en verpakkingsmateriaal. De omvang van deze markt bleek evenwel ook gelimiteerd, aangezien de destijds vervaardigde PUR-zachtschuimen op polyesterbasis, in vergelijking tot het de markt beheersende Latex schuim, te weinig flexibel en elastisch waren.

Een spectaculaire doorbraak op internationale schaal kwam pas tot stand, nadat men erin slaagde het polyester als component te vervangen door polyalkyleenglykolether, vervaardigd uit propyleenoxide en ethyleenoxide. Aanvankelijk

gebeurde dit d.m.v. een prepolymeer-procédé. Dit gezien de trage reactie van secundaire hydroxylgroepen van polypropyleenglykolethers. Dit diende om te voorkomen dat de NCO/waterreactie telkens van de NCO/OH reactie af zou wijken, met als gevolg een 'verkoken' en collaberen. Om dit te vermijden werden de polypropyleenglykolen allereerst met diisocyanaten tot een voorreactie gebracht. De aldus verkregen prepolymeren (met stabiele NCO-groepen) konden vervolgens door toevoeging van water, waardoor CO_2 gevormd werd, worden opgeschuimd.

In 1985 werd het zogenaamde 'one-shot principe' geïntroduceerd. Dit proces bracht gelijktijdige vermenging en reactie van drie hoofdbestanddelen, te weten polyol, isocyanaat en water binnen bereik. Doorslaggevend voor deze ontwikkeling was in de eerste plaats de ontdekking van polyurethaan-reactie stimulerende katalysatoren, (b.v. tinverbindingen en tertiaire aminen). In de tweede plaats was het gebruik van bepaalde siliconen-alkyleenoxide-copolymeren van belang, die als stabilisator dienden. Nu stond niets een definitieve doorbraak van PUR-schuimen meer in de weg, te meer omdat aan vele gewenste zacht-schuim-materiaaleigenschappen kon worden voldaan (zoals elasticiteit, geringe blijvende vervorming en geringe hysteresis). Ook op het gebied van verwerkingsapparatuur werden duidelijk vorderingen geboekt. Zo kwamen onder meer installaties ter beschikking die continu konden blokschuimen tot een formaat van twee meter breed en 1 meter hoog, naderhand aangeduid met 'rechthoek-blokprocédé.' Gelijke tred hield ook de innovatie van randapparatuur, zoals snijmachines waarmee alle mogelijke vormen uit blokschuim te snijden zijn (profiel- en gloeidraadsnijden). Niet in de laatste plaats droeg apparatuur voor het frezen en stansen van blokschuim bij aan een verdere penetratie van deze PUR-produkten in bestaande en tevens nieuwe toepassingen. Belangrijke afzetgebieden zijn de meubelindustrie, de industrie voor slaapkameruitrustingen, de textielindustrie en de verpakkingssector.

In het spoor van het succesvolle zachtschuim volgde de PUR-hardschuim variant. Een doorbraak beleefde dit produkt vooral gedurende de jaren zestig, in het bijzonder in de 'koelsector'. Dié branche benutte de eigenschappen van PUR-hardschuim vooral voor isolatie- en constructiedoeleinden en maakte daarmee volledig

Foto 1.

nieuwe ontwikkelingen mogelijk. Tegenwoordig worden in de USA en in Europa koelmeubelen vrijwel uitsluitend met PUR-hardschuim vervaardigd.

Dit succes is vooral toe te schrijven aan de tweeledige functie van PUR-hardschuim, namelijk het isolerend vermogen en de constructieve eigenschappen. De geringe warmtegeleidings-coëfficiënt leidde ertoe dat isolatiepanelen minder dik behoefden te zijn, zodat in vergelijking met conventionele isolaties een wanddikte-reductie van 45% kon worden gerealiseerd. Een bijkomend voordeel leverde de goede hechting van het materiaal, de goede mechanische eigenschappen, alsmede de uitstekende dynamische belastbaarheid van het hardschuim. Dit maakte een efficiënte en duurzame constructie mogelijk. In vergelijking met de traditionele glaswolisolatie van weleer, leverde dit het belangrijke onderscheid op dat de constructie van binnen- en buitenwand niet meer zelfdragend behoefde te zijn. D.m.v. PUR werd een uitmuntende hechting van de binnen- en buitenwand verkregen, zodat ook de materiaal-dikte gereduceerd kon worden en het gewicht van de gehele constructie kon worden teruggebracht.

Foto 2.

Opvallend was vooral de uitbreiding van technische mogelijkheden die door PUR binnen bereik kwamen en het sterk afnemen van de factor loonkosten per eenheid produkt. Deze zelfde vaststelling geldt waar het de fabricage van koelmeubels, koelwagens, koelcellen en koelhuizen betreft (foto 2). Ook in de bouwsector deed PUR-hardschuim aan het begin van de jaren zestig zijn intrede en wel in de vorm van dakisolatieplaten.

Een andere toepassing betrof het isoleren van pijpleidingen voor het transport van koude en warme media. Dit bleek op een efficiënte manier te kunnen gebeuren, onder meer door gebruik te maken van halfschalen van PUR – hardschuim. Ook kende men de toepassing van voorgeïsoleerde buizen die vooral voor warmtetransport werden gebruikt (foto 3), waarbij zich tevens de mogelijkheid voordeed deze buizen op locatie te isoleren.

Voor het succesvolle gebruik van PUR-hardschuim was vooral de introductie van fluoralkanen als drijfmiddel van bijzondere betekenis. In tegenstelling tot zachtschuim, dat in wezen door een chemisch proces wordt opgeschuimd (het ontstaan van CO_2 uit de reactie van isocyanaat met H_2O) komen de PUR-hardschuimen in hoofdzaak d.m.v. een fysisch proces tot stand, d.w.z. door het verdampen bij 24°C van monofluortrichloormethaan. Deze stof wordt in de celstructuur opgeslagen en is in feite verantwoordelijk voor de uitstekende isolerende eigenschappen van PUR-hardschuim.
In de loop van de jaren zestig ontstonden als gevolg van intensief onderzoek van proces- en toepassingstechniek, alsook van het systeem, volledig nieuwe produkten, verwerkingstechnieken en toepassingsgebieden. Men raakte ervan doordrongen dat macro-moleculen naar believen gevormd konden worden met behulp van diisocyanaten en gemodificeerde polyhydroxylverbindingen. Aldus ontwikkelde het diisocyanaat poly-additieprocédé zich tot een ideale methode om 'kunststoffen op maat' te vervaardigen. Polyurethaan werd de duizendpoot onder de kunststoffen.

Heden is een zeer breed spectrum van materiaaleigenschappen realiseerbaar, zoals: ultrazacht – zacht – halfhard – hard; soortelijk gewicht 10 – 1100 kg/m^3; zeer open celstructuur – open celstructuur – gesloten celstructuur;
homogeen – integraal;
hydrofoob – hydrofyl;
duroplastisch – thermoplastisch.

Daarmee is het aantal PUR-variaties, alsmede de toepassingsmogelijkheden ervan, nagenoeg onafzienbaar geworden en is het wereldverbruik gestegen tot 3,3 miljoen ton per jaar.

In de bouwsector legde men zich toe op de fabricage van sandwichpanelen, waarin hardschuim was toegepast, teneinde rationeler en economischer te kunnen bouwen. Uit capaciteitsoverwegingen werd in de jaren zestig een produktietechniek ontwikkeld, die bekendheid genoot als het dubbeltransportbandprocédé.

Foto 3.

Daarbij werden in een continu proces bouwelementen vervaardigd. Het principe berust ook nu nog op een systeem, waarbij het vloeibare reactie-mengsel tussen twee buitenlagen werd gespoten.
Deze buitenlagen kunnen afhankelijk van het gebruiksdoel uit papier, karton, aluminiumfolie of staalplaat bestaan. De beide buitenbekledingen liepen vervolgens door een horizontaal opgestelde transportband, die van opstaande kanten was voorzien. In dit deel van de installatie, dat zich continu voorwaarts bewoog, bevond zich de eigenlijke 'gietvorm', d.w.z. dat in dit gedeelte wordt geschuimd.

Figuur 1. Principe van het dubbeltransportbandprocédé.

D.m.v. deze techniek werd het mogelijk om op eenvoudige wijze schuimlaminaten met afdeklaag, ofwel zogenaamde sandwichelementen, te produceren. Bij dit procédé werd vooral de kleefkracht van PUR-reactiemengsels benut, waardoor het schuim zich met de gebruikte afdeklagen tot een geheel vormt. Deze toepassingsmogelijkheid van geprefabriceerde gevel- of bouwelementen, die zowel discontinu als continu te fabriceren zijn, werd door de staalindustrie al in een vroeg stadium onderkend en benut. De voordelen zijn duidelijk: deze methode maakte het aanbrengen van gevelbekleding en het gelijktijdig isoleren ervan mogelijk.

Foto 4.

Foto 5.

Een produktvariant die relatief laat tot ontwikkeling kwam, d.w.z. vergeleken bij zacht- en hardschuim, was het halfharde of halfelastische schuim. Oorspronkelijk was dit type alleen voor de verpakkingssektor bestemd, maar spoedig ontdekte men, met name in de automobielindustrie, de mogelijkheden ervan.
Men paste het toe als schokabsorberende bekleding voor armleggers en dashboards (foto 6) en in eerste instantie ook als schuimrug op diepgetrokken ABS- of PVC-folie.
Een andere belangrijke ontwikkeling was het zogenaamde integraalschuim: een variant met een poreuze inwendige celstructuur en een nagenoeg gesloten oppervlak. Foto 7 laat het verloop van de celdichtheid zien op een doorsnede van een integraalschuimprodukt. Kenmerkend voor dergelijke produkten is dat het schuim niet alleen de vorm van een mal aanneemt, maar ook de eventuele structuur die daarop is aangebracht. Los daarvan blijft de cellulaire opbouw tussen een dichte voor- en achterwand gehandhaafd. Toch bestaat de gehele constructie uit één en dezelfde grondstof.
De ontwikkeling van halfhard- en integraalschuim is vooral in gang gezet door de automobielsector,

Foto 6.

die mogelijkheden zag in de toepassing van dergelijke systemen voor het verwezenlijken van een toenemende veiligheid voor de automobielgebruiker. Het schokabsorberend vermogen van halfharde PUR-schuimen bewerkstelligt dat bij een ongeval krachten worden opgevangen en afgebouwd, zodat verwondingen welke een automobilist zou kunnen oplopen aanzienlijk worden gereduceerd.
Moderne automobielen zijn dan ook in toenemende mate voorzien van veiligheidbevorderende bekledingen, zoals: crashpads, deurstijl- en stuurwielbekleding, dashboards, deuren, zonnekleppen, autohemels en bumpers (foto 8).

Ook motor- en rijwielzadels worden tegenwoordig op deze manier in serie geproduceerd (foto 9).
Conventionele verwerkingsmethoden voor integraalschuimen zijn inmiddels aanmerkelijk verbeterd. Deze verbeteringen hebben niet alleen betrekking op meng- en doseertechniek of op matrijzen of meervoudige matrijsconstructies, maar evenzeer op verwerkingstechnologie. Een voorbeeld daarvan is het zogenaamde 'reaction-injection-moulding', afgekort met RIM, een systeem, dat inmiddels in de machine- en automobielindustrie grote belangstelling geniet en zeker zal bijdragen tot een groei van de toepassing van integraalschuimen in deze sectoren. Wat daarbij van doorslaggevende betekenis was, betrof het aspect van gewichtsvermindering en meer vormgevingsmogelijkheden. Voegen we daaraan aspecten toe zoals minder luchtweerstand, een langere levensduur, een betere corrosiebestendigheid en een reducering van het aantal kleine schades (door het gebruik van elastische bumpers en fronten), dan wordt duidelijk waarom het aandeel van PUR-integraalschuimen groot is.
Belichten wij het facet van een grotere vormgevingsvrijheid, dan blijkt alom op welke wijze polyurethaan heeft bijgedragen aan een volledige heroriëntering ten aanzien van totaal-concept en vormgeving in de automobielsector.
Daarmee is dit materiaal gegroeid van een veiligheidsvoorziening tot een geïntegreerd constructiemateriaal voor carrosserieën en interieurs. In dit kader verdient het soft-face-principe zeker aandacht (foto 10).
Het betreft hier een samengesteld onderdeel waarin naast een bumper van bijvoorbeeld kunststof ook andere onderdelen zijn opgenomen. Een dergelijk

Foto 7.

Foto 8.

Foto 9.

front voor een automobiel is in staat krachten op te vangen die bij aanrijdingen met een snelheid van 8 km per uur ontstaan. In voorkomend geval vervormt het betreffende front, om nadien weer zijn oorspronkelijke vorm aan te nemen. Materiaalschade en ook lichamelijk letsel worden daardoor vermeden of beperkt. Daarbij komt, dat het materiaal niet roest en ook lichter in gewicht is, hetgeen energiebesparend werkt. De vormgevingsmogelijkheden zijn eveneens groter. Een actueel en bijzonder doordacht voorbeeld van het toepassen van kunststof-carrosseriedelen laat de 'Fiero' van de divisie Pontiac van General Motors

Foto 10.

zien. Bij dit type zijn om te beginnen alle verticale delen d.m.v. het PUR-RIM procédé vervaardigd. Daarnaast is dit concept ook in technisch opzicht revolutionair. De ruggegraat van dit voertuig is namelijk een staalconstructie (space-frame), die voor verschillende modellen kan worden toegepast en voorzien is van 39 bevestigingspunten waarop de te verwerken carrosseriedelen kunnen worden aangebracht.
In de jaren '70 kreeg PUR-integraalschuim vaste grond onder de voeten in de schoenindustrie. Met name voor de fabricage van schoenzolen, doorgaans met PU-zolen aangeduid, ontwikkelde zich in de loop van enkele jaren een aparte technologie. Daarbij worden zool en schacht in één arbeidsgang met elkaar verbonden (foto 12).

Het merendeel van de huidige vrijetijds- en sportschoenen wordt volgens dit principe geproduceerd. Dat wil zeggen, dat het vastlijmen c.q. -naaien van voorgevormde zolen steeds minder wordt toegepast.
Naast schoeisel voor sport en vrijetijd, worden

Foto 11.

Foto 12.

ook andere sportattributen in toenemende mate van hard integraalschuim vervaardigd. Te noemen zijn ski-kernen, tennisrackets, paddels, pingpongbats en andere soortgelijke produkten. PUR-hardschuim vormt ook steeds vaker de kern van surfplanken, waarbij de kunststof buitenwand in een vorm wordt volgeschuimd (foto 14).
Een acceptatie door de meubelbranche kwam vooral tot stand door het toepassen van integraalschuimen in behuizingen van fono- en TV-apparatuur. Daarbij speelden de uitstekende akoestische eigenschappen en de vrijheid van vormgeving een doorslaggevende rol.
In de bouwsector maakte vooral het integraalschuimen van raamprofielen furore (foto 15).

Maar ook andere gebruiksvormen sloegen aan in de bouw. Een doorbraak was vooral het gebruik van PUR-schuim als isolatie op geprefabriceerde dakelementen (foto 16). De efficiënte, snelle verwerkingsmogelijkheden van deze dakplaten deed de vraag ernaar sterk toenemen.
Er ontstonden meerdere varianten van dit type dakplaat waaronder aluminiumgecacheerde versies met geïntegreerde regels (foto 17).
Een bijzonder flexibele methode van isoleren en

Foto 14.

gelijktijdig afdichten, kwam eveneens in de jaren zeventig in zwang door de introductie van het zgn. 'insitu'-schuim. Dit PUR-hardschuim wordt op locatie aangebracht met een aangepaste nevelspuit. Het systeem leent zich vooral voor vlakke daken met een groot oppervlak. In het bijzonder daar, waar de dakconstructie een gecompliceerde vorm met zich brengt, komt de flexibiliteit en de doelmatigheid van dit systeem tot zijn recht. Foto 18 toont een met insituschuim behandeld dak van een horecabedrijf in Spanje, waarbij 60.000 m^2 grillig gevormd dakoppervlak op deze wijze werd

Foto 13.

Foto 15.

Foto 16.

Foto 17.

behandeld. Ook klassieke bouwwerken lenen zich voor dit systeem.
In de verpakkingssector wordt eveneens in toenemende mate van halfhard PUR-schuim gebruik gemaakt. Met name ter bescherming van voorwerpen die niet mogen beschadigen (foto 18).
Samenvattend kan worden gesteld, dat het gebruik van polyurethaan en de daarvoor ontwikkelde verwerkingsprocédés en -installaties, de functie en verschijningsvorm van vele produkten ingrijpend heeft beïnvloed. Niet zo verwonderlijk overigens wanneer we de kenmerkende eigenschappen van polyurethaan de revue nog eens laten passeren:
– vloeibare basiscomponenten, die gemakkelijk te mengen zijn,

Foto 18.

– exotherme reactie, waardoor energietoevoer achterwege kan blijven,
– varieerbaar drijfmiddelgehalte maakt soortelijk gewicht instelbaar op elke gewenste variabele,
– traploos regelbare hardheidsinstelling en elasticiteit door het variëren van grondstofgehalten,
– het reactiemengsel kan iedere matrijsvorm vullen, hetgeen praktisch onbegrensde vormgevingsmogelijkheden biedt,
– de hechting van het reactiemengsel op alle denkbare materialen is voortreffelijk.

Chemici en ingenieurs beschikken daardoor -zoals op geen enkel ander terrein van de polymeer-technologie- over een uitgangsprodukt waaraan,

Figuur 2.
Het verpakken van goederen die tijdens transport extra bescherming behoeven, verloopt als volgt:
A. inbrengen van reactiemengsel, nadat op de bodem van de omdoos een polyethyleenfolie is aangebracht.
B. met folie afdekken van het schuimbed.
C. plaatsing van het te verpakken produkt.
D. opnieuw aanbrengen van een afdekkend folie.
E. wederom inbrengen van reactiemengsel, waarna het schuim de omdoos vult.
F. sluiten van het deksel.

d.m.v. het polyadditie-procédé, nauwelijks grenzen zijn gesteld.
Nieuwe ontwikkelingen gaan vooral in de richting van het combineren van polymeren onderling en van het toepassen van polymeren in combinatie met conventionele materialen. Ook al is er op dit terrein nog het nodige aan onderzoek te verrichten, zijn de verwachtingen hoog gespannen. Met name de PUR-technologie biedt in dit opzicht nog talloze mogelijkheden. Daarbij zal het er vooral op aankomen de nodige inventiviteit aan de dag te leggen bij het benutten van de specifieke eigenschappen van polyurethanen.

Dr. ir. W. L. Sederel –General Electric Plastics Europe BV (Bergen op Zoom)

INDUSTRIËLE TOEPASSINGEN VAN POLYMEERMENGSELS

Polymeermengsels hebben de afgelopen vijftien jaar grote industriële belangstelling genoten. Dit blijkt onder meer uit het grote aantal patenten op het gebied van polymere blends [1].
In de periode van 1970 tot 1985 zijn er in totaal ongeveer 70.000 patenten m.b.t. polymeermengsels opgenomen in de Derwent World Patent Index, een gemiddelde van ongeveer 4500 patenten per jaar. Alle belangrijke polymeerproducenten, wereldwijd, hebben hieraan in grote mate deelgenomen.
Er zijn een aantal redenen aanwezig die hebben bijgedragen tot de snelle groei van polymeermengsels en die een verder succes waarborgen:
1. De hoge R & D-investeringskosten voor het ontwikkelen en introduceren van volledig nieuwe polymeren.
2. De mogelijkheid om goede eigenschappen van elk der componenten te combineren en slechte te maskeren.
3. De mogelijkheid om eigenschappen 'op maat' te maken.
4. De relatief korte tijd, die nodig is alvorens het produkt commercieel kan zijn, na succesvolle afsluiting van de produktontwikkelingsfase.

Voorts is er goede vooruitgang geboekt op wetenschappelijk gebied, wat onder meer geleid heeft tot een toegenomen inzicht in factoren die kunnen bijdragen tot een stabiele microstructuur in polymere blends. Het is thans genoegzaam bekend dat polymeren in het algemeen niet mengbaar zijn. De reden hiervoor is primair te zoeken in de lange ketenstructuur van de macromoleculen. De bijdrage van de mengentropie is te gering voor het bereiken van moleculaire menging. Alleen wanneer er een specifieke interaktie tussen twee (of meer) polymeren optreedt, kan dit tot gedeeltelijke of volledige mengbaarheid leiden. Het gaat hierbij veelal om unieke combinaties van polymeren,

Tabel 1. Industriële technologieën ter beheersing van de microstruktuur van polymere blends.

Technologie	Omschrijving	Toepassing
1	Bereiken van zo groot mogelijke interaktie tussen de te mengen polymeren:	
	a. door optimale chemische samenstelling.	PC/ABS
	b. door realiseren van 'in-situ' koppelingsreaktie.	slagvast PA
	c. door toevoegen van blokcopolymeer (2).	PPO/polyolefine
	d. door bereiken van (gedeeltelijke) mengbaarheid.	PPO/PS
2	Polymerisatie in aanwezigheid van de disperse fase.	HI-PS, ABS
3	Crosslinken van de gedispergeerde fase.	dyn. vulcanisatie
4	Verwerkingsaspecten.	
	a. zo veel mogelijk afstemmen van het rheologisch gedrag van de te mengen polymeren.	alle blends
	b. gebruik van speciale compounderingsapparatuur, bv. dubbelschroefsextruder met aangepaste schroefgeometrie, Buss-Kneder.	alle blends
	c. gebruik van verwerkingsapparatuur met geoptimaliseerde schroefgeometrie, aanspuitsysteem, verwerkingsconditie, etc.	alle blends
	In ontwikkeling	
5	a. stabilisatie van de microstructuur door 'reactive processing' (3).	extruder reactor RIM/IPN
	b. verhoogde mengbaarheid d.m.v. ionogene interactie tussen de blendcomponenten (4).	–

waarvan blends van polyfenyleenoxide (PPO®) en polystyreen (PS), commercieel veruit de belangrijkste zijn. Deze blends zijn onder de handelsnaam Noryl® door General Electric begin zeventiger jaren op de Europese markt geïntroduceerd. Dit geschiedde ten tijde dat men volop bezig was d.m.v. theoretische modellen mengbaarheid van polymeren kwalitatief te voorspellen. Het is van belang te onderkennen, dat het thans veelal niet nodig is, dat volledige of gedeeltelijke mengbaarheid van polymeren optreedt om industrieel bruikbare mengsels te verkrijgen. Voorwaarde is dan wel dat men voldoende in staat is de morfologie van de dispersie, die het gevolg is van het mengproces te sturen en te controleren. De polymeertechnoloog beschikt hiervoor over een aantal technologieën (tabel 1).
Gelet op de opzet van dit jubileumboek zal niet verder worden ingegaan op mengsels van polymeren met elastomeren, die tot doel hebben de slagvastheid van het polymeer te verhogen zoals HI-PS, ABS, EPDM gemodificeerd PP, PVC gemodificeerd met gechloreerd PE, EVA, MBS of ABS, slagvast PA, slagvast POM.
In het vervolg zal worden ingegaan op de huidige industrieel toegepaste blends van technische kunststoffen en toekomstige trends.

Polyfenyleenether blends (PPE).

De basis voor commercieel interessante PPE/PS-blends berust op het mengen van slagvast polystyreen met een (aantal gemiddeld) moleculair gewicht van minimaal 50.000 en polyfenyleenether met een aantal gemiddeld moleculair gewicht van minimaal 20.000. Daarenboven speelt de rubberfase een dominante rol. Hierbij dient gedacht te worden aan type rubber, mate van crosslinking, rubberconcentratie en deeltjesgrootte. Binnen dit blendconcept is het mogelijk om een zeer breed produktspectrum te formuleren. Voor de Noryl® produktlijn variëren de eigenschappen binnen de grenzen zoals aangegeven in tabel 2.

Tabel 2. Grenzen van de standaard Noryl® produktlijn.

Eigenschap	Norm	Grens
Warmtebestendigheid Deflectietemperatuur onder belasting	ASTM D 648	90-150°C
Slagvastheid Gekerfde Izod impact	ASTM D 256	75-450 J/m
Vlamdovendheid	UL 94	94HB-94V-0 94-5V
Buigmodulus	ASTM D 790	2000-10000 MPa
Elektrische eigenschappen Dielektrische sterkte	ASTM D 149	16-25 KV/mm

Deze combinatie van eigenschappen kan worden aangepast voor vrijwel elke toepassing, waardoor PPO®/PS-blends tot de meest veelzijdige technische kunststoffen kunnen worden gerekend met belangrijke applicaties in de volgende industriesectoren: automobiel- en transportindustrie, elektrische/elektronische industrie, computer- en kantoormachineindustrie, de bouwindustrie, alsmede de procesindustrie (met name water- en luchtbehandelingssystemen), zie figuur 1.

Door het recentelijk verstrijken van de geldigheidsduur van de basispatenten van PPO®/PS-blends, hebben een aantal kunststofleveranciers stappen ondernomen om eveneens PPE/PS-blends te produceren en te verkopen. In Japan vervaardigen Asahi/Dow en Borg-Warner/Mitsubishi PPE/PS-blends welke

Foto 1. Noryl® 'op maat' gemaakte eigenschappen voor uiteenlopende toepassingen.

onder de handelsnamen Xyron® resp. Prevex® aangeboden worden. Dit laatste produkt wordt door Borg-Warner tevens in de V.S. geproduceerd en gemarket. In Europa hebben een drietal leveranciers pilot-plants gebouwd, te weten Hüls, Spolana en BASF, die een beperkt produktpallet aanbieden onder de respectievelijke handelsnamen: Vestoran®, Nerafen en Luranyl®.

Naast de amorfe PPE/PS-blends zijn onlangs semi-kristallijne blends op basis van PPO®/Polyamide 6.6 in Europa geïntroduceerd onder de naam Noryl GTX. De blends zijn gekarakteriseerd door een zeer fijn verdeelde PPO®-fase in PA 6.6, dat de kontinue fase vormt. Hiervoor is het noodzakelijk een graftingreaktie tussen het PA 6.6 en het PPO® te realiseren. Het amorfe PPO®-polymeer werkt als een polymere vulstof en houdt de blend mechanisch stabiel tot temperaturen in de buurt van 200 °C. Een vergelijking van Noryl GTX met Polyamide 6.6 v.w.b. de afschuifmodulus, afhankelijk van de temperatuur, is getoond in figuur 2 en onderstreept dit punt. De mechanische eigenschappen zijn aanmerkelijk minder afhankelijk van vochtopname dan bij PA 6.6 het geval is. Bovendien vertonen de blends door impactmodificatie een hoog slagvastheidniveau in een wijd temperatuurgebied. De unieke combinatie van hogetemperatuurbestendigheid, uitstekende bestendigheid tegen chemicaliën en spanningscorrosie, en lagetemperatuurslagsterkte maken deze materialen uitermate geschikt voor automobiel-karosseriedelen, zoals spoiler, spatbord, vijfde deur, tankklep e.d., die zonder vervorming door de zelfde lakstraat kunnen gaan als metalen onderdelen. Dit zgn. on-line lakproces vindt plaats bij temperaturen variërend van 130 tot 180 °C en biedt als voordeel boven off-line lakken: een betere overeenstemming tusen gelakte metaal- en kunststofdelen en een aanzienlijke kostenbesparing.

Figuur 1. Afschuifmodulus als functie van temperatuur voor PPO®/PA 6.6 blend vergeleken met PA 6.6.

Polycarbonaat blends (PC)

Bisphenol A polycarbonaat bezit een aantrekkelijke combinatie van produkteigenschappen.
Daarenboven leent dit polymeer zich uitstekend om te mengen met amorfe copolymeren op basis van styreen, zoals Acrylonitril-Butadieen-Styreen (ABS), acrylonitril-Styreen-Acrylester (ASA), en Styreen-Maleïnezuuranhydride copolymeer.
Van deze blendcombinaties zijn PC/ABS-blends industrieel gezien veruit het belangrijkst. Ten opzichte van ABS bieden de PC/ABS-blends een hogere warmtebestendigheid en een aanzienlijk hogere slagvastheid, afhankelijk van de ratio ABS tot PC. In dit blendsysteem speelt het acrylonitril-gehalte van het ABS een zeer belangrijke rol v.w.b. de interaktie tussen SAN- en PC-fase [5,6]. Verwerkbaarheid en mechanische eigenschappen – met name slagvastheid – worden hierdoor in grote mate bepaald. Eveneens speelt de morfologie van de rubberfase een belangrijke rol. Onversterkte, niet vlamdovend ingestelde formuleringen vinden vooral toepassing in de automobielindustrie. Vlamdovende typen – zowel onversterkt als versterkt – worden toegepast in de elektrische/elektronische industrie, in computers en kantoormachines. Bayer, Borg-Warner en Enichem vervaardigen PC/ABS-blends in Europa onder de respektievelijke handelsnamen Bayblend®, Proloy® en Moldex.
Voor toepassingen die een betere UV- en warmtestabiliteit vereisen, zijn vorig jaar blends van PC en ASA op de markt geïntroduceerd door BASF onder de naam Terblend® S. De in het ASA-copolymeer aanwezige polyacrylaat-rubber bezit weliswaar een hogere glasovergangstemperatuur, anderzijds zijn geen onverzadigde bindingen aanwezig. Door eerstgenoemd aspect bezitten PC/ASA-blends een slechtere slagvastheid bij lage temperatuur, maar de aanwezigheid van een verzadigde i.p.v. onverzadigde rubber betekent een groot voordeel m.b.t. oxidatieve stabiliteit. Dit uit zich als verhoogde retentie van kleur- en produkteigenschappen bij warmteveroudering of inwerking van UV-stralen.
Blends van PC met styreen-maleïnezuuranhydride copolymeer (bv. Dylark) zijn begin der tachtiger jaren door ARCO in de V.S. geïntroduceerd als Arloy.
Qua eigenschappen zij deze blends in grote lijn vergelijkbaar met PC/ABS-blends. De eigen-

Tabel 3. Patenten van blends op basis van technische kunststoffen 1981-1984 (Derwent Search) (1).

Technische kunststof		Aantal blendpatenten
Polybutyleentereftalaat	(PBTP)	597
Polyethyleentereftalaat	(PETP)	468
Nylon 6,6	(PA 6,6)	431
Bisphenol A polycarbonaat	(PC)	390
Polyfenyleenether	(PPE)	360
Polyacetal	(POM)	242
Meer dan duizend polyesterblendpatenten		

schappen van de huidige produkten hangen wel sterker af van de verwerkingscondities dan bij PC/ABS blends het geval is.

Polyester blends

Polyester-blends met amorfe polymeren en elastomeren zijn uitvoerig bestudeerd zoals blijkt uit het aantal patenten in de periode 1981-1984 (tabel 3).
Elastomeer gemodificeerde blends van PBTP met PC-vormen de belangrijkste vertegenwoordiger van deze groep materialen. Door een unieke combinatie van eigenschappen zoals koude-temperatuur-slagvastheid, goede dimensie- en UV-stabiliteit, reproduceerbare krimp, alsmede goede chemische resistentie, zijn deze blends uitstekend geschikt om toegepast te worden als bumper-materialen. Dit kan in de vorm van ingekleurde, niet gelakte bumpers, zoals bij een groot aantal Ford-modellen het geval is. Andere automobiel-fabrikanten prefereren bumpers in wagenkleur (bv. Opel met Kadett GSI, Manta, Senator) of in konstrastkleur (Daimler-Benz), d.m.v. een 'off-line' lakproces. Zowel Bayer als General Electric Plastics bieden een aantal PBTP/PC blends aan onder de handelsnamen Makroblend® en Xenoy®. Toepassingen staan getoond in foto 2.

Door toegenomen inzicht in de complexe morfologie en microdeformatiemechanismen van deze PBTP/PC-blends zullen deze materialen meer en meer wereldwijd worden toegepast voor veeleisende bumpersystemen. Zo dient in de V.S. voldaan te worden aan de eis van geen zichtbare en functionele schade aan het voertuig bij 8 km/uur.

Andere voorbeelden van blends op basis van semi-kristallijne polyesters met amorfe polymeren zijn PBTP en PETP-blends met polysulfon, welke produkten door Union Carbide onder de handels-naam Mindel op de markt worden gebracht. Deze blends tonen een reproduceerbare krimp, betere slagvastheid en verminderde neiging tot kromtrekken dan ongemodificeerde PBTP- en PETP-produkten.
Blends van PBTP en PETP hebben vooral tot doel produkten met een uitstekende oppervlaktekwaliteit te vervaardigen. Het betreft hier blends, die met glasvezels en/of minerale vulstoffen versterkt zijn. Valox® (General Electric), Celanex® (Celanese), Gafite® (GAF) en Pocan® (Bayer) zijn voorbeelden van handelsprodukten gemaakt met bovengenoemde produkttechnologie.
Tot slot zij opgemerkt, dat amofe aromatische polyesters op basis van Bisphenol A en een aromatisch dizuur (isoftaalzuur, tereftaalzuur) mengbaar zijn met Bisphenol A-polycarbonaat. Langs deze weg kunnen transparante blends worden verkregen, die de hoge warmte-bestendigheid van de aromatische polyesters koppelen aan de uitstekende slagvastheid en goede verwerkbaarheid van polycarbonaat.

Foto 2. PBTP/PC blend toepassingen in de automobielindustrie (Makroblend®, Xenoy®).

Deze materialen hebben goede mogelijkheden voor medische toepassingen, die bij 134 °C of hoger met stoom gesteriliseerd worden. Ook microwave toepassingen, waar hoge temperatuur-bestendigheid, aantrekkelijk uiterlijk naast goede transparantheid voor microwavestralen vereist worden, behoren tot de mogelijkheden.

Toekomstige trends

Op grond van het vorenstaande is het duidelijk, dat de technologie van polymeermengsels verder is dan de wetenschap. Dit wordt voor een belangrijk deel mede veroorzaakt doordat de ontwikkelingen in belangrijke mate gestuurd en bepaald worden door de toepassingen, vooral in de automobiel-industrie.
Deze situatie opent tegelijkertijd gigantische mogelijkheden voor gericht multidisciplinair onderzoek: Polymeerchemici dienen nieuwe concepten uit te werken voor het verkrijgen van (gedeeltelijke) mengbaarheid, bv. door ion-ion interakties [4] of door polymeermodifikaties en reakties in de extruder tijdens het compounderen. In dit verband kunnen ook Reaction-Injection-Moulding (RIM) en (semi)-interpenetrating networks (IPN's) worden genoemd.
Polymeerfysici kunnen d.m.v. struktuur-eigenschap-morfologie relaties en het kwantificeren van de adhesie tussen polymeerfasen de richting aangeven, waarlangs nieuwe blends kansrijk ontwikkeld kunnen worden.
De procestechnologen dienen extruderontwerpen te maken voor optimale conversie bij polymeer-modificaties en reacties, alsmede nieuwe schroef-geometrieën voor het sturen en controleren van de morfologie tijdens compoundering en verwerking. Hierbij dient men niet alleen te denken aan een zo fijn mogelijke dispersie, maar ook aan 'zgn. structurized polymerblends' [7, 8], waarin de gedispergeerde fase aanwezig is in bv. vezel- of lamelvorm, wat tot unieke eigenschappen kan leiden.
Analytici dienen meer gedetailleerde informatie te verschaffen over de 'architectuur' van graftcopolymeren en andere compatibilizers, zoals samenstelling, sequentieverdeling, bloklengte. Betere microscopische karakteriseringsmethoden voor moeilijk te stainen kristallijne polymeren dienen te worden ontwikkeld.
Materiaalkundigen zullen nieuwe toepassingen ontwikkelen en testen, die beter in staat zijn het gedrag van de blends in hun uiteindelijke toepassingen te voorspellen.

Literatuur

1. P. C. Juliano: 'Science and Technology of Polymer Blends; 30th IUPAC International Symposium on Macromolecules, August 18-23, 1985, the Hague.
2. D. Heikens et al: J. Polym. Sci-Polym. Symposium, 1978, *62*, 309-341.
3. J. A. Sneller: Modern Plastics, August 1985, 42-46.
4. A. Eisenberg et al: Polym. Eng. & Sci., 1982, *22*, 1117-1122.
5. T. Kurauchi en T. Ohta: J. Mater Sci. 1984, *19*, 1699-1709.
6. D. R. Paul et al: J. Appl. Polym. Sci. 1984, *29*, 3131-3145
7. P. J. Lemstra en R. Kirschbaum: Polymer 1985, *26*, 1372-1384
8. A.K. van der Vegt Chemisch magazine, Dec. 1984, 755

Prof. Dr. P. J. Lemstra en Drs. N. Berendsen – TH-Eindhoven

Supersterke Vezels

Zowel flexibele als starre polymeren kunnen supersterke vezels opleveren. Deze paragraaf behandelt de moleculaire basisprincipes die ten grondslag liggen aan de ontwikkeling van de nieuwe generatie supersterke organische vezels.

In de jaren vijftig bracht de opkomst van de synthetische vezels een ommekeer teweeg op het gebied van de textieltechnologie. Natuurlijke vezels zoals wol en katoen werden gesubstitueerd door nylon-, polyester- en acrylvezels. Uiteindelijk heeft de opkomst van synthetische vezels geresulteerd in een 'verstandshuwelijk' met de natuurlijke vezels waarvan iedereen dagelijks de voordelen aan den lijve kan ervaren.
In de jaren tachtig zien we een doorbraak van een tweede generatie synthetische vezels, veelal aangeduid met 'high-performance fibres'. Deze nieuwe generatie supervezels werden en worden niet primair ontwikkeld om bestaande vezels in textiele toepassingen te verdringen maar het doelgebied is met name: 'constructieve toepassingen'. Door weefsels van vezels te impregneren met vloeibaar hars (epoxy, polyester) en deze hars vervolgens uit te harden (curen) worden samengestelde zgn. composietmaterialen verkregen. Vezelversterkte composieten zijn reeds lang bekend zoals glasvezelversterkte polyesterhars (botenbouw) of met staaldraad versterkte rubber (autobanden).
De nieuwe generatie (organische) supervezels hebben als gemeenschappelijk kenmerk een lage soortelijke massa t.o.v. bijv. glas en met name staaldraad. Hun specifieke treksterkte en stijfheid/modulus, d.w.z. voornoemde mechanische eigenschappen per eenheid van massa, bereiken daardoor zeer hoge waarden. Dit betekent gewichtsbesparing en toepassingsmogelijkheden in constructies waarbij eisen worden gesteld aan sterkte/stijfheid per eenheid van massa zoals in de transportsector, sportartikelen, robots etc.
Vezelversterkte composieten op basis van deze nieuwe generatie 'high-performance fibres' worden in toenemende mate toegepast in lichte doch sterke/stijve constructies zoals vliegtuigonderdelen, tennisrackets etc.
Hoewel Nederland volgens sommigen op het gebied van nieuwe materialen dreigt achterop te raken, loopt ons land voorop bij de ontwikkeling van deze supersterke vezels, AKZO/ENKA (Twaron-aramide vezel) en DSM (polyethyleen vezel) terwijl ENKA tevens belangen heeft in de verkoop en ontwikkeling van koolstofvezels. Op het gebied van vezelversterkte composieten zijn ook van overheidswege initiatieven ontplooid zoals het innovatiegericht onderzoek programma (IOP) 'polymeercomposieten en bijzondere polymeren' – IOP-PCBP 1985.
Hieronder worden de moleculaire principes uiteengezet die ten grondslag liggen aan de nieuwe generatie organische supersterke vezels. Gezien de beknoptheid van deze bijdrage kan niet worden ingegaan op historische en technische details en blijft het geheel populair wetenschappelijk. De koolstofvezels worden in dit verhaal in 'één adem' genoemd met de recentere aramide- en polyetheenvezels, wat niet geheel terecht is gezien hun geheel verschillende oorsprong en chemische achtergrond. De geïnteresseerde lezer kan ref. 1, 2, 3 en 4 voor meer wetenschappelijk gefundeerde achtergrondinformatie raadplegen.

Synthetische Polymeren, Bouwstenen voor Sterke Vezels

Synthetische macromoleculen zijn opgebouwd uit een groot aantal repeterende eenheden die vaak identiek zijn (homopolymeren) i.t.t. de natuurlijke macromoleculen (bijv. eiwitten) die een veel complexere chemische structuur bezitten. Ca. 60 jaar geleden beschouwde men polymeren nog als fysische aggregaten van monomeermoleculen. Het concept van macromoleculen die bestaan uit chemisch met elkaar gebonden basiseenheden (monomeren) werd gepostuleerd door met name Staudinger en Carothers in 1920, maar hun ideeën ondervonden in de beginfase veel weerstand.
Het eenvoudigste synthetische polymeer is polyetheen (PE), gemaakt via polymerisatie van het aardoliekraakprodukt etheen(gas). Polyetheen is bekend door de vele huis-, tuin- en keuken-toepassingen zoals folie, emmers en huisvuilzakken.

(1)

Deze zgn. additiepolymerisatie, waarbij de dubbele binding wordt verbroken en de koolstofatomen via enkelvoudige covalente bindingen met elkaar worden verbonden o.i.v. radicaalinitiatoren, wordt vaak toegepast voor de bereiding van de zgn. vinylmonomeren:

(2)

Belangrijke (bekende) polymeren zijn:

polyetheen (PE)	Z = H
polyvinylchloride (PVC)	Z = Cl
polystyreen (PS)	Z = phenyl
polypropeen (PP)	Z = CH_3
polyacrylonitril (PAN)	Z = C=N
polyvinylalcohol (PVAL)	Z = OH

Figuur 1. Configuratie van vinylpolymeren.

Figuur 1 toont de verschillende configuratieve mogelijkheden voor vinylpolymeren (voor PE, Z=H, is er uiteraard geen onderscheid). Er zijn in principe drie grensgevallen mogelijk die zonder het verbreken van chemische verbindingen niet in elkaar over kunnen gaan.

Isotactische en syndiotactische vinylpolymeren zijn stereoregulair, d.w.z. bezitten een regelmatige stereochemische opbouw i.t.t. de atactische polymeren waarbij de plaatsing van de zijgroep Z willekeurig is. Stereoregulaire vinylpolymeren kunnen dankzij de regelmatige ketenbouw in de vaste fase ordenen c.q. kristalliseren (zie onder). Een standaard additiepolymerisatie geeft geen stereoregulair maar een nagenoeg atactisch polymeer waardoor bijv. polystyreen amorf en bros is en PVC nog een geringe kristalliniteit bezit t.g.v. een beperkte overmaat aan syndiotactische sequenties.

Ziegler en Natta hebben in de jaren vijftig stereospecifieke katalysatoren ontdekt op basis van $TiCl_4/AlEt_3$ waarmee bijv. isotactisch polypropeen (i-PP) kan worden vervaardigd. Dit i-PP is een veel toegepast produkt i.t.t. atactisch PP dat niet kan kristalliseren en wasachtig van karakter is.

Stereospecifieke katalysatoren worden momenteel ook gebruikt voor de bereiding van zgn. HD-PE (hoge-dichtheid polyetheen). In dit geval is het niet de bedoeling om stereoregulaire PE te vervaardigen, immers zoals boven genoemd is bij polyetheen geen onderscheid aanwezig (Z=H, zie fig. 1). Door het gebruik van Ziegler/Natta katalysatoren (of verbeterde versies daarvan) wordt in het geval van PE een nagenoeg lineaire polyetheen verkregen i.t.t. de bij ICI in de jaren '30 ontdekte additiepolymerisatie van etheen. De klassieke additiepolymerisatie van etheen verloopt bij hoge P en T waardoor een groeiende keten kan vertakken t.g.v. allerlei zijreacties, resulterend in het nu ook nog in bulk-hoeveelheden gepolymeriseerde LDPE (lage-dichtheid PE). Een vertakte PE-keten kan in de vaste fase minder goed ordenen/kristalliseren en LDPE bezit t.o.v. HDPE een lagere soortelijke massa (ca. 920 kg/m^3 voor LDPE t.o.v. 950-970 kg/m^3 voor HDPE). Stereoregulariteit c.q. kristalliseerbaarheid/ordening van macromoleculen is van grote invloed op de mechanische eigenschappen (sterkte/stijfheid) en is ook essentieel voor het verkrijgen van sterke vezels (zie onder).

De hierboven besproken vinylpolymeren vormen meer dan 70% van de totale wereldproduktie aan synthetische polymeren/kunststoffen (totale produktie in de jaren tachtig >50 × 10^6 ton/jaar)

[5]. De grootste vier zijn resp. PE, PS, PP en PVC.
Toch zijn voor de produktie van synthetische vezels de vinylpolymeren minder relevant, behalve polyacrylonitril (PAN) dat voor textiele toepassingen wordt gebruikt.
Bekende en belanrijke vezelgrondstoffen zijn de polyamiden (nylon) en polyesters. Deze zgn. condensatiepolymeren worden niet zoals bij de additiepolymerisatie verkregen op basis van onverzadigde monomeren (dubbele binding) maar in principe door polycondensatie van bijv. een dicarbonzuur + diamide in het geval van polyamiden of vanuit dicarbonzuren + diolen bij polyesters. Technologisch zijn er wat variaties op dit thema zoals de bereiding van nylon 6,6 door verhitting van het zout van adipinezuur met hexamethyleendiamide en de bereiding van polyethyleenterephthalaat door omestering van gesmolten dimethylterephthalaat (DMT) met ethyleenglycol.

Bekende vezelgrondstoffen zijn:

nylon 6 : $\left[\underset{H}{\underset{|}{N}} - (CH_2)_5 - \underset{O}{\underset{\|}{C}} \right]_n$

nylon 6,6 : $\left[\underset{H}{\underset{|}{N}} - (CH_2)_6 - \underset{H}{\underset{|}{N}} - \underset{O}{\underset{\|}{C}} - (CH_2)_4 - \underset{O}{\underset{\|}{C}} \right]_n$

polyester: $\left[O - CH_2 - CH_2 - O - \underset{O}{\underset{\|}{C}} - \langle\bigcirc\rangle - \underset{O}{\underset{\|}{C}} \right]_n$

(polyethyleenterephthalaat)

De condensatiepolymeren zijn regelmatig van opbouw, d.w.z. de amide, $- \underset{H}{\underset{|}{N}} - \underset{O}{\underset{\|}{C}} -$, of ester binding, $- O - \underset{O}{\underset{\|}{C}} -$, zit op regelmatige afstand, en tacticiteitsproblemen komen niet voor (de C-atomen bevatten elk twee H-atomen of een dubbelgebonden O-atoom). Daardoor zijn polyamiden en polyesters kristalliseerbaar waarbij in de vaste fase waterstofbrugvorming optreedt.
De smeltpunten (T_m) zijn relatief hoog bijv. nylon-6, T_m = 225°C, terwijl PE: T_m = ± 140°C en PP: T_m = ± 165°C.

Vezeleigenschappen en Chemische Structuur

Synthetische vezels worden vervaardigd door de macromoleculen in gesmolten toestand (smeltspinnen) of in oplossing door gaatjes te persen en de verkregen vezelvorm te fixeren via afkoelen van de draden (bij smeltspinnen) of verwijdering van het oplosmiddel d.m.v. verdampen uit de draden (droogspinnen) of extractie (natspinnen). Smeltspinnen is relatief het goedkoopst (nylon-6, polyester) terwijl spinnen vanuit oplossing noodzakelijk is wanneer het polymeer bij het opsmelten thermisch niet stabiel is (ontleding) zoals bij polyacrylonitril (PAN). De vezels worden vaak naverstrekt om betere mechanische eigenschappen te verkrijgen (betere oriëntatie van de macromoleculen in de vezelrichting).
Reeds in 1932 formuleerde Carothers [6], de uitvinder van de nylon-vezels, een aantal voorwaarden waaraan de microscopische structuur van vezels moest voldoen om excellente mechanische eigenschappen te verkrijgen, zoals:'*lineaire, lange en regelmatige (kristalliseerbare) macromoleculen die in gestrekte toestand zijn geordend met de molecuulketens parallel aan de vezelrichting*', zie figuur 2.

Figuur 2. Gestrekte macromoleculen in kristalrooster.

Volgens dit eenvoudige concept komen nylon-6, polyesters, HDPE en de stereoregulaire vinylpolymeren in aanmerking als grondstof voor sterke vezels en dus niet bijv. (atactisch) polystyreen waarbij de macromoleculen niet netjes naast elkaar kunnen worden gerangschikt in een kristalrooster.
De vraag is nu: wanneer is een vezel sterk en waar ligt de limiet?
Modelberekeningen en bepaalde experimenten hebben aangetoond dat de covalente bindingen in de ketens in principe sterk zijn en dat de bindingshoek (valentiehoek) star is. We kunnen hierbij denken aan diamant dat bestaat uit C-atomen die onderling verbonden zijn via covalente bindingen tot een driedimensionaal netwerk. Diamant heeft een breuksterkte van ca. 10 GPa en een stijfheid/E-modulus van ca. 1000 GPa (1 GPa = 10^9 N/m^2).
In het geval van een hypothetisch oneindig lang en gestrekt macromolecuul zal in een denkbeeldig trekexperiment, waarbij de kracht wordt aangebracht op de uiteinden van het molecuul, de treksterkte worden bepaald door de breuk van een C-C of andere binding terwijl de stijfheid/modulus (= helling kracht-rek curve) wordt bepaald door de deformatie van de bindingshoek of de bindingshoek in de amide of esterbinding (nylon, polyester).

Tabel 1. Young's modulus, theorie vs. praktijk.

	E_{th}(GPa)*	E_{prakt} (GPa)*
nylon-6	220	6
polyester (PETP)	160	15
polyetheen (PE)	300	< 2**

* 1 GPa = 10^9 N/m^2
** Isotroop PE (film, folie), dus niet naverstrekt

Tabel 1 toont de berekende/experimenteel afgeschatte modulus voor een macromolecuul in vergelijking met de maximum waarden die in de praktijk worden gerealiseerd t.a.v. de modulus voor zgn. technische garens (nylon, polyester) en ter vergelijking polyetheen.
Er is een groot verschil tussen theorie en praktijk. We dienen hierbij wel direct te bedenken dat de theoretische limietwaarden in tabel 1 zijn gebaseerd op de deformatie van één macromolecuul in gestrekte toestand. In de praktijk hebben we te maken met een verzameling van macromoleculen in de vezel waarbij het begrip macro uiterst relatief is. De C-C binding is 1.54Å lang en mol.gewichten van synthetische polymeren liggen in de orde van grootte van 30-200 kg/mol. In het geval van PE kan men typen maken, de zgn. UHMW-PE's (ultra-high-molecular-weight), met een moleculair gewicht > 10^3 kg/mol. De lengte van deze macromoleculen in gestrekte toestand is zelfs dan nog beperkt tot ca. 10 micrometer. Dit betekent in de praktijk dat bij een (vezel)trekexperiment, met name de treksterkte (en in mindere mate de modulus) wordt bepaald door interactie en spanningsoverdracht tussen ketens. In het geval van specifieke interacties (H-brugvorming bij polyamiden) treedt vaak ketenbreuk op terwijl wanneer alleen zwakke van der Waals interacties aanwezig zijn (PE, PP) de ketens afglijden (een en ander afhankelijk van treksnelheid en temperatuur). De relatief lage waarden voor de modulus en trekstrekte van bekende technische vezels (de treksterkte van nylon- en polyestervezels is < 1 GPa) t.o.v. berekende/afgeschatte theoretische limieten impliceert dat in dergelijke vezels de macromoleculen niet in zijn geheel perfect zijn geordend/georiënteerd. Naast de aanwezigheid van allerlei microscopische defecten is een belangrijke factor dat flexibele macromoleculen niet 'maar zo netjes naast elkaar in volledig gestrekte conformatie gerangschikt kunnen worden', zie ook criteria van Carothers.

Figuur 3. Kluwenconformatie flexibele macromoleculen.

Flexibele versus Starre Macromoleculen

Flexibele macromoleculen als bouwstenen voor sterke/stijve vezels lijkt tegenstrijdig. In figuur 1 zijn de vinylpolymeren weergegeven in de zgn. gestrekte toestand (rechte ketens). Deze conformatie is slechts één van de vele mogelijkheden en niet de meest waarschijnlijke, in tegendeel. De bindingshoek θ heeft dan weliswaar een bepaalde waarde, ca. 109° in het geval van tetraëdrisch C-atoom, maar rotatie rond een C-C binding is mogelijk waardoor het macromolecuul ruimtelijk gezien vele conformaties aan kan nemen. In opgeloste of gesmolten toestand kan de conformatie van flexibele (geen grote rotatiebarrières rond de C-C binding in de hoofdketen) macromoleculen zoals PE, PS, PP, PETP etc. het best worden voorgesteld als een kluwen, zie figuur 3.

Polymeerchemici kunnen ook macromoleculen maken waarbij rotatie rond bindingen in de hoofdketen sterk wordt belemmerd of wel mogelijk is maar de richting van het polymeer niet

Figuur 4. Poly-p-phenylbenzobisthiazool (PBT), een star macromolecuul.

verandert. Een voorbeeld van zo'n intrinsiek star macromolecuul is poly-p-phenyleen benzobisthiazool (PBT), zie figuur 4.

PBT moleculen kunnen we beschouwen als 'starre potloodjes', niet smeltbaar maar wel oplosbaar in bijv. H_2SO_4. De oplossingen van PBT in H_2SO_4 worden bij een bepaalde concentratie nematisch, wat betekent dat de macromoleculen dan in geordende domeinen in de oplossing aanwezig zijn (vgl. met boomstammen in een rivier). Verspinnen van dergelijke oplossingen tot vezels betekent dat de macromoleculen in de versponnen draden al direct grotendeels parallel zijn georiënteerd. Een warmtebehandeling van de versponnen vezels onder spanning verbetert de oriëntatie en met name de ordening/kristallisatie en men verkrijgt zeer stijve/sterke vezels zoals Treksterkte: 3.5 GPa en Modulus: 250 GPa. De dichtheid van PBT is ca. 1.600 kg/m^3 waardoor de specifieke treksterkte en modulus (per eenheid van massa) respectievelijk 2.2 N/tex en 160 N/tex bedragen (Tabel 2, zie einde tekst, geeft de conversie aan van GPa → N/tex en g/den, de laatste twee zijn typische textielgrootheden). PBT is echter moeilijk te bereiden (meerstapssynthese), dus duur, waardoor geen brede toepassingsmogelijkheden open liggen.

Tabel 2. Conversiefactoren voor verschillende materialen uitgaande van een treksterkte van 1 GPa.

Materiaal	Dichtheid (g/cm^3)	GPa	N/tex	g/den
Nylon	1,14	1,0	0,88	9,94
Polyester	1,38	1,0	0,73	8,21
PP	0,91	1,0	1,10	12,45
Aramids	1,45	1,0	0,69	7,81
Carbon	1,77	1,0	0,56	6,40
Glas	2,5	1,0	0,40	4,53
Staal	7,8	1,0	0,13	1,45
HP-PE	0,98	1,0	1,02	11,56

Een bekende klasse van nagenoeg starre macromoleculen is aromatische polyamide. I.t.t. nylon-6, nylon 6,6 etc. is in het geval van een aromatische polyamide een phenylgroep in de hoofdketen ingebouwd waardoor conjugatie rotatie van ketendelen rond bindingen in de hoofdketen belemmert. Figuur 5 toont PPTA (poly-para-phenyleenterephthalamide), de grondstof voor de bekende Kevlar (DuPont) en Twaron (AKZO) vezels.

Figuur 5. Poly-para-phenyleenterephthalamide (PPTA), beter bekend als Kevlar of Twaron.

Hoewel PPTA niet een intrinsiek star macromolecuul is, zijn de oplossingen van PPTA in bijv. H_2SO_4 (afhankelijk van concentratie, temperatuur en mol.gewicht) nematisch en vergelijkbaar met PBT in oplossing. Bekend is de octrooistrijd tussen DuPont en AKZO m.b.t. deze supersterke vezel. De sterkte resp. modulus van PPTA-vezels bedragen, na warmtebehandeling van de 'as-spun fibres': treksterkte ca. 3 GPa en modulus 130 GPa of in specifieke waarden 2 N/tex resp. 90 N/tex (dichtheid PPTA 1450 kg/m^3), zie ook fig. 10. Recentelijk is door Sumitomo [7] een aromatische polyestervezel gelanceerd die via de smelt te verspinnen is, de zgn. 'Ekonol' vezel. Het voordeel van aromatische (co)polyesters is dat ze smeltspinbaar zijn, dus procestechnisch goedkoper, dan de aromatische polyester, d.w.z. geen vloeibaar kristallijn gedrag in de gesmolten fase t.g.v. de aanwezigheid van flexibele $-CH_2-CH_2$ units). De toekomst moet uitwijzen of starre aromatische polyesters technisch/economisch interessant zijn, de treksterkte/modulus van 'Ekonol' lijken veelbelovend, zie figuur 10.
Starre macromoleculen hebben het voordeel dat ze in oplossing of in de smelt reeds een min of meer parallelle oriëntatie van de ketens hebben. Verspinnen door capillairen en invriezen van de georiënteerde macromoleculen door afkoelen (smeltspinnen) of coagulatie (spinnen vanuit oplossing) levert vezels met een hoge mate van oriëntatie. Warmtebehandeling (annealing) onder spanning resulteert in een goede ordening/kristallisatie waardoor het ideaalbeeld van Carothers: 'macromoleculen die parallel zijn geordend in een kristalrooster met de ketenrichting in de vezelas' wordt bereikt, zie figuur 6.
Flexibele macromoleculen kunnen in de smelt of oplossing worden beschouwd als kluwens. Regelmatige/stereoregulaire flexibele macromoleculen zoals PE, i-PP, polyamiden, polyesters, vertonen echter bij afkoelen van de gesmolten toestand of van de oplossing een faseovergang, er treedt kristallisatie op. In 1957 deden Keller e.a. [8] de verrassende ontdekking dat deze flexibele macromoleculen bij kristallisatie gaan vouwen. Dit vouwproces bij kristallisatie is inmiddels een uitvoerig bestudeerd fenomeen. Daar bij het verspinnen uit oplossing of vanuit de smelt altijd een faseovergang optreedt, immers de vloeibare draden moeten in de vaste toestand overgaan, is de consequentie dat de 'as-spun' vezels van nylons, PETP, PE etc. bestaan uit gevouwen ketenkristallen. Door naverstrekken in een

Star

Flexibel

Figuur 6. Schematische voorstelling van het spinnen van resp. starre en flexibele moleculen.

temperatuurgebied vlak beneden het smeltpunt, dus in de vaste fase, probeert men de gevouwen ketens alsnog parallel te oriënteren om betere mechanische eigenschappen te verkrijgen. Dit naverstrekken is blijkbaar niet zo efficiënt getuige Tabel 1.
Figuur 7 toont een electronenmicroscopische (EM) opname van een gevouwen éénkristal van polyetheen. Deze kristallen laat men groeien uit zeer verdunde oplossingen van PE in bijv. xyleen (< 0,1%).

In dergelijke oplossingen zijn de macromoleculen nagenoeg als losse kluwens aanwezig waardoor 'nette' kristallen kunnen worden gegroeid. Bij kristallisatie van PE of andere regelmatige en/of stereoregulaire flexibele macromoleculen vanuit de smelt of vanuit geconcentreerde oplossingen ontstaan minder fraaie kristallen. In de gesmolten fase of geconcentreerde oplossing zijn de macromoleculen met elkaar verstrengeld en bij het kristallisatieproces 'zitten ze elkaar in de weg'

Figuur 7. links: EM opname PE éénkristal (bovenaanzicht), boven: schematische voorstelling macromoleculen (zijaanzicht).

waardoor één macromolecuul in meer dan één gevouwen ketenkristal kan worden ingevangen. Bij DSM heeft men het belang van de ketentopologie en de morfologie in relatie tot verstrekbaarheid, d.w.z. transformatie van gevouwen-keten naar gestrekte ketenkristallen onderkend. Men heeft een proces ontwikkeld, het zgn. gelspinproces, waarmee op basis van

UHMW-PE (polyethyleen met mol.gewicht M> 10^3 kg/mol) vezels kunnen worden vervaardigd met excellente mechanische eigenschappen, zie figuur 10 (HP-PE = high performance polyetheen vezels).
In het geval van PE was het reeds bekend [9] dat de gevouwen ketenkristallen ductiel zijn en gemakkelijk als harmonica's ontvouwen. Gevouwen ketenkristallen/éénkristallen van PE of andere polymeren hebben echter microscopische afmetingen (lateraal enkele micrometers, dikte ca. 100 Å) en zijn daardoor technologisch/ macroscopisch niet hanteerbaar in continue spinprocessen.
De verstrekgraad λ (= lengte/oorspronkelijke lengte) is bij PE met een mol.gewicht > 500 kg/mol beperkt tot < 10 in de vaste fase terwijl bijv. versponnen nylonvezels slechts ca. 5 × naverstrekbaar zijn, de zgn. 'natural draw ratio'. Verspinnen, persen of extruderen etc. van bijv. PE levert macroscopische structuren zoals vezels, plaat, tape of film die slecht naverstrekbaar zijn. Een 'natural draw ratio' in het geval van synthetische polymeren is in principe tegenstrijdig. In het geval van PE waarbij de kristallen op zich goed te ontvouwen zijn betekent een beperkte verstrekbaarheid in de vaste (gekristalliseerde) fase dat de moleculen elkaar 'in de weg zitten' bij het verstrekken.
Zoals hiervoor reeds genoemd zijn flexibele macromoleculen in gesmolten toestand met elkaar verstrengeld, vgl. met gekookte spaghetti. Bij het afkoelen vanuit de gesmolten toestand zullen de ketens willen gaan vouwen maar deze blijven in de vaste fase met elkaar verstrengeld omdat ketendelen van één molecuul in verschillende kristallen kunnen worden ingebouwd, zie figuur 8a voor schematische weergave.
Verstrekken van een dergelijk 'melt-crystallized' systeem is niet goed uitvoerbaar. Immers het doel is dat alle macromoleculen parallel en georiënteerd in de vezelrichting zitten en aangezien de moleculen elkaar niet kunnen doorsnijden zijn verstrengelingen (warpunten) obstakels op de weg van 'folded-chains' naar 'extended-chains', enigzins te vergelijken met een in de war geraakte kluwen wol.

Bij het gelspinproces van UHMW-PE (DSM) lost men de lange, met elkaar verstrengelde moleculen op. Door de aanwezigheid van oplosmiddel worden de macromoleculen uit elkaar gehaald (ontward). Bij een grote overmaat aan oplosmiddel krijgen we in oplossing losse, volledig ontwarde/ ontstrengelde macromoleculen. Afkoelen van dergelijke oplossingen leidt tot de hiervoor besproken PE éénkristallen. Men kan de verhouding polymeer/oplosmiddel zo kiezen dat de ketens elkaar nog in bepaalde mate overlappen (semi-verdunde oplossingen). Verspinnen van dergelijke oplossingen met polymeerconcentratie $\varphi > \varphi^*$, waarbij φ^*de concentratie is waarbij de moleculen geen overlap meer vertonen, betekent dat de versponnen draden na afkoelen bestaan uit gevouwen ketenkristallen die nog in geringe mate met elkaar zijn verstrengeld (zie figuur 8b en 6). Dit laatste is noodzakelijk om een macroscopisch geheel te verkrijgen. Verspinnen van verdunde

Figuur 8. Ketentopologie, een molecuul (dikke lijn) kan afhankelijk van de kristallisatiecondities (smelt of oplossing) verstrengeld zijn met andere moleculen (dunne lijn); --- andere/niet verstrengelde buren.

oplossingen, $\varphi < \varphi^*$, leidt tot losse éénkristallen en niet tot coherente vezels.
Daar de UHMW-PE oplossingen in de beginfase van het gelspinproces (1979/80) werden versponnen in water (niet mengbaar met PE noch met het organische oplosmiddel) bevatte de 'as-spun' vezels naast de met elkaar verstrengelde PE kristallen nog al het oplosmiddel waardoor de vezels een geleiachtig karakter vertoonden, vandaar de aanduiding 'gel'-spinnen. De van der Waals interactie tussen de keteneenheden is weliswaar gering (dus gemakkelijk verstrekbaar), maar in gestrekte toestand (in de vezel) is de interactie tussen de lange ketens de som van de interacties tussen een groot aantal eenheden. Ter vergelijking: HP-PE vezels zijn gebaseerd op PE's met een mol.gewicht > 10^3 kg/mol, Kevlar is gebaseerd op PPTA met een mol.gewicht van ca. 30 kg/mol.

Koolstofvezels

Supersterke vezels gebaseerd op starre (PPTA, PBT) en flexibele macromoleculen (PE) hebben indrukwekkende mechanische eigenschappen in de vezelrichting, vooral wat betreft de treksterkte resp. stijfheid/modulus per eenheid van gewicht zoals weergegeven in figuur 10. Deze organische supervezels hebben nu eenmaal het voordeel van een lage soortelijke massa t.o.v. de klassieke anorganische materialen zoals glas en metalen (staal, aluminium).
De eigenschappen loodrecht op de vezelrichting zijn echter bepaald niet indrukwekkend (orden van grootte lager dan in de vezelrichting) waardoor de toepassing in vezelversterkte composieten, waar ook de druksterkte/compressiesterkte van belang is, niet probleemloos verloopt. Voornoemde supervezels zijn immers gebaseerd op lineaire, gestrekte moleculen waarbij in de ketens sterke covalente bindingen, maar tussen de ketens geen chemische binding aanwezig is.
Vezels waarbij tweedimensionaal een chemische binding aanwezig is, zijn de koolstofvezels. Deze zijn van minder recente datum dan de aramide en PE-vezels. Koolstofvezels werden al in 1879 door Edison gepatenteerd (gloeidraad in lampen) maar de ontwikkeling van sterke/stijve koolstofvezels (Carbon) dateert uit het begin van de jaren zestig (Rolls-Royce, RAF). Men ging daarbij uit van acrylvezels (PAN) die op zichzelf sterk noch stijf zijn, immers PAN is atactisch (zie hiervoor) en daardoor niet goed te ordenen (niet kristalliseerbaar) wat voor de vigerende toepassing van polyacrylonitril: textielvezels, geen probleem is. De acrylvezels worden verhit, waarbij de PAN moleculen worden omgezet in een laddervormig molecuul, zie figuur 9. Door een uitgekiend verhit- en verstrekproces worden vervolgens N- en H-atomen (als HCN resp. stoom) 'uitgekookt' en het geheel verkoold. Uiteindelijk verkrijgt men koolstof waarbij de C-atomen in lagen gegroepeerd zijn en met elkaar verbonden via covalente bindingen, vergelijkbaar met grafiet (merk op: in diamant is het C-atoom verbonden met 4 C-atoom buren, in de koolstofvezel en grafiet met 3 C-atoom buren en in de PE-vezel

Figuur 9. Van PAN- tot C-vezels, carbonisatieproces waarbij N- en H-atomen verdwijnen.

Figuur 10. Specifieke Sterkte vs. Modulus.

met 2 C-atoom buren). De grootte, pakking en relatieve oriëntatie van de 'C-sheets' in de koolstofvezels bepaalt de modulus en sterkte. Voor de bereiding van hoge-modulus (HM, zie figuur 10) koolstofvezels worden de vezels verhit (getemperd) tot 2600°C! Figuur 10 toont de specifieke waarden m.b.t. sterkte en modulus van de 'Carbon-fibres' in vergelijking met andere vezels.

Slotopmerkingen

De hiervoor geschetste ontwikkelingen op het gebied van de nieuwe generatie supersterke vezels is een momentopname. Er bestaat nog geen ideale supersterke vezel waardoor naast produktie-verbetering ook geheel nieuwe typen vezels te verwachten zijn.

De koolstofvezel bezit t.g.v. zijn '2-D' karakter (covalent gebonden C-atomen) een relatief hoge compressiesterkte t.o.v. vezels gebaseerd op lineaire macromoleculen.
Compressiesterkte/druksterkte is belangrijk voor structurele vezelversterkte composieten en de C-vezel is daarom, ook mede dankzij zijn hoge temperatuursbestendigheid, de vezel bij uitstek voor toepassingen in de lucht- en ruimtevaart (vezelversterkte epoxy). Een nadeel van de C-vezel is zijn brosheid (lage rek bij breuk) waardoor bijv. koolstofvezel/epoxy-composieten stootgevoelig zijn. De ontwikkeling van de koolstofvezel richt zich op twee typen resp. de HS (hoge-sterkte) en HM (hoge-modulus) vezels terwijl naarstig wordt gezocht naar goedkopere procesvoering c.q. grondstoffen (bijv. pek i.p.v. polyacrylonitril).
Aramidevezels worden minder toegepast in geavanceerde composieten (ruimtevaart) maar wel in bijv. de botenbouw en sportartikelen, vaak in combinatie met de koolstofvezels of glasvezel. De aramidevezel is taaier dan de C-vezel en behalve in composieten is er een groeiende toepassing in touwen, zeilen etc. In de jaren tachtig zullen zowel DuPont als AKZO deze vezel aanbieden op de markt, wat gunstig is voor de toepassing c.q. ontwikkeling van composieten en textiele weefsels.
De PE-vezel komt eind jaren tachtig in produktie (DSM/Toyobo, Allied). Deze vezel heeft een beperking t.a.v. het smeltpunt (ca. 150°C) wat prohibitief is voor bepaalde composiet-toepassingen. Deze vezel is superieur wat betreft zijn taaiheid (hoge rek tot breuk) waardoor weefsels van PE-vezels veel energie kunnen absorberen (ballistische toepassingen).
Een drempel voor een brede toepassing van de nieuwe generatie supervezels is de kostprijs, > *f* 50,–/kg, t.o.v. bijv. glasvezel (< *f* 10,–/kg). In het geval van de C-vezel lijkt deze kostprijs bijna structureel, wat niet het geval is voor aramide en de PE-vezel.

Literatuur

1. 'Ultra-High Modulus Polymers', A. Ciferri en I. M. Ward, Appl. Science Publ. London, 1979
2. 'Developments in Oriented Polymers', Ed. I. M. Ward, Appl. Science Publ. London, 1982
3. 'Polymer Liquid Crystals', Acad. Press, 1982
4. Advances in Polymer Science, Vol 59, 60 en 61, Springer Verlag Berlin, 1984
4. P. J. Lemstra en R. Kirschbaum, Polymer *26*, 1372 (1985)
6. W. Carothers en J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc. *54*, 1586 (1932)
7. Japan Chem. Week; 14/11-1985
8. A. Keller, Phil. mag. *2*, 1171 (1957)
9. W. O. Statton, J. Appl. Physics *38*, 4149 (1967)

Ir. R. J. Schliekelmann (Amstelveen)

VEZELVERSTERKT POLYMEER CONSTRUCTIEMATERIAAL

De lastdragende functie van vezelversterkte polymeren wordt in principe ontleend aan het verschil in stijfheid tussen de vezels en het polymere 'matrix' materiaal, waarin deze zijn ingebed. Hoe stijver de vezels in de richting van de last, des te groter is het aandeel dat de vezels in de lastdragende functie van het samengestelde materiaal hebben. Bij grote verschillen tussen de stijfheid van de vezels en de matrix leveren slechts weinig vezels reeds een belangrijke versterking en verstijving van het composiete materiaal.
Duidt men de elasticiteitmoduli voor vezels en matrix aan met resp. E_v en E_m dan is in afhankelijkheid van het percentage van het totale volume (V) dat door de vezels in de lastrichting wordt ingenomen het deel van de last dat door de vezels wordt gedragen als in onderstaande tabel.

E_v/E_m		20	10	2	1
	40	0,93	0,87	0,57	0,40
V%	30	0,90	0,81	0,46	0,30
	20	0,83	0,71	0,53	0,20
	10	0,69	0,53	0,20	0,10
			P_v/P_c		

Daarin zijn de indicatie's P_v en P_c respectievelijk de last gedragen door de vezels en door het composiete materiaal. Dit geldt voor doorlopende, continue, vezels in de richting van de last. Zijn de vezels veel korter, dan zijn deze getallen uiteraard lager, wegens het feit dat de last tussen de vezels onderling door de matrixhars moet worden overgedragen.
Het principe van vezelversterkte composiete materialen is ouder dan de mensheid. Materialen als hout en been ontlenen hun typische eigenschappen aan het samenspel tussen de eigenschappen van de matrixmaterialen en die van de stijve en sterke vezels. Zo bevat het menselijk skelet slechts ongeveer een liter aan stijve calciumfosfaatvezels; de rest is een slappe matrix die de krachten over de lastdragende vezels verdeelt.
Door het feit, dat het draagvermogen en de stijfheid van plaats tot plaats kan worden aangepast door de hoeveelheid en de oriëntatie van de vezels te variëren, bieden de vezelversterkte composieten extra dimensies voor het ontwerp. Het materiaal kan worden 'ontworpen' om een optimale functie van de uitwendige belastingen op een constructie te garanderen.
Helaas hebben de door de mens ontworpen en gefabriceerde vezelversterkte composiete materialen vooralsnog niet de perfectie bereikt, die de natuurlijke composieten reeds miljoenen jaren hebben. In dat besef wordt er in toenemende mate onderzoek verricht om het gedrag van deze materialen beter te leren kennen en op grond daarvan dat van de daaruit vervaardigde onderdelen en constructies beter te kunnen voorspellen.
Dat gedrag van vezelversterkte, composiete materialen onder uiteenlopende combinaties van uitwendige belastingen en omgevingscondities wordt bepaald door de fysische, chemische en mechanische eigenschappen zowel van de matrixhars als die van de vezels. Bovendien speelt daarbij de interactie tussen vezels en matrix een belangrijke rol. Onderzoek aan vezelversterkte polymere composieten is uiteraard gericht op alle mogelijke facetten van deze hoofdaspecten.

Gebieden van onderzoek

De vezels
Het grootste deel van de gangbare composieten met polymere matrix is gebaseerd op glasvezels. Deze hebben een stijfheid, die overeenkomt met die van aluminium. Aangezien vrijwel nooit alle vezels in een constructie in een richting zullen lopen zal de stijfheid van daarop gebaseerde compositie materialen nooit die van aluminium kunnen banaderen. Onderzoek is daarom reeds jarenlang gericht op de vervaardiging van vezels met een grotere stijfheid dan die uit glas.
Als resultaat daarvan ontstonden resp. de boron-, koolstof-, aramide- en zeer recentelijk, maar nog niet op de markt, de polyethyleen-vezels. Al deze vezels leveren ten opzichte van de glasvezels verbetering van een of meer aspecten.
Zo zijn de boron-vezels te dik, waardoor de handelbaarheid in de fabricage moeilijk is. De kostprijs is daarenboven dusdanig hoog dat de

toepassing alleen al daardoor beperkt is gebleven. Aramide-vezels leveren problemen wanneer zij aan drukspanningen in hun lengterichting worden blootgesteld. Zij hebben een lagere soortelijke massa dan glas en koolstof, gepaard aan een lagere kostprijs dan boron- en koolstofvezels. Alle drie genoemde geavanceerde vezels hebben het nadeel, dat de plastische breukrek zeer gering is, een aspect dat de nieuwe polyethyleenvezels nu juist in ruime mate wel bezitten. Die worden echter weer in hun toepassing beperkt tot hoogstens 100 °C wegens een lage temperatuurstabiliteit.
Ten aanzien van de kostprijs van de geavanceerde vezels blijft er nog wel veel te wensen over, hoewel de aramide vezels al wel belangrijk goedkoper dan boron- en koolstof vezels maar nog behoorlijk duurder dan glasvezels zijn. Op het gebied van vezelmaterialen zal het ondezoek dus voorlopig nog niet beëindigd zijn. Ook ten aanzien van de wijze waarop de vezels in de matrix worden geplaatst is nog veel onderzoek en ontwikkeling gaande. Zij kunnen als bundels of banden parallelle vezels, dan wel als weefsels in de constructie worden geplaatst. Het zal duidelijk zijn, dat de vezels zo recht mogelijk in de matrix dienen te zijn ingebed om een optimaal draagvermogen te ontwikkelen. Onderzoek en ontwikkeling van methoden voor het weven, breien en vlechten van vezels is daarom in volle gang.
Koolstof- en aramidevezels hebben ondanks de genoemde beperkingen toch bijgedragen tot de belangrijke doorbraak naar de geavanceerde vezelversterkte composieten, die gedurende de laatste decennia heeft plaatsgevonden.

De interactie vezel/matrix

Uitwendige belastingen moeten via de matrixhars op de vezels worden overgedragen. Daartoe is een goede en, onder alle omstandigheden, blijvende hechting tussen hars en de vezels nodig. Reeds ten behoeve van de glasvezels was dit probleem een onderwerp van diepgaand onderzoek. Een van de belemmerende factoren voor het verkrijgen van een goede hechting was de noodzaak om ter bevordering van de handelbaarheid van de vezels tijdens het spinnen en weven smeermiddelen, 'avivages', te gebruiken. Deze zijn echter van een dusdanige samenstelling, dat de hechting van een matrixhars op de vezels onmogelijk wordt gemaakt. De daarmee behandelde vezels moeten daarom een nabehandeling ondergaan om minstens deze smeermiddelen te verwijderen. Ter promotie van een werkelijke hechting werden een enige speciale behandelingsprocessen ontwikkeld.
Vele daarvan berrusten op hechtingsverbindingsmiddelen, die in staat zijn om enerzijds een chemisch/phsysische binding met het glas tot stand te brengen, waarna een overwegend chemische binding met de matrixharsen kan ontstaan. Vooral verbindingen op silaanbasis zijn hier succesvol gebleken. Door de fabrikanten van de jongere koolstof- en aramidevezels, werden soortgelijke behandelingen ontwikkeld. Dit probleem is daarvoor echter nog niet zo eenduidig opgelost. Er is nog veel onderzoek nodig om tot een optimale hars-vezelverbinding te geraken.
Overigens is een goede hars-vezelverbinding niet altijd een vereiste. Materialen, die een grote energieopname bij inslag loodrecht op het vlak van een constructie moeten hebben, zoals bij pantserplaat, vragen een vrijwel ontbreken van enige verbindingssterkte tussen vezel en hars.

De matrixharsen

De hoofdfunctie van de matrixharsen is de doorleiding van de uitwendige belastingen op de constructie naar de dragende vezels. Hoewel daarbij de matrix voornamelijk schuifspanningen ondervindt, zijn trekspannigen in de matrix zeker niet uitgesloten. Immers bij axiale vervorming van de vezels moet de matrixhars, die daarmee onverbrekelijk verbonden is meedoen. Ook loodrecht op de vezels kunnen in de matrix trekspanningen optreden. Dit kan het gevolg zijn van lasten loodrecht op het vlak van de constructie, maar ook ten gevolge van een neiging van de vezels om uit te knikken onder axiale drukspanningen. Tenslotte kunnen inwendige trekspanningen in de matrixhars ontstaan door verhinderde krimp van de hars door niet alleen temperatuurwisselingen, maar ook door volumevermindering als gevolg van de chemische reactie's die tijdens de harding van vooral thermohardende harsen voorkomen.
Aan de matrixharsen worden niet alleen eisen gesteld ten aanzien van het mechanisch gedrag onder belasting, maar ook worden eisen gesteld betreffende de wijze waarop de hars van een vloeibare fase, waarin de impregnering van de vezels moet geschieden, in een vaste fase overgaat. Zoals bekend geschiedt dit bij de thermohardende materialen door reactie van chemische componenten al of niet onder invloed van warmte en of straling door b.v. ultra-violet licht dan wel electronenstralen of onder invloed van hoogfrequente electromagnetische velden.
Bij thermoplasten daarentegen, wordt de matrix-

hars in gesmolten toestand in de vezelmassa geimpregneerd. In de vloeibare toestand moet de hars voldoen aan eisen betreffende de viscositeit, die tijdens het gekozen fabricage proces nodig is om een optimaal en luchtbel-vrij product te krijgen.
Verder worden er aan de harsen uitgebreide eisen gesteld betreffende stabiliteit onder omgeving-omstandigheden van temperatuur, vochtigheid, straling, chemische invloeden enz. Het daarmee samenhangende onaflatende onderzoek leidt tot een voortdurende stroom van matrixmaterialen, waaruit de constructeur kan en moet kiezen.

Het ontwerp van composiete producten

Heden staan de moderne constructeur onovertroffen hulpmiddelen, als computers en rekenprogramma's, ter beschikking om ingewikkelde constructie's zo goed mogelijk te ontwerpen. De technische publicatie's staan bol van de verhalen over CAD ontwerpmethoden. Deze werkwijzen zijn echter niet beter dan de basis materiaalgegevens, die in deze rekenprogramma's worden ingevoerd. De, uit het voorgaande gebleken, veelheid van variabelen maakt de taak van het ontwerpen uit vezelversterkte composieten niet eenvoudig. Daarom zal zeer veel onderzoek dienen te worden gericht op het nauwkeurig en eenduidig vaststellen van materiaal-eigenschappen van zowel vezels als de matrixharsen onder de operationele omstandigheden, waaraan de constructie's zullen worden blootgesteld.
Daarbij moeten ook de variaties bekend zijn, die normale variaties binnen de toleranties van het gebruikte fabricageproces in de materiaaleigenschappen zullen veroorzaken. Onvoldoend nauwkeurige bekendheid daarvan leidt al gauw tot het nemen van ruime slagen om de arm en grote veiligheidsfactoren, die de aantrekkelijkheid van de vezelversterkte composieten te niet doen.
Het spreekt vanzelf dat de beschikbaarheid van nauwkeurige methoden voor controle van het fabricageproces en inspectie van de eindprodukten daarbij onmisbaar is. Ook de invloed van afwijkingen in dit proces, die tot afwijkingen in de ideale kwaliteit kunnen leiden, moeten daarbij bekend zijn. Veel onderzoekprogramma's voor vezelversterkte polymeercomposieten zijn dan ook gericht op 'effects of defects'.
Het construeren in vezelversterkte composieten heeft veel overeenkomsten met het ontwerpen in hout. Iedere knutselaar weet, dat daarbij de vezelrichting hem op allerlei wijzen parten kan spelen. Vooral bij het maken van verbindingen tussen composiete onderdelen onderling en tussen composiete en metalen onderdelen kunnen complicaties optreden, die slechts met behulp van zeer gedetailleerde spanningsanalyses kunnen worden overwonnen. Ook hierbij zijn nauwkeurige materiaalgegevens onmisbaar. In het laatste geval is goede kennis van de gelijmde metalen verbindingen onmisbaar.

Conclusie

De mogelijkheden van vezelversterkte composieten als constructiemateriaal worden dusdanig veelbelovend geacht dat er wereldwijd een enorme onderzoekingsspanning plaats vindt om voldoende kennis over de eigenschappen van deze materialen te verwerven.
Als voorbeeld moge dienen, dat in april 1986 tijdens de halfjaarlijkse conferentie van de 'Society for the Advancement of Materials and Process Engineering, SAMPE' te Las Vegas circa 7000 belangstellenden waren samengestroomd om o.m. van de resultaten van ruim 200 onderzoeken op het gebied van vezelversterkte polymeer composieten kennis te nemen.
In dit licht gezien is het door de Nederlandse overheid ingestelde Innovatiegerichte Onderzoek Programma Polymere Composieten en Bijzondere Polymeren, IOP-PCBP, een uiterst bescheiden inspanning om de Nederlandse industrie in dit vakgebied te ondersteunen. Naast kwantiteit is bij ieder onderzoek de kwaliteit van groot belang. Het feit dat het KRITNO in het IOP-PCBP en vele andere onderzoekprogramma's voor de industrie in dit vakgebied een belangrijke rol speelt is uit dat oogpunt gezien van groot belang. Hierbij wordt de wens uitgesproken dat deze activiteit, wegens het enorme belang dat aan de vezelversterkte polymere materialen moet worden toegekend, sterk zal kunnen worden uitgebreid. Ook bij het vertalen van onderzoekresultaten naar toegankelijke gegevens, waarmee een constructeur zonder risico en doelmatig kan werken, is voor het KRITNO een belangrijke taak weggelegd.

Ir. W. H. M. van Dreumel – Technische Hogeschool (Delft)

Moderne vezelversterkte materialen

Lichte, sterke vezels, ingebed in een kunststof, kunnen in de richting van de optredende belasting worden georienteerd. Composieten kunnen daardoor grote lasten dragen bij een lage vervorming en een laag gewicht.
Sterkte en stijfheid van vezelversterkte kunststoffen worden ontleend aan garens. Het is dan ook niet verwonderlijk dat ontwikkelingen op het gebied van deze materialen sterk beïnvloed zijn door textieltechnieken. Weefsels worden algemeen als versterking van kunststoffen toegepast, terwijl ook vlechtsels een ruim toepassingsgebied vinden.
Maar ook zaken zoals het voorbehandelen van garens en het impregneren met harssystemen sluiten goed aan bij de textiel-activiteiten. Dat de Nederlandse textielnijverheid niet is achtergebleven en in sommige gevallen zelfs een voorsprong heeft opgebouwd moge blijken uit de aan te halen voorbeelden.
In tegenstelling tot de suggestie die door het begrip 'advanced composites' gewekt wordt, is de verwerking van composietmaterialen nog sterk

Figuur 1.

ambachtelijk. Voorgeïmpregneerde materialen worden handmatig op maat gesneden en met behulp van mallen verwerkt. Ook in de als vooruitstrevend bekend staande vliegtuigindustrie is handmatige verwerking gebruikelijk. In dit deel van het TNO jubileumboek zullen de vezelversterkte composieten aan een kritische blik onderworpen worden, waarbij hoofdzakelijk de moderne vezelversterkingen (koolstof, aramide) aan de orde zullen komen.
Materiaaleigenschappen, verwerkingstechnieken en toepassingen zullen aangestipt worden. Hierbij wordt een accent gelegd op ontwikkelingen welke een meer industriële benadering van produktfabricage in het vooruitzicht stellen.

Ontwikkeling van het vakgebied

Zoals wel meer het geval is met nieuwe veelbelovende technische ontwikkelingen, is de groei van de composietenmarkt sterk achtergebleven bij de aanvankelijke verwachtingen, hetgeen duidelijk geïllustreerd wordt door figuur 1. Deze figuur geeft voor Europa het verbruik van koolstofvezels aan in 1980. Hierbij is een onderscheid gemaakt tussen enkele toepassingsgebieden. Bovendien is het in 1980 geschatte verbruik voor 1985 aangegeven. Hiervan is slechts ongeveer de helft gerealiseerd. De geremde groei komt ook duidelijk tot uiting in figuur 2. Het aandeel van de composietmaterialen in de vliegtuigconstructie zal zich rond de 20% stabiliseren, als er niet een ingrijpende vernieuwing van de technologie plaatsvindt. Handmatige fabricageprocessen met chemisch actieve harsen in dure tijdrovende autoclaven zullen plaats moeten maken voor rationele processen welke meer perspectieven bieden voor een industriële aanpak.
De componenten van verkeersvliegtuigen waar composieten momenteel toegepast worden, maken meestal geen deel uit van de dragende vliegtuigconstructie. De primaire delen die in de nabije toekomst op het programma staan (foto 1),

Figuur 2.

Foto 1.

vragen nog de nodige ontwikkeling. De resultaten tot nu toe zijn niet altijd even positief. Ook in kleinere vliegtuigen is de introductie van composieten niet zonder problemen geweest. Zowel de uit overwegend koolstof opgebouwde Lear Fan als de Avtek 400 (foto 2) welke voornamelijk uit aramide bestaat, ondervinden grote technische en commerciële tegenslagen. Een andere groeiremmende factor, die voornamelijk de toepassingsgebieden buiten de luchtvaart beheerst, is de hoge grondstoffenprijs. Figuur 3 geeft, ter indicatie, de kiloprijzen van voorgeïmpregneerd aramide en koolstof in vergelijking met de klassieke constructiematerialen.

De rol van de textielindustrie

De textielindustrie heeft de uitdaging van de nieuwe materialen aangenomen en heeft zich, geleid door haar traditionele vaardigheden, een nieuw vakgebied eigen gemaakt. Het hanteren van vezels heeft een lange geschiedenis. Spinnen, weven, breien en vlechten zijn aloude technieken.

Foto 2.

Hoewel de moderne textielmachines heel wat beter toegerust zijn dan hun voorlopers, zijn de grondbeginselen niet sterk gewijzigd. Toch moesten er twee fundamentele problemen opgelost worden. Het minst moeilijke probleem lag in de aard van de nieuwe technische vezels. Hoge sterkte, gekoppeld aan een extreem lage rek, vraagt om de nodige machineaanpassingen. Bovendien is het vezeloppervlak van de nieuwe vezels bijzonder gevoelig. Het brosse koolstof geeft snel aanleiding tot filamentbreuk terwijl aramide gemakkelijk pluist. Voor deze nieuwe materialen moest het textielvak opnieuw geleerd worden.
Een veel gecompliceerder probleem werd echter gevormd door het nieuwe type klant. De traditionele afnemer was te vinden in de textiel-

Figuur 3.

wereld zelf. Mensen met dezelfde taal en hetzelfde materiaalbegrip. De nieuwe eindgebruiker echter gedraagt zich anders. Hij denkt in eenheden van MegaPascal inplaats van Denier. Hij is geïnteresseerd in vezel-matrix interface problemen, in mechanische eigenschappen, in breukrek inplaats van kleur, textuur en patroon. De kloof tussen Megafascal en de Denier bestaat nog steeds. Het is daarom van belang dat de textielindustrie, de eindgebruikers en de onderzoekers nauw samenwerken in het belang van een brede ontwikkeling van het composietenvakgebied. Een gebied dat nog voor een groot deel geëxploreerd moet worden. De drijfveer voor een textielbedrijf om zich te richten op vezelversterkingen, komt niet zelden uit de textielindustrie zelf. In veel gevallen is de leverancier van textielgarens tevens de producent van de moderne versterkingsvezels. De nieuwe vezels bieden een uitstekend perspectief om diversificatie in het produktenpakket aan te brengen. Tegenwoordig hebben de geavanceerde producten van de textielindustrie dan ook hun weg gevonden in vele commerciële toepassingen. Weefsels worden in een groot aantal varianten vervaardigd (foto 4). Afhankelijk van de

Figuur 4.

toepassing kan gekozen worden voor weefsels waarin de garens stevig verankerd zijn, of voor lossere bindingen, welke dubbele krommingen goed kunnen volgen. De verhouding tussen het aantal garens per centimeter in schering en inslagrichting kan naar wens ingesteld worden. Zo

Figuur 5.

Figuur 6.

kunnen zeer sterk gerichte weefsels gebruikt worden op plaatsen waar de losse structuur van volledig unidirectioneel materiaal moeilijk te verwerken is.

Vlechtsels vormen een flexibel halffabrikaat, inzetbaar op een breed terrein. In veel gevallen biedt de combinatie van een vlecht met vezels onder een hoek en een smal weefsel met de vezels in langsrichting voordeel bij de opbouw van slanke balken (fig. 5).
Figuur 6 laat zien dat combinatie van brede weefsels en vlechtsels panelen kan opleveren met een bijzondere opbouw. Door de vlakke samenstelling is de bouw van cellulaire panelen relatief eenvoudig te realiseren, zonder gebruikmaking van ingewikkelde mallen. In langsrichting kunnen ze hoge druklasten opnemen.
Alvorens in te gaan op het brede toepassingsgebied van de moderne composietmaterialen, is het verstandig eerst enkele elementaire zaken op een rij te zetten.

Enkele materaaleigenschappem

In figuur 7 is op de verticale as de breeklengte van een niet geïmpregneerd garen uitgezet. De figuur laat zien dat, als een aramide draad aan een helikopter gehangen wordt, de draad onder het eigen gewicht bezwijkt bij een lengte van bijna 250 kilometer. De sterkste staalsoort bezwijkt daarentegen 'al' bij een lengte van minder dan vijftig kilometer.
ARAMIDE, VIJF MAAL STERKER DAN STAAL is dan ook een veel gehoorde uitdrukking. Deze uitdrukking is echter alleen maar van toepassing op de conditie die naast de grafiek is afgebeeld. In een constructie kan de vezel pas functioneren als hij is ingebed in een kunststof. Het extra gewicht van de kunststof die nodig is om een composiet te maken, laat de vergelijking

Figuur 7.

Figuur 8.

met staal minder spectaculair uitkomen. Bovendien kan de geïmpregneerde vezel slechts belasting in één richting opnemen. Vijf maal sterker dan staal is dan ook een nogal ongenuanceerde benadering van de bovengrens van deze moderne vezel. Het is goed ook even stil te staan bij een andere grens. Van aramide composieten wordt het argument dat de druksterkte erg laag is, wel gebruikt om van verder nadenken over dit uitdagende materiaal af te zien. De druksterkte van een aantal materialen is in figuur 8 weergegeven. In slanke constructies echter, zal het materiaal uitknikken nog voordat de druksterkte bereikt is. De grens waarbij een constructiedeel uitknikt wordt mede bepaald door de stijfheid van het gebruikte materiaal, niet door de druksterkte.
Hoewel de druksterkte van aluminium zelfs nog lager is dan die van aramide, kunnen er zeer grote vliegtuigen mee gebouwd worden.
Zoals vijf maal sterker dan staal een ongenuanceerde benadering is van de bovengrens van aramide, zo is de lage druksterkte een ongenuanceerde benadering van de ondergrens van dit veelbelovende materiaal.

Figuur 9. Euro Carbon.

Toepassingen

De luchtvaartindustrie neemt een leidende positie in als het gaat om het gebruik van moderne vezelversterkte materialen. Figuur 9 toont de toepassing van vlechtsels in een ultra lichte vliegtuigstoel, ontwikkeld door British Aerospace met gebruikmaking van vlechtsels van Nederlandse herkomst. Een ultralichte vliegtuigstoel, waarin unidirectioneel materiaal en weefsels zijn toegepast, is afgebeeld op foto 3. Gewichtsreductie is voor de lucht- en ruimtevaart

Foto 3. Bosman/TH-D.

Foto 4. Wilmer.

een belangrijke drijfveer voor de toepassing van composieten. Voor sommige medische toepassingen is gewichtsreductie evenzeer belangrijk (foto 4). De vrijheid gecompliceerde vormen te kunnen realiseren, maakt het gebruik

Foto 5. Ambiro.

van composieten extra aantrekkelijk. De toepassing van vezelversterkte thermoplasten in prothesen en orthesen geeft als aanvullend voordeel dat de geometrie achteraf nog gecorrigeerd kan worden door plaatselijke verwarming. Het gebruik van vlechtsels is in sportartikelen erg populair. Veel tennis-, squash- en badmintonrackets worden met vlechten gefabriceerd. Vanwege de complexe vorm, de aard van de belasting en fabricage aspecten vormen vlechten een ideaal uitgangspunt. Foto 5 laat met vlechten gefabriceerde rackets zien. Moderne vezelversterkte kunststoffen hebben hun

Foto 6. Satco.

Foto 7. Arrow.

Foto 8. Eurotool.

Foto 9. Euro Carbon.

weg gevonden in een groot assortiment sportgereedschappen. Skistokken, ski's, hockeysticks, boten, masten, fietsen en ultra lichte vliegtuigen (foto 6) zijn er enkele voorbeelden van. Foto 7 geeft een wedstrijdroeiboot weer, welke met succes in composieten is ontworpen en gebouwd. Dat licht construeren in vezelversterkte kunststoffen mogelijk is, demonstreert foto 8. De hier afgebeelde wedstrijdskiff heeft, bij een lengte van acht meter, een gewicht van slechts zeven kilogram.

Omdat vlechtsels en weefsels voortkomen uit de

Foto 10. Polymarin/TH-D.

textielindustrie, ligt het voor de hand dat onderdelen voor textielmachines opnieuw ontworpen zijn met gebruikmaking van composieten. Met in composiet uitgevoerde slaglatten voor weefgetouwen is dan ook veel geëxperimenteerd.

Een spoelnaald zoals afgebeeld in foto 9 wordt blootgesteld aan snelle oscillaties. Verlaging van het massatraagheidsmoment, zonder stijfheidsverlies, laat een hoger produktietempo toe.

Een toepassing van vlechtsels met grote diameter kan gevonden worden in windmolenbladen, zoals het tipvaanblad in foto 10.

Foto 11. Head.

Nieuwe ontwikkelingen

Harssystemen staan momenteel nadrukkelijk ter discussie. Zowel de eigenschappen als de verwerkingsmethoden van de gebruikelijke thermohardende harssystemen zijn in veel gevallen niet bevredigend.
Twee ontwikkelingen ondervinden een brede belangstelling.
– Harsinjectie methoden (Resin Tranfer Moulding) vereenvoudigen de fabricage met thermoharders aanzienlijk. Op dit gebied zijn al veelbelovende resultaten geboekt. Foto 11 toont een detail van een tennisracket, dat vervaardigd is met behulp van resin transfer moulding. Met name voor auto-onderdelen (foto 12) wordt harsinjectie kansrijk geacht.
– De al even genoemde thermoplasten genieten evenzeer een levendige belangstelling, onder andere vanwege de korte cyclustijden die ze toe laten. Door met continue vezels gewapende thermoplasten te verwarmen, kunnen ze in relatief eenvoudige gereedschappen tot onderdelen met grote krommingen geperst worden. Deze nieuwe technologie leent zich bij uitstek voor fabricage op grote schaal. Temeer daar ze zich eenvoudig cohesief laten verbinden. Door plaatselijke toevoer van warmte wordt de verbinding tot stand gebracht. Mogelijke verbindingstechnieken zijn warm stempelen, walsen, ultrasoon puntlassen en inductief versmelten. Met een thermoplast geïmpregneerde materialen laten zich schoon verwerken. Ze zijn chemisch niet actief waardoor ze onbeperkt houdbaar zijn. Een zekere mate van recycling is mogelijk.
Een concrete toepassing van een met continue vezels versterkte thermoplast is afgebeeld in foto 13.

Foto 12. Kick Design.

Foto 13. ICI/Specmat.

Foto 14.

Een andere luchtvaarttoepassing is te vinden in het vliegtuiginterieur. De eisen ten aanzien van brandveiligheid, rook-emissie en toxiciteit, vereisen de ontwikkeling van geschikte, zeer hoogwaardige harssystemen.
Nieuw ontwikkelde thermoplasten voldoen aan de extreme eisen die gelden voor het vliegtuiginterieur. Vliegtuiginterieuren (foto 14) zijn voor een belangrijk deel uit sandwichpanelen opgebouwd. Voor de bouw van sandwichpanelen in thermoplastisch materiaal zijn aantrekkelijke fabricagemethoden in ontwikkeling.

Tot slot

Nederlandse ontwikkelingen op het gebied van de

moderne vezelversterkte materialen vinden internationaal erkenning. Op verschillende gebieden kan zelfs van een vooruitgeschoven positie gesproken worden. De uitgangspunten zijn uitermate gunstig. Een vrijwel volledige infrastructuur staat ter beschikking. Vanaf de garenfabrikant via wevers, impregneerders en vlechters tot een uitgebreide kunststoffenverwerkende industrie. Een belangstellende overheid, een scheppende vliegtuigindustrie, gerenomeerde onderzoeksinstituten, en georganiseerde samenwerkingsverbanden zorgen voor de nodige uitstraling. Twee facetten verdienen echter de aandacht.

– Construeren in composieten vereist bijzondere vaardigheden. Willen de ontwerpers van straks in staat zijn de voordelen van sterke vezels in produkten tot uiting te laten komen, dan zullen ze nu opgeleid moeten worden. Met name verdient de composietenopleiding op HTS niveau extra aandacht. Initiatieven vanuit deze opleiding zullen dan ook nadrukkelijk ondersteund dienen te worden.

– Een ander aspect is de vertaling naar concrete produkten, toegespitst op de meer algemene toepassingen buiten het luchtvaart gebeuren. Een lage drempel naar de onderzoeksinstituten moet optimale kansen kunnen bieden aan creatieve ideeën uit het bedrijfsleven.

In de komende jaren zullen de vezelversterkte kunststoffen zich een plaats gaan veroveren als breed inzetbaar constructiemateriaal. Het zal interessant zijn, aan het eind van het voor ons liggende decennium, dus bij het VIJFTIG-jarige jubileum van het KRITNO, terug te kijken op de ontwikkelingen die nu nog voor ons liggen. Als die ontwikkelingen gelijkenis vertonen met de gebeurtenissen op het gebied van de ongewapende kunststoffen, dan ziet de toekomst er veelbelovend uit.

Prof. Dr. Ir. H. E. H. Meijer – DSM Research (Geleen)

Polymeerverwerking

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

Inleiding

Vroeger begon je in een schuur met een zak korreltjes op een tweedehands machine produkten te spuiten of te extruderen. Nu koop je bij de, veelal duitse, machinefabrikant een hal volledig geautomatiseerde lijnen met centrale computer-controle en verwerk je door de grondstofleverancier gespecificeerd en in bunkers gestort materiaal volgens opgave tot massafabrikaat. Is de produktie hoog genoeg en de afschrijving navenant snel dan krijg je met een zich continu vernieuwend machinepark automatisch de nieuwste snufjes binnen. Is er een betere of goedkopere grondstofaanbieder dan laat je hem bewijzen dat zijn materiaal op jouw machine voldoet. In beide gevallen is vooral marktkennis, handhaving en vernieuwing, van belang en verwerkingskennis ondergeschikt. Dat verandert pas als er iets misgaat. De capaciteit loopt terug, het uitvalpercentage stijgt, de produktie stopt. Of de markt is verzadigd en vraagt een beter, ander of natuurlijk altijd: goedkoper produkt.

Ontwikkelingen

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

Vernieuwingen in verwerkingsprocessen en polymeren vinden voornamelijk plaats bij de leveranciers van machines en grondstof. Fabrikanten met marktkennis, verkregen door de juiste contacten of voorwaartse integratie, hebben de meeste kans op ook commercieel succesvolle ontwikkelingen. Desondanks zijn de meeste ontwikkelingen voorspelbaar en autonoom: De machinefabrikant verhoogt de doorzet (meer kilo's per uur per kilo machine) verlaagt het energie-verbruik (en de specifieke energie) en werkt aan nog verdergaande automatisering (vastleggen van procescondities bv. voor automatische snelle opstart) en kwaliteitsbewaking door meten en terugkoppelen op het proces, nodig door zich wijzigende omstandigheden en variaties in grondstof.
De grondstoffabrikant zoekt naar methoden om meer constant en goedkoper te produceren, naar polymeren met een beter verwerkingsgedrag (vloei) met behoud van produkteigenschappen (slagvastheid), naar verwerkbare hoger smeltende materialen met een hogere gebruikstemperatuur, of eenvoudig naar materialen die in de verwerking hetzelfde gedrag vertonen als dat van de concurrent en naar materialen die geschikter zijn voor bepaalde verwerkingsmethoden (van rotatie-gieten en persen naar spuitgieten en spinnen lopen typische afschuifsnelheden decaden uiteen; een belangrijke verwerkingseigenschap als de viscositeit is bij polymeren zeer sterk afhankelijk van die afschuifsnelheid).
Een typische beschrijving van de bulkmarkt; echter polytheen bijvoorbeeld is momenteel nog slechts

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

Verwerkingskennis

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

Vernieuwingen

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

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

Vakgebied

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

Historisch waren in eerste instantie juist chemici actief op dit gebied, omdat ze hun gesynthetiseerde polymeren via de smelt moesten vormgeven. Later bemoeiden voornamelijk werktuigbouwers zich met verbeteringen van machineconstructies, terwijl fysici het materiaalgedrag probeerden te beschrijven in de reologie.
Overwaardering van een van deze gebieden is niet goed. Constitutievergelijkingen onderscheiden niet altijd tussen polymeergradaties, modelbeschrijvingen lopen achter bij empirische ontwikkelingen maar hierin kan geen rechtvaardiging worden gevonden om dan maar proberenderwijs op elke soort en grootte machine, voor elk materiaal opnieuw ellenlange proevenseries op te zetten.
De polymeerchemicus ontwikkelt een materiaal dat in het eindprodukt bepaalde eigenschappen dient te hebben. Soms kan hij deze relatie direct leggen, meestal heeft de tussenliggende verwerkingsstap invloed op die eigenschappen.
Een voorbeeld: directe polymerisatie van RIM Nylon in een eenvoudige plaatmatrijs. De slagvastheidsverbeteraar is, in de vorm van een prepolymeer, al chemisch gebonden aan de versneller.
Toch variëren ook hier de eigenschappen met de plaats in of dikte van de matrijs, omdat ze afhangen van bijvoorbeeld de thermische omstandigheden via de reactiesnelheid.
Meestal zijn er meer en gecompliceerdere stappen tussen chemie en eigenschappen nodig. Vaak wordt het hele tussengebied als een zwarte doos beschouwd en worden relaties gelegd tussen ingangs- en uitgangsgrootheden. Oud voorbeeld: via regressieanalyse opstellen van een formule die de opbrengst van een extruder uitdrukt in willekeurige machten van instel-, machine- en polymeerparameters. Handig voor interpolatie tussen de (vele) metingen (nodig ter verbetering van correlatiecoëfficiënt) mits dezelfde extruder en hetzelfde polymeer worden gebruikt.
Recenter voorbeeld: (op internationaal reologiecongres 1982) schroefmoment, toerental en smeltindex worden gekoppeld aan de eigenschappen van een spuitgietprodukt.*
Van verwerkingskennis kan pas worden gesproken als extrapolatie naar andere machines of polymeren mogelijk wordt en als eisen aan machinegeometrie of polymeereigenschappen kunnen worden gesteld.

Deelgebieden

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

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

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

spanningen die in het materiaal ontstaan leiden bij het wegnemen van de wanden (uittreden uit de kop) tot vormveranderingen (zwellen) en lasplaatsen laten zwakke plaatsen achter (samenvloeinaden).
Zeker voor berekeningen van (wegebbende) spanningen in het materiaal zijn meer geavanceerde constitutievergelijkingen nodig dan de wet van Newton. De reologie houdt zich, bescheiden, bezig met het opstellen van die vergelijkingen. Het is een mooi vak, fundamenteel en moeilijk vanwege die algemeenheid. Vooral nu de nadruk wordt gelegd op de relatie tussen continuüm mechanica en molecculaire modellen wordt de bruikbaarheid vergroot. Verwerking is echter voornamelijk geïnteresseerd in toepassing van constitutievergelijkingen in stromingen.
Bestudering van het lassen van smelt ontstijgt het niveau van het maken van holle voorwerpen (zakjes, fles, folie, buis: niets anders dan het aanelkaar plakken van in de doornhouder gesneden repen smelt) als men bedenkt dat de verwerking in wezen niets anders is dan het lassen van korreltjes.
Verwerking beperkt zich niet tot het via een kop vormgeven van smelt, maar betrekt zich ook op de verstrekprocessen, boven of onder het smeltpunt, buiten de kop. Omdat ook hier een zuiver visceuze beschrijving niet meer toereikend is, vindt men de eerste praktische toepassingen van de reologie hier. Vaak wordt het niet isotherme karakter van de rekstromingen, voorlopig nog even, verwaarloosd. Minstens zo vaak worden de mogelijkheden om juist in deze stap unieke eigenschappen te geven aan polymeer of blends, onderschat.
Vormgeving vindt niet alleen plaats in een kop of door verstrekking buiten een kop, maar ook door direct spuiten in een mal. De wanden van de mal zijn in het algemeen koud, de spuitsnelheden groot en materialen krimpen bij stolling. Hierdoor ontstaan in het spuitgietproces ingevroren oriëntaties en spanningen die niet alleen de vormvastheid van het produkt beïnvloeden maar ook de eigenschappen.
Stolling in aanwezigheid van een temperatuurgradiënt vindt overigens in de meeste vormgevingsprocessen plaats (tegenvoorbeeld: stolling door plotselinge drukverhoging). Ook hier zal telkens een deel van de spanning relaxeren (ook bewust: temperen) zodat een viscoëlastische constitutievergelijking (boven en onder het stolpunt) nodig is voor modelvorming.
Opvallend in de beschrijving van de deelgebieden is de beperking tot verwerking van thermoplasten in traditionele toepassingsgebieden. Dit slechts ter illustratie van het niet direct innovatieve karakter van de bestaande modelvorming.
Ook het feit dat Lindt de laatste jaren specifieke (R)RIM-congressen organiseert kan niet verdoezelen dat thermoharderverwerking, RIM PUR en RIM Nylon, toch voorwaar geen nieuwe gebieden in de polymeerverwerking, nog steeds in de empirie zijn blijven hangen. Modelvorming op dit gebied zou iets van de achterstand die er is t.o.v. de thermoplast-wereld kunnen wegwerken.

Modelvorming

Mede gezien de aanzienlijk toegenomen mogelijkheden om numerieke berekeningen uit te voeren, democratisering van de computer zouden ze dat in de beginjaren zeventig genoemd hebben, is het oplossen van gekoppelde impuls- en energievergelijkingen (stof- en warmtetransport) geen echt probleem meer. Voor het eenvoudiger geval van warmtetransportproblemen kan het standaardboek van Carlslaw en Jaeger in de kast blijven staan omdat een universeel numeriek programma met willekeurige begin- en randvoorwaarden binnen een dag door elke HTS-er kan worden afgeleid en geprogrammeerd.
De voortgang in sterkte- en stromingsberekeningen van complexe geometrieën met ingewikkelde constitutievergelijkingen met behulp van eindige elementen programma's is verbazingwekkend. Verkoop van gebruiksvriendelijke programma's is goede business vandaag de dag, echter de kennis die men in huis moet hebben om dit soort programma's te gebruiken als hulpmiddel bij het ontwerpen en verbeteren van produkten en processen moet niet onderschat worden.
Tevens is het de vraag of een nacht rekentijd op een grote computer om één situatie door te rekenen nog wel nuttig is en versnellend werkt. Eenvoudige, doorzichtige modelvorming, mogelijk door het aantal veronderstellingen te vergroten, geeft vaak voldoende begrip en verliest zich niet in discussies of een golfpatroon in een uitkomst het gevolg is van viscoëlastische effecten of van numerieke instabiliteiten.
Ook voor meedraaiende dubbelschroefextruders met haast eindeloze variatiemogelijkheden in schroefontwerp en voor stiftextruders is dit soort modellen in ontwikkeling.

Verwerkingstechnieken

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

modellen ondersteunend en versnellend werken. Bovendien geven ze de mogelijkheid kennis te objectiveren en door te geven. Zoals al aangegeven vinden nieuwe ontwikkelingen in verwerkingstechnieken voornamelijk plaats op de randgebieden waar polymeerverwerking, -fysika en -chemie elkaar ontmoeten.
Combinaties van materialen in meerlagen-produkten is al verregaand gerealiseerd in de verpakkingsmarkt waar fysisch min of meer tegenstrijdige eisen als water én zuurstof ondoorlatendheid gevraagd worden. Het stijgende aantal gespecialiseerde coëxtrusie congressen spreekt hier voor zich. De ontwikkelde technieken, nu langzaam uitgebreid tot drie, vijf of nog meerlaags spuitgietvoorwerpen met centrische of excentrische kernen en tot 'in mould coating' technieken bij het spuitgieten van thermoharders, hebben een veel grotere potentie voor veel meer toepassingsgebieden.
Tegenstrijdigheden als stijfheid en slagvastheid kunnen worden opgelost door speciale constructies (rubber bumper met stalen steunplaat) door materialen fysisch (PP + rubber) of chemisch (RMPP) te blenden, vaak gecombineerd met een verbeterd ontwerp (verribbing) of door wapening met lange of korte vezels (komposieten; ook RRIM).
Vooral blenden biedt legio combinatie-mogelijkheden. Vaak is chemie nodig om tegengestelde materialen lokaal een beetje mengbaar te maken ('compatibilizers' toevoegen, polaire groepen enten op apolaire materialen), of thermodynamica om meng- en ontmenggebieden vast te stellen en te benutten. Ondanks deze maatregelen komt de morfologie van een blend tijdens de verwerking vaak niet in evenwicht. Daarmee zijn de produkteigenschappen nogal verwerkingsafhankelijk, zijn redenen geschapen voor langdurige researchprogramma's op verschillende verwerkingsmachines met variabel schroefontwerp, voor eindeloze rijen publikaties en talloze gespecialiseerde congressen. Ook voor randgebieden als moleculaire composieten, interpenetrerende netwerken, in situ gepolymeriseerde semi IPN's of halverwege het proces partieel gecrosslinkte blends.
In het streven naar uiterste eigenschappen van materialen, voor directe toepassing of als versterkingsmiddel in lichte stijve constructies, via ultra oriëntatie en uitrekken middels directe polymerisatie of verstrekprocessen is het probleem dat de oriëntatiesnelheid tijdens de vormgeving wordt tegengewerkt door de relaxatiesnelheid van de moleculen of bundels moleculen. Om relaxatietijden te vergroten wordt bij verhoogde temperatuur in de vaste fase verstrekt maar ook in de onderkoelde oplossingen en smelten. Soms kan de limiet van de 'natuurlijke' verstrekgraad in de vaste fase worden omzeild door een speciale verwerkingstechnologie ('koud' rollen analoog aan het walsen van staal, 'disentanglen' in het geltechnologieproces, snel afkoelen om fase-scheiding vóór kristallisatie te voorkomen in sommige oplossings-spin processen enz.). Ook de normale smeltprocessen waar oriëntatie wordt bereikt door verstrekken in een afkoelende smelt kunnen op verschillende manier worden verbeterd en geoptimaliseerd. Produkten met complexere geometrieën dan vezel, film, plaat of buis kunnen worden gemaakt met computergestuurde wikkeltechnieken maar ook, minder hoogdravend maar wel met meer beperkingen in vormgeving, door dieptrekken van halffabrikaten of met nog meer beperkingen t.a.v. de oriëntatie door spuitgieten van anisotrope materialen zoals vezelgevulde polymeren, LCP's, moleculaire composieten en blends.

Conclusie

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

Prof. Dr. H. Janeschitz-Kriegl – Johannes Kepler Universität (Linz, Oostenrijk)

FUNDAMENTELE ASPECTEN VAN DE VORMGEVINGSTECHNIEKEN, DE ROL VAN MODELPROEVEN

Terugblikkend op 16 jaar TNO (1952-1968) wordt mij duidelijk, dat ik daar met de probleemstellingen in aanraking kwam, die mij ook later bezig zouden houden. Tevens begreep ik, dat kwantitatieve beschrijvingen van vormgevingsprocessen maar zelden mogelijk zijn. Een goed kwalitatief inzicht kan echter nooit gemist worden. Maar er is nog een tussenoplossing mogelijk : De kwantitatieve beschrijving van een modelproef. In een dergelijke proef wordt de realiteit vereenvoudigd ten bate van de theoretische mogelijkheden, waarbij in het algemeen interessante aspekten naar voren komen.

Een model voor Extrusie en Spuitgieten

Hiervoor denkt men gauw aan een capillair rheometer. Een wat minder symmetrisch apparaat – een spleet rheometer – geeft echter duidelijk meer mogelijkheden. Het 'capillair' heeft in dit apparaat een rechthoekige dwarsdoorsnede met zeer ongelijke lengten van de rechthoekzijden ($b \geqslant 10a$). In de brede zijwanden kunnen gemakkelijk drukmeters, die de stroming niet verstoren, worden geplaatst. [1, 2, 3, 4]. Met dit apparaat ziet men heel gauw, dat het drukverloop langs het capillair (in tegenstelling tot de algemene veronderstelling) in het algemeen niet lineair is. Er zijn gevallen bekend, waar de drukgradiënt na de intrede wel twee keer zo hoog is als in de buurt van de uittrede. Voor niet al te snelle stroming kan dit aan de drukafhankelijkheid van de vloeieigenschappen worden toegeschreven [5]. Ook kunnen in de brede zijwanden glasvensters worden geplaatst, waardoor een meting van het verloop van de stromingsdubbele breking [6, 7] over de lengte van het spleetcapillair mogelijk wordt (zie fig. 1). Met de dubbele breking hangen normaalspanningen en het opzwellen van de geëxtrudeerde streng [8] samen. Soortgelijke verschijnselen treden in buis- en spleetmatrijzen op. Kort geleden kwam er een nieuwe toepassing bij [9].
Er werden spleetcapillairen van dezelfde dwarsdoorsnede maar van sterk variërende lengten gebruikt, om een bandje van gesmolten polypropeen op een koelwals te extruderen, waar dan een gekristalliseerd laagje ontstond, dat sterk van de oriëntatie in de smelt bleek af te hangen (zie fig. 2). Zoals men mag verwachten, neemt de dikte van de op die manier gevormde randzone met de lengte van het spleetcapillair bij gelijke extrusiesnelheid toe, aangezien ieder oriëntatieproces in de smelt zich moet kunnen instellen. Dat dit effekt echter zo uitgesproken is, had niemand verwacht. Bij het spuitgieten ontstaan dit soort randzones gedurende het vullen van de matrijs. In de beschreven modelproef worden de processen van oriëntatie en afkoeling (met fase-overgang) echter tijdelijk van elkaar gescheiden. Hierdoor kan het afkoelproces (zonder verstorende convectie van warmte in de stromingsrichting) beter worden bekeken. Dit proces is toch al in het eendimensionele geval moeilijk genoeg [10, 11]. Tot nu toe is een zekere classificatie van verschijnselen,

Figuur 1. Dubbele breking in spleetcapillair als funktie van de gereduceerde afstand van de intrede voor een LPDE bij 190°C en de aangegeven effektieve afschuifsnelheden [7].

Figuur 2. Relatieve dikte van kristallijne randzone als funktie van extrusiesnelheid voor PP geëxtrudeerd bij 200°C, gekoeld op wals van 15 °C. Spleetlengten L in de grafiek, dwarsdoorsnede 10 × 1 mm [9], persoonlijke mededeling van G. Kobath.

die voor de textuur van spuitgietartikelen van belang zijn, mogelijk geworden.

Wartme-overdracht

Hoewel zoëven veel moeilijkere problemen werden geraakt, zal hier tot het relatief eenvoudige probleem van een temperatuur-voeler worden teruggekeerd. Ook dit onderwerp werd destijds bij TNO naar voren gebracht [12] en zeer succesvol behandeld [13, 14]. In deze voeler zijn twee thermokoppels aangebracht, waarvan het eerste in de punt van de voeler, het tweede verder achter in de huls van de voeler is geplaatst. De temperatuur van het tweede koppel kan door een lokale verwarming of koeling worden beïnvloed. Het is duidelijk, dat bij temperatuurverschil nul geen warmtestroom door de voeler vloeit. Dan wordt door de voeler in goede benadering de temperatuur van de smelt in de omgeving van de punt van de voeler gemeten. Dit geldt vooral voor de stroomopwaarts gerichte voeler, die op een dwarsbrug in de stroom (torpedospaak etc) kan worden bevestigd [13, 14]. Veel interessanter is echter de variatiemogelijkheid voor de tweede koppel. Hoe minder hierdoor de temperatuur in de punt wordt beïnvloed, hoe beter de warmte-overdracht op de huls van de voeler kennelijk is. Deze overdracht wordt mede bepaald door de snelheid van de stroming. Recentelijk werd de theorie van deze stroomopwaarts gerichte voeler nader uitgewerkt [15].
In fig. 3 is het gemiddelde Nusseltgetal (dimensieloze warmte-overdrachtcoëfficiënt) tegen het Graetzgetal (reciproke voelerlengte, gerelateerd aan het Pécletgetal), met als parameter dit zoëven genoemde getal (dimensieloze vloeistofsnelheid) uitgezet.
Dat er drie dimensieloze getallen bij te pas komen, wordt duidelijk, indien men bedenkt, dat een laag Graetzgetal ook bij een grote vloeistofsnelheid kan optreden, als de voelerlengte maar groot genoeg is. Bij niet-Newtons vloeistofgedrag worden de

Figuur 3. Gemiddeld Nusseltgetal op temperatuurvoeler tegen Graetzgetal uitgezet, met Pécletgetal als parameter [15].

waarden van het Nusseltgetal iets groter, maar blijven van dezelfde orde van grootte. Voor de toepassing van de eenvoudigste benadering (volgens Lévêque) zou men moeten veronderstellen, dat de grenslaagdikte klein is tegen de diameter van de voeler. De experimentele punten uit de referenties [13, 14] komen ongeveer daar terecht, waar de krommingen van de lijnen van fig. 3 het grootst zijn. Afgezien van omstandigheden, waarbij <Nu> >10 is, wordt een overeenstemming met de theorie gevonden.

Slotbeschouwing

Hoewel polymere smelten vanwege hun groot Prandtl-getal (hoge viscositeit, laag warmtegeleidingsvermogen) bijzonder geschikt zijn voor de toepassing van grenslaagbeschouwingen, blijkt juist uit het voorafgaande, dat men hierop niet altijd kan bouwen. In vele gevallen kan echter wel de grenslaagtheorie worden toegepast. Zo kan de invloed van de speling tussen cylinderwand en extruderschroef op de warmte-overdracht bijzonder eenvoudig worden beschreven [16]. Deze oplossing heeft ook de aandacht van machinefabrieken getrokken. Ook kan het patroon van de dubbele breking, zoals dit in doorsneden van diverse spuitgietartikelen wordt gevonden (zie bijvoorbeeld [17]), redelijk worden verklaard, indien de gebruikte polymeren amorf en de injectiesnelheden hoog genoeg waren [18]. De gevolgen van de nadruk en de krimpspanningen kunnen hierbij echter erg storend zijn. Dit geldt natuurlijk ook voor het gebruik van een numerieke oplossing [19]. In ieder geval moeten de texturen in semi-kristallijne spuitgietartikelen in de beschouwing worden betrokken. Bij amorfe polymeren geeft de positie van de isotherm voor de glasovergangstemperatuur aan, welk gedeelte gedurende de inspuiting reeds is verstard. Bij kristallizerende polymeren kan vanwege de kans op onderkoeling niet de isotherm voor de smelttemperatuur worden gebruikt. Bovendien speelt de oriëntatie een rol in de kristallisatiesnelheid, zodat polymeren met een brede verdeling van molmassa's bredere randzones leveren dan polymeren met een smalle verdeling [20].

Dankbetuiging

Het onderzoek aan semikristallijne polymeren wordt in het verband van een zwaartepunt-programma 'Kunststoff-Formteile' van het Oostenrijkse 'Fonds zur Forderung der wissenschaftlichen Forschung' onder projekt S 3302 uitgevoerd. Voor deze ondersteuning wil ik hartelijk dank zeggen.

Literatuur

1. Eswaran, R., H. Janeschitz-Kriegl, J. Schijf: A Slit Viscometer for Polymer Melts, Rheol. Acta *3*, 83 (1963).
2. Wales, J. L. S., J. L. den Otter, H.Janeschitz-Kriegl: Comparison Between Slit Viscometry and Cylindrical Capillary Viscometry, Rheol. Acta*4*, 146 (1965).
3. Werner, U.: Kontinierliche industrielle Viskosimetrie, DECHEMA Monogr. *67*, 155 (1971).
4. Winter, H. H.: Temperature Fields in Extruder Dies with circular, Annular, or Slit Cross-Section, Polym. Eng. Sci. *15*, 84 (1975).
5. Laven, J.: Non-Isothermal Capillary Flow of Plastics Related to Their Thermal and Rheological Properties, Thesis, Delft Univ. Press 1985.
6. Wales, J. L. S.: Apparatus for the Measurement of Flow Birefringence of Polymer Melts at High Shear Stresses, Rheol. Acta *8*, 38 (1969).
7. Wales J. L. S.: The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts, Thesis, Delft Univ. Press 1976.
8. Zie bijvoorbeeld J. A. Brydson: Flow Properties of Polymer Melts, Iliffe Books, London 1970.
9. Janeschitz-Kriegl, H., G. Eder, G. Korbath, S. Liedauer: Stefan Problem in Polymer Processing : Theory and Experimentation, Viscoelasticity of Polymeric Liquids, Alpe d'Huez, Jan. 1986, J. Non-Newtonian Fluid Mech. In press.
10. Carslaw, H. S., J. L. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, 2nd.ed., Oxford 1959.
11. Eder, H. Janeschitz-Kriegl: Stefan Problem and Polymer Processings, Polym. Bull. *11*, 93 (1984).
12. Janeschitz-Kriegl, H., J. Schijf, J. A. M. Telgenkamp: A Temperature Probe for Flowing Polymer Melts, J. Sci. Inst. *40*, 415 (1963).
13. Van Leeuwen, J.: Beherrschung von Masse-Temperaturen beim Extrudieren Thermoplastischer Kunststoffe, Kunststoffe *55*, 491 (1965).
14. Van Leeuwen, J.: Stock Temperature Measurement in Plastifying Equipment, Polym. Eng. Sci. *7*, 98 (1967).
15. Van Dam, J., H. Janeschitz-Kriegl: Temperature Measurement and Heat Transfer, Int. J. Heat Mass Transf., *28*, 395 (1985).
16. Janeschitz-Kriegl, H., J. Schijf: A Study of Radial Heat Transfer in Single-Screw Extruders, Plastics & Polym. *37*, 523 (1969).
17. Wales, J. L. S., J. van Leeuwen, R. van der Vijgh: Some Aspects of Orientation in Injection Molded Objects, Polym. Eng. Sci. *12*, 358 (1972).
18. Janeschitz-Kriegl, H.: Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Springer 1983, p. 424.
19. Van Wijngaarden, H., J. F. Dijksman, P. Wesseling: Non-Isothermal Flow of a Molten Polymer in a Narrow Rectangular Cavity, J. Non-Newtonian Fluid Mech. *11*, 175 (1982).
20. Altendorfer, F., H. Janeschitz-Kriegl: Den Ursachen auf der Spur, PP und Weissbruch, Plastverarbeiter 1984, Heft 9.

Ing. W. van der Meulen - Nederlandse Philipsbedrijven BV (Eindhoven)

SPUITGIETEN

De spuitgiettechniek heeft in belangrijke mate bijgedragen aan de huidige populariteit van kunststoffen. Deze vormgevingstechniek maakt het mogelijk om in één machine-cyclus produkten met een zeer complexe vorm te realiseren, die in grote aantallen kunnen worden geleverd tegen betaalbare prijzen. De spuittechniek heeft sinds haar ontstaan een geweldige ontwikkeling doorgemaakt die nog lang niet is afgesloten. De fa. Eckert & Ziegler in Duitsland was de eerste fabrikant die spuitgietmachines in serie vervaardigde. Deze machines, die in 1925 op de markt verschenen, waren voorzien van plunjerinjectie en werden volledig met de hand bediend (zie fig. 1). In de daarop volgende jaren werd de spierkracht geleidelijk vervangen door pneumatische- en hydraulische aandrijvingen. Een belangrijke impuls voor de verdere ontwikkeling van de spuitgietmachine was de introductie van de schroefplastificering, waardoor een veel betere homogeniteit van de kunststofsmelt en een kortere cyclustijd werden bereikt. Deze plastificeerschroef werd aanvankelijk nog gecombineerd met een plunjer voor de injectiebeweging. In 1956 introduceerde Ankerwerk (nu DEMAG) echter als eerste een machine waarbij de schroef ook deze functie overnam, wat in de jaren daarna door vele leveranciers werd nagevolgd.
In de loop der jaren is de spuitgietmachine mechanisch robuuster, sneller en betrouwbaarder geworden. Het zwaartepunt van de ontwikkelingen heeft de laatste 10 jaar vooral gelegen op de elektronische en hydraulische machinebesturing. De relaisbesturing en de handbediende ventielen hebben plaats gemaakt voor besturingen op microprocessor basis en instellingen via toetsenbord en videoscherm (zie foto 1).
De spuitgietmachine wordt omringd door steeds meer apparatuur, zoals voordrogers, matrijstemperatuurregelaars, meet- en registratieapparatuur, robots, etc., zodat we in feite moeten spreken van spuitgietinstallaties, waarvan de spuitgietmachine het hart is.

Ook op het gebied van de matrijzen is er het nodige gebeurd. Met name door de ontwikkelingen op het gebied van de gereedschapstalen en bewerkingstechnieken (N.C., vonkverspaning) is het mogelijk snel, nauwkeurig en reproduceerbaar complexe produktholtes te realiseren.

Figuur 1. Spuitgietmachine anno 1926.

Foto 1. Spuitgietmachine anno 1986 (fabr. Stork).

CAD technieken en rekenprogramma's, voor o.a. reologische en thermische analyse van de matrijsontwerpen, komen voor steeds meer spuitgieters binnen bereik. Hierdoor is het mogelijk sneller en trefzekerder matrijzen te realiseren. Geavanceerde gereedschapstechnologie in combinatie met moderne machinebesturings- en procesbeheersingstechnieken maken het intussen mogelijk produkten te spuitgieten met toleranties in het submicrongebied (< 0,001 mm).

Huidige situatie

De spuitgietbedrijven worden anno 1986 geconfronteerd met steeds hogere eisen aan produktkwaliteit en leverbetrouwbaarheid. Met name de technische produkten worden steeds moeilijker door miniaturisering en door nieuwe toepassingsgebieden van kunststoffen (bijv. lenzen, precisie tandwielen).
Een andere reden is de geautomatiseerde assemblage van halffabrikaten, waarbij de assemblagemachine om bedrijfszeker te kunnen draaien, vaak veel hogere eisen aan maat- en vormnauwkeurigheid van het produkt stelt dan de produkt-aplicatie zelf. Om de voorraadkosten te drukken wordt er in steeds kleinere series geproduceerd, waarna snel en efficiënt van gereedschap gewisseld moet worden met minimale aanlooptijden. In het kader van de produktaansprakelijkheid wordt het noodzakelijk de kwaliteit te waarborgen en het produktieproces te documenteren. Daarbij komt dat de prijzen continu onder druk staan t.g.v. de zware onderlinge concurrentie.
De spuitgieter moet dus wel automatiseren om:
- de produktkwaliteit veilig te stellen,
- efficiënter te kunnen werken en de stijgende loonkosten op te vangen.

Deze noodzaak tot automatisering betekent nogal wat voor de mens en voor de techniek in het spuitgietbedrijf. Automatisering betekent zonder meer een verandering van de taakinhoud van het personeel. Vaak betekent het een stuk 'humanisering', verlichting van de fysieke taak, anderzijds worden hogere eisen gesteld aan opleidingsniveau en analytisch denkvermogen. Ervaring en 'Fingerspitzengefühl' zijn niet meer voldoende.
Op de vraag 'Welk machine-park vinden we bij de spuitgieters en wat wordt ermee bereikt?' is geen eenduidig antwoord te geven. De verschillen zijn zeer groot. Zowel op verouderde als op nieuwe, microprocessor bestuurde machines worden hoogwaardige produkten gemaakt.
Vakmanschap en matrijskwaliteit spelen daarbij een belangrijke rol. De verschillen komen daarbij vaak niet tot uitdrukking in de haalbare produktkwaliteit, maar wel in constantheid van die kwaliteit, de aanlooptijden en de tijdens produktie benodigde aandacht.

Spuitgietmachines
De spuitgietmachine, als het hart van de spuitgietinstallatie, moet betrouwbaar draaien en constante kwaliteit leveren. Om dit te bereiken is er zowel op het terrein van het mechanisch/hydraulische gedeelte als de procesbeheersing en de elektronische besturing, de laatste jaren veel veranderd. De machines zijn robuuster en betrouwbaarder geworden, met name aan de sluitzijde.

Een modern, goed geconstrueerd kniehefboom

sluitsysteem gaat zonder revisie 15 tot 20.10^6 cycli mee. Het vanouds bekende nadeel van kniehefboom systemen, de onbekende en in de tijd variërende sluitkracht, wordt in belangrijke mate opgeheven door sluitkracht meet- en regelsystemen. Bij machines tot 300 kN sluitkracht, waar de olichoeveelheden klein zijn en bij de grote machines (> 5000 kN sluitkracht) waar de massakrachten een grote rol spelen, overheersen de volhydraulische systemen. Door moderne besturingstechnieken worden deze echter ook steeds sneller. De homogeniteit van de kunststofsmelt is duidelijk verbeterd door de ontwikkelingen op het gebied van de schroefgeometrie. Bij de nu gangbare l/d verhouding van ca. 20 wordt een goed compromis bereikt tussen homogeniteit en verblijftijd van de smelt. In die gevallen waar een hoge plastificeer capaciteit is vereist en met zeer korte cyclustijden wordt gewerkt (bijv. verpakkingsartikelen) worden met succes schroeven met een l/d verhouding tot ca. 25 toegepast.

De belangrijkste eis die aan de spuitgietmachine wordt gesteld is reproduceren. De machine dient na een minimale aanlooptijd produkten met constante kwaliteit te produceren en geen aandacht meer te behoeven. Om dit te bereiken moeten de volgende procesparameters reproduceren:
- smelttemperatuur
- matrijstemperatuur
- inspuitsnelheid
- produktholtedruk

Voor de temperatuurregeling van smelt en matrijs worden in toenemende mate regelaars met DPID of PDPI regelkarakteristiek ingezet. Hiermede wordt een gunstig aanloop- en storingsgedrag gerealiseerd. Voor een goede matrijstemperatuur is terugkoppeling vanaf een meetpunt in de matrijs noodzakelijk.
Voor het reproduceren van inspuitsnelheid en produktholtedruk is de hydraulische besturing primair verantwoordelijk. Met name op dit gebied zijn de laatste jaren grote vorderingen gemaakt. Er dient hier onderscheid te worden gemaakt tussen de regel- en stuursystemen, m.a.w. systemen waarbij resp. wel en niet gebruik wordt gemaakt van terugkoppeling van meetwaardes. Er is een duidelijke trend in de richting van de regelsystemen.
De voornaamste argumenten hiervoor zijn:
- Grotere nauwkeurigheid en hogere schakelsnelheden
- Meetsignalen van hydraulische druk, inspuitsnelheid en schroefverplaatsing zijn beschikbaar voor registratie en bewaking.

Ook op basis van besturing worden goede resultaten bereikt. Met digitale hydraulische componenten worden besturingen gebouwd die goed reproduceren en in de praktijk goed voldoen. Het voornaamse nadeel van deze techniek is dat erg veel hydraulische componenten nodig zijn. Het is moeilijk en duur om een besturing te realiseren waarvan de kleinste stapjes klein genoeg en even groot zijn.
Veel machinebesturingen zijn gebaseerd op proportionele ventielen. Met de laatste generaties van deze ventielen worden duidelijk betere resultaten geboekt dan met vroegere versies. Toch blijken ze met name in het eerste jaar sterk te kunnen verlopen. Regelmatige controle en ijking blijft nodig. Voor de drukregelventielen kan de gebruiker dit zelf doen m.b.v. een ijk-manometer. Het instellen van de debietregelventielen gebeurt in de praktijk zelden of nooit, omdat hiervoor speciale apparatuur nodig is. Het gevolg is dat in de tijd er van machine tot machine flinke afwijkingen kunnen ontstaan. 'Meten is weten' is een stelregel die steeds meer spuitgieters aanspreekt. Het registreren van bijv. temperaturen, schroefverplaatsing, hydraulische druk en met name holtedruk biedt vele voordelen. Het verschaft inzicht in het proces en maakt het mogelijk bij problemen snel en gericht in te grijpen. Toepassingen van holtedrukopnemers voor nadrukschakeling c.q. holtedrukregeling leidt, in combinatie met een goede machinebesturing, tot veel beter reproducerende holtedrukken. Dit is van essentieel belang voor constante produktkwaliteit en probleemloze produktie. In veel bedrijven is de holtedrukopnemer een standaardcomponent van de matrijs geworden.

Elektrische besturingen
Relaisbesturingen zijn intussen verleden tijd en ook de elektronische besturingen op basis van discrete componenten verliezen terrein.
Microprocessorbesturingen komen in steeds grotere aantallen de spuitgietbedrijven binnen. Dit is een logische ontwikkeling omdat de microprocessortechniek intussen de goedkoopste mogelijkheid biedt om een besturing met de benodigde faciliteiten te realiseren. Deze techniek biedt de mogelijkheid om zeer betrouwbare systemen te realiseren met optimale mogelijkheden voor bewaking van proces en machine en voor storingsanalyse.
De flexibiliteit die deze systemen wordt toegedacht blijkt in de praktijk maar zeer beperkt of in het

geheel niet aanwezig te zijn. Waar in de gangbare techniek een goede monteur voorzien van een universeelmeter en een soldeerbout storingen kon verhelpen en eenvoudige aanpassingen en uitbreidingen kon realiseren, is nu een specialist met een ontwikkelsysteem nodig. En deze specialist kan vrijwel geen enkele spuitgieter zich veroorloven. Dit probleem wordt nog ernstiger omdat de techniek nog volop in ontwikkeling is. De op dit moment verkrijgbare systemen vertonen een enorme diversiteit in ieder opzicht en worden in vele gevallen van jaar tot jaar ingrijpend gewijzigd. Er is echter een duidelijke trend aanwezig naar krachtige, modulair opgebouwde multiprocessorsystemen. Toepassingen van een (kleur)beeldscherm en vrij programmeerbare faciliteiten geven deze besturingen de benodigde flexibiliteit. Via zelfdiagnose kunnen defecte modules snel worden gelokaliseerd, waarna de gebruiker deze zelf kan verwisselen.

Koppeling van de machinebesturingen aan een centrale afdelingskomputer is een zaak die uit het oogpunt van automatisering, kwaliteitsbewaking en documentatie steeds belangrijker wordt. In principe wordt dit door de microprocessortechniek ook mogelijk gemaakt. Machine-instellingen, proces- en kwaliteitsgegevens kunnen door de machinebesturing worden overgezonden naar de centrale (zie foto 2).
Bij een nieuwe order kan de machine weer met deze gegevens worden geladen, automatisch worden ingesteld en zeer snel aanlopen. Ook hier blijkt echter een groot verschil te bestaan tussen theorie en praktijk ten gevolge van de reeds genoemde diversiteit in besturingen en elkaar snel opvolgende types. Het feit dat de besturing een standaard interface heeft, b.v. de bekende V 24, betekent weliswaar dat de stekker past, maar het communicatie protocol moet per machinetype worden geschreven, wat hoge kosten met zich meebrengt. De kans dat de op dit gebied dringend gewenste standaardisatie er ooit zal komen is helaas minimaal.

Randapparatuur

Zoals reeds is opgemerkt wordt de spuitgietmachine omringd door steeds meer apparatuur, bedoeld voor het conditioneren van procesparameters en voor het verlichten van de taak van de operators. De voornaamste categorieën randapparaten zijn:

Voordrogers
Het feit dat materialen zoals ABS, PC, PMMA en

Foto 2. CAM-centrale.

PVC vocht opnemen is een belangrijk probleem bij het spuitgieten. Hierdoor ontstaan niet alleen uiterlijke fouten zoals blaasjes en slieren, maar het kan ook leiden tot degeneratie van het materiaal in de spuitcilinder. Voor deze grondstoffen is voordrogen noodzakelijk. De vroeger veel gebruikte verse-lucht-drogers, waarbij de grondstof werd doorstroomd door voorverwarmde verse lucht worden steeds meer vervangen door droge luchtdrogers. Deze drogers hebben een lager energieverbruik en een droogeffect dat niet door de luchtvochtigheid (weerscondities) wordt beïnvloed.
Droge-luchtdrogers werken volgens het recirculatie principe, waarbij het aan de grondstof onttrokken vocht wordt afgestaan aan een absorbtiemiddel. Dit absorbtiemiddel wordt in een aparte kringloop met voorverwarmde verse lucht weer gedroogd. Vanwege de kosten wordt vaak gebruik gemaakt van centrale drogers waarop diverse machines worden aangesloten. Dit beperkt echter de flexibiliteit. Daarom zijn spuitgieters zeer geïnteresseerd in kleine verplaatsbare en betaalbare droge-luchtdrogers.

Inkleur- en mengapparatuur
De meest aantrekkelijke methode voor het realiseren van produkten in de gewenste kleur is het inkopen van gekleurde grondstof. Tegenover het prijsnadeel staan belangrijke voordelen zoals de probleemloze verwerking en de kleurgarantie. Als de verwerker besluit om zelf in te kleuren, kan hij kiezen uit poedervormige kleurstoffen, kleurpasta's of kleurconcentraat in granulaatvorm (masterbatch). Ondanks de hogere prijs van de masterbatch geven de meeste verwerkers hieraan de voorkeur vanwege de gemakkelijke en schone verwerking. Het gebruik van masterbatch biedt tevens de mogelijkheid andere zaken toe te voegen zoals anti-statische of vlamdovende componenten of lossingsmiddelen. Voor het toevoegen van masterbatch aan het basismateriaal en het bijmengen van bijv. gemalen materiaal is betrouwbare apparatuur op de markt, zowel voor gebruik als centraal, automatisch mengstation voor een aantal machines, als voor plaatsing op afzonderlijke machines.

Matrijsverwarmingsapparaten
Deze aggregaten voor het verwarmen c.q. koelen van matrijzen zijn onmisbaar voor het realiseren van een constante matrijstemperatuur. Als medium wordt meestal water, maar soms ook olie gebruikt. Vaak wordt de temperatuur van dit medium geregeld. De beste resultaten worden echter bereikt bij terugkoppeling van de matrijstemperatuur.

Manipulatoren
Voor het uitnemen van aanspuiting en/of produkt uit de matrijs wordt in toenemende mate gebruik gemaakt van manipulatoren. De eenvoudige versies, de zgn. 'pick and place' machines hebben meestal een eigen aandrijving. Maar ook mechanisch gekoppelde versies, met van het sluitmechanisme afgeleide bewegingen komen voor. Echte robots, d.w.z. universeel toepasbare, vrij programmeerbare bewegingsautomaten komen in de spuitgietbedrijven nauwelijks voor.

Er zijn weinig produkties waarbij robots, die behalve produktuitname complexe handelingen zoals nabewerking of montage kunnen verrichten, rendabel kunnen worden toegepast. De complexiteit van robot + machine verhoogt bovendien de kans op stagnaties, met alle aanloopproblemen en kwaliteitsrisico's van dien.

Snel-wissel-systemen
Voor het snel wisselen van matrijzen en eventueel grondstof komt in toenemende mate apparatuur op de markt, variërend van snelkoppelingen voor energie en koelmedium tot en met complete, volautomatische matrijs- en spuitpot wisselsystemen. De voor deze laatste kategorie benodigde investeringen zijn zeer hoog. Niet alleen voor de aanschaf van nieuwe machines en apparatuur, maar ook voor aanpassing van de fabrieks lay-out en de matrijzen. Het rendabel bedrijven van een dergelijk hooggemechaniseerd geheel lijkt alleen haalbaar als zeer frequent matrijzen verwisseld moeten worden. In verband met het streven naar minimale voorraden worden de series inderdaad steeds kleiner. Maar ook in dat geval is het nodig te bekijken wat met eenvoudige hulpmiddelen en organisatorische maatregelen reeds te bereiken is. Bij een analyse in diverse bedrijven bleek dat zonder investeringen tot 75% bespaard kan worden op de voor de matrijs wisselen benodigde tijd. Dit wordt met name bereikt door ervoor te zorgen dat op het moment van wisselen alles wat nodig is klaar staat en in goede conditie is (matrijs, koelaggregaten, slangen, voorgedroogde grondstof, etc.). Vervolgens kan nog eens ca. 10% worden bespaard door aanschaf van snelspansystemen, snelkoppelingen voor uitstoter, energie en koelmedium en eventueel voorverwarmingsstations voor matrijzen.
Besparing op de resterende matrijsverwisseltijd is alleen mogelijk ten koste van zeer hoge

investeringen, die op dit moment slechts in uitzonderingsgevallen rendabel zijn.

Matrijzen

Goed gereedschap is het halve werk. Dat geldt zeer zeker in het spuitgietvak. Een goede matrijs is de eerste voorwaarde voor probleemloze produktie. Met name bij complexe produkten is goed overleg tussen produktontwerper en matrijsconstructeur noodzakelijk.
Zoals reeds is opgemerkt vervult de computer ook in de gereedschapssector een steeds belangrijkere rol. Toepassing van CAD en CAE technieken leidt over het algemeen niet tot kortere ontwerptijden, zeker niet in de beginfase. De kans op fouten in het tekeningenpakket wordt echter veel geringer, waardoor veel narigheid en tijdverlies wordt voorkomen. CAD werkt tevens standaardisatie in de hand.
In combinatie met CAE faciliteiten, zoals de rekenprogramma's voor reologische en thermische analyse leidt CAD tot een trefzeker matrijsontwerp, waardoor het in vele gevallen mogelijk wordt de dure en tijdrovende fase van proefgereedschappen over te slaan.

Toekomstverwachting

De spuitgiettechniek gaat beslist een goede toekomst tegemoet. De nieuwe ontwikkelingen op het gebied van materialen, gereedschappen en procesbeheersing, brengen steeds nieuwe applicaties binnen bereik. Dit geldt met name op het gebied van de technische precisieprodukten. Als voorbeeld werden reeds genoemd lenzen en precisietandwielen. De eisen ten aanzien van constante kwaliteit, leverbetrouwbaarheid en concurrerende prijzen zullen steeds zwaarder worden. Dit betekent efficiënt produceren, snel omstellen en een 'transparant' produktiegebeuren, via automatische verschaffing van 'real-time' informatie op alle niveaus in het bedrijf. De toekomst zal dus sterk in het teken staan van de automatisering. Constante produktiekwaliteit is het voornaamste doel van technische ontwikkelingen in het spuitgietvak. Produktkwaliteit wordt nu nog vaak gerealiseerd door het scheiden van goede en slechte produkten in de eindcontrole. Vooral als hoge kwaliteitseisen worden gesteld is dit de slechtste en duurste methode die denkbaar is. In plaats daarvan dienen maatregelen in het produktieproces te worden genomen die er toe leiden dat produkten met constante, goede kwaliteit worden geproduceerd. Fouten dienen via metingen in het produktieproces direct te worden vastgesteld en gemeld.
In alle fasen van de geschiedenis van een produkt moet kwaliteit worden ingebouwd, te beginnen bij de ontwerpfase, waar produktconstrukteur en spuitgieter samen moeten kijken naar de 'maakbaarheid', tot en met de verpakking.
Wat betekent dit voor de volgende generatie spuitgietmachinebesturingen? Produkt- of procesadaptieve regelingen? D.w.z. regelingen die in het geval van verlopende procesparameters of kwaliteitsgegevens correctieve acties nemen? Dit zal over het algemeen niet nodig en zelfs ongewenst zijn. De moderne machines zijn in staat om met constante kwaliteit te produceren. Is dit niet meer het geval dan is een storing aanwezig die niet weggeregeld, maar gelokaliseerd en verholpen moet worden. Adaptieve regeling kan in de toekomst wellicht wel in beperkte mate worden toegepast om verschillen in vloeigedrag tussen opeenvolgende grondstofbatches te compenseren. Voor aanlopen en optimaliseren blijft de vakman nodig. De toekomstige besturingen zullen dus vooral uitgebreide diagnosefaciliteiten moeten bezitten, waardoor fouten die kunnen leiden tot slechte kwaliteit worden ontdekt en gemeld, terwijl tegelijkertijd passende maatregelen worden genomen (produkten uitselekteren, fout melden, machine stoppen).

De machinebesturing moet tevens zeer bedieningsvriendelijk zijn, zodat operators de mogelijkheden van de machine volledig kunnen benutten. Relevante informatie over machine en proces dient in overzichtelijke vorm te worden gepresenteerd aan de operator en aan een eventueel centraal computersysteem dat management-informatie verschaft en eventueel procesinformatie- en documentatie verzorgt (bijv. spuitvoorschriften, kwaliteitsgegevens).
De spuitgietinstallaties zullen in de toekomst zonder meer in staat zijn in de nacht of in het weekend met minimale bezetting, of zelfs onbemand te draaien. De problemen die daarbij optreden zullen met name van logistieke aard zijn. De machineleveranciers zullen in toenemende mate worden geconfronteerd met de vraag naar alternatieve besturingen. Met name diverse grote bedrijven willen op dit gebied standaardiseren. Hierbij speelt niet alleen de bedienings- en onderhoudsproblematiek een rol, maar vooral ook de wens om de weg naar verdere automatisering open te houden (zie foto 3).
Betrouwbaarheid en rentabiliteit, dat zijn de belangrijkste eisen aan spuitgietinstallaties van de

Foto 3. DEMAG spuitgietmachine met standaard Philips-besturing.

toekomst. Steeds meer spuitgieters worden zich ervan bewust dat niet de aankoopprijs belangrijk is bij de selectie van nieuwe machines en rand-apparatuur, maar het machineaandeel van de produktkostprijs, dus het uurtarief en de snelheid van de machines. Inzetbaarheid, reparatiekosten en energieverbruik zijn daarbij zeer belangrijke factoren.

De technische ontwikkelingen verlopen zeer snel. Dit heeft ook gevolgen voor de dagelijkse praktijk van het spuitgietvak. Nieuwe technieken betekenen steeds een verandering van de taak-inhoud van de mens. Vaak wordt die taak gemakkelijker, maar dat is niet altijd het geval en het blijft meestal beperkt tot het fysieke gedeelte van de taak. Concreet betekent dit dat nieuwe techniek in vele gevallen een hoger opleidingsniveau van de gebruiker verlangt. De nieuwe techniek brengt nieuwe mogelijkheden met zich mee. Produktontwerpers maken daarvan gebruik en construeren produkten met een hogere moeilijkheidsgraad, die van de producent vereist dat hij de nieuwe techniek beheerst en volledig benut. Dit is ook zeker in de kunststofbranche het geval. Medewerkers moeten opgeleid en bij-geschoold worden, maar vaak moeten ook nieuwe mensen worden aangetrokken met een betere basisopleiding.

De spuitgieter wordt meer en meer een man die, behalve de nodige ervaring, analytisch denk-vermogen heeft en met moderne apparatuur kan omgaan. Zowel van de zijde van de machineleverancier als van de kant van de wetenschap is hierbij ondersteuning nodig. Het vak is volop in beweging. Het eind is nog lang niet in zicht. De spuitgieter zal zich aan moeten passen als hij in de konkurrentieslag wil overleven. Dat is enerzijds niet gemakkelijk, maar aan de andere kant toch ook zeer boeiend en een geweldige uitdaging.

Ing. R. Groeneboom – DSM Kunststoffen (Geleen)

Blaasvormen

Blaasvormen is het vervormen van thermoplastische voorvormen in een negatieve matrijs met behulp van inwendige blaaslucht. De voorvormen bestaan uit geëxtrudeerde of uitgestoten slangen in de smeltfase of het zijn gespuitgiete voorvormen die in de smeltfase of net onder het smeltpunt worden verstrekt.

Diverse blaastechnieken

Ontwikkelingen in verwerkingstechnieken hangen nauw samen met de beschikbaarheid van grondstoffen tegen een redelijke prijs en met de potentiële afzetmarkt.
Deze ingrediënten waren en zijn nog steeds de bron voor ontwikkelingen. In de jaren vijftig en zestig waren de eerste polymeren die op grote schaal beschikbaar kwamen: LDPE, HDPE en PVC. De verwerkingstechniek 'blazen' werd in analogie met de overige technieken in eerste aanzet voor deze materialen ontwikkeld. De genoemde materialen bepalen nog altijd voor zo'n 85% de blaasmarkt.

Het basisprincipe ziet er als volgt uit: Een extruder (enkelschroefs) voedt een spuitkop. De smelt wordt in de kop gelijkmatig verdeeld rond een doorn. De hierdoor gevormde smeltslang wordt buiten de kop door een matrijs overgenomen. Hierna wordt via een blaasdoorn de slang met inwendige overdruk in de gekoelde matrijs opgeblazen. In de laatste fase wordt het geblazen produkt uit de matrijs gelost en getrimd, of ontbraamd. Het afval wordt vermalen en daarna direct toegevoegd aan de grondstof. Door het toevoegen van pigmenten en andere additieven, meestal in de vorm van masterbatches, kan het geblazen produkt worden ingekleurd en bijv. van de juiste UV-stabiliteit worden voorzien.
Deze basis-techniek wordt nog altijd voor PE en PVC toegepast, met de volgende ontwikkelingen:

Extruder
De vroeger voor PE toegepaste enkelschroefextruder, uitgevoerd met gladde cilinder-invoer en een driezone schroef, (gecontroleerde opbrengst) wordt steeds minder toegepast en is vervangen door een praktisch compressieloze schroef met gegroefde cilinder intrek-zone (gecontroleerde toevoer).

Extrusiekop
Blaasprodukten tot ca. 25 liter in PE kunnen via continue extrusie van een geëxtrudeerde slang door een centrale kop worden geëxtrudeerd. De tendens is echter centraal gevoede koppen te ontwikkelen. Boven een volume van 25 liter, wordt de uitzakking van de smeltslang te groot en onbestuurbaar, en wordt het accumuleren van de smelt in de kop noodzakelijk. Met een 'accukop' kan de smelt in enkele seconden worden uitgestoten. Op deze wijze worden HDPE blaasprodukten tot 10.000 liter in één cyclus geblazen.
PVC wordt op grond van zijn thermische instabiliteit uitsluitend verwerkt via continue extrusie en centraal gevoede koppen. Dit geeft al aan dat het maximaal te blazen volume meestal kleiner dan 25 liter is.

Matrijsuitvoeringen
De stalen matrijs met geboorde koelkanalen – zo dicht mogelijk aan het matrijs oppervlak – wordt nog altijd toegepast. De kwaliteit, tolerantie's, gelijkmatige koeling etc., zijn echter verbeterd. Daarnaast worden ook aluminium matrijzen (DURAL) of stalen matrijzen met schaalkoeling toegepast om een betere koeling te verkrijgen. Moeilijk bereikbare koelgebieden zoals hals en/of de handgreep of de bodemstukken, worden meestal uitgevoerd in beriliumkoper en als inzetstukken in de matrijs geplaatst. Aan slijtage onderhevige delen, zoals snijkanten worden veelal uitgevoerd in geharde staalsoorten.

Besturing
Thermische en tijdregelingen zijn van hydraulische en enkelvoudige contact-schakelaars veranderd in microprocessor gebaseerde thermische en hydraulische stuursystemen, en hebben de machines betrouwbaarder en sneller gemaakt. Betere matrijskoeling, grote koelwaterdoorzet, gecontroleerde smelttemperatuur en inwendige produktkoeling (CO_2 of spoellucht) hebben de

produktiesnelheden sterk verhoogd. Tevens zijn de flesgewichten, door een betere wanddikteregeling (longitudinaal door bus/doorn-besturing en radiaal door statische of dynamische ovalisering) gereduceerd. Als gevolg van deze flesgewicht-reducties zijn de koeltijden verkort en de produktiesnelheden verhoogd. In de laatste fase van de cyclus wordt de fles op de moderne blaasmachines automatisch ontbraamd, gecontroleerd op dichtheid en afgevoerd.
De toevoer van grondstof, scrap en kleurmasterbatches (en mogelijk andere addititieven zoals thermische of U.V. stabilisatoren) vindt vrijwel nergens meer plaats met de hand, maar met automatische doseereenheden.

Produktiecapaciteiten
Zoals reeds eerder gesteld, zijn de produktie-snelheden verhoogd door verbetering in besturing en machine-uitvoering. Daarnaast kunnen varianten op het hier beschreven extrusieproces worden ingezet.
Deze systemen gaan bijv. uit van één extruder met enkelvoudige kop, die een carrousel met verscheidene matrijzen voedt (tot 16 toe) of van één extruder met meervoudige koppen of van een combinatie van een gemodificeerde spuitgiet-eenheid die een meer koppensysteem voedt (accusysteem van Uniloy).

Andere blaastechnieken
Naast de conventionele blaastechnieken zijn de volgende systemen ontwikkeld:

Spuitblazen:
Hierbij wordt in de eerste fase met een spuitgiet-eenheid een voorvorm met dichte bodem en afgewerkte nek (schroefdraad) gespoten. De voorvorm wordt daarna overgenomen in het tweede station, in een blaasmatrijs geplaatst en vervolgens vanaf de kern opgeblazen.
Dit systeem heeft de beperkingen dat uitsluitend flessen met relatief kleine ovaliteit en zonder handgreep kunnen worden geproduceerd. Materialen als PVC, PP en vooral PET vertonen bij verstrekking juist onder het smeltpunt of onder de glasovergangstemperatuur aanzienlijke kwaliteitsverbetering (taaiheid en optiek). Op deze manier kan bij PVC de hoeveelheid hulpstof voor het verbeteren van de slagvastheid worden gereduceerd, wordt de taaiheid van PP beter en kan de PET fles helder en slagvast worden. Om de genoemde materialen op deze wijze te kunnen verwerken moet het spuitblaasproces worden voorzien van een tempereringsfase tussen het eerste en het tweede station. In deze fase wordt de gespoten voorvorm op de juiste temperatuur gebracht en daarna in het tweede station verstrekt. Een door Siemens enige jaren geleden ontwikkeld dompelblaassysteem, is doordat het teveel beperkingen had, nooit aangeslagen. Het systeem bestaat uit het dompelen van een met Teflon gecoate blaasdoorn in een smeltkamer, waarbij na het optrekken van de doorn de smelt op de doorn tegen de matrijswand wordt geblazen. De voordelen van het systeem zijn dat er geen vliezen ontstaan en dat een nauwkeurig afgewerkte nek wordt geproduceerd. Een nadeel is de beperkte vormgevingsvrijheid van de te produceren fles. (cilindrisch of licht ovaal met niet te sterke wanddikteovergangen, er is geen handgreep mogelijk en het materiaalgebruik is beperkt tot PE en PP).

Grondstoffen en toepassingsgebieden

PE en PVC maken voor zo'n 85% de markt uit voor flessen en containers. Binnen deze groep kan de volgende indeling naar toepassingen worden gemaakt.

Toepassingen tot 10 liter inhoud (consumentenverpakkingen)
Polyolefinen
In deze categorie hebben polyolefinen, met name HDPE, het grootste marktaandeel. HDPE met dichtheden van 945 – 960 en een MI-niveau van 0,1-0,3 dg/min., worden vnl. ingezet voor de verpakking van zeep (ook wasverzachters en toiletreinigers), motoroliën, antivries en dergelijke, cosmetische produkten (shampoo) en voedings-middelen. Hierbij gaat het om de minder 'kritische' voedselverpakkingen zoals chocoladepoeder en gepasturiseerde/gesteriliseerde melk. LDPE en LLDPE worden vanwege de stijfheidseisen meestal gemengd met HDPE. PP-copolymeren worden wegens hun kritischer verwerkingsgedrag en vooral wegens de hogere grondstofprijs en maar weinig betere produkteigenschappen, praktisch niet meer ingezet.

PVC
PVC wordt voornamelijk gebruikt voor de verpakking van:
– mineraal/drinkwater, wijn;
– afwasmiddelen en cosmetica, waarbij de optische eigenschappen belangrijk zijn (glans en/of helderheid);
– azijn, spijsoliën (slaolie), wasbenzine, terpentine,

waar de barrière-eigenschappen het belangrijkst zijn (zuurstof of koolwaterstof).
Via het strek- of spuitblazen kan PVC worden verstrekt en kunnen de mechanische, optische en barrière-eigenschappen nog verder worden verbeterd. Deze verbeteringen zijn echter betrekkelijk en brengen de barrière-eigenschappen van de PVC fles niet op het niveau van bijvoorbeeld EVOH.

PETP
Thermoplastiche polysters, die in de smeltfase een te lage viscositeit bezitten om op conventionele blaasmachines te worden verwerkt, worden uitsluitend via het strekblazen vorm gegeven en wel via twee systemen:
Ten eerste door het normale drie-traps strekblazen (spuitgieten van de voorvorm, tempereren van de smelt tot onder het smeltpunt, verstrekken in langs- en dwarsrichting tot de uiteindelijke vorm). Het is ook mogelijk de voorvorm te spuitgieten, vervolgens op te slaan en pas later tot een fles te blazen.
Dit geldt in principe ook voor PVC of PP voorvormen. Een nadeel van het separaat spuiten is het verlies van enthalpie; een voordeel is de grotere produktievrijheid en de betere temperatuurbeheersing.
Een tweede systeem is het verwerken van PETP op een buisextrusie lijn, waarbij de geproduceerde dikwandige buis op de juiste lengte wordt gezaagd en tussentijds opgeslagen.
In de verstrekblaaseenheid is dan de eerste fase het opwarmen van de buiseinden tot in smeltfase en de vorming van hals (schroefdraad etc.) en bodem (lassen) in een matrijs. Hierna wordt de gehele voorvorm op de juiste temperatuur gebracht (net onder de kristallisatietemperatuur) en vervolgens verstrekt in langs- en dwarsrichting. Het voordeel van dit tweede systeem is dat men kan uitgaan van een hoog moleculair PETP. Bij de eerste methode leidt dit tot een grotere taaiheid van het eindprodukt. Door de goede barrière-eigenschappen van verstrekte PETP flessen (goede CO_2, O_2, koolwaterstof- en oplosmiddelenbarrière) en ver ontwikkelde produktietechnieken (hoge produktiesnelheden, tot meer dan 6000 flessen/hr) groeit de produktie explosief: ca. 20%/jr in sommige landen.
De PETP-fles wordt vooral gebruikt voor de vervanging van de glazen fles voor koolzuur-houdende frisdranken. Door wettelijke maatregelen wordt deze ontwikkeling in sommige landen sterk beïnvloed.
Overige toepassingen (gedeeltelijk in ontwikkeling) zijn: de verpakking van conserven (vroeger glas) en landbouwchemicaliën (herbiciden/insecticiden). Een rem is de maximale temperatuurbestandheid (ca. 70°C) en de vormgevingsvrijdsheid, d.w.z. door het strekblazen zijn alleen cilindrische, ovale of wijdmondse flessen mogelijk, zonder handgreep.

Overige materialen
De overige polymeren die door blaasvormen worden vervaardigd zijn qua volume gering.
De bekendste van deze polymeren zijn:

ABS en PP polymeren zijn te verwerken via de conventionele blaastechniek en worden gebruikt waar hogere temperatuurbelastingen voorkomen (heet af te vullen flessen, heteluchtkanalen, thermoskannen etc.).

Polyacrilonitril en polycarbonaat. Dit zijn duurdere polymeersoorten, die een helder eindprodukt kunnen opleveren met goede barrière-eigenschappen en in het geval van polycarbonaat een hoge temperatuurbestandheid (kokend water).

Meerlagen flessen
Een bijna vanzelfsprekende ontwikkeling is de meerlagenverpakking. Hier worden op grond van de belangrijkste eisen bepaalde polymeren gecombineerd. Dit proces is tot nu toe ontwikkeld (tot zelfs 6-laagssystemen) via de normale conventionele blaastechniek. Het toepassingsgebied is de voedselsector, waar houdbaarheid de bepalende factor is voor de keuze van barrière-polymeren.

De huidige markt is nog klein in volume, maar er zijn al toepassingen bekend, bijv. de 5-laags ketchupfles van 'Heinz'. Deze is samengesteld uit PP-copolymeer, een lijmlaag, EVAL als barrière-polymeer voor zuurstof, wederom een lijmlaag en twee PP-lagen. PP is hier gekozen uit prijs/prestatie overwegingen (ketchup wordt heet afgevuld). Andere ontwikkelingen zijn bijv. verpakkingen van landbouwchemicaliën (insecticiden etc.) met PA als barrièrelaag tegen oplosmiddelen en koolwaterstof.

Overige toepassingen tot ca. 10 liter
Behalve de consumentenverpakking is er een, zij het klein, technisch of semi-technisch toepassings-gebied. Hier voeren wederom de polyolefinen (HDPE en PP) de boventoon. Enkele toepassingen zijn behuizingen, lucht- of koelkanalen voor droogapparatuur of in de auto, brandstoftankjes

voor bijv. motormaaiers en motorzagen (zie ook verder brandstoftanks voor de automobielindustrie).

Grotere produkten
Nog sterker dan bij de consumentenverpakking met een inhoud van 10 liter of minder, overheerst hier het gebruik van polyolefinen, met name HDPE. Het blazen van grotere holle voorwerpen is onder te verdelen in continu blazen (tot ca. 20 liter) en discontinu blazen (de smelt wordt geaccumuleerd in een 'accu-kop' en onder druk uitgestoten). De parison of slang wordt binnen 10 sec. gevormd en het uitzakken van de smelt door zijn eigen gewicht wordt hiermee opgevangen.
De taaiheidseisen nemen met het geblazen volume en met de agressiviteit van het te verpakken medium toe. Aan deze eisen kan, praktisch gesproken, alleen HDPE voldoen, en dan nog alleen typen met een hoog moleculair gewicht.
De toepassingsgebieden van deze HDPE-typen zijn:
– Industriële verpakking van chemicaliën, verf, landbouwprodukten en grootverpakkingen van detergenten;
– opslagtanks voor huisbrandolie, brandstoftanks voor auto's en ander gemotoriseerd transport, geblazen constructiepanelen en zonnepanelen.

De eisen die aan het eindprodukt worden gesteld verschillen sterk per toepassing en zijn als volgt in te delen:
I. Transport van gevaarlijke stoffen, verdeeld in drie gevarengroepen. Hiervoor is een internationaal reglement opgesteld, dat het weg-, rail-, zeetransport regelt (U.N. specificaties). Slagvastheid (bij – 20°C) en gedrag zijn maatgevend.
II. Opslag- en brandstoftanks voor huisbrandolie (tot 10.000 liter) en auto's worden getest volgens strenge criteria zoals: chemische bestandheid, slagvastheid (bij -20/ -40°C) en sterkte (brandtest/crashtest).
III. De overige toepassingen stellen minder hoge eisen aan het produkt of de grondstof. Hierbij moet een uitzondering worden gemaakt voor zonnepanelen. Temperatuurbestandheid en thermische stabiliteit vereisen hier het gebruik van PP.
De grondstoffen voor deze toepassingsgebieden zijn HPDE-typen met een hoog tot semi- hoog molecuulgewicht (Mw 500.10^3), in de praktijk geklassificeerd met de HLMI (High Load Melt Index $I_{21,6}$ dg/10 min.) van

Hoog molecualir materiaal: $I_{21,6} = 2 - 5$

Semi-hoog moleculair materiaal: $I_{21,6} = 5 - 10$

De toegepaste dichtheden variëren van 950-955 voor transportdrums tot 945 voor brandstoftanks. Voor enkele toepassingen, (heetwater-reservoirs/zonnepanelen) wordt PP gebruikt vanwege de bestandheid tegen hogere temperaturen.

Tendenzen

De markt voor PET flessen voor koolzuur-houdende dranken ontwikkelt zich sterk.
De groeicijfers zijn ca. 10% per jaar. Toekomstige toepassingen van de PET-fles zijn verpakking van voedingsmiddelen (vervanging van glas) en van chemische produkten.
Behalve PET, dat vanwege zijn lage permeabiliteit geschikt is voor koolzuurhoudende frisdranken, komt de gecoëxtrudeerde fles op, waarin in principe alle polymeren kunnen worden samengevoegd.
Dit leidt tot een meerlagen fles (tot 6 lagen toe) die bestaat uit een 'relatief goedkoop' dragerpolymeer en eventueel enkele barrièrepolymeren. De huidige toepassingen liggen in de voedingssector, bijv. de ketchup-fles en verpakking van herbicides en insecticides op basis van oplosmiddelen. Veel andere mogelijkheden liggen nog open.
De vraag naar betere barrière-eigenschappen heeft ook geleid tot chemisch nabehandelen van bijv. de binnenzijde van een geblazen produkt. De grootste vraag van de markt is het verminderen van de permeabiliteit van HDPE voor koolwaterstoffen (brandstoftanks, transport van oplosmiddelen en andere vluchtige stoffen). Door sulfonering (het aanbrengen van SO-groepen in de PE-binnenwand), wordt de polariteit van PE verhoogd en neemt de doorlaatbaarheid aanzienlijk af. Dit systeem wordt na het blazen en koelen in een separate autoclaaf uitgevoerd. Het systeem verhoogt de kostprijs aanzienlijk. Een andere ontwikkeling is het toevoegen van fluorgas (in verdunde vorm) tijdens de blaascyclus. Het oxyderende fluor wordt in de PE-binnenwand ingebouwd. Het gevolg is dat door de toegenomen polariteit de permeabiliteit voor koolwaterstoffen afneemt. Door het sterk oxyderende karakter van fluor en doordat fluoridering in de smeltfase van het PE plaatsvindt, is de reactiesnelheid hoog zodat dit in de blaascyclus kan plaatsvinden (inclusief N_2-spoeling). De 'motor' voor het toepassen en ontwikkelen van beide processen is de brandstoftank voor auto's. Voor kleine PE-flessen is sulfoneren uit praktische overwegingen niet

interessant. De fluorbehandeling staat nog in de kinderschoenen en zal pas breder kunnen worden toegepast als alle milieu- en veiligheidsproblemen zijn opgelost.
Een algemeen streven in de flessenblaassector is het terugdringen van de verpakkingskosten. Dit houdt in dat het flesgewicht wordt gereduceerd d.m.v. optimalisering van de vormgeving en het gebruik van betere, stijvere polymeertypen (HDPE). In de vaten- en containersector (5 – 220 liter) vindt een zelfde optimalisering plaats, terwijl in een aantal sectoren nog altijd substitutie van metalen drums plaatsvindt. Een goed voorbeeld is het 200 liter vat, ofwel 'L-ring' vat genaamd, dat het stalen vat vervangt.
Voorts worden meer en meer produkten voor de vrijetijds en andere sectoren ontwikkeld (surfplanken, behuizingen, constructie- en vaste opslagelementen).
In verschillende landen is uit milieu-overwegingen een tendens merkbaar om van PVC af te stappen en dat bijvoorbeeld te vervangen door PE. Tevens worden eenmalige verpakkingen meer en meer aan regels gebonden, hetgeen de ontwikkeling van nieuwe produkten, verwerkingstechnieken en materiaal beïnvloedt.
De toekomst voor de blaassector is dus sterk: zij biedt nog veel groeikansen in bestaande en nieuwe toepassingsgebieden.

Tabel 1. Verbruik in 1985 in 10^3 tonnen in de blaassector West-Europa.

LDPE	50
HDPE (flessen < 5 l)	380
(drums/containers > 5 l)	240
PP	23
PVC	328
PET	90
(barex) PETG	<10
Overige (ABS, polycarbonaat, polyacrylonitriel)	<10

THERMOVORMEN

Het thermovormen van thermoplastische materialen was al aan het eind van de vorige eeuw bekend. Als eerste vervormbare materiaal werd celluloid gebruikt, dat door middel van stoom of door contactverwarming op de gewenste temperatuur werd gebracht. Een groot toepassingsgebied bestond toen nog niet. Er waren wel kleinschalige produkties, die meestal op eigengebouwde machines werden gerealiseerd.
Het thermovormen op industrieel niveau begint in Europa pas in de jaren vijftig, dus nu ongeveer 35 jaar geleden. Vanaf die tijd heeft het thermovormen zich stormachtig ontwikkeld. De oorzaken van deze ontwikkeling zijn zowel op machinetechnische als ook in het bijzonder op de materiaalontwikkelingen terug te voeren.

In het begin van de jaren vijftig verscheen er een nieuwe thermoplast op de markt, waaraan die geweldige groei te danken is, n.l. slagvast polystyreen. Hierdoor stond een materiaal ter beschikking dat op grond van de chemische en fysische eigenschappen nieuwe toepassingsmogelijkheden schiep.
Het vacuümvormen van PVC was ook al bekend, maar het maken van plaat door middel van extrusie en het vervormen van deze platen leek met het PS heel eenvoudig te zijn geworden. De relatief lage matrijskosten voor het vervormen versterkten deze indruk, zodat gemakkelijk geïnvesteerd werd. De toen op de markt aangeboden vacuümvormmachines vonden een gretige klantenkring.
Te pas en te onpas werden artikelen uit PS geproduceerd en verkocht tegen lage prijzen. Maar voor een groep van toepassingen was de kwaliteit ontoereikend en de eindgebruikers hebben dat als een grote teleurstelling ervaren. Men wantrouwde niet alleen de artikelen die door middel van vacuümvormen waren geproduceerd, maar men wantrouwde ook de kunststof.
Na deze ontnuchtering – veel vacuümvormmachines stonden stil of waren onvoldoende bezet – ontstond onder een zekere dwang een veel betere samenwerking tussen de grondstofproducenten en de machinefabrikanten.
Zo kwamen er goede thermovormmachines op de markt. Grondstoffen werden gemodificeerd en de eigenschappen werden goed beschreven. Ook de eindgebruikers en de verwerkers stelden specificaties op. Er werd gepland, geconstrueerd, gecalculeerd, beproefd en getest. Hierdoor werden ook nieuwe toepassingsgebieden ontsloten en de bestaande mogelijkheden op een goede manier opnieuw uitgebreid. Hiermee begon de tweede fase.
De specialisatie, die zich nu duidelijk bij de machinefabrikanten manifesteerde, zette ook door op het gebied van de technologie zelf. Het vacuümvormen werd in bredere zin beschouwd en de uitdrukking thermovormen werd ingevoerd om daarmee aan te geven, dat weliswaar met warmte, maar niet uitsluitend met vacuüm geopereerd werd. Vacuümvormen, negatief en positief of combinaties hiervan, met druklucht voorverstrekken, 'airslip'methoden, mechanisch voorverstrekken met plunjers of bovenstempels zijn voorbeelden van de ontwikkeling bij het thermovormen.
Het brede toepassingsgebied: verpakkingen in al zijn variaties, technische toepassingen in de koeltechniek, in de automobielbouw, in woning- en utiliteitsbouw, in de sector vrije-tijdsbesteding als boten, caravans, camping enz. eiste ook ontwikkelingen in de grondstoffen.
De steeds beter beschreven specificaties, de steeds hoger wordende eisen, vragen om een brede scala van grondstoffen. Niet alleen de amorfe grondstoffen, zoals bijvoorbeeld PS, PVC, ABS, PMMA, maar ook de kristallijne thermoplasten HDPE, PP, PETP, PA, worden nu gebruikt voor het thermovormen.

Amorfe en kristallijne kunststoffen

Amorfe polymeren
De gemakkelijkste manier om het gedrag van een polymeer als functie van de temperatuur te karaktiseren is de stijfheid. Stijfheid is in principe de weerstand tegen vervormen. Wordt de vervorming gerealiseerd, dan ontstaan in het materiaal spanningen. Stijfheid wordt gedefinieerd als de kracht die nodig is om een bepaalde deformatie teweeg te brengen. Stijfheid wordt

geformuleerd als het quotiënt van de spanning en de deformatie of wel als de E-modulus (elasticiteits-modulus). Deze E-modulus is een materiaalconstante.
Bij kunststoffen is deze constante zeer relatief, omdat de stijfheid afneemt bij stijging van de temperatuur.
Een grafiek van deze modulus als functie van de temperatuur geeeft een indruk van het karakteristieke gedrag van een bepaald polymeer. Voor een amorfe grondstof kunnen duidelijk de gebieden glas, rubber, smelt herkend worden. Wanneer bij het verhogen van de temperatuur het glaspunt gepasseerd is, wordt de rubbertoestand bereikt. De ketendelen kunnen in dit gebied bewegen, zodat de hoofdketen onderhevig is aan voortdurende verandering van zijn ruimtelijke rangschikking. De ketens als geheel blijven op hun plaats. Wordt er een kracht op het materiaal uitgeoefend, dan laat het zich gemakkelijk vervormen, want de E-modulus is aanzienlijk lager dan in de glastoestand (fig. 1).

Figuur 1. Schematisch verloop van de stijfheid als functie van de temperatuur van amorfe en semikristallijne kunststoffen.

Kristallijne polymeren
Sommige polymeren zijn door hun regelmatige ketenbouw in staat tot kristalliseren. Volledige kristallisatie is bij macromoleculaire stoffen niet mogelijk, omdat de ketens nooit volkomen regelmatig zijn en omdat tussen de ketens verstrengelingen voorkomen die het kristallisatie-patroon storen. Naast de kristallijne fase komt dus steeds de amorfe fase voor. Het percentage gekristalliseerd materiaal varieert – naar soort polymeer en de koelcondities – van enkele procenten tot maximaal 90%.
Vaak zijn de kristallieten gerangschikt in een bolsymmetrisch patroon en vormen op deze wijze zgn. sferulieten, die naast kristallijn ook amorf materiaal bevatten. De sferulietgrootte varieert van minder dan 0,5 micron tot ongeveer 400 micron. De koelsnelheid is bepalend voor de grootte van de sferulieten. Wanneer de sferulieten kleiner zijn dan de golflengte van het zichtbare licht zal een heldere doorzichtige plaat ontstaan. Bij grotere sferulieten zal de lichtstroom belemmerd en verstrooid worden. Een opaak materiaal is het gevolg.

In het spectrum van de elektromagnetische golven neemt het zichtbare licht het gebied in tussen de golflengten van ongeveer 0,4 en 0,75 micron.
Een grafiek van de E-modulus als functie van de temperatuur geeft een indruk van het karakteristieke gedrag van een bepaald kristallijn polymeer (fig. 1).
De kristalliniteit heeft belangrijke consequenties voor de rubberfase. Door de dichte pakking en de sterke interacties gaan de ketens, die in een kristalliet zijn opgesloten niet over in de rubberfase doch blijven onbeweeglijk tot aan het smeltpunt van het kristal. Daar er altijd ook amorf polymeer aanwezig is dat wel de glas-rubberovergang doormaakt, is een daling van de E-modulus te constateren. Doordat de kristallieten niet alle perfect zijn, vormen zij met elkaar een spectrum van smeltpunten, wat zich eveneens uit in een geleidelijker daling van de E-modulus, totdat de meest perfecte kristallieten smelten en de modulus scherp daalt.

Vervormingstrajecten
In de vergelijking tussen amorfe en kristallijne materialen wordt duidelijk, dat het thermovormen van een amorfe kunststof in een breed gebied kan plaatsvinden, terwijl dit voor kristallijne kunststoffen veel sterker gebonden is aan de korte overgang van de vaste kristallijne fase naar de gesmolten fase. Afhankelijk van de viscositeit in de gesmolten fase zal bij kristallijne kunststoffen de vervorming VER boven het kristallijne smeltpunt plaatsvinden, zoals bij HDPE, of ONMIDDELLIJK boven het kristallijne smeltpunt zoals bij PP, omdat de viscositeit van het laatst genoemde materiaal boven de smelttemperatuur zodanig snel afneemt, dat het plaatmateriaal alle samenhang verliest. Thermovormen onder het kristallijne smeltpunt dient zich dan als technologische oplossing aan.

G-modulus

De verschillen tussen amorfe en semi-kristallijne materialen blijken eveneens duidelijk uit torsie-dempingsmetingen. De hierbij als functie van de temperatuur gemeten glijdingsmodulus is een maat voor de stijfheid van het materiaal. Soms wordt in

plaats van de E-modulus de glijdingsmodulus gehanteerd.
De glijdingsmodulus is ook een materiaalconstante, die bij belasting van het materiaal op afschuiving, het verband aangeeft tussen schuifspanning en de daarbij behorende vervorming.
De glijdingsmodulus wordt geformuleerd als het quotiënt van de schuifspanning en de hoekverandering (in radialen).

HDT en Vicat

Voor het bepalen van de verwekingstemperatuur van kunststoffen worden in de praktijk verschillende methoden gehanteerd, zoals Vicat en Heat Distortion Temperature (HDT). Bij deze methoden wordt de temperatuur bepaald, waarbij een zeker (in elke norm verschillend) stijfheidsniveau wordt overschreden. De bij de verschillende tests gehanteerde stijfheidsniveaus zijn in fig. 2 ingetekend.

Krimp en uitzetting

Tabel 1. Lineaire thermische uitzetting van enkele kunststoffen.

Materiaal	Lineaire uitzettingscoëfficiënt (1/°C)
HDPE	$14\text{-}20.10^5$
PP	$11\text{-}18.10^5$
PP 30% talk	$9\text{-}15.10^5$
PS	$6\text{-}21.10^5$
ABS	$5\text{-}13.10^5$
PVC (hard)	$6\text{-}\ 8.10^5$

In deze tabel is voor de besproken polymeren de lineaire uitzettingscoëfficiënt aangegeven. De relatief grote spreiding vindt zijn oorzaak in het feit, dat een groot aantal typen van hetzelfde polymeer in de reeks is opgenomen. Zoals bekend zetten de meeste kunststoffen aanzienlijk meer uit bij verwarming dan andere materialen, zoals b.v. aluminium $2{,}4 \times 10^5$ en glas $0{,}9 \times 10^5$. In de tabel springt ook duidelijk naar voren, dat de lineaire uitzettingscoëfficiënt van kristallijne materialen veel hoger is dan die van amorfe kunststoffen. Deze eigenschap heeft duidelijk consequenties voor het thermovormen.

Oriëntatiekrimp

De uitzetting bij stijging van temperatuur in de vaste fase is behalve van de moleculaire opbouw ook afhankelijk van de oriëntatietoestand van de

Figuur 2. Glijdingsmodulus en verwekingspunten als functie van de temperatuur.

geëxtrudeerde plaat. De uitzetting in de vaste fase is groter naarmate de oriëntatie toeneemt.
Volledige relaxatie van de oriëntatie treedt op bij en boven het kristallijne smeltpunt, dus in de plastische fase. Hierbij treedt voor de sterk georiënteerde extrusierichting een plastische krimp en voor de weinig of niet georiënteerde breedterichting een plastische uitzetting op.
De in de plaat ingevroren oriëntatie ontstaat bij:
- de vloei van de smelt door de spuitkop,
- het verstrekken van de smelt tussen spuitkop en koelwalsen,
- de bank voor de spleet van de wasrollen.

De grootte van de oriëntatie is afhankelijk van de viscositeit en de verstrekking in de smelt. Hoe hoger de viscositeit en/of de verstrekking, hoe hoger de oriëntatie in extrusierichting.
Wanneer een geëxtrudeerde plaat van een kristallijne kunststof in een siliconenoliebad wordt gebracht, kan het volgende worden geconstateerd. Bij een temperatuur onder het kristallijne smeltpunt treedt in beide richtingen een geringe thermische uitzetting op van 3 à 4%. Boven het kristallijne smeltpunt wordt de plastische krimp in de extrusierichting merkbaar. Afhankelijk van de oriëntatie kan deze krimp tussen 10 en 85% liggen. In de dwarsrichting vindt een plastische uitzetting plaats die, ook afhankelijk van de oriëntatie, tussen 5 en 100% kan bedragen.
De krimpspanningen in de plastische fase kunnen zo hoog oplopen, dat de plaat uit de inklemrichting van de thermovormmachine getrokken wordt.
De plastische krimpspanningen zorgen er echter

ook voor, dat de plaat strak trekt in de inklemrichting, waardoor het doorhangen van de plaat wordt afgeremd. Te grote thermische uitzetting levert grote golven tijdens het verwarmen van de plaat op, doordat de lengte van de verwarmde plaat groter wordt dan de inklemafstand. Door deze golven kunnen er plaatselijk temperatuurverschillen ontstaan, doordat de toppen van de golven dichter bij de IR-stralers komen dan de dalen.

Machine-ontwikkelingen

Het zou te ver voeren een diepgaande analyse te geven van alle machinetypen, die tussen 1950 en 1985 op de markt zijn verschenen. Daarom zullen alleen een aantal principieel van elkaar afwijkende machine-ontwikkelingen worden genoemd.
In het begin van de jaren vijftig, waar dus de echte industriële vacuümvervormingstechnieken startten, lag het accent voornamelijk op handbediening.
De kennis van de materie was zeer beperkt, zodat men er de voorkeur aan gaf iedere stap bij de produktie zelf te sturen en te controleren.
Voor wat grotere produkties werden daarna halfautomatisch werkende machines op de markt gebracht, die vanzelfsprekend werden gevolgd door volautomatische machines.
De halfautomatische thermovormmachines worden nog steeds gebruikt voor kleine produkties of als laboratoriumapparaat, zowel voor negatief- als positiefvormen met of zonder 'airslip'-vóórverstrekken.

Automatische machines voor industriële toepassingen

Bij de halfautomaten worden de kunststofplaten met de hand in de machine gelegd en na vervormen uitgenomen. Bij de automaten worden alle stappen van de totale cyclus vooraf geprogrammeerd. Aanvankelijk met tijdklokken, die de verwarmingstijd en de koeltijd regelden en waaraan dan tevens werd gekoppeld (met behulp van eindschakelaars en relais): het sluiten en openen van het spanraam, het in- en uitschakelen van vacuüm resp. perslucht, de beweging van de matrijstafel en eventueel van de vóórversterk plunjer of -stempel, de blaas- of 'airslip'-apparatuur en ook het luchtkussen voor gemakkelijker ontvormen. Deze functies zijn niet in chronologische volgorde genoemd.
Vanuit deze automaten werden met name de sturingsprocessen in de latere jaren aanzienlijk verbeterd. Digitale sturingen en programma's via een microprocessor worden nu als normaal resp. standaard geleverd.

Verdere ontwikkelingen waren de zgn. tandemmachines, waarmee het mogelijk werd de cyclustijden aanzienlijk te verkorten. Het streven naar grotere produkties leidde tot de ontwikkeling van carrouselmachines met drie of meer stations. Grotere technische vormstukken werden op daarvoor geëigende machines gemaakt, zoals de transfermachine, die in wezen een verdere ontwikkeling van de tandemmachine was. De grotere sluitkrachten, die hierbij nodig waren, werden geleverd door een zgn. drukmultiplicator. De ontwikkelingen in b.v. de autoindustrie brachten met zich mee, dat er machines werden ontwikkeld, die niet alleen de kunststofplaten automatisch aanvoerden, maar tevens vervormbare en geprepareerde textielplaten op deze kunststofplaten lamineerden en het totaal vervormden. Ook werden combinaties gemaakt, waarbij vormstukken werden vóórgeschuimd en tevens als matrijs werden gebruikt. Het eind van deze ontwikkelingen is nog niet in zicht.

Verpakkingsmachines

Bij de verpakkingsindustrie gaat het in eerste instantie om grote tot zeer grote series aan verpakkingsbekers, schaaltjes, containers etc. Terwijl bij het vervaardigen van technische artikelen altijd nog nabewerkingen worden toegepast, zoals het verwijderen van de inspanranden, boren van bevestigingsgaten, uitstansen, etc., wil men al deze handelingen bij het vervaardigen van verpakkingen vermijden. Bovendien wordt bij het verpakken veel dunnere plaat gebruikt dan bij de technische artikelen het geval is. Het gevolg is dan ook, dat bij het vervaardigen van verpakkingen vanaf een rol kan worden gewerkt.
De aanvankelijk kleine automaten, waarin de folie in de verwarmingsoven op de juiste temperatuur wordt gebracht, automatisch wordt doorgeschoven en in de meestal meervoudige matrijs wordt vervormd, waarna de gevormde verpakkingen in het volgende station worden uitgestanst, gestapeld en uit het uitgestanste rooster van de kunststof wordt opgerold, groeiden uit tot geweldige machines. Met name in de U.S.A., maar ook in de B.R.D. werden machines ontwikkeld, die b.v. meer dan 100.000 automaatbekers per uur produceerden. Deze geweldige produkties brachten met zich mee, dat niet alleen alle perfectie aan de vacuümvormmachine moest worden ingebouwd,

maar ook de volgapparatuur moest worden verbeterd. Immers verzamelen, controleren, stapelen en verpakken van de gevormde bekers behoort ook tot de produktie. De ontwikkelingen volgden elkaar snel op, vooral toen de grote supermarkten zich ontwikkelden.
Thermovormautomaten, die vanaf de rol werkten, met vacuümvervorming of met persluchtvervorming, al of niet met mechanische vóórverstrekking, al of niet werkend in de vaste fase van de kunststof, al of niet met stansen in de matrijs en het maken van omgekrulde felsranden, ontwikkelden zich snel.
De vraag naar zeer snelle en betrouwbare machines, die de geweldige omzetten kunnen realiseren, leidden tot de ontwikkeling van complete verpakkingsstraten.
Hierbij worden niet alleen meer de verpakkingseenheden gevormd en gestanst, maar ook bedrukt, gevuld en gesloten. In een andere richting werden deze machines als vorm-, vul-, en sluitmachines gemaakt voor de vervaardiging van blisterverpakkingen en b.v. doordrukstrips in de farmaceutische industrie. Het spreekt vanzelf, dat naast de ontwikkeling van de thermovormautomaten ook een geweldige ontwikkeling in de matrijzenbouw heeft plaatsgevonden.

Ing. R. van der Wijk – Fusion Kunststoffen BV (Deventer)

ROTATIEGIETEN

Gezien de relatieve onbekendheid van rotatiegieten, allereerst het principe.
Rotatiegieten is een produktie- c.q. vormgevingstechniek om holle lichamen te vormen van onbeperkte afmetingen, waarbij pasta's, b.v. p.v.c. plastisol, of thermoplasten in poedervorm, b.v. polyetheen, worden gestort in een deelbare matrijs. De matrijs wordt dan continu bewogen om twee assen, welke nagenoeg loodrecht op elkaar staan. Frequentie maximaal zo'n 15 à 35 omwentelingen per minuut. De vorm wordt aan de buitenzijde verwarmd, waarbij de kunststof tegen de wand geleert of smelt. Het gegeleerde p.v.c. of het gesmolten p.e. beweegt zich niet ten opzichte van de matrijs. Indien de kunststof volledig tegen de matrijswand is gegeleerd c.q. gesmolten, wordt deze vervolgens bij voortdurende axiale beweging gekoeld tot omgevingstemperatuur. De rotatie wordt gestopt en het produkt wordt uit de deelbare matrijs genomen.

Afhankelijk van de wanddikte van het produkt kan een cyclus duren van ca. 30 minuten tot ca. 2 uur.

Inleiding

Rotatiegieten is geen nieuwe techniek. In de jaren veertig werden de eerste produkten geroteerd. Decoratieartikelen zoals kunstfruit, mannequins, speelgoed zoals poppekoppen, voetballen en holle displays werden gemaakt van p.v.c. Het duurde tot ongeveer 1960 voordat werd overgegaan op poedervormige thermoplasten. In 1961 werd lage dichtheid polyetheen commercieel in poedervorm op de markt gebracht. Nederland en Engeland vertolkten een voortrekkersrol. Tot op heden is de indicatie aanwezig dat polyetheen de populairste grondstof is en blijft voor rotatiegieten in verband met de verwerkbaarheid, de goede range van eigenschappen en de relatief lage prijs. Vandaag de dag zijn echter ook speciaal geformuleerde thermoplastische poeders ingezet en eveneens middels rotatiegieten met anionische polymerisatie van caprolactam verwerkt. De volgorde van belangrijkheid is polyetheen, polyvinylchloride, polyamide en polycarbonaat.

De techniek

Ontleden we de definitie, dan zien we de volgende elementen:

Deelbare matrijzen
De matrijs moet over één of meer assen deelbaar zijn, teneinde het zich tegen de binnenkant van de matrijs gevormde kunststof voorwerp te kunnen lossen.
Het produktieproces is drukloos.
De matrijzen worden licht geconstrueerd en gemaakt van:
- Roestvrij of koudgewalst staalplaat, wanddikte minimaal 1½ mm.
- Aluminium plaat wanddikte minimaal 2½ mm.
- Op maat gegoten aluminium, wanddikte dikwijls meer dan 6 mm.
- bijv. nikkel – koper – nikkel galvanisch opgebouwd.

Naast het vormgevende aspect van de matrijs heeft deze uiteraard een warmtegeleidende taak.
De keuze van de matrijs hangt voornamelijk af van seriegrootte produktie, vormgeving van en de oppervlakte-eisen welke aan het eindprodukt worden gesteld.
Grote produkten eenvoudig van vormgeving en met lage oppervlakte-eisen worden veelal geproduceerd in staalplaat matrijzen. Indien de oppervlakte beter moet worden dan gaat men veelal over op aluplaat.
Gegoten aluminium matrijzen worden ingezet bij complexe produkten en daar waar meerdere matrijzen noodzakelijk zijn in verband met reproduceerbaarheid. Deze matrijzen worden veelal nog mechanisch nabewerkt.
Galvano matrijzen worden bij extreme vormgeving en zeer hoge oppervlakte eisen ingezet. Ze zijn tevens reproduceerbaar te maken.
De matrijskosten hangen voornamelijk af van complexheid vormgeving, aantal opbouwdelen en gestelde oppervlakte-eis. In de praktijk blijkt, dat ongeacht de afmetingen het merendeel van de matrijzen tussen de *f* 5.000,- en *f* 12.000,- kost.
De matrijzen kunnen worden gestructureerd, hetgeen de matrijsprijs uiteraard verhoogt.

Beweging van de matrijs
De matrijs roteert als regel om twee assen of roteert om de één en schommelt om de andere. Laatstgenoemde methode staat bekend als 'Rock and Roll'.
Naast deze bewegingen passeert de matrijs de navolgende stations:
- laad- veelal gecombineerd met losstation
- verwarming
- koeling

Verwarmen
Toegepast worden:
- directe verwarming met een open gas- of olievlam
- hete luchtverwarming
- olieverwarming

Directe verwarming verliest aan betekenis gezien het slechte energierendement en wordt dan ook voornamelijk nog gebruikt op Rock and Roll machines voor grote produkten.Hete lucht wordt gecreëerd door gas of oliebrander. Elektriciteit wordt eveneens als energiebron gebruikt. Kortom iedere technick van ovenverwarming kan worden aangewend. Olieverwarming werd in de jaren 70 gebruikt als verwarmingsmedium voor dubbelwandige matrijzen. Het economische voordeel van de lage matrijskosten verdwijnt hiermee. Er wordt echter een grote verwarmingsnauwkeurigheid bereikt. Dit type verwarming en matrijs werd en wordt voornamelijk gebruikt voor anionische polymerisatie van caprolactam.

Duidelijk op de terugweg zijn het gebruik van gesmolten zout als warmteoverdragend medium en de infrarood verwarming, welke laatste methode vooral bij asymmetrische produkten minder geschikt is. De keuze van de verwarmingsmethode hangt voornamelijk af van de gewenste nauwkeurigheid en de afmetingen van de te verwarmen matrijs c.q. hoeveelheid matrijzen.

Koelen
Met uitzondering van de dubbelwandige vorm, waar hete olie wordt afgewisseld door koude olie, worden toegepast:
- luchtkoeling al dan niet geforceerd
- koeling met waternevel
- watersproeien
- onderdompelen in koude vloeistof

In de praktijk wordt veelal een combinatie van deze systemen gebruikt.

Lossen – laden
Zoals bij nagenoeg alle kunststofverwerking is ook bij rotatiegieten de lossingssnelheid en lossingseenvoud van belang. De toegepaste methoden variëren sterk. Men dient niet uit het oog te verliezen dat de sluitingen in elke cyclus worden mede verhit en gekoeld, zodat ze bij voorkeur een geringe warmte inhoud moeten hebben en goed bedienbaar moeten zijn en blijven.

Machinetypes

Rock and Roll
Bij de reeds genoemde Rock and Roll, veelal met directe open vlam verwarming doch ook met schommelde oven, wordt de matrijs middels takels gebracht naar het koelstation. Een machine unit bestaat uit één Rock and Roll, minimaal één koelstation en minimaal één laad- en losstation. In dit systeem probeert men de Rock and Roll zoveel mogelijk bezet te hebben met matrijzen.

Carrousel
In dit type machine wordt veelal dubbele rotatie toegepast en hete-luchtverwarming. De machine bestaat uit meerdere vormdragers, die achtereenvolgens oven, koelkamer en los- en laadstation passeren. De stations zijn gesitueerd rond een centraal punt waarom de vormdragers zich bewegen. De vormdragers gaan dus kloksgewijze voort, waarbij wachttijden bij laad- en losstation tot een minimum kunnen worden teruggebracht.

Het aantal vormdragers per carrousel hangt af van de machine en produktafmeting. Er kunnen meerdere matrijzen op één arm worden bevestigd, mits de wanddikte en de gebruikte grondstof nagenoeg gelijk zijn.

Materiaalkeuze

Rotatiegieten is een 'langzame' produktietechniek, waarbij bij wanddikteopbouw de warmteoverdracht plaats vindt via de gesmolten kunststof,

die geen beweging heeft ten opzichte van de matrijswand.
De slechte warmtegeleiding van de gesmolten kunststof vereist een materiaaltype dat een breed traject heeft tussen smeltgebied en ontledingsgebied. De verblijftijd in de over in de smeltfase is lang.
Hierdoor is de grondstofkeus beperkt.
De vorm waarin de grondstoffen ter beschikking staan zijn:
- Pasta's
- Polymere poeders
- Monomeren van thermoplasten

Pasta's
PVC plastisolen: De plastisol geleert tot een homogene laag tegen de matrijswand. De recepturen worden veelal door de verwerkers gemaakt. De fabricage van voetballen, etalagepoppen, stootkussens en o.a. boeien vindt op deze manier plaats. Ook de bekende skippy bal wordt uit PVC plastisol middels rotatiegieten gemaakt.

Polymere poeders
De poedervormige materialen smelten en sinteren tot een laag tegen de matrijswand. Veruit de belangrijkste is polyetheen.

Polyetheen: Oorspronkelijk werd voornamelijk lage dichtheid PE ingezet, hetgeen in Engeland nog het geval is. E.e.a. werd gevolgd door hoge dichtheid PE. Al met al moet echter worden gesteld dat de PE toepassingen meer en meer worden uitgevoerd in lineair lage dichtheid polyetheen met de aanverwante copolymeren. Goede UV stabilisatie en inkleuring kan worden bereikt middels compoundering per extruder. Polyetheen kan worden beschouwd als een universele grondstof met voor de meeste toepassingen een uitgebalanceerde combinatie van verwerkings- en gebruikseigenschappen. Tevens is 'cross-linked' PE commercieel beschikbaar.

Polycarbonaat: Dit wordt voornamelijk gebruikt voor de verlichtingsindustrie. Dus een zeer specialistische toepassing.

Monomeren van thermoplasten
De lactamsmelt polymeriseert tot een homogene laag tegen de matrijswand. In de 70-er jaren maakte de anionische polymerisatie van caprolactam opgang voor rotatiesinteren, teneinde produkten van polyamide te verkrijgen. Dit moeilijke chemische proces heeft zich echter lang niet zo doorgezet als de genoemde fysische processen. De belangrijkste toepassing was tanks voor huisbrandolie.

Produkten

Daar ca. 80% van de verwerkte grondstof bestaat uit polyetheen en aanverwante copolymeren volgen hier dan ook voornamelijk toepassingen van PE. Ook de groei in de rotatiegiet markt wordt middels PE bereikt.

In het begin van de jaren 70 waren alle rotatiegiet produkten zeer eenvoudig van vorm. Ze staan bekend als potten en pannen en werden voornamelijk gebruikt voor produkten voor opslag en transport. Opslagtanks tot b.v. 15.000 l. met een wanddikte tot 18 mm. Transportcontainers voor transportgevaarlijke vloeistoffen zoals b.v. de Multibox van 900 l.
Recentere toepassing zijn: VAM-vat, een

composter uit rotatie gegoten onderdelen, sproeimiddelentanks, afdekkappen, surfplanken, benzinetanks, olietanks etc. etc..
De gepubliceerde foto's geven u een indruk. Rotatiegieten wordt meer en meer gebruikt om in de industrie voorkomende problemen op te lossen.

Voor- en nadelen

Zoals iedere produktietechniek heeft ook rotatiegieten voor- en nadelen ten opzichte van andere produktietechnieken in de kunststofverwerkende industrie.
Voordelen zijn:
- Produkten zijn naadloos en spanningsvrij (geen molecuuloriëntatie).
- Grote produkten uit polyetheen of uit polyetheen in combinatie met PUR schuim kunnen relatief voordelig worden geproduceerd.
- Metalen inserts kunnen eenvoudig worden mee ingegoten.
- Produkten in kleine series en Custom Moulding artikelen kunnen door lage matrijskosten snel worden gerealiseerd.
- Complexe vormgeving mogelijk.
- Proto-type serie als voorloper voor b.v. extrusieblazen.
- Meerlagensysteem mogelijk b.v. polyetheen gekleurd aan de buitenzijde en naturel aan de binnenzijde, eventueel met een polyetheen schuimlaag.

Nadelen zijn:
- De materiaalkeus is beperkt.
- Zeer langzame techniek ten opzichte van spuitgieten en blazen.
- Arbeidsintensief door laden en lossen matrijs.
- Ruime toleranties zijn nodig.

Toekomst

Komende van een vrij ambachtelijke produktieopzet met zeer lage aanvangsinvesteringen is men gekomen tot een industriële produktietechniek welke diepte-investeringen vereist. De groei van het aantal toepassingen zal de totale hoeveelheid verwerkte grondstof op een hoger niveau brengen. Het blijft echter een produktietechniek die ideaal is voor klein- en middenserie.
De steeds ruimer wordende beschikbaarheid van lineair lage dichtheid polyetheen zal stimulerend op het totale marktgebied werken. Groeicijfers van 8% per jaar op volume basis zijn reëel.
De micro-electronica zal de machines computergestuurd maken, zodat insteltijden en produktie ook voor de vele kleine series verbeterd en reproduceerbaar worden. De energiebehoefte per kg. verwerkte grondstof zal afnemen.
Door de, macro-economisch beschouwd, geringe hoeveelheid grondstoffen die middels rotatiegieten wordt verwerkt, lijkt geen al te grote stimulans te verwachten door nieuwe grondstof toepassingen. De grootste stimulans zal komen vanuit het meer en meer bekend worden van de produktietechniek bij constructeurs en ontwerpers.

Ir. J. A. A. M. Dijns, Ir. J. H. van Giessen, D. C. Hoff – Fokker BV

Verwerking van met lange vezels versterkte kunststoffen

Terugblikkend op de afgelopen 40 jaren dat het KRI zich met kunststoffen bezig hield moet worden geconstateerd dat er op het gebied van verwerkingstechnieken van de vezelversterkte kunststoffen niet veel veranderd is. Alle basisprincipes werden reeds in de jaren vijftig naar voren gebracht. De verfijning die in de loop der jaren is ontstaan is vooral het gevolg van het betere begrip van de procesparameters en de toegenomen wetenschappelijke belangstelling voor het vakgebied onder invloed van de veelbelovende eigenschappen van de moderne vezels en nieuwe harssystemen.

In de beginjaren werden de versterkte kunststoffen gezien als een 'wondermateriaal' dat overal geschikt voor was. Gestimuleerd door het succes in de scheeps- en vliegtuigbouw ging men zich bewegen in de richting van de huizenbouw, in de verwachting daar een geweldige markt te vinden. Dit grenzeloze optimisme heeft thans plaats gemaakt voor een meer nuchter realisme. Men kent nu beter de beperkingen van het materiaal en men is zich meer bewust van de problemen die verbonden zijn aan industriële verwerking.
De nieuwe vezelmaterialen die in de jaren zeventig beschikbaar kwamen, zoals aramide en koolstof bijvoorbeeld, hebben voor een nieuwe stimulans gezorgd.
Het valt te verwachten dat er pas een doorbraak zal komen indien men in staat is de mogelijkheden van deze materialen op de juiste wijze in een produkt toe te passen en daarbij behorende fabricage-techniek te vinden.
Veel inspanning zal benodigd zijn om de kennis van de composieten te vergroten en aan een breder publiek bekend te stellen; het onderwijs zal daaraan zeker een belangrijke bijdrage moeten leveren. Daarnaast zal er echter ook veel energie moeten worden besteed aan de ontwikkeling van betere fabricagetechnieken en de optimalisering ervan o.a. door gebruik te maken van moderne besturingstechnieken. Het hoeft geen betoog dat het KRI hierbij een belangrijke rol zal kunnen spelen.

Onderstaand volgt een overzicht van de huidige stand van zaken, waarbij er naar gestreefd is de verwerkingsmethoden alleen in principe weer te geven, ontdaan van alle mogelijke verfijningen.

Indeling van de verwerkingstechnieken

Het blijkt nog steeds moeilijk de verschillende verwerkingstechnieken goed te classificeren. Het hangt er nl. van af welke invalshoek men wil kiezen, b.v. de materiaalvorm of het produktontwerp resp. ambachtelijke of industriële verwerking.
Op basis van de globale produktvorm, afmeting, seriegrootte en toelaatbare kostprijs zijn enige voorselecties te maken. Over het algemeen kan het niet één gezichtpunt zijn van waaruit de keuze van de verwerkingstechniek wordt gemaakt, maar betreft het een synthese van de wensen, mogelijkheden en beperkingen.
Ook gezondheidsaspecten spelen bij die keuze een steeds belangrijkere rol. Veel harsen zijn niet zonder meer onschadelijk te noemen en de toenemende regelgeving op dit gebied dwingt duidelijk in de richting van mechanisatie resp. gesloten maltechnieken en/of gebruik van voorgeïmpregneerde materialen.

Reproduceerbaarheid is een volgend argument dat vooral bij ambachtelijke verwerking vaak te wensen overlaat en de zinvolle inzet van hoogwaardige en dure nieuwe vezels in de weg staat.

Bij iedere techniek is er tenminste één vormmal benodigd welke minimaal één zijde van het te vervaardigen produkt representeert. Afhankelijk van de mechanisatiegraad zijn er werktuigen benodigd en/of installaties voor het uitharden van de materialen. In vrijwel alle gevallen is er een aantal standaard handelingen te onderscheiden, die zich in principe in een of meerdere arbeidsgangen voltrekken, t.w.:
1 vormmal voorbehandelen
2 materialen voorbewerken
3 vormen van het produkt
4 uitharden
5 uit mal verwijderen
6 nabewerken, op maat brengen enz.

Figuur 1.

Figuur 2.

Toelichting bij de belangrijkste technieken

Handlamineren ('nat')
Het handlamineren is de oudste en meest verbreide techniek die ook in de hobby sfeer is doorgedrongen. Het principe van de werkwijze is in fig. 1 weergegeven. Het vezelmateriaal wordt met de hand, laagsgewijs, met hars geïmpregneerd en vormgegeven. Het is vooral deze techniek welke uit milieu-oogpunt onder druk zal komen te staan; daardoor zal er voor produkten met grote afmetingen mogelijk een moeilijk oplosbaar probleem ontstaan.
Een vorm van mechanisatie van dit proces is het vezel-hars spuiten. Vezel-hars spuiten levert een nog onaangenamer werkklimaat op dan nat lamineren. Het heeft echter de potentie middels een (leer/repeteer) robot te geschieden.
Kenmerkend bij beide technieken is de lage reproduceerbaarheid en het geringe te bereiken vezelvolumegehalte.

Handlamineren ('droog')
Een variant van het handlamineren is het lamineren met voorgeïmpregneerde vezelmaterialen. Met deze, eveneens ambachtelijke, werkwijze kunnen in een eenzijdige vormmal vrij ingewikkelde constructies worden opgebouwd. Het is op dit moment de enige, redelijk reproduceerbare, verwerkingsmethode welke in staat is de eigenschappen van moderne vezels tot hun recht te doen komen. In tegenstelling tot het uitharden van een natlaminaat is aan deze werkwijze het warm en onder druk uitharden onverbrekelijk verbonden. Dit gebeurt dan in ovens of autoclaven (fig. 3). I.v.m. de hoge materiaal- en proceskosten is deze techniek

Figuur 3.

Figuur 4.

voornamelijk voorbehouden aan toepassingen in de lucht- en ruimtevaart. Voor relatief eenvoudige vormstukken kan door gebruik van smal, bandvormig materiaal een zekere mate van mechanisatie worden bereikt (fig 4).

Wikkelen
Wikkelen is principieel een machinaal proces met een goede reproduceerbaarheid. Overigens betreft het ook een 'open malmethode' met consequenties voor het arbeidsmilieu. Het gebruik van computergestuurde machines heeft het vervaardigen van minder wetmatige produktvormen en vezelbanen mogelijk gemaakt.
Een combinatie van een om één of meerdere assen roterende mal met een robot biedt de mogelijkheid om complexere produkten te maken. Wel blijft een eis dat er geen 'holle' vlakken in het produkt aanwezig zijn. Het gebruik van voorgeïmpregneerd vezelmateriaal met een groot hechtvermogen tijdens het wikkelen, laat nog meer vrijheden toe. Er wordt dan gesproken van 'fibreplacement'.

Figuur 5.

Figuur 6.

Persen
Persen is ook een reeds lang bekende techniek. Aanvankelijk was het een variant van handlamineren, die zich vervolgens via de zgn. koudperstechniek tot warmpersen ontwikkelde. Bij deze persmethoden bleven de vezels op hun plaats en werd alleen de hars verplaatst.
De huidige perstechnieken maken vooral gebruik van Bulk Moulding Compounds (BMC) en Sheet Moulding Compounds (SMC) waarbij een deeg- resp. plaatvormig halffabrikaat van vezel-hars zich bij het persen in een verwarmde matrijs tot in alle uithoeken van een matrijsholte kan verplaatsen. De daarmee te realiseren gecompliceerde vormstukken, welke netto tot stand komen en vooral de korte cyclustijden, maken dit materiaal geschikt voor o.a. automobiel toepassingen.
'In-Mould Coating' technieken, samen met harsmodificaties, maken het mogelijk de oppervlaktekwaliteit van een metalen deel te evenaren.

Ontwikkelingen op het gebied van materialen, persen en matrijzen hebben, naast verbeteringen in oppervlaktekwaliteit en de reproduceerbaarheid van de vezelligging, vooral ook de cyclustijden aanzienlijk bekort.

Figuur 7.

Profieltrekken
Oorspronkelijk werden middels profieltrekken profielen vervaardigd met een eenvoudige doorsnede en alleen in lengterichting georiënteerde vezels (fig. 8). Ontwikkelingen op het gebied van zowel machine als procesbeheersing hebben variatie in vezelrichting en gecompliceerde profieldoorsneden mogelijk gemaakt. De laatste jaren is mede onder invloed van de moderne vezels en nieuwe harssystemen een toenemende belangstelling voor dit geheel gemechaniseerde proces te constateren.

Resin Transfer Moulding
Ook Resin Transfer Moulding is een, als principe, reeds lang bestaande methode. Bij deze techniek wordt het vezelmateriaal tussen twee matrijshelften geplaatst en wordt na het sluiten daarvan de hars geïnjecteerd. Op deze wijze worden evenals bij de perstechniek tweezijdig malbepaalde produkten verkregen. Eerst in de laatste jaren is deze technick tot een mate van volwassenheid gekomen, vooral door bijdragen van de automobielindustrie (kleine series sportauto's) en de toenemende noodzaak gesloten maltechnieken toe te passen.
De ontwikkelingen vinden plaats op het gebied van het matrijsontwerp en injectietechniek. Ook verschijnen speciaal op RTM gerichte vezelvormen en harssystemen, o.a. met het doel het vezelvolumegehalte te verhogen.

Figuur 8.

Figuur 9.

Een blik in de toekomst

Voorgaand zijn de belangrijkste fabricagetechnieken in het kort weergegeven. Daarbij is ervan uitgegaan dat gewerkt wordt met thermohardende materialen, versterkt met lange vezels. Het valt niet te verwachten dat in de nabije toekomst dit beeld zich principieel zal wijzigen. Wel zal wetenschappelijke onderbouwing van de vormgevingsprocessen en een verdergaande mechanisering c.q. automatisering optreden.

Combinaties van een aantal technieken in één produkt zullen tot een verdere optimalisatie leiden. Een belangrijke rol speelt hierbij de wens tot produktintegratie, d.w.z. het in één arbeidsgang vervaardigen van gecompliceerde constructies teneinde montagekosten te besparen.
Het beheersen van de vezelrichting zal bij de versterking met lange vezels een noodzaak zijn om vooral de dure vezels tot hun recht te laten komen. Dit geldt dan speciaal voor de moderne vezels zoals aramide en koolstof.
Het afwerken van de uitgeharde produkten levert thans weinig problemen meer op bij gebruikmaking van technieken zoals frezen en boren met diamant en ook waterstraalsnijden. Deze bewerkingen kunnen ook nog computergestuurd worden zodat geleidemallen kunnen vervallen. Verder dient te worden opgemerkt dat het vermijden van deze afwerktechnieken d.m.v. het netto produceren uiteraard nog meer de voorkeur verdient.
Het gebruik van lange vezels in combinatie met thermoplasten staat momenteel sterk in de belangstelling. Dit vanwege de aantrekkelijke mechanische en chemische eigenschappen. De verwerkingstechnieken zullen hiervoor nog grotendeels ontwikkeld moeten worden, waarbij het effectief gebruiken van lange vezels bij driedimensionaal gevormde produkten, met de nu bekende technieken voor deze thermoplasten, een probleem vormt.
Voorlopig moet worden geconstateerd dat deze technieken in zekere zin niet aansluiten bij de wens om tot integrale constructies te komen. Op dit gebied zijn echter zeker verdere ontwikkelingen te verwachten.

Coaten met PVC

Naast het extrusiecoaten, waarbij voornamelijk polyolefinen worden gebruikt, was vroeger het strijken van PVC-pasta's op dragers een van de bekendste coatingprocessen.
Hierna kwamen walscoatingmachines, die aanvankelijk uitsluitend volgens het smelt-wals-principe (dus het smelten van granulaat of smelten en plastificeren van 'dry-blend' in de walsenspleet) werkten.
Daaruit ontwikkelde zich de methode om de smelt vóór het opbrengen op de walsen te optimaliseren om daarmee de opbrengst en de produktkwaliteit te verbeteren.
Als vóórplastificeerapparaat heeft de planetenwals-extruder een zeer belangrijk aandeel gehad.
Zo functioneerde de smeltwalsmachine hoofdzakelijk als vormgevingsmachine, dus als een echte kalander, waaruit de coatingkalander ontstond.
Vanuit het rotatiezeefdruksysteem ontwikkelde zich een frictieloos coatingsysteem voor het opbrengen van PVC-plastisolen via een rotatieschabloon.
Ook het poedercoaten ontwikkelde zich verder.
De volgende thermoplastische kunststoffen worden o.a. voor het coaten gebruikt:
PE, PP, PIB, PVC-(hard), en PVC-(zacht), PVDC, gechloreerde polyether, fluorkunststoffen, PA 11 en 12.
Deze kunststoffen worden o.m. door middel van de volgende coatingsmoethoden verwerkt:
– Coaten met oplossingen, waterige dispersies en pasta's door middel van walsen of strijkmessen en rakels.
– Coaten door dompelen of opspuiten.
– Coaten door middel van extruderen of met behulp van walswerktuigen.
– Coaten door wervelsinteren.
– Coaten door middel van cacheren van folies en kunststofbanen.

Het doel van de coater is om met behulp van de aanwezige machines en apparaten, een geschikte kunststof te verwerken en een eindprodukt met de gunstigste eigenschappencombinaties (drager en kunststof) te produceren.
In dit artikel zal kort worden ingegaan op het coaten met PVC-pasta's.

Coaten met PVC-pasta's

Het continu coaten van dragermateriaal vraagt om machines die in principe als volgt zijn opgebouwd:
afrolinrichting;
opbrengmachine;
geleerkanaal;
koeling;
opwikkelinrichting.
Afhankelijk van het te produceren artikel kunnen er nog extra apparaten in de lijn zijn aangebracht, zoals:
– reserve dokken;
– cacheerwalsen;
– gladwalsen;
– nerfwalsen;
– bedrukkingsapparatuur.
Moderne coatingmachines hebben meerdere opbrengaggregaten en geleerkanalen, zodat meerdere coatinglagen in één produktiegang kunnen worden opgebracht.
De gebruikelijke geleerkanalen bij de pasta-verwerking hebben transportinrichtingen, zoals rollen (walsen), zeef- of staalbanden, spanramen met klemmen of naalden.
Om een goede warmte-overgang te bereiken wordt hete lucht met grote snelheid onder en boven op de gecoate baan in het geleerkanaal gestuurd. Deze hete lucht wordt verkregen door het verbranden van gas of olie, direct of via warmtewisselaars in gesepareerde kamers binnen de geleermachine.
De door weekmaker en oplosmiddel verontreinigde lucht wordt afgevoerd, maar moet op grond van wettelijke bepalingen worden gereinigd, wanneer een bepaalde emissie wordt overschreden (liefst altijd zuiveren). Deze zuivering kan worden gerealiseerd door het condenseren van de dampen, direct gevolgd door filtratie. Soms wordt het zuiveren ook gedaan in naverbrandingsapparatuur, die vaak om economische redenen met thermische energie-terugwinning wordt uitgerust.
Voor het opbrengen van pasta's zijn er naast het traditionele 'strijken' voor bepaalde toepassingen het walscoaten met zogenoemde Reverse-Roll-Coating en het rotatiezeefdrukken ontwikkeld.

Figuur 1.

Figuur 2.

Figuur 3.

Strijken

Bij het strijken wordt de pasta door middel van een strijkmes, de rakel, opgebracht. De rakel is in een in hoogte verstelbare draaibare houder gemonteerd.
Al naar gelang de soort, de aard of de kwaliteit van de te coaten drager, de pastaviscositeit en de dikte van de op te brengen laag, worden verschillende rakelsystemen gebruikt, zoals:
- walsrakel (zie fig. 1);
- luchtrakel (zie fig. 2);
- rubberdoekrakel (zie fig. 3).

Dunne laagjes op weefsels en vlies, zoals b.v. de grondlaag, worden bij voorkeur met de luchtrakel opgebracht. De rubberdoekrakel wordt meestal voor het coaten van middelzware en zware weefsels gebruikt, terwijl de walsrakel – met uitzondering van het opbrengen van grondlagen op weefsels – universeel kan worden gebruikt.
De geometrie van de rakel moet aan het rakelsysteem en de reologische eigenschappen van de coatingmassa worden aangepast.
De onderstaande figuur geeft enkele voorbeelden van rakelsoorten.

Coaten met de reverse-roll-coater

De 'reverse-roll-coater' werkt in principe als volgt: Tussen twee tegen elkaar werkende walsen, die in afstand en in draaisnelheid verstelbaar en instelbaar zijn, wordt de pastafilm afgenomen en op de hiertegenover lopende drager door de opbrengwals opgebracht (zie fig. 4).
De snelheidsverhoudingen van opbrengwals en dragerbaan zijn variabel, zodat de pastafilm opgebracht of uitgestreken (verstrekt) kan worden.
Tegenover het strijken kan de reverse-roll-coater dunne, gelijkmatige coatings bij hoge snelheden realiseren.
Bij de pastaverwerking wordt deze methode hoofdzakelijk voor het coaten van behangselpapier gebruikt, maar toch ook wel voor het opbrengen van dunne lagen b.v. bij de fabricage van kunstleer ingezet.

Figuur 4.

Rotatie-zeefdruk

Deze methode werd oorspronkelijk ontwikkeld voor de textielindustrie. In de laatste jaren wordt de methode ten gevolge van de verdere en verbeterde ontwikkelingen steeds meer toegepast bij de PVC-pasta verwerking (zie fig. 5).
Bij het rotatiezeefdrukken worden naadloze geperforeerde nikkelen buisschablonen gebruikt. Het ontwerp (design) van de te coaten figuur ontstaat door plaatselijk de perforatie op de buisschabloon met een speciale lak af te dichten. Voor heel speciale toepassingsgebieden, b.v. extreem hoge opbrenggewichten en om betere kleur halftonen te bereiken, worden tegenwoordig

Figuur 5.

ook langs galvanische weg gefabriceerde schablonen gebruikt. Tegenover lakschablonen zijn hierbij ook nog verschillende doorsneden van de perforaties in de schablonen mogelijk.
Een stalen rakel binnen in de roterende schabloon perst de pasta door de gaatjes van de schabloon op de drager. De hoek en de druk van de rakel, alsook de grootte van de perforaties in de schabloon, bepalen wezenlijk de op de drager aan te brengen hoeveelheid (dus dikte) van de pasta.
Behalve voor het vervaardigen van behang in vele variaties en dikten, gestructureerde vloerbedekking, geschuimde toepassingen, etc., wordt dit systeem toegepast voor het produceren van kunstleer en het coaten van technische weefsels.

Recepten

De ervaringen met PVC-pasta's van verschillende fabrikanten, alsmede de vele variaties, die mogelijk zijn om recepten van pasta's en dry blends samen te stellen, hebben ertoe geleid hieronder enkele basisrecepten te geven, zoals die in het algemeen worden aanbevolen.

Basisrecept voor een compacte grondlaag en middenlaag:

E-PVC	100	delen
Weekmaker	60 – 100	delen
Vulstoffen	0 – 120	delen
Stabilisator	0,5 – 1	deel
Verdikkingsmiddelen	0 – 1	deel

Basisrecept voor de deklaag:

Micro-S-PVC	50 – 80	delen
E-PVC	50 – 20	delen
Weekmaker	40 – 60	delen
Epoxyweekmaker	2 – 4	delen
Stabilisator (b.v. Ba/Cd)	1 – 1,5	deel
Vulstoffen	0 – 20	delen
Pigmenten	naar behoefte	

Het coaten van hoogwaardig technisch textiel uit polyester- of polyamidegarens met PVC, levert artikelen met uitstekende kwaliteiten, zoals zeer hoge scheursterkte en verrottingsbestandheid.

PVC en geleren

De PVC-soorten, die voor het strijken, dompelen of gieten gebruikt worden, moeten als belangrijkste karakteristiek hebben, dat zij plastisolen kunnen maken.
Dit wil dus zeggen, dat zij in staat moeten zijn middel- tot hoogvisceuze mengsels van PVC met weekmakers te vormen, waarbij de weekmaker in het PVC wordt opgenomen en waarbij het PVC tot zwellen komt, terwijl anderzijds een zeker aandeel PVC in de weekmaker opgelost wordt.
Een gedachtenexperiment volgend, kan worden vastgesteld, dat van 1 kg weekmaker en één PVC-kogel van 1 kg geen pasta gemaakt kan worden.
De PVC zal verdeeld moeten worden in kleine korreltjes. De steeds verdergaande verfijning van het PVC brengt de mogelijkheid van het produceren van pasta's steeds dichterbij. Hierbij wordt een tussenstadium doorlopen, waarin wel pasta's vervaardigd zouden kunnen worden, maar waarin zodanige grote korrels aanwezig zijn, dat vastgesteld moet worden, dat deze in de tijd sedimenteren. Vergelijkbaar is de situatie, waarbij gesteente tot stof wordt verkleind. Dit stof zal, wanneer er water aan wordt toegevoegd, een pastavormige substantie worden.
In tegenstelling tot dit beeld, moet er bij PVC rekening worden gehouden met het feit, dat er verdere reacties optreden; de hoogmoleculaire deeltjes nemen vloeistoffen op – al naar gelang de soort weekmaker – terwijl ze daarbij opzwellen. Bij verdere verwarming leidt dit tot het oplossen van PVC in de weekmaker resp. tot indringen van de weekmaker in het PVC.
Parallel met de verdergaande verkleining van de korreltjes en de daarmee gepaard gaande oppervlaktevergroting neemt volgens verwachting ook de reactiesnelheid toe, in dit geval dus de zwelling. Zij volgt de algemeen geldende regels van de afhankelijkheid van een reactie van tijd en temperatuur.

Dit fenomeen, het opnemen van weekmaker en het zwellen hierbij, alsmede het oplossen in weekmaker en het door verhoging van temperatuur versnellen van dit proces, wordt geleren genoemd. Geleren is afgeleid van het beeld, dat gelatine oproept. Gelatine neemt water op, waarbij het sterk zwelt. Bij verwarming lost gelatine daarna in dit water op. Door het opnemen van water (een laagmoleculaire stof) door een en water oplosbaar hoogmoleculair polymeer (gelatine) vindt ten gevolge van de zwelling de ontwikkeling van een nieuwe fase plaats, n.l. de zgn. 'gel'.
Deze gel onderscheidt zich wat de eigenschappen betreft duidelijk van de uitgangsstoffen.
De oorspronkelijke vaste stof (PVC) is een elastisch produkt geworden, waarin microscopisch geen vaste- resp. vloeistof-aggregatietoestanden kunnen worden onderscheiden.

Hieronder volgt een schematisch overzicht van het geleren in PVC-pasta's:

Figuur 6.

Bij 1 gaat het om het tijdstip waarop de pasta is aangezet. PVC en weekmaker in de verhouding 1 : 1. Hierdoor ontstaat een bewegelijk systeem, omdat er veel vrije weekmaker ter beschikking staat, waarin de PVC-korreltjes beweeglijk zijn ingebed.
De verhouding, zoals bij 2 getekend, probeert een beeld te geven van het rijpen van de pasta. De bij kamertemperatuur enige tijd rustig bewaarde pasta wordt hoger visceus, omdat de weekmaker al enigzins in de PVC-korrels is doorgedrongen. Het PVC-korreltje is door zwelling wat groter geworden, waardoor het ook wat minder beweeglijk is, terwijl het volume van de vrije weekmaker is afgenomen.
Bovendien is er een klein beetje PVC in de weekmaker opgelost. Het geheel heeft dus een viscositeitsverhogend effect. Er ontstaat een toestand, waarin het steeds moeilijker wordt een onderscheid te maken tussen vaste en vloeibare stof. Het lukt niet meer om b.v. door filteren PVC van weekmaker te scheiden, zoals dat bij kersverse pasta wel enigermate het geval is. Deze pastatoestand heeft het voordeel, dat de weekmaker in de gerijpte pasta door b.v. op hydrofiele of hygroscopische textieldragers aangebrachte pasta niet uit het systeem wordt opgenomen, omdat de weekmaker is gebonden.
Van groot belang is een ander fenomeen, n.l. pasta's die een zekere tijd hebben gestaan en dus hebben gereageerd, hebben beduidend minder geleer-(oplos)energie nodig dan de pas aangemaakte. Er zijn metingen gedaan, waaruit zou blijken, dat een vers aangemaakte pasta twee maal zoveel tijd nodig heeft om van de vloeibare toestand in de vaste (gegeleerde) toestand te komen als een pasta, die één week bij kamertemperatuur was opgeslagen.
Wanneer het beeld van de verwarmde pasta wordt vervolgd, kan worden vastgesteld, dat de beschreven processen zich versneld verder ontwikkelen.
Bij 3 heeft het PVC nog meer weekmaker opgenomen en gebonden. Het vrije PVC is nagenoeg geheel uit het systeem verdwenen. De pasta is ingedikt en heeft eigenlijk de pastavormige toestand verregaand omgezet in een kitachtige toestand.
Een verder voortgezette verwarming levert een toestand op zoals in 4 is weergegeven.
De weekmaker is volledig verdwenen.
De PVC-korrel met de gezwollen huid heeft zich met de gelijk ontwikkelde andere korrels tot een op het oog homogene massa ontwikkeld.
Er is nu sprake van een vaste stof, die een rubber-elastisch karakter heeft (5).

Viscositeit

PVC-pasta's zijn dispersies met niet-Newtonse vloeieigenschappen. Aangezien de pasta's – afhankelijk van de verwerkingsmethode – onderhevig zijn aan veranderlijke afschuifkrachten resp. afschuifsnelheden, is het vaststellen van een enkele viscositeitswaarde weinig zinvol.
Daarom wordt de viscositeit bij verschillende afschuifsnelheden gemeten en de waarde in een grafiek vastgelegd. Wanneer de viscositeit bij toenemende afschuifsnelheid afneemt, wordt gesproken van een pseudoplastisch vloeigedrag. Wanneer de viscositeit toeneemt, dan heet dat een dilatant vloeigedrag.
PVC-pasta's kunnen ook thixotropie vertonen. De viscositeitswaarden nemen dan bij gelijke afschuifbelasting met de tijd af.
Samenvattend kan worden gesteld, dat bij de pastaverwerking het samenvloeien van PVC en de vormgeving van het artikel in een gelijktijdig proces, n.l. het geleren, plaatsvindt. Hieronder verstaat men dan een van uit het oppervlak van de korrels naar binnen toe groeiende zwelling, het indringen en oplossen van het PVC-korreltje door de in de pasta aanwezige primaire weekmaker. Hoewel al een gedeeltelijke opzwelling bij langere

Figuur 7. Voorbeeld van het viscositeitsverloop van PVC-pasta's op basis van Vestolit E en B als functie van de afschuifsnelheid (C. W. Hüls).

opslagtijd van de pasta ontstaat (rijping) en een versneld zwellen reeds bij temperaturen van 60°C begint (aangeleren), wordt voor de eigenlijke gelering een temperatuur van minstens 160°C verlangd.
Deze temperatuur is afhankelijk van het type weekmaker, dat wordt gebruikt. B.v. bij gebruik van DIDP wordt een minimale temperatuur van 180°C toegepast.
De genoemde temperaturen zijn drager-temperaturen.
De beoordeling van de geleergraad wordt

Figuur 8. Viscositeit van PVC-pasta op basis van Vestolit E als functie van de temperatuur (C. W. Hüls).

subjectief gedaan door knik-, kras- en scheurtesten uit te voeren. Een exactere methode is het vaststellen van de rek bij breuk. Een andere mogelijkheid is de azijnestertest, waarbij een bestreken monster in ethylacetaat wordt gedompeld. Bij onvoldoende gelering komt het plaatje tot breuk, resp. tot afbladderen van de coating.
Bij het geleren zakt de viscositeit eerst bij stijgende temperatuur, zoals bij alle andere vloeistoffen, maar neemt dan afhankelijk van de receptuur en de opwarmsnelheid tussen 45°C en 60°C ten gevolge van de beginnende aangelering toe. Bij temperaturen van 80 – 130°C vertoont de pasta ten gevolge van de bijna volledige weekmakers-opname door de PVC een plastisch gedrag en doorloopt daarbij een viscositeitsmaximum. In het verdere verloop ontstaat een thermoplastische smelt, waarvan de viscositeit met stijgende temperatuur afneemt.

Literatuur

Chemische Werke Hüls A. G., Pastenverarbeitung.
Stork, J. H. Dietz, X-Cel-Rotatiezeefdruk als opbrengsttechniek van P.V.C. -plastisolen.
Dipl.Ing. H. H. Kallen, Ramisch Kleineweefers, Zur Praxis des Beschichtens aus den Schmelze.
R. Winkler, Hermann Berstorff, Beschichtung mit einem 3-Walzen Kalander.
A. Rath, Van Besouw, Interne rapportage.
J. Cormont, v/h DSM, Compounderen van P.V.C tot pasta's en dryblends.

Prof. Dr. Ir. L. C. E. Struik – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Het wikkelen van folies tot rollen

Het wikkelen van folies tot rollen wordt in de industrie op grote schaal toegepast. Bijna altijd is het doel een lange baan foliemateriaal efficiënt op te slaan. Deze (ruimtelijke) efficiëncy kan duidelijk gemaakt worden aan de hand van een voorbeeld: een 10 μm dikke folie met een breedte van 1 meter en een lengte van 80 km (oppervlak 8 ha) kan worden 'opgeborgen' op een rol met een uitwendige diameter van slechts 1 meter.
Op het eerste gezicht lijkt wikkelen een eenvoudige techniek: men bevestigt het begin van de foliebaan aan een (wikkel)kern of huls, laat vervolgens de kern ronddraaien en houdt de baan netjes strak door een zekere baanspanning toe te passen (fig. 1).

Figuur 1. Principe van centraal wikkelen; kern op aangedreven as, geen extra aandrukrollen.

In de praktijk blijkt wikkelen een gecompliceerd proces te zijn waarbij allerlei problemen (wikkelfouten) kunnen optreden, Een, zij het overdreven, voorbeeld toont figuur 2. Dergelijke wikkelfouten maken de rol onverkoopbaar: zij kan niet meer soepel worden afgerold en de folie is op vele plaatsen beschadigd ten gevolge van grote onregelmatige vervormingen.

In de praktijk kan een deel van de problemen worden voorkomen door goed vakmanschap en door een goede beheersing van het wikkelproces (nauwkeurige regeling van de baanspanning, exacte uitlijning van de machine, gebruik van extra aandrukrollen, etc.). Toch bleek enkele jaren geleden dat een wezenlijke barrière gevormd werd door het feit dat er geen bruikbare theoretische beschrijving van het wikkelproces voorhanden was. Daardoor bleef de werking van de vele invloedsfactoren in feite onbekend. Enkele voorbeelden: men gebruikte extra aandrukrollen omdat het proces dan beter zou lopen maar het hoe en waarom was onduidelijk; men wist dat er een aanzienlijke hoeveelheid lucht wordt meegewikkeld in de rol maar wat voor effect dit heeft was niet goed bekend. Kortom, het wikkelproces was een empirische aangelegenheid waarbij de ervaring en het inzicht van de 'werkmeister' een overheersende rol spelen.

In 1976 werd KRI-TNO benaderd door een Duitse machinebouwer (Stahlkontor Weser) met het dringende verzoek een multiclient onderzoek op te zetten, ten einde te komen tot een bruikbare fysische beschrijving van het wikkelproces. Dit onderzoeksproject werd opgezet, uitgevoerd en in 1982 afgesloten. De resultaten zullen binnenkort in boekvorm worden gepubliceerd. Dit artikel geeft een beknopt overzicht van de wijze waarop het probleem werd aangepakt.

Aanpak; parameters die het wikkelproces bepalen

We zijn er van uitgegaan dat we eerst de drukverdeling in de zich vormende rol moeten kunnen voorspellen en dat pas daarna een zinvolle analyse van de wikkelfouten mogelijk is.

Figuur 2. Opzettelijk verkeerd gewikkelde rol met een groot aantal wikkelfouten.

Figuur 3. Opbouw van druk in de rol.

De druk in de rol wordt veroorzaakt door de baanspanning. De folie arriveert in voorgespannen toestand op de rol en bij elke omwenteling wordt er als het ware een voorgespannen ring om de reeds gevormde rol gelegd. Is de baanspanning S (N/m^2), de foliedikte d en de momentane rolradius R, dan levert de voorgespannen ring een druk ΔP die werkt op de reeds gevormde rol (fig. 3). Deze druk volgt uit de ketelformule:

$$\Delta P = S\, {}^{d}/_{R} \qquad (1)$$

Hoe deze druk naar het inwendige van de rol wordt doorgegeven hangt af van de elastische eigenschappen van het rolmateriaal. Het is van *essentieel belang te onderkennen dat de rol in het algemeen anisotroop* is [1,2], ook al is de folie isotroop (niet verstrekt). De rol bestaat immers uit op elkaar gestapelde lagen. In de folierichting is de elasticiteitsmodulus E_{11} ongeveer gelijk aan de modulus van het foliemateriaal. Daarentegen wordt de modulus $E_{\perp}$(loodrecht op de folies) bepaald door de eigenschappen van het foliemateriaal *en de eigenschappen van de contactoppervlakken tussen de folies*. Het is evident dat $E_{\perp}$ toeneemt met de druk P; bij lage druk liggen de folies los op elkaar en is $E_{\perp}$ zeer klein, bij hoge druk zijn de folies op elkaar geperst en zal $E_{\perp}$ de waarde E_{11} gaan benaderen (fig. 4).

De anisotropiefactor $k = E_{11}/E_{\perp}$ hangt dus af van de druk; experimenten tonen aan dat deze factor waarden kan aannemen die oplopen tot 100 à 1000. Dit impliceert dat theorieën als die van Hutzenlaub [3], Harland [4] en Glöckner [5], die uitgaan van een isotrope rol (k=1), slechts beperkte betekenis hebben. Anisotropie is de sleutel tot het begrijpen van de drukopbouw in rollen. Bij isotrope rollen wordt de uitwendige druk ΔP (fig. 3) doorgegeven tot in het binnenste van de rol (zie b.v. [3-5]), bij een anisotrope rol is dit niet, of in veel mindere mate, het geval [2]. Dit moge duidelijk worden uit het voorbeeld van figuur 5. We bezien een rol, opgebouwd uit concentrische stalen cylinders. Tussen de cylinders denken we ons lucht die vrij in en uit kan stromen (in axiale richting). De lucht kan geen krachten opnemen, dus $E_{\perp}=0$ en anisotropiefactor $k=\infty$. Indien de uitwendige druk ΔP niet te groot is, wordt zij geheel opgenomen door de buitenste ring; d.w.z. ΔP wordt in 't geheel niet naar het inwendige van de rol doorgegeven. Bij eindige maar grote k-waarden kan voor de druk P(r) in de rol worden afgeleid:

$$P(r) \sim \Delta P\, ({}^{r}/_{R})^{\sqrt{k}} \qquad (2)$$

Voor grote k-waarden valt P(r) met afnemende r dus zeer snel af (bij k=1000 met $(r/R)^{31,6}$). Dit impliceert dat de drukopbouw in de rol in hoge mate afhangt van de anisotropie (hoe hoger k hoe minder drukopbouw).
Via de anisotropie wordt ook de invloed van een

Figuur 4. Anisotropie effecten in rollen. Bij isotrope (niet verstrekte) folies wordt $E_{\perp}$ bij hoge druk gelijk aan E_{11}, bij verstrekte folies blijft de eindwaarde van $E_{\perp}$ bij hoge druk onder E_{11}.

Figuur 5. Rol met anisotropiefactor k=∞.

aantal belangrijke wikkelparameters duidelijk:
1. *folie-dikte d.* Hoe dunner de film, des te meer contactoppervlak (meer folies per eenheid van diameter) en des te hoger de anisotropiefactor.
2. *folie-modulus E_{11}.* Bij lage druk wordt $E_\perp$ voornamelijk bepaald door factoren als oppervlakteruwheid en 'wavyness'*, ingesloten hoeveelheid lucht en druk P (zie figuur 4). De folie-modulus E_{11} heeft dan weinig invloed op $E_\perp$ en derhalve neemt de anisotropiefactor $k=E_{11}/E_\perp$ toe met stijgende waarde van E_{11}. Dit verklaart waarom de drukopbouw minder wordt naarmate het materiaal stijver is [6]. Verder kunnen we hieruit begrijpen waarom er zo'n typisch verschil is tussen rollen van zachte materialen (LDPE, weekgemaakte PVC, etc.) en rollen van harde materialen (PET, rigid PVC, papier, etc.). Voor zachte materialen is E_{11} laag en bereikt $E_\perp$ de grenswaarde E_{11} (zie figuur 4) bij een druk van 1-10 bar. De rol wordt dan isotroop en 'fully compressed'. Bij harde materialen is zelfs een druk van 100 bar meestal onvoldoende om $E_\perp$ gelijk te krijgen aan E_{11}; de rol blijft dan anisotroop en 'spongy'.
3. *Meegesleurde lucht.* Bij het opwikkelen wordt t.g.v. visceuze effecten lucht meegesleurd (fig. 6). De luchtlaagdikte δ_0 onder de bovenste folielaag op de rol is:**

$$\delta_o = 2.23\ R\ (\eta v d/S)^{2/3} \qquad (3)$$

waarin:
R = momentane rol-radius
η = viscositeit van lucht
v = baansnelheid
d = filmdikte
S = baanspanning in (N/m^2)

De luchtlaag is aanvankelijk microns tot tientallen microns dik. Een deel van de lucht stroomt zijwaarts uit, de rest wordt samengeperst wanneer de folie tijdens de verdere vorming van de rol steeds dieper onder het roloppervlak komt te liggen. De ingesloten lucht heeft een groot effect op $E_\perp$; hoe meer lucht hoe lager $E_\perp$, hoe hoger de anisotropie en hoe lager de drukopbouw. Dit verklaart het effect van de verschillende parameters in vgl. (3) (baanspanning, snelheid, etc.).

Op basis van bovenstaande beschouwing kon een theoretisch model worden opgezet waarmee de drukopbouw kwantitatief (en zonder gebruik van aanpasparameters) kan worden voorspeld. De invloedsfactoren E_{11}, v, d, etc. konden worden gevat in dimensieloze kentallen die het wikkelproces karakteriseren. De theorie is vrij gecompliceerd omdat de modulus $E_\perp$ van de druk en dus van plaats en tijd afhangt. Verder wordt de oplossing van de differentiaalvergelijkingen bemoeilijkt doordat aan het roloppervlak P en $E_\perp$ bijna nul worden en k zeer groot. Toch kon er uiteindelijk een computerprogramma worden gemaakt van slechts 25 regels BASIC waarmee de drukverdeling kan worden berekend.

De theorie werd getoetst door honderden wikkelproeven aan zeer uiteenlopende foliematerialen en onder wijd gevarieerde condities:

Figuur 6. Het meesleuren van lucht.

*) Onregelmatigheden in dikte over gebieden van 'millimeters of meer.
**) Een formule met een iets andere factor (i.p.v. 2.23) is afgeleid door Knox en Sweeney [7].

foliedikte:	2 - 250 μm
E_{11}:	1.5×10^8 - 7×10^9 N/m^2 (LDPE - PET)
v:	10 - 600 ^{m}/min
S:	krachten van 30 - 150 N op een baanbreedte van 30 - 60 cm.

Verfijningen

In een later stadium werd de theorie verfijnd ten aanzien van de volgende punten:

1. *Relaxatie-effecten.* Veel folie-materialen vertonen een viscoëlastisch gedrag (kruip, relaxatie, etc.) en dit heeft invloed op de drukopbouw tijdens wikkelen (ook dan al treedt er relaxatie op!) en op het drukverval tijdens opslag. De factor relaxatie kon moeiteloos in de theorie worden ingebouwd.
2. *Krimp.* Veel folies worden vers (direct na produktie) opgewikkeld en hebben daardoor de neiging te krimpen. Op een rol is dit nauwelijks mogelijk en daardoor worden er krimpspanningen opgebouwd. Ook deze kunnen gemakkelijk worden voorspeld.
3. *Dikte variaties.* Bevat een folie een vaste dikke plek (overdwars gezien steeds op dezelfde plaats) dan ontstaan er harde ringen. De extra druk onder zo'n harde ring kan worden berekend en de theorie kon door experimenten worden bevestigd. Verder is van belang dat experimenteel en theoretisch kon worden aangetoond dat:

a. harde ringen in 'fully compressed rolls' (LDPE en andere zachte materialen) aanleiding geven tot zichtbare verdikkingen van de rol ('Kolbenringen'). In 'spongy rolls' (harde materialen zoals PET, etc) blijven de ringen meestal onzichtbaar; het materiaal is nog zo sponzig dat de verdikking moeiteloos wordt geabsorbeerd, ook indien onder de ring een extra druk wordt opgebouwd van 50-100 bar.

b. harde ringen de neiging hebben meer uitgesproken te worden wanneer het materiaal tijdens opslag wil krimpen (verse folies). Dit komt doordat de krimpspanningen bij voorkeur tot ontwikkeling komen op de plaatsen met de hoogste druk (laagste anisotropie!). Rollen kunnen dus tijdens opslag steeds slechter worden.

c. harde ringen bij het afwikkelen van de rol z.g. 'flaggy bands' kunnen veroorzaken. Onder een harde ring heerst een hogere druk en een hogere trekspanning (in de folie-richting) dan in de rest van de rol; de folie is daar dan ook meer gerekt dan elders. Bij afwikkelen veert deze extra rek niet meteen terug (folie is viscoëlastisch), dus het materiaal op de plaats van de harde ring is te lang en past niet met de rest van de folie-baan in een plat vlak. Hierdoor ontstaan de z.g. 'flaggy bands'. Bij weinig viscoëlastische materialen zoals verstrekt PET zou men dit effect in eerste instantie niet verwachten. Dat het toch optreedt komt door fysische veroudering [8]; wordt het materiaal vers (= jong) opgewikkeld dan kruipt het veel meer dan men op grond van metingen, die altijd enkele uren of dagen later plaatsvinden, zou verwachten. Het materiaal op de rol is dus veel viscoëlastischer dan men geneigd is te denken.

Figuur 7. Problemen bij afwikkelen die ontstaan t.g.v. diktevariaties overdwars; de + geeft plaatsen aan van hoge druk in de rol (grotere folie-dikte).

Harde ringen vormen slechts een extreem voorbeeld van het effect van dikte-variaties. De dikte kan ook geleidelijker over de dwarsrichting verlopen en dan ontstaat er een ongelijkmatige drukverdeling in de rol. De effecten a, b en c treden dan ook op, maar meer uitgesmeerd over de breedte van de film. Op deze wijze kunnen de in figuur 7 geschetste verschijnselen worden verklaard. Bedacht moet worden dat het hierbij altijd gaat om een combinatie van diktevariaties en viscoëlasticiteit (kruip), eventueel gekoppeld aan fysische veroudering (verse films).

4. *Slip in de toplagen van de rol.* Vlak nadat de folie op de rol arriveert zijn de luchtlagen nog zeer dik (microns tot tientallen microns). De folies kunnen dan ook nagenoeg wrijvingsloos over elkaar heenglijden. Slip in de machinerichting bewerkstelligt dat de toplagen als een 'horlogeveer' worden opgewikkeld; op deze wijze wordt de ruimte die ontstaat t.g.v. het dwars uitstromen van de meegesleurde lucht weer opgevuld. Slip in de dwarsrichting is een voorwaarde voor telescoperen; dit effect kan kwantitatief worden voorspeld, inclusief de invloed erop van factoren zoals foliedikte, foliestijfheid en baansnelheid.

5. *Filmruwheid.* De slipverschijnselen (punt 4) verdwijnen wanneer de luchtlaagdikte gelijk wordt aan 2 keer de filmruwheid; het gaat hierbij niet zozeer om de microruwheid maar om de z.g. 'wavyness'. Deze filmruwheid heeft dan ook een groot effect op het telescoperen: hoe lager de ruwheid hoe groter het aantal instabiele (slippende) toplagen in de rol.

6. *Aandrukrollen.* Ten einde het wikkelproces stabieler te maken worden vaak al of niet aangedreven aandrukrollen gebruikt (zie fig. 8). Aangetoond kon worden dat deze rollen weinig effect hebben op de hoeveelheid meegesleurde lucht. Hun werking berust op twee geheel andere mechanismen:

– De aandrukrol drukt de wikkelrol enigszins in (fig. 8). Daardoor arriveert de folie bij een (iets) te kleine straal op de rol. Na passeren van de aandrukrol neemt de straal weer toe en daardoor wordt er een hogere trekspanning S′ ingewikkeld dan de spanning S in de baan (fig. 8). Deze spanningstoename kon worden voorspeld uit de indrukking van de rol; de indrukking werd berekend uit de compressibiliteit van de lucht in de toplagen van de rol.

– De aandrukrol perst lokaal de toplagen op elkaar. Daardoor wordt zijwaartse slip tegengegaan

Figuur 8. Niet-aangedreven aandrukrol.

Figuur 9. Enkele wikkelfouten. Stervorming (A); slip in machine-richting die tijdens wikkelen ontstaat doordat de wrijving (druk) niet voldoende is om het motorkoppel over te dragen (B); en axiale slip tijdens opslag of handling (C, de wrijving (druk) is zo laag dat het gewicht van het overhangende deel van de rol niet gedragen kan worden).

(klemeffect) en de neiging tot telescoperen vermindert.

De theorie werd tenslotte gebruikt voor een analyse van enkele andere wikkelfouten:
– Samendrukking van de kern. In principe is dit fenomeen direct uit de druk op de kern te voorspellen. In de praktijk treden complicaties op omdat grote deformaties van de kern de drukverdeling in de rol aanzienlijk kunnen beïnvloeden.
– Stervorming (fig. 9A). In veel gevallen is de spanning σ_θ in het inwendige van de rol negatief (compressie). Stervorming is een 'buckling' verschijnsel dat optreedt zodra σ_θ groter wordt dan de radiale druk P. Dit kon experimenteel worden aangetoond.

– Slip tijdens opwikkelen (fig. 9B, 'Durchrutschen' van de kern) of axiale slip tijdens opslag of handling (fig. 9C). Het zal duidelijk zijn dat deze slipverschijnselen kunnen worden voorspeld uit de drukverdeling in de rol en de wrijvingscoëfficiënt (folie-folie wrijving).

Dankbetuiging

Gaarne betuig ik mijn dank aan de vele TNO medewerkers die aan de uitvoering van het wikkelproject een bijdrage hebben geleverd. Het team bestond uit: W. Prins, J. Schijf, A. A. v. Zijl en J. B. J. M. van Lieshout (wikkelproeven), Mw. C. Zoeteweij en J. Krijgsman (mechanische metingen aan folies), Ir. A. G. M. Tak en Ir. P. J. Greidanus (ontwikkeling methode voor het meten van de radiale drukverdeling in een rol), Ir. J. v.d. Eikhoff (bijdrage theorie ontwikkeling), Ir. M. J. M. Luyten (deelproject-leider), J. H. M. Albers (algehele coördinatie) en de auteur (theorie ontwikkeling). Ir. C. J. Nederveen van het Vezelinstituut TNO heeft zijn kennis over het wikkelen van papierrollen ingebracht, alsmede een techniek voor het bepalen van de rolhardheid. Wij zijn zeer erkentelijk voor de financiële steun van de firma's British Cellophane, Celanese (film division, nu Am. Hoechst.), Dupont, ICI, Ilford, Göbel, Kampff, Philips en Stahlkontor Weser; ook de vele discussies met medewerkers van deze firma's waren uiterst nuttig. Tenslotte danken wij 3-M Speciality Film Division voor een 'grant' waardoor de publikatie van de resultaten mogelijk gemaakt wordt.

Literatuur

1. Pfeiffer, J. D., Tappi *49* (1966) 342-347; *51* (1968) 77A-85A; *60* (1977) 106-107, 115-117
2. Altmann, H. C., Tappi *51* (1968) 176-179
3. Hutzenlaub, A., Allgemeine Papier Rundschau 1966/67 (serie artikelen), zie ook Kunststoffe *57* (1967) 163-165
4. Harland, W. G., Plastics & Polymers, Aug. 1974, 162-165
5. Glöckner, J., Papier und Kunststoffverarbeiter 1 – 1978, 28-34
6. Monk, D. W., W. K. Lautner and J. F. Mc Mullen, Tappi *58* (1975) 152-155
7. Knox, K. L. and T. L. Sweeney, Ind. Eng. Chem. Process Res. Developm. *10* (2) (1971) 201-206
8. Struik, L. C. E., 'Physical Aging of Amorphous Polymers and Other Materials', Elsevier, Amsterdam 1978

Ing. J. C. Molijn, Ir. J. Zeilmaker – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

CAE BIJ HET ONTWIKKELEN VAN KUNSTSTOF EN RUBBER PRODUKTEN

In veel sectoren van wetenschap en techniek heeft het gebruik van elektronische rekenapparatuur tot geheel nieuwe werkmethoden geleid. De computer heeft bij de vormgeving van produkten, bij het uitvoeren van stromingsberekeningen en bij sterkte- en stijfheidsanalyses, inmiddels een belangrijke plaats gekregen.
Bij de uitvoering van een produktontwikkelingsproces zijn deze relatief nieuwe technieken van groot belang omdat daarmee de kwaliteit van het eindresultaat aanzienlijk kan worden verbeterd.
In dit artikel wordt het accent gelegd op de elementenmethode als hulpmiddel bij het ontwerpen en construeren van kunststof- en rubberprodukten.

Het produktontwikkelingsproces

In een gestructureerd produktontwikkelingsproces is, afhankelijk van het type produkt, het constructieve ontwerp vaak een belangrijk onderdeel.
In de fasering komen daarbij meestal de volgende zaken aan de orde:

fase 1- randvoorwaarden
Produktidee, marktinformatie, functiespecificatie, programma van eisen, schetsplannen en kostprijsindicaties.
Deze fase heeft doorgaans het karakter van een haalbaarheidsstudie. De vormgeving van het produkt, de constructieve knelpunten en de levensduur bepalende factoren worden in globale termen aangegeven en in relatie tot de kostprijs beoordeeld. Een of enkele geselecteerde ontwerpen worden vervolgens nader uitgewerkt.

fase 2- analyse en specificatie
Keuze van materialen en produktiemethoden, vastlegging van de constructie (o.a. stijfheid, sterkte, kruip) en de produktiefactoren (o.a. produktvorm- en volume, matrijsvullen, produktiesnelheid).
Alle belangrijke aspecten worden, in overeenstemming met de eisen uit fase 1 en waar enigszins mogelijk, in kwantitatieve zin geanalyseerd.
Berekeningen zijn onmisbaar om een verantwoorde beslissing over technische en bedrijfseconomische zaken te kunnen nemen. De resultaten worden vastgelegd in een basisontwerp.

fase 3- optimalisering
Overleg met toeleveranciers, offertes, vervaardiging en beoordeling van prototype(n), correcties, kostprijsberekening.
Het produkt heeft inmiddels concreet gestalte gekregen. Afweging van voor- en nadelen van bepaalde keuzen die op papier werden gedaan zijn in de praktijk getoetst. Deze fase wordt afgesloten met een samenvatting van alle informatie die nodig is voor de vervaardiging van het produkt.

fase 4- produktievoorbereiding
Ontwerp en constructie van gereedschappen, vervaardiging van proefserie(s), beproeving en eventuele correcties.
Afhankelijk van de moeilijkheidsgraad van het produkt leidt deze fase na beoordeling van de 0-serie tot produktievrijgave.

fase 5- kwaliteitszorg
Produktbeoordeling volgens het programma van eisen en systematische produktiecontrole.
Het produkt wordt in veel gevallen seriematig vervaardigd. De gehele produktontwikkeling is erop gericht nauwkeurig te voldoen aan een complex van eisen. Het producerende bedrijf dient hierop aansluitend de benodigde werkwijzen en procedures goed te beheersen om afwijkingen tot een vooraf overeengekomen niveau te beperken.

Het constructief ontwerp

In fase 2 van het hierboven beschreven produktontwikkelingsproces komt het constructief ontwerp aan de orde.
Aan de hand van het programma van eisen wordt een voorlopig ontwerp gemaakt en een materiaalkeuze gedaan. Het is de taak van de constructeur de stijfheid en de maximaal optredende spanningen te beheersen. Na toetsing aan de gestelde eisen kan zonodig het ontwerp worden bijgesteld of de materiaalkeuze worden herzien.
Een eenvoudige berekening, uitgevoerd

met de juiste basisgegevens, kan vaak voldoende inzicht geven. Bij complexe constructies bieden op computergebruik gebaseerde rekenmethoden uitkomst. Deze methoden worden aangeduid met CAE (Computer Aided Engineering).
In figuur 1 is de gang van zaken tijdens het constructieve ontwerpproces schematisch weergegeven.

Figuur 1. Schema van het constructief ontwerp.

Voor het bepalen van de stijfheid en de optredende spanningen wordt tegenwoordig veel gebruik gemaakt van de elementenmethode omdat, in tegenstelling tot andere numerieke methoden (differentiemethode) hierbij op eenvoudige wijze wijzigingen kunnen worden aangebracht. De aangebrachte wijzigingen kunnen zowel betrekking hebben op de geometrie als op de materiaaleigenschappen.

De elementenmethode

Theorie
De eerste publikaties over de elementenmethode verschenen aan het eind van de jaren vijftig, begin jaren zestig. Een klassiek voorbeeld van de elementenmethode is het analyseren van het uit staaf- of balkelementen opgebouwde vakwerk. Het gedrag van elk element kan met basisformules uit de mechanica worden beschreven. Een beschrijving van het gedrag van een wat ingewikkelder constructie leidt, door de onderlinge samenhang van de elementen, al snel tot zeer arbeidsintensieve berekeningen. Kortom het gedrag van een produkt onder een ex- of interne belasting kan met een partiële differentiaalvergelijking worden beschreven.
Vanwege de complexe vorm van deze vergelijking is het meestal niet mogelijk om een analytische oplossing te vinden. Een veel voorkomende vorm is bijvoorbeeld de biharmonische differentiaalvergelijking voor buigingsproblemen.
De elementenmethode, ook wel eindige elementenmethoden of FEM (Finite Element Method) genoemd, is een numerieke methode om (partiële) differentiaalvergelijkingen op te lossen. De methode is rekenintensief en daarom sterk gekoppeld aan de opkomst van de computer.

Werkwijze
In figuur 2 is voor een doorsnede over een produkt het elementennet weergegeven. Tevens is in deze figuur met een stippellijn de vervorming van het produkt ten gevolge van een axiale belasting getekend. Hoe groter het aantal elementen des te nauwkeuriger zijn de rekenresultaten. Het aantal te gebruiken elementen is echter wel aan een praktische grens gebonden namelijk het computergeheugen. Uit berekeningen blijkt dat er een optimum is tussen het aantal elementen en de nauwkeurigheid.

Figuur 2. Elementennet.

Figuur 3. Verband tussen aantal elementen-benadering en de exacte oplossing.

In figuur 3 is dit verband weergegeven. Indien het te berekenen verplaatsingsveld eenduidig door de vrijheidsgraden (verplaatsingen en rotaties per knoop) is bepaald en aansluiting op de elementranden is gegarandeerd, benadert de elementenmethode de exacte oplossing vanaf de onderkant. Dit heeft tot gevolg, dat het werkelijke verplaatsingsveld iets groter is dan het berekende.

Bij een sterkteberekening wordt voor ieder element de elementstijfheidsmatrix opgesteld. De elementstijfheidsmatrix geeft de relatie tussen de vervorming van het element en de bijbehorende kracht. Door de elementstijfheidsmatrices per vrijheidsgraad te sommeren ontstaat de systeemstijfheidsmatrix. De systeemstijfheidsmatrix bevat dus zowel materiaaleigenschappen (elasticiteitsmodulus en dwarscontractiecoëfficiënt) alsook produktgegevens (afmetingen en vorm).
De vrijheidsgraden worden in de elementknopen toegekend; het aantal vrijheidsgraden per knoop is afhankelijk van het type element. De biharmonische differentiaalvergelijking vereist drie vrijheidsgraden per knoop, namelijk de zakking en de hoekverdraaiingen om de x- en de y-as. De vrijheidsgraden kunnen alleen verplaatsingen maar ook verplaatsingen en hoekverdraaiingen zijn. Afhankelijk van de vrijheidsgraden moeten op de elementranden de verplaatsingen respectievelijk de verplaatsingen en hoekverdraaiingen continu zijn. In de literatuur worden deze situaties vaak aangeduid met C0 respectievelijk C1 continuïteit. Het aantal vrijheidsgraden per element is het produkt van het aantal knopen en de vrijheidsgraden per knoop. Het aantal knopen per element is afhankelijk van de eis die aan de elementrand wordt gesteld. Indien een element kromme randen moet kunnen beschrijven vereist dit minimaal drie knopen per elementrand. Bij rechte elementranden zijn twee knopen per rand voldoende.
Als laatste dient de belastingvector k opgesteld te worden. Deze belastingvector bevat knoopkrachten, die direct als knoop'kracht' opgegeven kunnen worden, maar ook door de computer uit bijvoorbeeld de elementenbelasting kunnen worden berekend.
Het uitwerken van de bovenbeschreven onderdelen leidt tot een stelsel lineaire vergelijkingen met de vrijheidsgraden als onbekenden. Dit stelsel vergelijkingen wordt door de computer opgelost. Uit de verkregen oplossing kunnen de optredende spanningen in het produkt worden bepaald.

De elementenmethode voor kunststofprodukten

Het toepassen van de elementenmethode voor kunststoffen en rubbers is aanzienlijk moeilijker dan voor metalen, omdat de elasticiteitsmodulus van staal tot aan de vloei-grens nagenoeg constant is en de optredende vervormingen over het algemeen klein zijn (orde 0,1 %).
Bij de meeste kunststoffen en zeker bij rubbers is de elasticiteitsmodulus afhankelijk van de rek, zie figuur 4. De elasticiteitsmodulus van kunststoffen

Figuur 4. Elasticiteits modulus van kunststoffen en rubbers vergeleken met staal.

Figuur 5. Hechting rubber-staal in een afsluitring (doorsnede).

en elastomeren is bovendien een factor 1.000 tot 10.000 kleiner dan van metalen; zodat de optredende rekken en verplaatsingen dienovereenkomstig groter zijn.
Bij het opstellen van de differentiaalvergelijking wordt meestal gelineariseerd om een bepaalde toestand. Indien de verplaatsingen en rekken groot worden zoals bij elastomeren kan niet meer met deze linearisering worden volstaan en zullen ook effecten zoals bijvoorbeeld verandering van de produktafmetingen in rekening moeten worden gebracht.
Door deze complicaties was het tot voor kort niet mogelijk om succesvol de elementenmethode bij produkten van kunststof en rubber toe te passen. Dankzij snellere computers, verbeterde materiaal- en elementenbeschrijvingen en geavanceerde oplosroutines zijn grote vervormingen thans geen beperking meer voor de toepasbaarheid van de elementenmethode.

Toekomstige activiteiten

Zoals geschetst, geeft de elementenmethode mogelijkheden tot het berekenen van spanningen en verplaatsingen in produkten, die bijvoorbeeld het gevolg zijn van opgelegde belastingen of vervormingen. Op overeenkomstige wijze kunnen temperatuur- of stromingspatronen worden geanalyseerd.
KRI-TNO is bezig met het opzetten van een methode voor het berekenen van het warmtetransport in rubbers, waarbij de nadruk ligt op het vulcaniseren van vooral dikwandige of volumineuze rubber artikelen. Daarmee kan bijvoorbeeld worden berekend hoelang het duurt totdat in de kern van een artikel de vulcanisatietemperatuur wordt bereikt.
De toepassing van de hierboven beschreven rekentechnieken behoeft beslist niet tot de high-tech sector beperkt te blijven. De veiligheid en de bedrijfszekerheid van veel artikelen dient tegen de achtergrond van produktaansprakelijkheid steeds verder te worden opgevoerd.
Een scherpe optimalisering van de materiaaleigenschappen, de produktvorm en -afmetingen in combinatie met de produktieparameters is voor veel technische toepassingen, maar ook voor produkten bestemd voor sport, huishouding, kantoor of automobiel niet alleen noodzakelijk maar uit een oogpunt van kosten zeker

Figuur 6. Stabiliteitsanalyse van een transportbak.

verantwoord, fig. 5, 6, 7. Bovendien behoudt een in alle details goed ontwikkeld produkt gedurende lange tijd een sterke concurrentiepositie in de markt.
Naast kennis van de functie, de belasting en de mogelijke faaloorzaken van een produkt, is gedetailleerde materiaalkennis onmisbaar. De behoefte aan betrouwbare en voor een constructeur hanteerbare materiaalgegevens is door het beschikbaar komen van geavanceerde rekenmethoden wel heel duidelijk geworden.
Er zijn grote verschillen in het gedrag van polymeren en conventionele materialen. De eigenschappen van kunststoffen en rubbers kunnen dan ook niet met behulp van traditionele

Figuur 7. Optimalisering ten behoeve van een transportsysteem in de land- en tuinbouw.

materiaalconstanten worden gekarakteriseerd. Nagenoeg alle materiaalparameters worden beïnvloed door in- en uitwendige factoren. De stijfheid en de sterkte zijn bijvoorbeeld afhankelijk van rek, oriëntatie-effecten, kristalstructuur, belastingsduur, belastingspatroon, temperatuur, omgevingsinvloeden, vochtgehalte en vormgeving. Voor metalen zijn reeds vloeimodellen en bezwijkcriteria ontwikkeld, voor kunststoffen en rubbers ontbreekt deze schakel. Gezien de invloed van de ketenopbouw op het vloei- en langeduurgedrag van polymere materialen moet hiermee in een vloeimodel rekening worden gehouden. Het voorgaande impliceert een intensieve samenwerking tussen polymeerfysici en mechanici. Voor het doorrekenen van diverse varianten van een constructie is het bovendien gewenst dat de materiaalgegevens snel en in gestandaardiseerde vorm beschikbaar zijn. Dit leidt als vanzelfsprekend tot de conclusie:
Geen CAE zonder een uitgebreid bestand met materiaalgegevens en materiaalmodellen.
Naast de inzet bij het ontwikkelen van nieuwe produkten blijkt CAE een bijzonder nuttig hulpmiddel bij het analyseren van faalverschijnselen. De grote kracht van het rekenen met behulp van de elementenmethode ligt dan vooral in het verbeteren van het inzicht in het spannings- en vervormingspatroon in een artikel onder verschillende omstandigheden en in het effect dat bepaalde wijzigingen in materiaal of vorm hebben op dat patroon.

Ir. T. A. der Kinderen, Ing. W. J. van Veen - Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

PRODUKTONDERZOEK

In het verleden was de zorg voor de kwaliteit van het eindprodukt vrijwel uitsluitend gericht op het fabricageproces binnen de onderneming. De controleafdeling beoordeelde in feite alleen de 'kwaliteit' van de grondstoffen, de halffabrikaten en de eindprodukten en vaak zelfs alleen die van de eindprodukten.
De moderne opvatting van zorg voor en bewaking van de kwaliteit van een produkt is echter dat de kwaliteit door alle stadia van het voortbrengingsproces wordt beïnvloed:

KWALITEITSZORG IS BEWAKING VAN HET GEHELE VOORTBRENGINSPROCES

In deze opvatting begint kwaliteitszorg in feite al bij de keuze van het te vervaardigen produkt.
Een produktie-eenheid, opgezet voor het spuitgieten van kunststofprodukten, kan bijvoorbeeld worden benut voor het vervaardigen van grote series goedkope 'wegwerp'artikelen bijvoorbeeld verpakkingen, maar ook voor de produktie van geavanceerde artikelen waaraan hoge kwaliteitseisen worden gesteld, zoals in de medische sector hartkleppen of in de communicatie-industrie compact-disc. De 'kwaliteit' van de produktie-eenheid bepaalt in hoge mate die van het te vervaardigen produkt, daarom kan de keuze van het produkt niet los worden gezien van de beschikbare produktiemogelijkheden.
Kiezen voor een goedkoop massaprodukt betekent niet dat de produktie van dergelijke artikelen geen kwaliteitszorg zou behoeven. Reproduceerbaar produceren op een vooraf gekozen 'laag' niveau is ook een vorm van kwaliteitsbeheersing. Mulder (fig. 1) heeft deze moderne versie van kwaliteitsgericht denken op onderstaande wijze in beeld gebracht [1].
Een goede kwaliteitsbeheersing is van groot belang omdat:
- de concurrentiepositie daardoor wordt versterkt
- andere markten kunnen worden betreden
- hiermee een antwoord kan worden gegeven op de toenemende macht van de consumenten (organisaties)

Figuur 1. Fasen bij het realiseren van produktkwaliteit (naar Prof. Ir. M. A. Mulder, THE).

Voorbeeld van een simulated service test: brandproef.
Nagebootst is een betonnen vloer, waarin een kabeldoorvoer is opgenomen. Aan de onderzijde van de vloer is de brandhaard (temp. ca. 1050°C). Foto links geeft de situatie na 1 uur, foto rechts die na 2 uur.

– in de EG een wetgeving 'Produkt-aansprakelijkheid' wordt voorbereid
– de wetgeving ten aanzien van veiligheid en milieu steeds zwaardere eisen stelt.

Produktkwaliteit

Bepalend voor de kwaliteit van een uit kunststof vervaardigd produkt zijn onder meer de volgende factoren:
a gebruiksmogelijkheden van het produkt
b het ontwerp
c de gebruikte grondstoffen en hulpstoffen
d de fabricagemethode
e de gebruikte werktuigen en hulpgereedschappen
f de beheersing van de produktieomstandigheden

Moderne trekbank.

Langeduur-belastingsproef van kratten bij hogere temperatuur.

g de hoedanigheid van het eindprodukt: afwerking, uiterlijk, kleur, maatvoering, toleranties
h het kwaliteitsborgingssysteem
i de deskundigheid van de medewerkers
j de organisatie en de discipline in het bedrijf (levertijden!)
De hierboven genoemde factoren zijn bepalend voor het kwaliteitsborgingssysteem van de

fabrikant. De gebruiker zal zich een beeld van de kwaliteit moeten vormen door middel van de beoordeling van het eindprodukt.

Produktbeoordeling

Omdat het in het kader van dit artikel niet mogelijk is op alle bovengenoemde aspecten van het onderwerp 'kwaliteit van een produkt' in te gaan, zal in dit hoofdstuk alleen het meest bekende deel hiervan, de beoordeling van het eindprodukt, nader worden besproken.
Een ieder die werkzaam is in een kwaliteitszorgafdeling of een keuringslaboratorium zal als eerste de volgende stelling van harte onderschrijven:

DE BESTE TEST IS NOG ALTIJD
DE PRAKTIJK ZELF!

Een 'praktijktest' immers geeft een goed beeld van de kwaliteit van een produkt zonder inschakeling van laboratoria en experts. De test is gebaseerd op zo realistisch mogelijke gebruiksomstandigheden. Het goed definiëren hiervan is echter vaak niet eens zo eenvoudig, zoals nogal eens blijkt bij discussies over de te kiezen beproevingsomstandigheden bij het opzetten van zogenoemde 'simulated service tests'.

Het nadeel van een praktijktest is echter dat een conclusie ten aanzien van de kwaliteit van een produkt meestal pas na zeer lange tijd kan worden geformuleerd. Om dit te ondervangen neemt men wel zijn toevlucht tot de reeds genoemde 'simulated service tests'. Daarbij wordt een aantal praktijkomstandigheden zo goed mogelijk nagebootst en getracht 'de tijd sneller te laten lopen' door bijvoorbeeld de temperatuur hoger te kiezen dan in de praktijk zal voorkomen. Ook 'simulated service tests' duren meestal nog te lang (en zijn vaak kostbaar) om tijdens de produktie controle op de kwaliteit van een produkt uit te oefenen.
Dergelijke proeven worden dan ook gewoonlijk gedaan in de ontwikkelingsfase aan prototypen.

De kwaliteit van het eindprodukt wordt meestal beoordeeld aan de hand van de resultaten van een beperkt aantal laboratoriumproeven: een keuring. Wat moet onder een keuring worden verstaan?

KEUREN IS:
ONDERZOEKEN + BEOORDELEN

Het onderzoeken vergt apparatuur, procedures en onderzoeksvoorschriften. Voor het beoordelen is een toets nodig: de specificatie of de produktnorm. Apparatuur kan, afhankelijk van de aard en de diepgang van het produktonderzoek, variëren van een simpele harheidsmeter via een geavanceerde computergestuurde trekbank tot een schietbaan voor het beproeven van wegvoertuigen (zoals bijvoorbeeld aanwezig bij het Instituut voor Wegtransportmiddelen TNO). In de laatste gevallen heeft de meetassistent dan vaak het niveau van een ingenieur.
De eenvoudigste vorm van een keuring – die meestal niet als zodanig wordt onderkend – is het proeven van wijn of het ruiken aan een parfum. Een expert proeft of ruikt (onderzoek) en komt tot een uitspraak: de smaak/reuk is goed of slecht (oordeel).
Kwaliteitsbeoordeling in de vorm van produktkeuring is een belangrijke zaak voor de industrie. Een produktkeuring kan als volgt worden omschreven:

PRODUKTKEURING IS:
HET SAMENSTEL VAN EEN AANTAL BEPROEVINGEN VAN EEN PRODUKT MET ALS DOEL HET VORMEN VAN EEN OORDEEL OVER:
- DE KWALITEIT VAN DE GEBRUIKTE MATERIALEN
- DE CONSTRUCTIE
- DE FUNCTIONELE EIGENSCHAPPEN

Praktisch gesproken betekent dit dat de onderzoeker zich aan de hand van de resultaten van een – beperkt – aantal laboratoriumproeven een oordeel moet vormen over de kwaliteit van een produkt. Dit oordeel moet worden getoetst aan eisen, afgeleid van en afgestemd op de gebruiksomstandigheden die in de praktijk zullen voorkomen.

Het formuleren van een mening over de kwaliteit van een produkt vraagt dus enerzijds de nodige kennis van materialen, constructies, fabricagemethodes etc., anderzijds ook inzicht in de functionele eisen die, gezien de te verwachten praktijkomstandigheden, moeten worden gesteld.

Beproevingslaboratoria uit vroeger jaren.

Figuur 2. 'Checklist' voor produktkeuring.

Bovenstaande 'checklist' geeft een indruk van een aantal factoren waarmee bij de opzet van een produktkeuring rekening zou moeten worden gehouden.

Uit het voorgaande zal duidelijk zijn dat voor het vervaardigen van een goed produkt veel komt kijken. Van groot belang is daarbij dat reeds in een vroeg stadium goede contacten tussen de producent/kunststofexpert en de ontwerper/-gebruiker worden gelegd. De kunststofexpert bezit de nodige kennis van de mogelijkheden van de moderne kunststoffen, maar ook van de beperkingen daarvan; de ontwerper is in staat de eisen te specificeren die hij aan het produkt stelt.

Schematisch weergegeven:

Literatuur
F. A. Mulder, Manager en Produktkwaliteit in het middelgrote en kleine industriële bedrijf.

Ing. H. A. Geerars – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

NIET-DESTRUCTIEF ONDERZOEK

Niet-destructief onderzoek (NDO) is een methode om de kwaliteit van een produkt te controleren. Meestal worden uit kostenoverwegingen pas een of meerdere NDO-methoden gekozen als bemonstering en een destructieve keuring niet mogelijk zijn of onvoldoende zekerheid over de kwaliteit geven. De NDO-technieken zijn tot ontwikkeling gekomen bij het onderzoek aan metaalconstructies en in de gezondheidstechniek. De bekendste zijn röntgenonderzoek en controle met ultrageluid. Toen de kunststoffen als constructiematerialen gebruikt gingen worden, werden deze NDO-technieken ook op kunststoffen toegepast, hoewel ze daar in feite niet optimaal geschikt voor waren. Bekende toepassingen uit het verleden zijn het doorlichten van gelaagde platen van papier en kunsthars en de controle van lijmverbindingen met ultrageluid. Deze laatste techniek werd ook toegepast bij diktemetingen en bij de bepaling van de kristalliniteit van thermoplasten.

Vooral door de vereiste controles bij het gebruik van glasvezel- en koolstofvezelversterkte kunststoffen (zoals in kritische constructies in lucht- en ruimtevaart) zijn specifiek voor kunststoffen geschikte technieken ontwikkeld. Bij de keuze van de te volgen methode van onderzoek spelen niet alleen de aard van de te detecteren fouten een rol maar ook de investeringskosten en de aanwezige specialistische kennis. Voor een juiste beoordeling van de verkregen onderzoekresultaten dient een op ervaringen gebaseerde interpretatietechniek aanwezig te zijn. Dikwijls moet vooraf een produkt met bekende fouten worden onderzocht, zodat de aanwezigheid van fouten door vergelijking kan worden vastgesteld. In dit artikel zullen eerst de methoden worden behandeld die worden toegepast bij de controle van vezelversterkte kunststoffen. Vervolgens worden enkele bijzonderheden en voorbeelden beschreven van methoden die geschikt zijn voor de controle van thermoplasten en elastomeren.

Tabel 1. Kwaliteit van composieten

Grondstoffen:	– Type hars.
	– Type vezel.
	– Toevoegingen.
Laminaatopbouw:	– Doorharding van de hars.
	– Dikte van de gelcoat.
	– Vezelgehalte.
	– Dikte van het laminaat.
	– Vezelrichting.
Defecten:	– Luchtbellen en vacuolen.
	– Inhomogeniteit van vulstoffen.
	– Verontreinigingen.
	– Delaminaties.
	– Plooien in de versterking.
	– Verdeling van de versterking.
	– Losse vezels.
	– Degradatie.

Onderzoek aan composieten

Voor de kwaliteit van een composietprodukt zijn de in tabel 1 gegeven factoren bepalend. Deze dienen derhalve in het onderzoek te worden betrokken.

Radiografie

Kunststoffen zijn in vergelijking met staal sterk doorlatend voor X-stralen. Om voldoende contrast te krijgen worden daarom lage energiesystemen toegepast. (Spanningsbron 50 kV, golflengte $43*10^{-3}$ mu, Beryllium venster). De afstand van stralingsbron tot object is zeer belangrijk voor het verkrijgen van het juiste scheidend vermogen. De meting berust op de aanwezigheid van dichtheidsverschillen.
Door focussering en doorlichten vanuit verschillende hoeken kan een laminaat laagsgewijs worden gecontroleerd op ligging en richting van de vezels en op aanwezigheid van luchtbellen, vacuolen en insluitingen.

Ultrasone metingen

Bij ultrasone metingen wordt gebruik gemaakt van mechanische trillingen met frequenties boven 20 kHz. Deze trillingen gedragen zich op dezelfde manier als lichtgolven. Zij volgen de wetten van reflectie en refractie. Men kan het doorgelaten geluid meten maar ook de echo. Defecten die verstrooiing, demping of reflectie van het geluid veroorzaken worden gedetecteerd. De snelheid waarmee de geluidsgolf door het materiaal wordt

Figuur 1. Ultrasoon onderzoek, Puls/echo, 'A'scan.

verplaatst, is een maat voor de elasticiteit en de dichtheid van het materiaal.
Ultrasone metingen worden uitgevoerd met verschillende technieken. De A-scan (fig. 1) meet alleen de afstand tussen oppervlak en defect. Het is een puntsmeting. De plaats van het defect moet apart worden genoteerd. De B-scan (fig. 2) is een lijnmeting. Hierbij wordt de plaats op het oppervlak en de afstand tussen oppervlak en defect (dus de doorsnede) gemeten. De C-scan (fig. 3) toont de plaatsen op het oppervlak waaronder defecten aanwezig zijn (vlakmeting).
Met deze metingen worden dikteverschillen, vezelgehalte, delaminaties, vacuolen, hechtfouten en degradatie van het materiaal gecontroleerd. Als de vezelrichting varieert, is interpretatie van de waarneming dikwijls moeilijk. De reflectie is namelijk afhankelijk van de invalshoek van de geluidsbundel. Van richting veranderende vezels kunnen hierdoor ten onrechte als defect worden beschouwd. Bij de Polaire scan methode (fig. 4) wordt gebruik gemaakt van een variabele invalshoek. Bij een bepaalde kritische invalshoek wordt het volledige signaal gereflecteerd. De grootte van de hoek hangt af van de elasticiteitsmodulus en de dichtheid van het materiaal. Door rotatie van een laminaat tussen transducers wordt de kritische invalshoek bepaald. Bij hoeken die afwijken van de kritische invalshoek ontstaat een interferentiepatroon dat kenmerkend is voor het type laminaat en de stapelvolgorde (fig. 5).

Ultrasone geluidsgolven worden alleen goed overgedragen als een akoestisch koppelingsmedium wordt gebruikt. De meting wordt daarom dikwijls uitgevoerd in een watertank. Het is ook mogelijk de geluidsoverdracht tussen transducer en proefstukoppervlak tot stand te brengen door middel van een laagje water of met behulp van een waterstraal.

Figuur 2. Ultrasoon 'B'scan.

Figuur 3. Ultrasoon 'C'scan.

Figuur 4. De proefopstelling voor 'Polar-Scan'. M1 en M2 zijn motoren.

Wervelstroommetingen
Deze kunnen worden uitgevoerd aan koolstof-vezelversterkte kunststofvoorwerpen, omdat daarin de electrische geleiding voldoende hoog is. Wanneer de laminaatopbouw en de vezelrichting bekend zijn, kan het vezelgehalte worden bepaald en kunnen scheuren met een minimum lengte van 0,2 mm worden gedetecteerd.

Meten van de elektrische weerstand, vonkoverslag en elektrische lading
De elektrische weerstand van een materiaal kan worden gebruikt als maat voor het vochtgehalte en de zuiverheid. De aanwezigheid van poriën in een deklaag kan worden onderzocht door een elektrische spanning met elektroden aan beide zijden van de laag aan te leggen en de doorgaande stroom te meten of het overspringen van vonken te controleren. Type versterking en vezelgehalte worden gecontroleerd door het te onderzoeken materiaal als diëlektricum te meten tussen een geaarde elektrode en een aftastelement.

Thermografie
Omdat kunststoffen warmte slechter geleiden dan metalen is het mogelijk om de regelmatigheid van een warmtestroom over het oppervlak te controleren. Als het materiaal homogeen is samengesteld en de vorm van het produkt gelijkmatig is, dan is ook het temperatuurpatroon regelmatig. Door een voorwerp aan een goed gerichte warmte- of koudepuls bloot te stellen en de temperatuur bijvoorbeeld met een infraroodcamera aan het oppervlak te meten, worden fouten die invloed hebben op het plaatselijke thermisch gedrag zichtbaar (fig. 6). Bij composieten worden afwijkingen aan het oppervlak, scheuren, delaminaties, insluitingen, gebieden met vacuolen en een ongelijkmatige vezelverdeling zichtbaar.

Figuur 5. Polaire afbeeldingen van unidirectioneel gewapende epoxy laminaten met verschillende wapeningsmaterialen.

Figuur 6. Thermografie.

Holografie
Holografie is een driedimensionale fotografie die met laserlicht wordt uitgevoerd. Het laserlicht geeft een heel smalle lichtbundel, die wordt gesplitst door een halfdoorlatende spiegel. Op een film komen de door het voorwerp gereflecteerde en de door de spiegel gereflecteerde straal samen en vormen de beeldinformatie (fig. 7). Na ontwikkeling van de film ontstaat een hologram. Haalt men dan het voorwerp weg en kijkt men in dezelfde opstelling door het hologram naar de plaats waar het voorwerp zich bevond, dan ziet men dit driedimensionaal op dezelfde plaats. Haalt

Figuur 7. Optische holografie.

men het voorwerp niet weg en vervormt men het, dan interfereert het nieuwe beeld met het oorspronkelijke hologram. Uit de interferentielijnen zijn vervormingen van 0,3 mu nog meetbaar. Fouten in het produkt, die invloed hebben op het vervormingsgedrag, worden zo zichtbaar. Goede resultaten zijn verkregen door opnamen te maken voor en na kleine belastingsveranderingen vanaf verschillende belastingsniveaus.
Delaminaties, scheuren, hechtingsfouten, vezelbreuk en afwijkingen in het wikkelpatroon (fig. 8) worden zichtbaar.
Omdat het totale vervormingsgedrag inclusief eventuele spanningsconcentraties wordt gecontroleerd kan het mechanisch gedrag van het produkt worden vergeleken met het ontwerp, zodat kan worden vastgesteld of het produkt aan verwachte eisen zal voldoen.

Figuur 8. Vervormingen uit het vlak (loodrecht op het buisoppervlak) van drie glasvezelversterkte buizen met verschillend wikkelpatroon.

Resonantiemetingen
Zoals porseleinen kopjes door aantikken op aanwezigheid van scheuren worden onderzocht, kunnen ook voorwerpen van kunststof door het bepalen van hun 'klankkarakteristiek' worden gecontroleerd. Een trillingsbron, bestaande uit een zender en ontvanger, wordt op het oppervlak van een te onderzoeken voorwerp gezet en de frequentie wordt veranderd totdat verhoging van de amplitude wordt gemeten. De aanstootfrequentie is dan gelijk aan een van de eigenfrequenties van de opstelling, die bij de aanwezigheid van een fout verandert. De proef is eveneens uit te voeren met een aparte zender en ontvanger (fig. 9). Hiermee kunnen eigenfrequenties en buigvervormingen, die karakteristiek zijn voor het te onderzoeken voorwerp, worden gecontroleerd. Het is mogelijk met deze techniek door een snelle meting produkten op goed-fout te selecteren.

Figuur 9. Meetopstelling resonantiemetingen.

Trillingsmetingen
Het te onderzoeken voorwerp kan eveneens met een slag of met behulp van een ruisgenerator in trilling worden gebracht, terwijl het dynamisch gedrag tegelijk wordt gemeten. Veranderingen in het dynamisch gedrag zoals verschuivingen van resonantiefrequenties of van knopen en buiken in het vervormingspatroon duiden op fouten. Met geavanceerde apparatuur voor signaalverwerking

Figuur 10. Frequentiespectra van met een puls in trilling gebrachte CVK-buizen.

zijn deze veranderingen direct te controleren. In figuur 10 worden de frequentiespectra gegeven van koolstofversterkte kunststof buizen. Buis 1 is oververhit waardoor in de middelste laminaatlaag thermische scheurtjes zijn ontstaan en de frequentierespons verschuift.

Onderzoek aan thermoplasten en elastomeren

Langzamerhand wordt ook voor massa-artikelen van kunststof en rubber zoals kratten, helmen, banden en onderdelen van motoren en auto's het niet-destructief onderzoek belangrijk. Een van de redenen is het toenemende belang van de bewaking van de produktkwaliteit. Uit kostenanalyses blijkt, dat het voorkomen van fouten en het ontdekken van gebreken in een zo vroeg mogelijk stadium belangrijke besparingen kunnen opleveren. Een volledige controle van alle materialen, onderdelen en las- en lijmverbindingen tijdens of direct na de fabricage kan uiteraard alleen met NDO.

Ultrasone metingen

De geluidssnelheid in het materiaal is in kunststoffen veel lager dan in metalen (zie tabel 2). Als de geluidssnelheid bekend is, kan de dikte van een materiaal worden gemeten. Voor kunststoffen moeten we bedacht zijn op de grotere vermogens die vaak nodig zijn. Hoewel dikwijls met de puls-

Tabel 2. Geluidssnelheid en absorptie van een 2 MHz golf in verschillende polymeren, staal en glas bij 20°C.

	geluids-snelheid (m/s)	absorptie (dB/mm)
staal	5900	0,01-0,1
glas	5660	0,06
polymethylmethacrylaat	2740	0,14
polyetheen (hd)	2400	0,33
polyester	2650	0,48
epoxy	2350	0,67
polyurethaan	2100	0,75
polyvinylchloride	2370	1,2
polypropeen	2570	2,5

Figuur 11. Ultrasoonmetingen met hoektransducers.

echomethode wordt gemeten, kunnen kunststoffen en rubbers daarom beter worden gecontroleerd door transmissiemetingen. Een probleem doet zich voor bij hoekmetingen. Een las in staal kan onder een hoek worden gemeten door gebruik te maken van een tussenstuk van polymethylmethacrylaat (PMMA). Uit de verhouding van de geluidssnelheden is te berekenen, dat bij een hoek van 23° in het PMMA de hoek in het staal 60° wordt. Bij polyetheen wordt de hoek 20°, zodat

Figuur 12. Vervormingen in een gelaste kunststofbuis.

we veel dichter op de las moeten meten (fig. 11). Bij het lassen in kunststoffen treden dan nog vervormingen op die een controle met dit soort metingen soms onmogelijk maken (fig. 12).
De resultaten van transmissiemetingen zijn soms verrassend. In rubberlagen met een dikte van 90 mm zijn holten met een diameter van 0,5 mm nog goed te detecteren.

Thermografie
Ook deze techniek is toepasbaar voor thermoplasten. Lijmverbindingen in buizen kunnen worden gecontroleerd, krimpholten en scheuren in niet te dikke produkten en delaminaties in

Figuur 13. Trillingsmetingen aan gespuitgiete kunststofbakjes (1). Ophanging (2), transducer (3), transducerhouder (4).

Frequentie (kHz)		1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1
Proefstuk 3 (HDPE)	vóór behandeling	○			○	○			○	○			
	ná behandeling		○			○	○			○	○		
Proefstuk 4 (ABS)	vóór behandeling	○	○	○		○	○○○	○	○		○	○	○
	ná behandeling		○	○	○		○○	○	○		○	○	

Figuur 14. Resonantiefrequenties voor en na de warmtebehandeling.

bijvoorbeeld transportbanden zijn goed te detecteren.

Resonantiemetingen
Het principe van de resonantiemetingen is bij het onderzoek aan composieten beschreven. De bruikbaarheid van de methode blijkt uit het volgende voorbeeld waarbij gespuitgiete kunststofbakjes met opgelegde trillingen zijn onderzocht. Het bakje was flexibel opgehangen en werd met een transducer die met akoestische was aan de bodem van het bakje was gehecht, in trilling gebracht. Als functie van het frequentiespectrum werd de respons gecontroleerd. Bij de verschillende materialen is het spectrum vanzelfsprekend verschillend (fig. 13). Om de inwendige spanningen te verminderen zijn de bakjes gedurende een half uur bewaard bij 90°C. In figuur 14 is duidelijk te zien dat daardoor het spectrum is verschoven en dat sommige resonantiepieken zijn verdwenen en andere zijn ontstaan.

Trillingsmetingen
In veel kunststofprodukten kan door het analyseren van het vervaardigingsproces de plaats waar mogelijk een kritieke fout optreedt, worden aangewezen. Die fout kan een krimpholte of

Figuur 15. Frequentiespectra van produkten uit een homogene en een inhomogene smelt.

krimpscheur zijn, maar ook een te hoog niveau aaan inwendige spanningen. Kleine afwijkingen in de verwerkingsomstandigheden kunnen dit soort fouten veroorzaken. Met behulp van eindige elementen is het trillingsgedrag van het ontwerp te berekenen (dit leidt al vaak tot een beter produkt door een beter inzicht in het mechanisch gedrag van het voorwerp). De trillingen veroorzaken bepaalde vervormingen van een produkt die kunnen worden gemeten.
In figuur 15 worden de frequentiespectra gegeven van de bodem van bakjes zoals in figuur 13 afgebeeld. Deze bakjes zijn van polystyreen en werden onder verschillende procesomstandigheden gespuitgiet. De produkten uit een inhomogene smelt trillen over een breder frequentiegebied.

Nabeschouwing

Het overzicht is niet volledig. Een techniek die bijvoorbeeld niet is besproken, is het visuele onderzoek. Tegenwoordig is deze schijnbaar eenvoudige techniek door belichting met een laser en door digitale beeldsignaalverwerking ook geavanceerd uit te voeren. Door van opvallend licht het gereflecteerde, geabsorbeerde, doorgelaten en verstrooide deel te meten, kan belangrijke informatie over aanwezige fouten worden verkregen.
Eveneens is bij de ultrasoonmetingen de spectroscopie niet behandeld. Resonantiedips en faseveranderingen in het frequentiespectrum van de in het produkt gezonden signalen duiden op de aanwezigheid van fouten.
Een tweede ontwikkeling bij ultrasone metingen is de toepassing van piëzo-elektrische polymeren als transducers. Deze kunnen met een goed contact over een groot oppervlak van het te onderzoeken materiaal worden aangebracht. Door de overeenkomst in akoestische impedantie met de te onderzoeken kunststof kunnen zij uitstekend worden gebruikt als ontvanger van de in het materiaal gezonden trillingen.
Het gebruik van lasers, digitale signaalverwerking en polymere transducers en de automatisering van het onderzoek vergroten de toepasbaarheid van NDO tijdens en direct na de produktie. De rol van NDO bij de kwaliteitsbewaking van kunststofprodukten zal in de naaste toekomst belangrijk toenemen.

Literatuur

Bakker, P. J., Niet-destructief onderzoek van gewapende kunststoffen, Plastica, 16 (1963) 11, p. 546. Brown, R. P., Handbook of plastics test methods. Godwin, Great Britain, 1981.
Dreumel, W. H. M. van, Niet-destructief ultrasoon onderzoek aan moderne vezelversterkte kunststoffen, Rapport LR-382, TH-Delft, 1983.
Schliekelmann, R. J., Non-destructive testing of adhesive bonded joints, Rapport Fokker-VWF, Schiphol.
Cawley, P., R. D. Adams, The predicted and experimental natural modes of free-free CFRP plates, J. Composite Materials, vol. 12 (Oct. 1978), p. 336

Dr. Ir. D. J. van Dijk – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Mechanisch gedrag bij langeduurbelasting

Deze bijdrage behandelt de fysisch-mechanische respons van polymere materialen op langdurige belastingen. Chemische aspecten (oxidatie, UV-veroudering) blijven buiten beschouwing. In de praktijk zijn beide gebieden meestal niet te scheiden. Ook bij uitsluitend mechanische belasting kan ketenbreuk voorkomen, hetgeen op zich weer als een chemische reactie beschouwd kan worden. Het in deze bijdrage behandelde gebied staat dan ook niet op zichzelf maar er zijn raakvlakken en overlappingen met andere, soms elders in dit boek behandelde gebieden. Bij de keuze van de behandelde onderwerpen is gestreefd naar het geven van een goed overzicht van het gebied. Vanwege de beschikbare ruimte zijn de onderwerpen niet diepgaand behandeld; geïnteresseerden worden verwezen naar de literatuurlijst.

Kruip, spanningsrelaxatie, fysische veroudering

Bij geringe deformaties (of spanningen) kan het mechanisch gedrag van polymeren beschreven worden met de theorie van lineaire visco-elasticiteit. In dit gebied, tot ca. 0,5% deformatie, zijn het kruipgedrag, het relaxatiegedrag en het dempingsgedrag in theorie in elkaar om te rekenen [1-4] en vormen de weerspiegeling van de beweeglijkheid van ketendelen van beperkte omvang. Deze wetenschap verschaft echter weinig steun bij het voorspellen van het kruip- of relaxatiegedrag op de lange duur; bovendien is slechts bij hoge uitzondering bekend welke moleculaire beweging behoort bij een bepaald deel van een kruipcurve of bij een bepaalde dempingspiek [5]. Ook de lineair visco-elastische omrekeningsmethoden bieden geen mogelijkheid tot voorspellingen: Om de kruip na een jaar te kunnen berekenen uit het relaxatiegedrag, dient de relaxatie tot tenminste 10 jaar bekend te zijn, en omgekeerd.
Het is uit ervaring bekend dat bij temperatuurverhoging kruip- en relaxatiecurven verschuiven naar kortere tijden. Indien aangenomen wordt dat deze verschuiving plaatsvindt zonder dat de vorm van de curve verandert (tijd-temperatuur superpositie principe), dan kan deze verschuiving worden benut om het temperatuurgedrag te voorspellen. De kruipcurve wordt gedurende een relatief korte tijd gemeten bij een verhoogde temperatuur en vervolgens over de juiste afstand naar lange tijden verschoven, hetgeen dan het kruipgedrag bij de gewenste temperatuur voorspelt. De juiste afstand wordt gevonden door de kruipcurve bij de gewenste temperatuur gedurende een beperkte tijd te bepalen [2, 6], (zie fig. 1).

Figuur 1. Toepassing van het tijd-temperatuur superpositie principe voor het voorspellen van kruipcurven (schematisch). Getrokken lijnen: gemeten kruipcurven bij de temperaturen T1 en T2 (T1 > T2). Onderbroken lijn: voorspelde curve bij temperatuur T2.

Het tijd-temperatuur superpositie principe is toepasbaar in het lineair visco-elastische bereik en indien het materiaal gedurende het kruip-experiment, respectievelijk gedurende het tijdsinterval waarvoor de kruip wordt voorspeld, niet verandert van fysische structuur. Deze laatste eis betekent een belangrijke beperking van de toepasbaarheid want vaste polymeren verkeren nimmer in thermodynamisch evenwicht en hun ordening verandert dus met de tijd. Het effect van deze fysische veroudering op het kruipgedrag is als volgt te beschrijven [6]: met toenemende veroudering verschuift de kruipcurve op een logaritmische tijdschaal naar langere tijden, waarbij de afstand waarover de curve verschuift proportioneel is aan de logaritme van de verouderingstijd [6]; (fig. 2).

Figuur 2. Kruipcurve van een polymeer bij verschillende verouderingstijden. J: compliantie; t_a: verouderingstijd in uren.

Dit is waarneembaar indien gedurende het kruipexperiment geen veroudering optreedt, hetgeen het geval is wanneer de duur van het kruipexperiment kort is ten opzichte van de verouderingstijd. De kruipcurve kan dan in goede benadering worden beschreven met de empirische formule:

$$J = J_O \exp (t/t_O)^m \qquad (1)$$

waarin J de compliantie is,
t de tijd en
J_o, t_o en m constanten zijn.

Deze uitdrukking is bekend als de Kohlrausch-William-Watts-vergelijking; de constante m is meestal ca. 1/3. J_0 hangt samen met de stijfheid van het materiaal en t_0 met de verouderingstijd. Indien de kruiptijd zo lang is dat gedurende de kruip veroudering optreedt, dan is de Kohlrausch-vergelijking niet meer toepasbaar. De werkelijke kruipcurve verloopt dan vlakker dan vergelijking 1 voorspelt. Methoden om de kruip in dit bereik te voorspellen worden gegeven in referentie 6.

Bij grotere deformaties (ruwweg boven 0,5%) zijn kruip- en spanningsrelaxaties niet te beschrijven met de lineair visco-elastische theorie. Niet-lineaire theorieën zijn in ontwikkeling [7], maar voor voorspellingen bieden ze nog geen houvast. Het tijd-temperatuur superpositie principe wordt ook in dit bereik toegepast, bij gebrek aan beter gefundeerde methoden.
Voorts zijn kruip- en relaxatiecurven veelal beschikbaar in produkt-brochures en in enkele constructie-handboeken [8]. Deze curven zijn echter van een betrekkelijke waarde omdat het kruip- en relaxatiegedrag afhankelijk is van de voorgeschiedenis die het materiaal heeft ondergaan.

Bezwijken

Onderscheid kan worden gemaakt tussen drie bezwijk-typen: knik, koude vloei en brosse breuk. Mengvormen komen voor, met name wat betreft vloei en brosse breuk.

Knik
De meest voorkomende vorm van knik is het doorbuigen van een op compressie belaste kolom. Dit gebeurt wanneer de belasting een grenswaarde overschrijdt. Deze kritische belasting wordt gegeven door de formule van Euler:

$$P_{kn} = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot I}{l^2} \qquad (2)$$

waarin P_{kn} de kritische belasting is,
E de modulus van het materiaal,
I het traagheidsmoment van de kolom, en
l de lengte ervan.

Deze formule heeft betrekking op knik van een kolom waarvan de uiteinden vrij draaibaar worden belast (fig. 3).

Figuur 3. Knik.

Bij polymeren dient rekening te worden gehouden met een tijdsafhankelijke modulus. Dit kan worden gedaan door in vergelijking 2 de zgn. kruipmodulus te hanteren [9]:

$$E = E_O \cdot t^{-n} \qquad (3)$$

waarin E_O en n constanten zijn.

Uit vergelijking 2 en 3 volgt de tijd tot knik onder een constante belasting P:

$$t_{kn} = \left(\frac{l^2 \cdot P}{\pi^2 \cdot E_O \cdot I} \right)^{-1/n} \qquad (4)$$

De constante n kan waarden aannemen variërend van 0,02 (PS) tot 0,20 (PE).

Figuur 4. Vloeispanning bij twee-assige spanningstoestanden (schematisch). Getrokken lijn: snelle trekproef, onderbroken lijn: langzame trekproef.

Figuur 5. Vloei bij constante last (schematisch). Getrokken lijnen: volgens verg. 7; onderbroken lijnen: volgens verg. 6. T1, T2: temperaturen, T1 < T2.

Koude vloei

Koude vloei of kortweg vloei treedt bij polymeren op bij een spanning van circa 2 tot 4% van de modulus; in vergelijking met metalen een hoge waarde. Bijgevolg is de deformatie waarbij vloei optreedt eveneens relatief groot: 2,5 tot 10%.
Vloei treedt op zowel bij rekbelasting, bij afschuiving als bij compressie en wordt veroorzaakt door de afschuifcomponenten in een spanningsveld. Figuur 4 geeft een beeld van het vloeicriterium in twee-assige spanningstoestanden [10]. Vloei is op te vatten als een extreme vorm van kruip en het visco-elastische karakter van polymere materialen doet zich ook in deze eigenschap gelden: de vloeispanning is afhankelijk van de tijdschaal van het experiment. Bij een snelle trekproef is de vloeispanning hoger dan bij een langzame trekproef. Bij een beproeving met constante last treedt koude vloei snel op bij een relatief hoge last, en pas na langere tijd bij een lage last.
De vloeispanning die wordt gevonden bij (relatief kort durende) trekproeven kan goed worden beschreven door koude vloei op te vatten als een thermisch geactiveerd proces [10, 11]. Dit levert de uitdrukking:

$$\sigma_y = A - BT + CT \log \dot{\varepsilon} \qquad (5)$$

waarin σ_y de vloeispanning is,
$\dot{\varepsilon}$ de deformatiesnelheid,
T de absolute temperatuur en
A, B en C positieve constanten zijn.

In geval van beproeving met een constante last leidt dit model tot een uitdrukking voor de tijd tot vloei t_y:

$$\log t_y = A' - \frac{B'}{T} - \frac{C'}{T} \cdot \sigma \qquad (6)$$

Uit de constanten A, B en C, resp. A′, B′ en C′ kunnen de activeringsparameters van het proces worden afgeleid. Er zijn enkele modellen die een interpretatie geven voor de activeringsparameters, maar deze modellen worden als speculatief beschouwd en er is dus geen algemeen aanvaard moleculair beeld van koude vloei.
Vergelijking 5 voldoet goed bij trekproeven, maar bij beproevingen met een constante last is vergelijking 6 minder bevredigend. Dan voldoet over het algemeen beter de empirische vergelijking:

$$\log t_y = A'' - \frac{B''}{T} - \frac{C''}{T} \log \sigma \qquad (7)$$

Qua vorm lijkt deze uitdrukking sterk op vergelijking 6, het verschil is dat de curve bij lagere spanningen wat vlakker verloopt (zie fig. 5). Deze afwijking van het gedrag is opmerkelijk omdat het model dat leidt tot vergelijking 6, die niet voldoet, tevens leidt tot vergelijking 5, die wel voldoet. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat beproevingen met constante last in de regel vrij langdurig zijn (bij het testen van buizen op inwendige druk soms zelfs jaren), zodat het waargenomen gedrag beïnvloed wordt door fysische veroudering en het is bekend dat veroudering de vloeispanning doet toenemen [6]. Met behulp van vergelijking 7 kan met tamelijk grote betrouwbaarheid het optreden van koude vloei bij een constante last op de lange duur worden voorspeld.

Brosse breuk

Het optreden van brosse breuk wordt beschreven met behulp van breukmechanica [12,13]. De

Figuur 6. Weerstand van PE-drukbuizen tegen inwendige druk (schematisch).

Figuur 7. Spanningsintensiteit, K_I, tegen scheurgroeisnelheid, $\dot{a}$ (schematisch). Temperatuur $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

materiaalparameters die het optreden van scheurgroei karakteriseren zijn K_{IC}, de weerstand tegen scheurgroei, dit is een parameter die in verband staat met de maximaal toelaatbare spanning in een gekerfd proefstuk; of G_{IC}, de scheuruitbreidingsenergie (per eenheid van oppervlak). Bij materialen die zich lineair- elastisch gedragen tot het moment van breuk, verschaffen deze twee begrippen equivalente informatie en zijn gekoppeld door de vergelijking:

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{E \cdot G_{IC}}{(1 - v^2)}} \qquad (8)$$

waarin E de modulus van het materiaal is, en v de poisson contractie-verhouding.
Onder 'plane-strain' omstandigheden, en afgezien van vermoeiingseffecten, kan het breukgedrag van metalen worden gekarakteriseerd met een enkele waarde voor K_{IC} of G_{IC}. Dit is bij polymeren niet het geval, het visco-elastische karakter van het materiaal beïnvloedt ook breuk. Dit komt onder meer tot uitdrukking in de levensduur van drukbuizen die beproefd worden op een constante inwendige druk (fig. 6).
De vlak verlopende delen van de curven zijn vloei, de steil verlopende delen hebben betrekking op brosse breuk. Uit de figuur blijkt dat de kinetiek van koude vloei en van brosse breuk kwalitatief een sterke gelijkenis vertonen. Het is dan ook mogelijk om brosse breuk bij een constante last te beschrijven met vergelijking 7, uiteraard met andere constanten.
Breuk van sterk geöriënteerde vezels daarentegen, is goed te beschrijven als een thermisch geactiveerd proces (volgens vergelijking 6). De activeringsenergie van het breukproces komt overeen met die van thermische degradatie [19].

Bij metalen treedt scheurgroei op zodra de kritische spanningsintensiteit, K_{IC}, wordt overschreden. Bij polymeren echter groeien scheuren in een interval, waarbij de snelheid toeneemt met de spanningsintensiteit [12], (fig. 7).
De helling van deze karakteristieken, $d \log K_I / d \log \dot{a}$, hangt samen met het relaxatiegedrag van het materiaal. Indien de tijdsafhankelijkheid van de modulus en van de vloeispanning worden gegeven door:

$$E = E_O \cdot t^{-m} \quad \text{en} \quad \sigma_y = \sigma_O \cdot t^{-n} \qquad (9)$$

$$\text{dan is} \quad \frac{d \log K_I}{d \log \dot{a}} = \tfrac{1}{2}(m + n) \qquad (10)$$

Deze helling is ook bepalend voor de neiging van een materiaal tot instabiele (explosieve) scheurgroei. Hoe geringer de helling (hoe minder relaxatie in het materiaal), hoe groter de kans is op het optreden van explosieve scheurgroei.
Voorbeelden: PS vertoont slechts weinig relaxatie en heeft dus een sterke neiging tot instabiele scheurgroei; LDPE vertoont een zeer sterke relaxatie en is dan ook moeilijk tot explosieve breuk te brengen.
De oorzaak van het visco-elastische karakter van scheurgroei is gelegen in de aanwezigheid van een craze aan de tip van de scheur. Een craze is een poreuze, fibrillaire vloeizone en kan zowel op zichzelf staand voorkomen, als aan de tip van een scheur [14], (fig. 8).

Figuur 8. Crazes (schematisch). a) zelfstandige craze, b) scheurtip-craze.

Op zichzelf staande crazes bevinden zich als regel aan het oppervlak en worden wel aangeduid als oppervlaktecrazes. Ze zijn te beschouwen als de voorboden van het ontstaan van scheuren. Dankzij de sterk verstrekte fibrillen is de craze in staat om spanning te dragen en meestal verstoort de craze het spanningsveld slechts in geringe mate [15]. De fibrillen ontstaan door een vloeiproces en dit proces bepaalt het visco-elastische karakter van scheurgroei.
De initiatie wordt gevolgd door een groeifase en wanneer de oppervlakte-craze een kritische afmeting bereikt, breken de fibrillen. Er vormt zich een scheur en breuk volgt dan snel (fig. 9). Beneden een drempelspanning treedt geen crazing meer op.

Figuur 9. Craze-initiatie en craze-groei in relatie tot breuk en koude vloei bij constante last (schematisch).

Een opmerkelijk aspect van crazes is dat het craze-initiatie gedrag en de kinetiek van craze-groei nauwelijks beïnvloed worden door de kwaliteit van materialen (moluculairgewicht, homogeniteit en bij PVC: gelering). De kwaliteit komt alleen tot uitdrukking in de afmeting waarbij de craze bezwijkt en overgaat in een scheur. Hoe beter het materiaal, hoe groter die kritische afmeting.

Brosse breuk kan in zeer sterke mate beïnvloed worden door het milieu en door wisselende belasting [12, 14, 16, 17]. De agressieve werking van een milieu hangt vooral af van de oplosbaarheid van het omringende medium in het polymeer. Alle aspecten van brosse breuk worden beïnvloed: craze-initiatie wordt versneld, de drempelspanning wordt verlaagd, craze-groei wordt versterkt en de kritische craze-afmeting wordt verkleind. Stoffen die goed oplosbaar zijn en bovendien snel worden opgenomen, onderdrukken soms brosse breuk. In plaats van breuk treedt dan vloei op van het verweekte materiaal.

Bij wisselende belastingen kan onderscheid gemaakt worden tussen hoge en lage frequenties. Bij hoge frequenties loopt de temperatuur sterk op en verweekt het materiaal. Lage frequenties bespoedigen brosse breuk doordat crazes niet bestand zijn tegen drukbelastingen.

Invloed van de belastingsomstandigheden op het bezwijktype
In bovenstaande zijn 3 typen bezwijkgedrag vermeld. Mengvormen komen voor, taaie breuk kan als zodanig worden beschouwd. De vraag wanneer welk type kan voorkomen wordt in de eerste plaats bepaald door het spanningsveld. Knik komt voor bij compressiespanningen, breuk vooral bij rekspanningen en koude vloei kan bij ieder type belasting optreden. Voor de praktijk zijn vooral van belang de vragen of in compressie knik dan wel koude vloei optreedt en of in rek brosse breuk dan wel koude vloei optreedt.

Compressie: knik of koude vloei.
Uit vergelijking 2 volgt dat de spanning in een kolom waarin knik optreedt, gelijk is aan:

$$\sigma_{kn} = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot I}{l^2 \cdot A} \qquad (11)$$

waarin A het oppervlak van de doorsnee van de kolom is. Indien σ_{kn} groter is dan de vloeispanning σ_y, dan treedt vloei op, indien hij kleiner is, dan treedt knik op. Voor b.v. een cylindrische kolom geldt dat het traagheidsmoment I gelijk is aan $\pi D^4/64$, waarin D de diameter van de kolom is en $A = \pi D^2/4$. Samen met vergelijking 11 levert dit voor het kunnen optreden van knik de voorwaarde:

$$\sigma_{kn} = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot D^2}{16\, l^2} < \sigma_y \qquad (12)$$

Wanneer aangenomen wordt dat $\sigma_y = 0{,}03\ E$ (voor polymeren in compressie een gangbare waarde) dan volgt hieruit dat de voorwaarde voor het optreden van knik is:

$$\frac{D}{l} < \sqrt{\frac{0{,}03 \cdot 16}{\pi^2}} \cong 0{,}22 \qquad (13)$$

Kolommen waarbij de diameter kleiner is dan circa een kwart van de lengte zullen dus knikken bij overbelasting. Wanneer de diameter groter is dan zal de kolom bezwijken door vloei.

Rek: breuk of koude vloei.
In dikke platen of volumineuze massa's materiaal heerst aan een kerftip een drie-assige rekspanning. In een dergelijke situatie wordt koude vloei onderdrukt; de situatie wordt aangeduid met de term 'plane strain' [12, 18], het materiaal bezwijkt door middel van brosse breuk.
Bij dunne platen vormt zich een vloeizone aan een belaste kerftip, het materiaal bezwijkt door taaie breuk. Deze situatie wordt aangeduid met de term 'plane stress'; kenmerkend is dat de weerstand tegen scheurgroei veel groter is dan in plane strain situaties.
Plane stress en plane strain zijn uitersten in de mogelijke typen breuk, ertussenin bevindt zich een breed overgangsgebied (fig. 10).

Figuur 10. Weerstand tegen scheurgroei vs. plaatdikte (schematisch).
I Plane stress situatie
II Mixed mode
III Plane strain situatie

Een schatting van de plaatdikte waarbij het materiaal zich in de plane strain situatie bevindt, kan worden gemaakt met de uitdrukking:

$$d > 2{,}5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \qquad (14)$$

waarin d de plaatdikte is,
K_{IC} de weerstand tegen scheurgroei in de plane strain situatie, en
σ_y de vloeispanning.

De rechterhelft van ongelijkheid 14 bedraagt voor bijv. PS minder dan 0,1 mm, voor PVC 5 mm tot 1 cm, en voor een MDPE met een lage meltflow-index 1 tot 2 dm.

Homogene koude vloei ontstaat in plane stress situaties indien geen beginkerf aanwezig is (of een inhomogeniteit die als zodanig kan functioneren) of wanneer de weerstand tegen scheurgroei van het gevloeide materiaal aan een kerftip voldoende hoog is om scheurgroei te voorkomen.

Literatuur

1. J. D. Ferry, 'Viscoelastic Properties of Polymers', Wiley, New York (1961).
2. N. G. Mc Crum, B. E. Read, G. Williams, 'Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids', Wiley, London (1967).
3. B. Gross, 'Mathematical Structure of the Theory of Viscoelasticity', Hermann, Parijs (1953).
4. F. R. Schwarzl , 'On the interconversion between viscoelastic material functions', Pure Appl. Chem., *23*, 219 (1970).
5. J. Heijboer, 'Mechanical properties of glassy polymers containing saturated rings', proefschrift, Leiden (1972).
6. L. C. E. Struik, 'Physical aging in amorphous polymers and other materials', proefschrift, Delft (1977).
7. F. J. Lockett, 'Nonlinear Viscoelastic Solids', Academic Press, London (1972).
8. R. M. Ogorkiewicz, 'Engineering properties of thermoplastics', Wiley-Interscience, London (1970).
9. J. G. Williams, 'Stress Analysis of Polymers', Longman, London (1973).
10. I. M. Ward, 'Mechanical Properties of Solid Polymers', John Wiley & Sons, Chichester (2nd ed.) (1983).
11. D. J. van Dijk, 'Volume-effecten bij zwichten van polymere glazen', proefschrift, Delft (1980).
12. J. G. Williams, 'Fracture Mechanics of Polymers', Ellis Harwood, Chichester (1984).
13. A. J. Kinlock, R. J. Young, 'Fracture Behaviour of Polymers', Applied Science Publ., London (1983).
14. R. P. Kambour, 'A review of Crazing and Fracture in Thermoplastics', Macromol. Reviews, 7, 1 (1973).
15. E. J. Kramer, 'Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing', Adv. In Polym. Sci., *52/53*, 1 (1983).
16. E. J. Kramer, 'Environmental Cracking of Polymers', in 'Developments in Polymer Fracture - 1', ed. E. H. Andrews, Applied Science Publ., London (1979).
17. R. W. Hertzberg, J. A. Manson, 'Fatigue of Engineering Plastics', Academic Press, New York (1980).
18. H. L. Ewalds, R. J. H. Wanhill, 'Fracture Mechanics', DUM, Delft (1984).
19. H. H. Kausch, 'Polymer Fracture', Springer Verlag, Berlin (1978).

Drs. J. D. M. Wisse – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

LANGEDUURGEDRAG EN DEGRADATIE VAN KUNSTSTOF PRODUKTEN

Het ontwikkelen van kunststof produkten verloopt over het algemeen volgens een proces, waarin een groot aantal stadia wordt doorlopen: het opstellen van functionele eisen en randvoorwaarden, het maken van een voorontwerp en het doen van materiaalkeuzen, analyse van kritische punten in het ontwerp, prototype vervaardiging en beproeving, produktie, foutenanalyses, kwaliteitsbewaking, en nazorg.
Met name het ontwerpen en het kiezen van de toe te passen kunststof geschiedt vaak – althans in eerste instantie – op basis van een eigenschappen-pakket, dat voor een belangrijk deel bestaat uit typische 'korteduur'-eigenschappen, d.w.z. eigenschappen welke een momentaan beeld geven van de hoedanigheid van de kunststof, de vormgevingsmogelijkheid hiervan, en de in eerste instantie te verwachten produkteigenschappen.
Veel aanvankelijke tekortkomingen in kunststof-produkten kunnen in de ontwikkelingspraktijk worden teruggevoerd op verkeerd gekozen en/of niet optimale verwerkingsomstandigheden. Omdat dit doorgaans zijn weerslag heeft op het momentane eigenschappenbeeld kan dit in het ontwikkelingsproces worden teruggekoppeld.

Het is echter ook bekend dat er faalmechanismen zijn, die zich pas op de lange duur onverwacht openbaren, en die hun oorzaak vinden in de typisch tijdsafhankelijke eigenschappen van de kunststof (w.o. kruip, spanningsrelaxatie, vermoeiing, spanningscorrosie, veroudering, breuksterkte op de lange duur en chemische aantasting).
Alhoewel men over het algemeen wel in kwalitatieve zin kennis draagt van deze risico's is gedetailleerde kennis hieromtrent minder gemakkelijk beschikbaar; het verzamelen of experimenteel bepalen van de relevante kwantitatieve gegevens is een naar verhouding moeizame en langdurige aangelegenheid.

Het gedrag van kunststoffen is een functie van de temperatuur, van de belastingen die op het materiaal inwerken, en van de tijd. Deze drieledige afhankelijkheid impliceert, dat b.v. de sterkte van kunststof produkten in de tijd verandert, en dat deze verandering in sterkte voor alle lastdragende toepassingen in principe bekend moet zijn.

De ervaring heeft geleerd, dat men bij de beschrijving van het langeduurgedrag onderscheid kan maken tussen puur mechanische langeduur-sterkte en chemisch langeduurgedrag.
Van het eerste is sprake wanneer men een kunststof gedurende langere tijd onder een bepaald percentage van de momentane breuksterkte belast; afhankelijk van de grootte van de heersende spanningen en de aard van de spanningstoestand in het kunststof produkt kan dit aanleiding geven tot een langeduur-breuk waarbij koude vloei verschijnselen optreden (taaie breuk), of tot een langeduur-breuk waarbij het breukvlak geen plastische vervorming vertoont (brosse breuk).
Onder het begrip 'chemisch langeduurgedrag', ook wel met de term 'degradatie' aangeduid, wordt in het algemeen verstaan de irreversibele veranderingen in het fysische gedrag van polymeren, welke worden veroorzaakt door chemische reacties die verband houden met ketenbreuk in de hoofdketen van het polymeer.
Weliswaar kunnen afbraakreacties ook betrekking hebben op zijgroepen of zijketens, doch deze reacties beïnvloeden – m.u.v. crosslink reacties – de sterkte-eigenschappen over het algemeen genomen in een relatief geringere mate.
Hiermede is tevens al aangegeven dat de scheiding tussen het fysisch-mechanische en het chemische langeduurgedrag weliswaar in beschrijvende zin gemaakt wordt, doch dat in werkelijkheid dit twee nauw met elkaar samenhangende fenomenen zijn : het fysisch-mechanische langeduurgedrag blijkt sterk te kunnen worden beïnvloed door chemische invloeden c.q. veranderingen in het polymeer.

Degradatie van polymeren

Onder 'degradatie van polymeren' kan men alle processen verstaan welke op enigerlei wijze chemische veranderingen in de polymeerstructuur veroorzaken, waardoor het kunststof produkt irreversibel in zijn functionele gebruikswaarden achteruitgaat. Deze processen zijn verschillend van aard en uiten zich in typische veranderingen, b.v.

in oppervlaktegesteldheid en esthetisch aanzien van het polymeer, en meestal ook in een achteruitgang in mechanische eigenschappen.
Alhoewel de degradatie van een kunststof in principe volgens meerdere, deels ook elkaar beïnvloedende processen kan verlopen, is het nuttig om de verschillende mechanismen te onderscheiden.

Degradatie ('veroudering') van kunststoffen kan worden onderverdeeld in de volgende vormen :
- foto-oxydatieve veroudering
- thermo-oxydatieve veroudering
- radiochemische veroudering
- mechanische veroudering (mechano-degradatie)
- chemische aantasting
- microbiologische aantasting
- macrobiologische aantasting

De twee eerstgenoemde verouderingsprocessen zijn te karakteriseren als radicaalmechanismen, waarbij sprake is van zichzelf versterkende of onderhoudende kettingreacties. Ook bij radiochemische veroudering, b.v. als gevolg van bestraling met gamma-straling, blijken er via geïoniseerde of elektronisch aanslagen moleculen vrije radicalen te ontstaan die kettingreacties kunnen ontketenen. In alle drie gevallen geeft dit aanleiding tot polymeerketenbreuk en oxydatieve afbraak, maar ook tot vernettingsreacties (cross-linking).

Mechanische veroudering van polymeren kan onder velerlei omstandigheden optreden, n.l. die waarbij het polymeer aan vervormingskrachten, afschuivingskrachten, verwerkings- of bewerkingskrachten wordt blootgesteld. In deze gevallen kunnen chemische bindingen in de polymeerketen worden verbroken. Of dit ook werkelijk gebeurt, hangt echter sterk af van de dan geldende omstandigheden (temperatuur en fasetoestand van het polymeer). Zolang de opgelegde mechanische energie via de verschillende relaxatiemogelijkheden kan worden opgenomen en afgeleid, zal dit niet leiden tot ketenbreuk en daaraanvolgende chemische omzettingen. Indien echter bijvoorbeeld de stijfheid van een materiaal sterk toeneemt, zal er een competitie optreden tussen deze relaxatieprocessen en verbreking van chemische bindingen.
De chemische achtergronden van breuk zijn daarom erg complex. Het is voorstelbaar, dat het verbreken van de onderlinge samenhang van het polymeermateriaal – zoals dat b.v. bij een trekproef gebeurt – voor een belangrijk deel is terug te voeren op het overwinnen van fysische cohesiekrachten in de polymeerstructuur, waarbij men dan nog onderling verschillende bijdragen kan toeschrijven aan kristallijne en amorfe deelgebieden. Het is echter tevens aangetoond dat bij breukprocessen vrije radicalen ontstaan, hetgeen duidt op het rechtstreeks verbreken van chemische bindingen in de polymeerketen. Dit zal zich dan uiten in een verslechtering van de mechanische eigenschappen, soms gepaard aan het optreden van een zekere oxydatieve veroudering.
Chemische en microbiologische aantasting zijn beide single–step reactiemechanismen, m.a.w. deze processen zijn niet auto-katalytisch van aard. De chemische bestandheid van polymeren kan daarom wellicht ook op een relatief simpeler manier door langeduurproeven in kaart worden gebracht dan voor de eerdergenoemde verouderingsprocessen mogelijk is. Een complicerende factor hierbij blijft evenwel, dat de bestandheid tegen chemicaliën nog in significante mate kan afhangen van de kwaliteit van de vormgeving en de verwerking. Er is een grote hoeveelheid experimentele gegevens aangaande chemische bestandheid in de literatuur beschikbaar; in vele gevallen zal het echter noodzakelijk blijken deze bestandheid voor het gerede produkt apart uit te testen.
Microbiologische aantasting op de lange duur is voor sommige toepassingen (b.v. in de grond-, weg- en waterbouw) een belangrijk gegeven. Globaal genomen zijn alleen polymeren welke hydrolyseerbare groepen in de hoofd- of zijketen bevatten in principe gevoelig voor bacterie- of schimmelinwerking (b.v. polyethers, polyurethanen). Voor kunststoffen met een koolwaterstofhoofdketen geldt, dat microbiële aantasting sterk afhankelijk is van de molecuulmassa van het substraat: boven een ketenlengte van ca. 20 eenheden blijkt de aantasting als regel niet meer voor te komen. Het zijn daarom veeleer bepaalde hulpstoffen, stabilisatoren en andere laagmoleculaire organische additieven in het polymeer, die een voedingsbodem blijken te kunnen vormen voor microorganismen (b.v. weekmakers in PVC). In het algemeen gesproken zijn de meeste commercieel verkrijgbare kunststoffen op zich ongevoelig voor bacterie- en schimmelinvloeden; ook indien het materiaal wordt omgroeid en doorgroeid door schimmel heeft dit meestal geen aanmerkelijke achteruitgang in sterkte ten gevolge.
Macrobiologische aantasting van kunststoffen (b.v. vraat door knaagdieren of termieten) beperkt zich in de praktijk tot natuurlijke polymeren (cellulose, wol enz.), die als voedingsstof voor deze

$$\text{polymeer} \xrightarrow[\substack{\text{UV-licht} \\ \text{thermische belasting} \\ \text{mechanische belasting}}]{} \text{radicaalstructuren } R^{\bullet} \qquad \text{(initiatiereactie)}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet} \qquad \text{(propagatiereacties)}$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

$$ROOH \xrightarrow[\substack{\text{UV-licht} \\ \text{thermische belasting} \\ \text{mechanische belasting}}]{} RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad \text{(vertakkingsreacties)}$$

$$RO^{\bullet} + \text{polymeer} \longrightarrow ROH + \text{nieuw polymeerradicaal } R^{\bullet}$$

$${}^{\bullet}OH + \text{polymeer} \longrightarrow H_2O + \text{nieuw polymeerradicaal } R^{\bullet}$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R\text{-}R \qquad \text{(terminatiereacties)}$$

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow ROOR$$

$$ROO^{\bullet} + {}^{\bullet}OOR \longrightarrow ROOR + O_2$$

organismen kunnen dienen. Synthetische polymeren worden om deze reden dus niet aangetast. Desondanks kunnen insekten en insektenlarven in sommige gevallen door vraat toch aanzienlijke schaden aanrichten in b.v. scheidings- of wapeningsconstructies in civieltechnische werken waarbij synthetische weefsels of membranen zijn toegepast. Soortgelijke schaden zijn ook bekend bij kabelommantelingen en zelfs kunststofbuizen.
De redenen waarom deze schaden optreden zijn niet goed bekend. Nestbouw en het perforeren van scheidingslagen om achterliggende voedingsgebieden te bereiken schijnen hiermede verband te houden. Taaie en harde kunststoffen schijnen minder of in het geheel niet door knaagdieren of termieten te worden aangetast.
Kunststofschuimen daarentegen worden veel gemakkelijker aangevreten.

In het voorgaande is getracht, om in een kort bestek een overzicht te geven van de verschillende vormen van degradatie, zoals deze bij kunststoffen kunnen optreden.
In de meeste toepassingen zijn de twee eerstgenoemde vormen van veroudering (foto-oxydatie en thermo-oxydatie) van bijzonder belang. Om zich hierover een oordeel te kunnen vormen worden versnelde beproevingen uitgevoerd. Op de bruikbaarheid van deze experimenten gaan wij daarom wat dieper in.

Beproeving van de foto-oxydatieve en thermo-oxydatieve bestandheid

Polymeren zijn in meerdere of mindere mate onderhevig aan oxydatieve afbraak; deze afbraak treedt op onder de gecombineerde invloed van ultraviolet licht in het zonlicht, temperatuur, vocht en luchtzuurstof (foto-oxydatie), of ook onder invloed van verhoogde temperatuur en zuurstof alleen (thermo-oxydatie). Met betrekking tot de radicaalreacties welke aan deze processen ten grondslag liggen, wordt aangenomen dat deze volgens het bovenstaand schema verlopen:

Foto-oxydatie zowel als thermo-oxydatie zijn - onder daarvoor gunstige omstandigheden – zichzelf aanvankelijk versnellende processen doordat in de propagatiefase nieuwe polymeerradicalen ontstaan, naast hydroperoxiden, die zich op hun beurt ook in nieuwe radicalen splitsen. Alle ontstane radicalen kunnen opnieuw kettingreacties ontketenen door abstractie van een H-atoom van de polymeerketen; hier ontstaat dan een nieuw initiatiepunt voor een radicaalreactie, gelijkwaardig aan de eerste initiatie. Het is gebleken, dat, in de onmiddellijke nabijheid van langs de hoofdketen gevormde hydroperoxidegroepen, er via volgreacties een verbreking van de hoofdketen optreedt, waardoor de gemiddelde ketenlengte (i.c. de molmassa) afneemt. Doordat er ook beëindigingsreacties optreden begrenzen deze de aanvankelijke versnelling van het proces, en stelt er zich een zeker evenwicht in oxydatiesnelheid in.

Kunstmatige UV-veroudering
Er zijn kunststoffen die van nature (zeer) goed bestand zijn tegen foto-oxydatie door zonlicht (b.v. PVF, PTFE, PMMA); de meeste kunststoffen dienen echter voor buitentoepassingen gestabiliseerd te worden. Dit gebeurt door toevoeging van zogeheten UV-stabilisatoren. Naar de werking van deze verbindingen vallen er globaal vier categorieën te onderscheiden.

a) UV-absorbers; verbindingen die (het grootste deel van) het UV-licht in het zonlicht absorberen, nog voordat het polymeer hierdoor wordt aangeslagen en/of vrije radicalen vormt.
b) UV-quenchers; deze verbindingen functioneren als afleider van een door UV-straling ontstane elektronisch aangeslagen toestand van het polymeer; hierdoor wordt voorkomen dat het polymeer vanuit deze reactieve toestand in een oxydatieve afbraakreactie betrokken wordt.
c) hydroperoxide–ontleders: deze verbindingen reageren met de in de propagatiefase gevormde hydroperoxiden, waardoor de vertakkingsreacties en de daaropvolgende reacties niet zullen plaatsvinden.
d) radicaalvangers; deze verbindingen zijn in staat om te reageren met vrije radicalen en/of peroxyradicalen, waardoor de kettingreacties worden geblokkeerd.
In veel gevallen worden mengsels van b.v. 2 typen UV-stabilisator toegepast; daarnaast worden steeds antioxydanten toegevoegd, dit zijn verbindingen welke specifiek ten doel hebben om thermo-oxydatieve veroudering tijdens zowel de verwerkingsfase als de duur van de actuele toepassing in de praktijk te verhinderen. Deze antioxydanten hebben eveneens een ketting-reactieonderbrekende werking door hun vermogen om te reageren met ontstane peroxyradicalen, of door hun vermogen om te reageren met ontstane hydroperoxiden. Uit onderzoek is dan ook komen vast te staan dat bepaalde antioxydanten in deze mengsels tevens een functie vervullen in het UV-stabilisatieproces; dit is bijvoorbeeld het geval bij hydroperoxide-ontleders zoals bepaalde organische fosfieten, welke worden gecombineerd met UV-absorbers.
Het effect van een UV-stabilisatiesysteem op de weerbestandheid van een kunststof hangt principeel zowel van het stabilisatiesysteem als van de kunststof af. Het zal daarom steeds nodig blijken, dat de weerbestandheid aan het gerede produkt wordt bepaald, ook al omdat op deze wijze de invloeden van structuur, oriëntatie, kristalliniteit, vormgeving, pigment en verwerking in het proefresultaat tot uitdrukking kunnen komen.
Maatgevend voor het verweringsgedrag van kunststoffen is de natuurlijke veroudering, waarbij produkten – of proefstukken hieruit – onder een hoek van 45 graden, gericht op het zuiden, in een daarvoor ingericht buitenexpositiestation worden opgesteld. Gedurende de expositie kunnen verschillende parameters, zoals verkleuring, oppervlaktegesteldheid en mechanische eigen-

Figuur 1. Verloop van de slagsterkte als functie van de expansie-duur.

schappen – in het bijzonder treksterkte en slagvastheid – worden gevolgd (fig 1). Het tijdstip waarop een duidelijke teruggang in slagsterkte wordt vastgesteld ('verbrossing') of waar een bepaalde grenswaarde van de te volgen parameter wordt over- of onderschreden, is een maat voor de te verwachten technische levensduur van het produkt. Indien het produkt een overwegend esthetische functie vervult, worden uiteraard veranderingen in kleur en uiterlijk de belangrijkste criteria.
Een nadeel van deze buitenexposities is de soms zeer lange tijd die hiervoor nodig is; daardoor zijn deze proeven, in het geval dat een korte terug-koppelingstijd is vereist, ongeschikt (b.v. voor produktontwikkelingsdoeleinden). Om meerdere redenen zijn daarom snelverweringsproeven noodzakelijk.

In de veelheid van verweringsapparaten en proefprocedures zijn in Europa vooral de Xenotest–apparaten en de Weather–O–Meter apparaten ingeburgerd. In principe bestaan beide apparaten uit een belichtingskast met een centraal en verticaal geplaatste buisvormige lichtbron, waaromheen op een vaste afstand een proefstukken-carrousel draait. In de kastruimte worden temperatuur en vochtigheid op een constante waarde gehouden. Verder is het mogelijk om de proefstukken periodiek te 'beregenen'.
Als lichtbronnen worden het meest koolboog-

Figuur 2. De versnellingsfactor is geen constante maar hangt af van de gevolgde kunstmatige verouderingsmethode, de gebruikte stabilisatie-systemen en de aard van de kunststoffen.

ontladingslampen en hogedruk-Xenonlampen toegepast. Uitgangspunt bij deze apparaten is, om, door toepassing van speciale de lichtbronnen omhullende filtersystemen, het op de proefstukken vallende licht zoveel mogelijk de spectrale energieverdeling van het zonlicht te laten benaderen. Hiervoor blijken de Xenonlampen het meest geschikt te zijn.
Voor het gebruiken van dit soort snelverweringen als prognosemiddel voor de te verwachten weerbestandheid dienen de versnellingsfactoren ten opzichte van de verouderingsduur bij buitenexpositie bekend te zijn. Het blijkt, dat, gegeven een bepaalde versnelde veroudering, er geen uniforme geldende omrekeningsfactor bestaat, doch dat deze factor, al naar gelang de gebruikte stabilisatiesystemen en de aard van de kunststoffen, een zekere band van waarden bestrijkt (fig. 2).
Een verklaring hiervoor wordt gevonden in de bestudering van de reactiekinetiek van de fotooxydatieve processen. Met name zuurstofabsorptiemetingen aan kunststoffolies bij verschillende temperaturen en onder verschillende (UV-)lichtintensiteiten zijn hier van groot nut. Uit zowel theoretische beschouwingen als experimenten is vastgesteld, dat de verouderingssnelheid kan worden beschreven als rechtevenredig met I^x, waarbij I de UV-lichtintensiteit is in het bereik 300-400 nm en x een constante exponent waarvan de waarde volgens de theorie tussen 0,5 en 1 kan variëren.

De tijd tot verbrossing (de 'inductietijd') zal omgekeerd evenredig zijn met de verouderingssnelheid en dientengevolge rechtevenredig met I^{-x}, hetgeen ook experimenteel wordt gevonden (figuur 3). Welke waarde voor x van toepassing is, hangt van de combinatie stabilisatiesysteem + kunststof af; uit het eerder gegeven radicaalreactieschema is af te leiden dat in principe velerlei reacties kunnen verlopen. Afhankelijk van welke reacties dominant worden, kan de exponent x verschillende waarden aannemen. Zo blijkt bijvoorbeeld voor ongestabiliseerde polyolefinen x = 0,5 te zijn, evenals voor polyolefinen welke met typische UV-absorbers zijn gestabiliseerd. Is er echter een radicaalvanger toegevoegd, dan verschuift de waarde voor x naar 1 (fig. 3).

Deze figuur illustreert tevens de in de praktijk gevonden spreiding in versnellingsfactoren voor een kunstmatige UV-veroudering versus natuurlijke verouding. De kunstmatig versnelde veroudering wordt als regel bij hoge(re) lichtintensiteiten uitgevoerd, vanwege de gewenste versnelling van het verouderingsproces. De natuurlijke veroudering vindt plaats bij (veel) lagere lichtintensiteiten. Daarom zal men (zoals de figuur laat zien) voor twee materialen die een gelijke UV-stabiliteit in de versnelde proef vertonen, desondanks in de praktijk (i.c. in de natuurlijke veroudering) duidelijke verschillen in weerbestandheid aan kunnen treffen.

Figuur 3. De versnellingsfactor wordt in belangrijke mate bepaald door het verschil in afhankelijkheid van de verbrossingstijd ten opzichte van de UV-licht intensiteit.

Een tweede verklaring voor de spreiding in de versnellingsfactoren is, dat de effectieve temperatuur van het materiaal tijdens de veroudering in de buitenexpositie nog kan verschillen van de gemiddelde proefstuktemperatuur tijdens de versnelde veroudering. Onder voor het overige gelijkblijvende omstandigheden blijkt de logaritme van de inductietijd tot verbrossing omgekeerd evenredig te zijn met de absolute temperatuur

$$\log t_{ind} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

waarbij R de gasconstante is (kJ/mol.K.) en ΔH de activeringsenergie van de foto-oxydatiereactie (kJ/mol). De ordegrootte van ΔH blijkt hierbij voor verschillende kunststofcompounds te kunnen variëren van ca. 40 tot 60 kJ/mol. Ook al zullen de verschillen in heersende temperatuur tussen natuurlijke veroudering en kunstmatig versnelde veroudering beperkt zijn (b.v. 20-25 °C), dan nog kunnen de versnellingsfactoren uitsluitend als gevolg van verschillen in de activeringsenergie al een factor 2 uiteenlopen.
In de praktijk betekent dit, dat, indien men uitsluitend aan de hand van een genormeerde Xenotestveroudering een levensduurverwachting zou willen opstellen, men veiligheidshalve genoodzaakt is om met de laagste en dus conservatieve versnellingsfactor te werken. Alleen indien er meer voorkennis is ten aanzien van de grootte van de activeringsenergie en de intensiteitsafhankelijkheid (zoals deze met behulp van de hiervoor genoemde zuurstofabsorptiemetingen zouden zijn vast te stellen) zou een dergelijke prognose beter te doen zijn. Bestaat deze voorkennis niet dan is de levensduurprognose aan de conservatieve kant, of met andere woorden: het kan zijn dat een materiaal, dat in de natuurlijke veroudering een voldoende weerbestandheid zou tonen, op basis van de versnelde verouderingsresultaten zou worden afgekeurd.

Kunstmatige thermische veroudering
Synthetische polymeren zijn in meerdere of mindere mate gevoelig voor thermo-oxydatie. Daarbij is het van belang te weten of oxydatie alleen bij hogere temperaturen een rol speelt, zoals bijvoorbeeld bij de verwerking van een polymeer tot een kunststof produkt, of dat dit ook bij omgevingstemperatuur of gebruikstemperatuur plaats zou kunnen vinden.

Om thermo-oxydatie tegen te gaan zijn specifiek werkende hulpstoffen ontwikkeld, welke met de term anti-oxydanten worden aangeduid.
Dit zijn chemische verbindingen die aan de te verwerken kunststof worden toegevoegd om oxydatieve afbraak van het polymeer tijdens de verwerking bij de gebruikelijke (hoge) temperaturen te verhinderen (verwerkings-antioxydanten) of om in de praktische toepassing oxydatie op de lange duur te verhinderen ('end use'- antioxydanten). In sommige gevallen worden ook reeds tijdens het polymerisatieproces antioxydanten toegevoegd aan het reactiemengsel, om al in de eerste fase het ontstaan van oxydatie-defecten in de polymeerketens tegen te gaan. Deze defecten blijken namelijk op hun beurt aangrijpingspunten te vormen voor in een later stadium optredende thermo-oxydatieve en foto-oxydatieve afbraakreacties.
Het thermo-oxydatieproces bestaat uit een reeks achtereenvolgend verlopende vrije radicaalreacties, welke een grote mate van overeenkomst vertoont met het hiervoor geschetse foto-oxydatieve proces. radicaalreacties in de propagatiefase en vertakkingsfase (radicaalvangende werking).
radicaalreacties in de propagatiefase en vertakkingsfase (radicaalvangende werking).

Snelverweringsapparatuur; links Xenotest 150, rechts Xenotest 1200.

Daarnaast worden vaak zogeheten co-stabilisatoren toegevoegd; de werking van deze verbindingen berust op het elimineren van hydroperoxiden die in de propagatiefase worden gevormd. Deze co-stabilisatoren verbinden zich met deze hydroperoxiden tot inactieve reactieprodukten, en worden aangeduid met de term hydroperoxide-ontleders.
Tot de eerste groep behoren in hoofdzaak de sterisch gehinderde fenolen en de secundaire aromatische aminen. Tot de tweede groep behoren voornamelijk bepaalde organische fosfieten en fosfonieten, dialkyldithioesters en verder zinkdialkyl dithiocarbamaten.

Door anti-oxydanten van de eerste en de tweede groep ('primaire' en 'secundaire' antioxydanten) in een bepaalde verhouding met elkaar te mengen kan men vaak een sterker werkende bescherming tegen oxydatie opbouwen dan de som van de beschermende effecten die de verbindingen elk afzonderlijk teweeg brengen ('synergisme'). Deze synergistische mengsels zijn als 'pakket' veelal ook commercieel verkrijgbaar als 'masterbatch', d.i. een voorgedispergeerd concentraat van antioxydanten in een geschikte polymere drager.
Naast de eis, dat een antioxydant actief werkzaam moet zijn in de kunststof, zijn er nog een aantal eigenschappen die mede maatgevend zijn voor de praktische toepasbaarheid, zoals een goede verwerkbaarheid, geen storende invloed op het verwerkingsproces, een goede mengbaarheid in het polymeer, lage vluchtigheid, een goede verenigbaarheid met het polymeer, en een lage extraheerbaarheid en/of migratieneiging van de antioxydant. Tegen deze achtergrond is het begrijpelijk dat elke kunststof een min of meer specifiek toegesneden stabilisatiepakket nodig heeft.

Bij polyolefinen blijken verbindingen van bepaalde meerwaardige overgangsmetalen zoals ijzer, mangaan en koper de radicaalkettingreactie van het thermo-oxydatieproces te kunnen versnellen. Kenmerkend voor het mechanisme is, dat de tijdens het oxydatieproces ontstane hydroperoxiden zich onder invloed van deze metaalverbindingen versneld splitsen in vrije radicalen, die op hun beurt verdergaande radicaalreacties ontketenen. Terwijl thermo-oxydatiereacties normaal gesproken vrij hoge temperaturen vereisen om merkbaar te kunnen verlopen, blijken deze reacties in aanwezigheid van deze metaalverbindingen ook bij omgevingstemperaturen plaats te vinden. Het netto effect is, dat de antioxydant voorraad versneld wordt opgebruikt. Door middel van bepaalde additieven (metaaldesactivatoren, maar ook bepaalde typen organische fosfieten) is dit proces weer te vertragen. De noodzaak tot het toevoegen hiervan moet per geval worden beoordeeld.

Elke verwerkingsstap of bewerkingsstap kan een zekere mate van (beperkte) afbraak van het polymeer met zich brengen. De hoge temperatuur en de afschuifkrachten welke bijvoorbeeld tijdens spuitgiet- en extrusieprocessen inwerken op het polymeer zijn hier in beginsel de oorzaak van. Indien het polymeer eenmaal een zekere 'schade'

heeft opgelopen, kan dit niet meer worden teruggedraaid door het toevoegen van stabilisatoren. Deze kunnen uiteraard wel verdere afbraak voorkomen of de voortgang daarvan vertragen. Bij de beproeving van kunststof produkten op hun (langeduur) thermo-oxydatiegevoeligheid dient daarom steeds te worden uitgegaan van het gerede produkt en niet van bijvoorbeeld een gestabiliseerd granulaat (= uitgangspunt voor de verwerking), omdat alleen in het eerste geval de totale invloeden van de verwerking op de thermo-oxydatieve bestandheid van het kunststof produkt in de beproeving tot uitdrukking kunnen komen.

De bestandheid van kunststoffen tegen thermo-oxydatie op de lange duur wordt meestal getest door middel van ovenproeven. Dit zijn bewaarproeven in lucht, uitgevoerd in heteluchtstoven, aan proefstukken van bepaalde afmetingen en hoedanigheid; omwille van de gewenste versnelling van het oxydatieproces worden de proeven bij verhoogde temperaturen uitgevoerd. Daarbij wordt vastgesteld binnen welke tijdsperiode er degradatieverschijnselen optreden. Meestal worden de beproevingen voortgezet totdat er verbrossing optreedt, of totdat een dusdanige verzwakking optreedt, dat het materiaal op de hand breekt of doorscheurt of uit elkaar valt. Als criterium kan ook het bereiken van een bepaalde reductie van een mechanische eigenschap (zoals treksterkte, slagsterkte of doorscheursterkte) worden gekozen, of het bereiken van een analytisch te bepalen oxydatie-graad.
De ovens zijn veelal uitgevoerd met geforceerde luchtcirculatie en hebben een bepaalde lucht-verversingsgraad. Het geforceerd circuleren van de lucht dient om een zo homogeen mogelijke temperatuursverdeling te krijgen. De lucht-verversing is noodzakelijk om eventuele ontledingsprodukten af te voeren die anders katalyserend kunnen werken op de afloop van het thermo-oxydatieproces, waardoor een vertekend resultaat zou ontstaan. Bij sommige van deze methoden wordt in de ovenruimte bovendien een biaxiale rotator geplaatst waardoor de aan de rotator te bevestigen proefstukken volgens een vast patroon langzaam door de ovenruimte ronddraaien. Op deze wijze wordt getracht om ongelijkmatige veroudering door plaatselijke temperatuurverschillen in de oven te vermijden. Daarnaast worden ovenproeven ook in ovens met natuurlijke trek uitgevoerd. Mits een hiervoor geschikte oven wordt geselecteerd, is het mogelijk om de temperatuur onder deze omstandigheden binnen de vereiste tolerantie te handhaven (meestal binnen 1 °C). De natuurlijke convectiestroom zal zich in deze ovens steeds op dezelfde manier instellen, zodat verbrossingstijden ('ovenlife') ook op deze manier met een voldoende mate van reproduceerbaarheid kunnen worden bepaald. Door nu dit soort experimenten bij een reeks van verschillende temperaturen uit te voeren kan men door extrapolatie naar lagere temperatuur een schatting maken van de verbrossingstijd bij omgevingstemperaturen c.q. gebruikstemperaturen. Hierbij wordt er in het algemeen van uitgegaan dat de logarithme van de verbrossingstijd in eerste benadering omgekeerd evenredig is met de absolute temperatuur :

$$\ln(\text{verbrossingstijd}) = \text{constante} + (\Delta H/R) \cdot (1/T)$$

waarbij ΔH = activeringsenergie van de thermo-oxydatiereactie (kJ/mol)
R = de gasconstante (kJ/mol.K)
en T = de absolute temperatuur (K)

De ervaring leert, dat deze relatie slechts geldig is binnen een betrekkelijk beperkt temperatuurinterval, namelijk het interval waarbinnen is aangetoond of mag worden aangenomen, dat het reactiemechanisme ongewijzigd blijft. Het blijkt dat dit slechts voor een beperkt aantal systemen redelijk opgaat, b.v. voor ongestabiliseerde polymeren, of voor polymeren gestabiliseerd met een qua werking goed gedefinieerde antioxydant.
In het algemeen blijkt deze activeringsenergie ΔH echter niet als strikt temperatuuronafhankelijke grootheid te kunnen worden beschouwd. Daarom is het nodig dat ovenproeven bij een zo groot mogelijk aantal temperaturen en tevens in een t.o.v. de praktijktoepassing zo nabij mogelijk gelegen temperatuurstraject worden uitgevoerd om de grote onzekerheden, welke aan de uiteindelijke extrapolatie over een interval van dikwijls meerdere tientallen graden kleven, enigszins te verkleinen.
Door de extreem lange proefduur welke inhaerent is aan ovenproeven bij lagere temperaturen, volstaat men doorgaans met het uitvoeren van ovenproeven bij hogere temperaturen (voor b.v. PP variërend van 135 tot 150 °C, voor PE van 110 tot 120 °C, voor PA van 165 tot 175 °C, enz.).
Deze proeven geven dan een relatief beeld van de thermo-oxydatieve bestandheid van de kunststof c.q. van de werkzaamheid van de toegevoegde antioxydantsystemen.

Prof. ir. J. L. Spoormaker – Technische Hogeschool (Delft)

FAALGEDRAG IN DE PRAKTIJK

De oorzaak van het falen van kunststof produkten kan ondermeer liggen in de combinatie van fouten, die gemaakt zijn in:
- het ontwerp
- de materiaalkeuze
- de matrijsconstructie
- de verwerkingsomstandigheden
- de gebruiksomstandigheden

Deze fouten worden wel de faaloorzaken genoemd en ter illustratie van de invloed van de bovenstaande faaloorzaken op het faalgedrag van een produkt, is een handel uit een bedieningsmechanisme genomen (fig. 1). Dit produkt kan falen door scheurvorming vanuit het bevestigingsgat door de toepassing van een schroef met een conische kop. De mogelijke faaloorzaken zijn de wigwerking van de verzonken kop, waardoor hoge spanningen ontstaan (ontwerp); de lage sterkte van het materiaal (materiaalkeuze); de vloeinaad bij het gat (matrijsconstructie);
de lage temperatuur van de massa en/of de matrijs, waardoor een zwakke vloeinaad ontstaat (verwerkingsomstandigheden); thermische degradatie van het materiaal (gebruiksomstandigheden).

Handel met scheurvorming.
In het verleden faalden kunststof produkten vaak vroegtijdig door de onbekendheid van ontwerpers met het gedrag en de verwerkingsmogelijkheden van kunststoffen.

Figuur 1. Handel met scheurvorming.

De ontwerpers hadden vaak geen enkele opleiding in het construeren in kunststoffen genoten en construeerden vanuit hun ervaring met metalen produkten. Hierdoor werd onvoldoende rekening gehouden met de specifieke eigenschappen van kunststoffen, die op vele punten sterk afwijken van die van metalen.
In het fabricageproces werden vaak fouten gemaakt door de onbekendheid met de verwerking van vooral nieuwe kunststoffen en de beperkte beheersing van de spuitgietprocessen.

Uit ervaring hebben zowel ontwerpers als verwerkers geleerd, dat er een grote interactie bestaat tussen:
- het ontwerp,
- het materiaal en
- het fabricageproces.

Het voortbrengen van bedrijfszekere kunststof produkten is daarom alleen mogelijk indien alle hierboven vermelde aspecten de grootst mogelijke aandacht krijgen [1]. Het ontwerpen van kunststof produkten vereist daarom een geïntegreerde aanpak waarbij zowel ontwerpers als materiaaldeskundigen, matrijsconstructeurs en verwerkingsdeskundigen betrokken moeten worden. In deze bijdrage zal vooral de invloed van het ontwerpproces op het faalgedrag in de praktijk worden toegelicht.

Huidige situatie

In de afgelopen jaren werd er een steeds hogere kwaliteit van industriële produkten geëist. Dit heeft ertoe geleid dat er op grote schaal kwaliteitszorg in het voortbrengingsproces van kunststof produkten is ingevoerd.
Mede hierdoor wordt er meer aandacht geschonken aan de opleidingen in het construeren in kunststoffen. De opleidingen op dit gebied zijn in het algemeen echter nog steeds onvoldoende om ontwerpers direct in staat te stellen kunststofprodukten, waaraan hoge eisen worden gesteld te kunnen construeren.
De ontwerpers moeten daartoe opleidingen krijgen waar naast de constructieve en verwerkings-

technische aspecten van kunststoffen ook de fysischchemische aspecten ervan worden behandeld.
Door het op grote schaal invoeren van kwaliteitszorg is er de laatste jaren veel aandacht geschonken aan het voorkomen van het falen van kunststof produkten. Zoals in de inleiding al is vermeld moet zowel aan het ontwerp als aan de fabricage aandacht worden geschonken. Hier wordt echter voornamelijk ingegaan op het beheersen van de kwaliteit in het ontwerpproces, waarin de ontwerpbeoordeling een belangrijke operationele techniek is.

Ontwerpbeoordelingen

Een ontwerpbeoordeling is het formeel en systematisch doornemen van een ontwerp door specialisten, die niet direct bij het ontwerp betrokken zijn [2, 3] (fig. 2).

Bij een ontwerpbeoordeling van kunststof produkten moeten vooral specialisten op het gebied van materiaalkeuze, matrijsconstructies en verwerking betrokken worden om in een zo vroeg mogelijk stadium van de ontwikkeling eventuele fouten te kunnen corrigeren.
Een probleem bij de introductie van ontwerpbeoordelingen is dat ontwerpers de beoordeling van hun ontwerpen als een persoonlijke beoordeling ervaren. Om de beoordeling zo objectief mogelijk te laten verlopen is het uitvoeren van analyses zoals de Failure Mode and Effect Analysis [2] en berekeningen gewenst.
De Failure Mode and Effect Analysis (FMEA) is een methode waarmee de kritische punten uit een ontwerp worden bepaald. De methode komt neer op het nagaan welke faalvormen er zouden kunnen optreden en welke effecten dit op het functioneren van een produkt heeft. Dit wordt gedaan door voor ieder onderdeel uit een produkt een lijst op te stellen met faalvormen, faaloorzaken, faalmechanismen en het effect op het functioneren van het produkt.
Als hulpmiddel bij het uitvoeren van deze analyse kunnen checklisten worden samengesteld met veel voorkomende faaloorzaken en faalmechanismen.
Als faaloorzaak wordt datgene genomen dat de directe oorzaak van het falen was en dit wordt bij voorkeur uitgesplitst naar oorzaken in het ontwerp, de fabricage en het gebruik.
Faalmechanismen zijn processen die tot falen kunnen leiden, zoals slijtage, kruip en vermoeiing.
Een beknopte lijst met de meest voorkomende faaloorzaken en faalmechanismen in kunststof produkten is in tabel 1 gegeven.

Figuur 2. Ontwerpbeoordeling van het prototype van een produkt.

Tabel 1. Lijst met veel voorkomende faaloorzaken en faalmechanismen.

FAALOORZAKEN	FAALMECHANISMEN
– scherpe overgangen	– kruip
– te lage massa-en/of matrijstemperatuur	– spanningsrelaxatie
– hoog belaste vloeilijnen	– slijtage
– foutieve verribbingen	– vermoeiing
– te lage flexibiliteit van een constructie	– veroudering
– foutieve verbindingen	– chemische aantasting
	– spanningscorrosie

Een korte toelichting op faaloorzaken in het ontwerp en faalmechanismen met literatuurverwijzingen is hieronder gegeven.

Scherpe overgangen
De meest voorkomende faaloorzaken van kunststof produkten zijn te scherpe materiaalovergangen in een constructie. Dit resulteert of in een spanningsconcentratie of in een hoge contactspanning, wat in fig. 3 schematisch is aangegeven. In het geval van een spanningsconcentratie, zoals in fig. 3a is getekend, zal er ter plaatse van de overgang een piekspanning σ_{max} optreden, welke hoger is dan de zogenaamde nominale spanning σ_{nom}. Deze hoge spanning geeft in de praktijk vaak aanleidng tot scheurvorming, wat in Afb. 7 ook is geïllustreerd.
De spanningsconcentratiefactor K_t is gedefinieerd als:

$$K_t = \frac{\sigma_{max}}{\sigma_{nom}}$$

Figuur 3. Effecten van scherpe materiaalovergangen. *a. spanningsconcentraties* *b. hoge contactspanningen*

Een uitgebreide verzameling van spanningsconcentratiefactoren is te vinden in het boek van Peterson [4]. In het algemeen geldt dat voor kleine afrondingsstralen r de spanningsconcentratiefactor benaderd kan worden door:

$$K_t = 1 + C \sqrt{1/r}$$

waarin C een constante is, die afhankelijk is van de geometrie.

Wanneer twee lichamen ten opzichte van elkaar bewegen is de slijtage afhankelijk van de grootte van de contactspanning σ_c, die door het contact van de beide lichamen optreedt. Uitdrukkingen voor de hoogst optredende contactspanningen zijn te vinden in het boek van Roark [5], waarin de uitdrukkingen voor de contactspanningen gegeven worden als functie van de afrondingsstraal. Deze algemene uitdrukkingen voor de grootte van de contactspanning, die optreedt als bol- of cilindervormige lichamen contact met elkaar maken zijn:

$$\sigma_c = c_1 \sqrt{F/r} \qquad \sigma_c = c_2 \sqrt[3]{F/r^2}$$

contact van cilindervormige lichamen — contact van bolvormige lichamen

In deze uitdrukkingen zijn c_1 en c_2 constanten, F is de kracht waarmee beide lichamen op elkaar drukken en r een functie is van de stralen van de beide lichamen.

Foutieve verribbingen

De meest toegepaste methode om kunststof produkten te verstijven is de toepassing van ribben. De buigstijfheid van een verribde plaat of schaal kan daardoor factoren hoger worden dan die van de onverribde plaat. Er kunnen echter verschillende ongewenste faalvormen optreden welke hier kort worden beschreven.

Het invallen ter plaatse van de rib-plaat overgang, wat vaak een ontoelaatbare aftekening geeft. Dit effect treedt sterker op naarmate de verhouding ribdikte-plaatdikte groter is en de kunststof een grotere nakrimp heeft (fig. 4). De aftekening is dus het sterkst bij de toepassing van relatief dikke ribben in een produkt dat uit een semi-kristallijn materiaal wordt vervaardigd.

Figuur 4. Voorbeelden van inval bij verschillende ribdikte/plaatdikte verhoudingen.

Om het invallen zoveel mogelijk te voorkomen worden vaak relatief dunne ribben toegepast. Hierbij kan echter scheurvorming ontstaan bij relatief hoge en spaarzaam geplaatste ribben op een plaat. Deze verribbing zal wel verstijven, maar niet versterken omdat de verhoging van het traagheidsmoment kleiner is dan de vergroting van de uiterste vezelafstand, waardoor het weerstandsmoment tegen buiging lager wordt dan die van de onverribde plaat.

De ribben kunnen uitknikken, als deze zich voornamelijk in de op druk belast zijnde van een plaatvormige constructie bevinden (fig. 5). Er treedt geen uitknikken op indien:

$$\frac{\text{ribhoogte}}{\text{ribdikte}} < 5$$

Indien deze verhouding kleiner dan 10 is zal uitknikken soms wel en soms niet optreden, maar

Figuur 5. Uitknikken van te hoge ribben.

Figuur 6. Verplaatsingsbelasting op een ingeklemde balk.

boven de verhouding 10 is dit vrijwel zeker het geval.

Te lage flexibiliteit van een constructie
De meeste constructies uit kunststoffen ondergaan een verplaatsingsbelasting. Hierbij is het van belang dat de constructie voldoende flexibel is, wat geïllustreerd kan worden aan de hand van de uitdrukking voor de maximale rek in een ingeklemde balk (fig. 6).:

$$\varepsilon_{max} = \frac{3}{2} \cdot \frac{h}{l^2} \cdot f$$

In deze uitdrukking voor de maximaal optredende rek is te zien dat deze toeneemt bij een vergroting van de dikte en een verkorting van de lengte, wat in tegenstelling is tot wat bij een krachtsbelasting het geval is. De gegeven uitdrukking is in [6] afgeleid en hierin staan ook aanwijzingen voor het optimaal construeren van verende elementen.

Foutieve verbindingen
Verbindingen zijn vaak 'de' faaloorzaak in een produkt, omdat hier een combinatie van faaloorzaken kan optreden, wat in het voorbeeld in de inleiding al aangegeven is. In fig. 7 is een voorbeeld van scheurvorming ten gevolge van hoge spanningsconcentraties bij de schroefdraad gegeven.

Kruip
Een kunststof produkt, dat aan een constante belasting wordt onderworpen, zal een in de tijd toenemende vervorming te zien geven. Dit effect treedt al bij kamertemperatuur op in tegenstelling tot de meeste metalen en is sterk afhankelijk van de omgevingstemperatuur. Dit faalmechanisme kan leiden tot ontoelaatbare vervormingen of zelfs tot breuk.

Spanningsrelaxatie
De spanningen in een kunststof produkt, dat een

Figuur 7. Scheurvorming t.g.v. spanningsconcentraties (LED-houder).

verplaatsingsbelasting wordt opgelegd, zullen in de tijd verminderen. Dit mechanisme is net als kruip sterk afhankelijk van de temperatuur. Vooral bij een klemconstructie kan zich het probleem voordoen dat er bij de montage bij kamertemperatuur hoge montagekrachten vereist zijn, terwijl bij een hoge bedrijfstemperatuur de aanvankelijk hoge klemkrachten kunnen relaxeren tot ontoelaatbaar lage waarden.

Slijtage
Slijtage is een proces waarbij een ongewenste materiaalafname aan het oppervlak van t.o.v. elkaar bewegende lichamen optreedt.
Kunststoffen kunnen met succes als lagermateriaal worden toegepast, indien tenminste aan de hieronder vermelde voorwaarden is voldaan. De belangrijkste voorwaarde is dat het produkt van de vlaktedruk p en de glijsnelheid v, de zogenaamde pv-waarde, niet boven een bepaalde waarde uitkomt. Hieraan moet worden voldaan, omdat bij overschrijding hiervan de warmteontwikkeling te groot wordt en in een ontoelaatbaar korte tijd grote slijtage optreedt. De slijtage is naast de pv-waarde ook afhankelijk van de slijtagefactor k, die vooral door de ruwheid van het tegenlopende oppervlak wordt bepaald.
De eenvoudigste formule, waarmee de afname h van een lichaam t.g.v. slijtage kan worden berekend is:

$$h = k.pv.t$$

Voor nadere informatie wordt verwezen naar [7].

Vermoeiing
Vermoeiing is een proces, waarbij t.g.v. cyclische belastingen scheurvorming ontstaat, welke kan leiden tot breuk van een produkt. Deze scheurvorming kan ontstaan bij spanningsamplituden, die beneden de vloeigrens van een materiaal liggen. Bij het cyclisch belasten van kunststof produkten, kan naast scheurvorming ook kruip of spanningsrelaxatie optreden. Het vermoeiingsgedrag van kunststof produkten is sterk afhankelijk van de omgevingstemperatuur en de frequentie, waarmee vermoeid wordt. Verder is de invloed van spanningsconcentraties groot op het vermoeiingsgedrag. Voor verdere informatie wordt verwezen naar [8].

Degradatie
De verbindingen tussen de atomen van kunststofmoleculen kunnen onder invloed van bepaalde energievormen beïnvloed worden [9]. Vooral door U.V.- en gammastraling of warmte kan zogenaamde ketenbruk optreden, waarbij de losse uiteinden (radicalen) kunnen reageren met zuurstof. De degradatieprocessen spelen zich vooral aan het oppervlak af, zoals in fig. 8 schematisch is aangegeven. De gedegradeerde laag is erg bros en er is vaak al scheurvorming in opgetreden. De weerstand tegen slagbelastingen zal hierdoor tot erg lage waarden kunnen dalen.

Figuur 8. Gedegradeerde oppervlaktelaag.

Het degradatieproces kan vertraagd worden door antioxidanten en/of U.V.-lichtabsorbers, waarvan roet wel de bekendste is.

Chemische aantasting
Elke kunststof is slechts bestand tegen een beperkt aantal chemische stoffen, waarmee terdege rekening gehouden dient te worden. Het is vrij eenvoudig om na te gaan tegen welke bekende stoffen een bepaalde kunststof bestand is. Falen kan echter onverwacht optreden indien er onbekende stoffen in vetten of reinigingsmiddelen aanwezig zijn.

Spanningscorrosie
De combinatie van mechanische spanningen en een chemische stof kan soms tot falen van een kunststof produkt leiden. Dit treedt op bij stoffen waartegen de kunststof in afwezigheid van interne of externe spanningen bestand is. Deze stoffen kunnen craze-en/of micro-holtevorming bij aanwezigheid van spanningen bevorderen. In de crazes en microholten kan de stof, die aanleiding geeft tot spanningscorrosie, in dit geval binnendringen. De kunststof zal hierdoor plaatselijk zwellen, wat weer aanleiding kan geven tot nieuwe microholte- en of craze-vorming. Dit proces kan

doorgaan totdat scheurvorming en/of breuk optreedt.
Een bekend voorbeeld van een stof die de oorzaak kan zijn van spanningscorrosie bij polycarbonaat is chloroform. Polycarbonaat zonder in- of uitwendige spanningen zal door chloroform niet worden aangetast, maar kan bij aanwezigheid ervan reeds bij lage spanningsniveaus brosse breuk veroorzaken.

Toekomstverwachting

Het vroegtijdig falen van kunststof produkten zal ook in de toekomst optreden indien niet met de vereiste zorgvuldigheid wordt geconstrueerd en verwerkt. De kans hierop moet echter sterk worden verkleind omdat kunststoffen steeds meer als hoogwaardig constructiemateriaal worden toegepast. Dit is zeer wel mogelijk door:
- de betere voorspellingsmogelijkheden d.m.v. CAD
- de grotere kennis van het materiaalgedrag
- de betere beheersing van verwerkingsprocessen
- de betere opleidingen op het gebied van construeren in kunststoffen

De eerste wet van Murphey die luidt dat 'als er iets mis kan gaan, dan gaat het ook mis' zal ook voor kunststof produkten blijven gelden, vooral bij de toepassing van nieuwe kunststoffen en de nieuwe toepassingen van bestaande kunststoffen. Het blijft echter een grote uitdaging aan zowel de ontwerper als de verwerker om het faalgedrag in de praktijk tot praktisch nul terug te brengen.

Literatuur

1. Het ontwerpen van bedrijfszekere kunststofprodukten, J. L. Spoormaker, Kunststoffen en Rubber 1985 nummer 9.
2. Het ontwerpen op bedrijfszekerheid van produkten uit kunststof, J. L. Spoormaker, De Constructeur 8/82.
3. Design Review: A Liability Preventer, R. M. Jacobs, Mechanical Engineering 34/Augustus 1975.
4. Stress Concentration Factors, R. E. Peterson, John Wiley & Sons, New York, 1973.
5. Formulas for Stress and Strain, R. J. Roark and W. C. Young, McGraw-Hill, Tokyo 1976.
6. Compendium Sterkteleer, J. L. Spoormaker, De Constructeur 3,4 en 5, 1982.
7. Slijtage, W. J. G. Fincken, De Constructeur 12/80 en 1/81.
8. Samenvatting van de stand van kennis over vermoeiing van kunststoffen in relatie tot produkt ontwerpen, J. A. M. Remmerswaal, TH-Delft rapport, Delft 1984
9. A literature study on ageing of plastics, G. A. Schoolenberg, TH-Delft rapport, Delft 1985.
10. Failure of Plastics, W. Brostow and R. D. Corneliussen, Carl Hanser Verlag, München, 1986.

A. D. Smout – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Kunststofprodukten in de afvalfase

In Nederland wordt jaarlijks een zeer grote hoeveelheid kunststofprodukten in gebruik genomen. In 1985 bedroeg deze hoeveelheid ca. 700.000 ton. Kunststoffen worden in vrijwel alle segmenten van de samenleving toegepast en zonder kunststoffen zou de huidige welvaart en het huidige technisch niveau niet zijn bereikt. Kunststoffen hebben daardoor in grote mate bijgedragen aan de verworvenheden van de hedendaagse maatschappij en maken het mogelijk te leven zoals wij dat momenteel gewend zijn. De ontwikkeling van nieuwe kunststoftypen en de techniek van het toepassen van kunststoffen in produkten is nog steeds in volle gang.
Een nadeel van de huidige gang van zaken is de hoeveelheid afval die onze samenleving voortbrengt en die met een toenemende consumptie eveneens zal toenemen. Waar vroeger materialen van natuurlijke herkomst voor vooral produkten met een korte levensduur werden gebruikt, wordt nu in toenemende mate kunststof toegepast. Papier en karton, textiel, cellofaan en cellulose, caseïne zetmeel en andere natuurlijke stoffen kunnen de concurrentiestrijd met kunststoffen nauwelijks aan omdat de eigenschappen van kunststoffen in veel opzichten beter zijn. Een eigenschap van de genoemde natuurlijke polymeren geldt niet voor kunststoffen. Zij zijn in tegenstelling tot de natuurlijke polymeren niet biologisch afbreekbaar, hetgeen betekent dat de produkten in de afvalfase bij storten en composteren niet met de omringende organische afvallen verteren doch vrijwel zonder verlies van vorm en eigenschappen intact blijven. De hoeveelheid resterend afval neemt daardoor vanaf de jaren vijftig toe. Dit geldt niet alleen voor het gewicht maar, door de aanwezigheid van veel holle voorwerpen die niet of nauwelijks samendrukbaar zijn, in veel sterkere mate voor het volume. Flessen, potten, emmertjes en dergelijke nemen een aanzienlijk grotere ruimte in de afvalberg in dan de vroegere glazen flessen, die meest in gebroken vorm werden gestort.

Storten

Aangezien Nederland een klein land is, is er sprake van een ruimtegebrek voor het storten van het afval. Bovendien zijn aan het gecontroleerd storten kosten verbonden.

Verbranden

Om de hoeveelheid afval te verminderen is in de laatste decennia het aantal vuilverbrandingsinstallaties aanzienlijk uitgebreid.
Nu kan meer dan 40% van de totale hoeveelheid huishoudelijk afval worden verbrand. Dit heeft het voordeel dat na de verbranding een vrij kleine hoeveelheid residu achterblijft.
Natuurlijk heeft verbranding ook nadelen. Verbranding is een chemische reactie waarbij stoffen met de zuurstof uit de lucht worden omgezet in vaak gasvormige verbrandingsprodukten. Verbranding vindt plaats in ovens, waarin gemengde afval uit huishouden en bedrijf op een rooster wordt verhit en met lucht in contact wordt gebracht.
Door de hoge temperatuur ontleden de afvallen in eerste instantie in gasvormige produkten die kunnen bestaan uit normale verbrandingsgassen zoals waterdamp en CO_2, maar ook uit halogeen bevattende gassen, zoals zoutzuur en in mindere mate fluor-, broom-, en joodwaterstofgassen. Deze gassen zijn afkomstig van stoffen die halogenen bevatten zoals keukenzout, zeezout, kunststoffen, plantenresten, voedingsresten, etc. Doordat de hoeveelheden groot zijn en de afvallen niet erg homogeen, is gedurende de verbranding in veel gevallen plaatselijk te weinig of te veel zuurstof aanwezig.
Bij een tekort aan zuurstof ontstaan gasvormige verbindingen zoals CO, koolwaterstoffen, aldehydes en fenolen, die tezamen met de rookgassen, water en CO_2 de installatie verlaten en in de buitenlucht terechtkomen. Bij een overmaat aan zuurstof kunnen eveneens gasvormige produkten ontstaan, die van een ander karakter kunnen zijn dan de ongevaarlijke verbrandingsgassen, waterdamp en CO_2. Denkbaar is het ontstaan van elementaire halogenen zoals chloor, dat met eerder of elders gevormde fenolische verbindingen, chloorfenolen, dioxines en dibenzofuranen kan doen ontstaan. Ook is niet ondenkbaar dat door condensatie van zoutzuur met aldehydes de

z.g.chloorethers kunnen worden gevormd, die schadelijk zijn voor de gezondheid.
Het vaste verbrandingsresidu komt in twee verschillende vormen uit de installatie vrij. Enerzijds in de vorm van slakken, die gecontroleerd worden afgevoerd en gestort, anderzijds in de vorm van vliegas, dat in stofvangers wordt afgevangen en afgevoerd.
Deze verbrandingsresten bevatten relatief hoge gehalten aan zware en giftige metalen, die eruit kunnen worden verwijderd met behulp van water, waarin zij geheel of gedeeltelijk oplosbaar zijn.
Deze zware metalen komen niet alleen uit metalen voorwerpen in het afval maar ook uit voorwerpen waarin deze stoffen vaak in onherkenbare vorm worden toegepast zoals pigmenten en kleurstoffen van drukinkten, verven, en uit pigmenten in gekleurde voorwerpen van kunststof en aardewerk.
Daarnaast is de bekende kwik en cadmium-batterij en zijn gebroken thermometers en dergelijke eveneens een bron voor zware en giftige metalen in het afval. Dergelijke voorwerpen zouden niet in het gewone huishoudelijke of bedrijfsafval mogen worden weggegooid maar via een gescheiden ophaal-systeem moeten worden verzameld.
Uit bovenstaande blijkt dat verbrandingsprocessen voor afval waarbij de rookgassen op ongecontroleerde wijze in het milieu terecht kunnen komen, zeer ongewenst en risicovol zijn. Het is daarom aan te bevelen alle verbrandingsinstallaties voor gemengd afval, waarvan de samenstelling niet bekend is, te voorzien van een zuiveringsinstallatie voor de verbrandingsgassen, ook al kost dit de gemeenschap meer geld.
Maar ook bij storten en composteren wordt last ondervonden van de aanwezigheid van zware metalen en giftige verbindingen in het afval.

Samenstelling produkten kritisch bezien

Aangezien het onmogelijk is de gehele afvalverwerkingstechnologie aan te passen aan de zich snel ontwikkelende consumptie-patronen in de hedendaagse maatschappij, zal moeten worden gewerkt aan het in milieugunstige richting beïnvloeden van de samenstelling van de afvalberg. Dit houdt in dat de samenstelling van produkten zoals die in het afval terecht komen kritisch moet worden bezien. Dit geldt in wezen voor zowel de produkten met een lange levensduur als voor produkten met een korte levensduur. Gezien de noodzaak om op korte termijn een vermindering te bereiken van de aantasting van het milieu als gevolg van de afvalverwerking in het algemeen, lijkt echter de groep produkten met een korte levensduur het eerst voor een grondige analyse in aanmerking te komen.
Op grond hiervan is een nieuwe aanpak wenselijk. Fabrikanten van produkten die in grote mate in het afval terechtkomen, moeten zich bezinnen op de samenstelling van hun produkten, vooral in termen van de effecten die bij de huidige praktijk van de afvalverwerking kunnen optreden.

Samenstelling kunststofprodukten

Wanneer in bovenstaande situatie de kunststof voorwerpen in het afval aan een nader onderzoek worden onderworpen ontstaat het volgende beeld:
Van de totale verzameling kunststofprodukten in het huishoudelijk afval bestaat ca. 80% uit verpakkingsmaterialen of hieraan verwant materiaal.
De globale verdeling van de kunststofsoorten is:

LDPE	37,5%	recyclebaar	73,5%
HDPE	11 %		
PP	9 %		
PS	16 %		
PVC	12,5%	niet recyclebaar	26,5%
overig	14 %		

Van het totale verbruik aan kunststoffen in Nederland wordt ca. 30% (250.000 ton) in verpakkingsmaterialen toegepast.
Het komt veelvuldig voor dat voor hetzelfde soort produkt zowel kunststoffen uit de recyclebare groep als kunststoffen uit de niet recyclebare groep worden toegepast. Dit is geconstateerd bij handmatige selectie van de produkten in het afval. De vraag kan worden gesteld waarom men voor dezelfde toepassing en zelfs hetzelfde produkt verschillende materialen inzet:

Boterkuipjes
vervaardigd uit PP en uit PVC
Boterkuip-dekseltjes
vervaardigd uit PP en PVC
Kuipjes voor salades
etc. vervaardigd uit PP en PVC en PS
Kuip-dekseltjes
vervaardigd uit PP en PVC
Flessen (eetbare olie)
vervaardigd uit PVC en PETP
Dunne rekfolie
vervaardigd uit w-PVC en PE
Vleesverpakking (voorgesneden)
vervaardigd uit PVC en PE/PA

Hoezen (kantoorartikelen)
vervaardigd uit w-PVC en PE
Potten
vervaardigd uit PP, PVC, PETP, PS
Netten (aardappelen, fruit)
vervaardigd uit PP, PA
Doppen/deksels
vervaardigd uit PE, PP, PVC, ov.
Skinpack verpakkingen
vervaardigd uit w-PVC en PE of ionomeer

Uit deze opsomming (die misschien niet eens compleet is) blijkt dat ook waar er mogelijkheden bestaan een verpakkingsprestatie te leveren met voor recycling geschikte materialen, toch slecht recyclebare materialen worden benut. Bovendien wordt weinig aandacht besteed aan de gevolgen van verbranding van kunststofafval.

De ontwerper van kunststofartikelen kan een aanzienlijke bijdrage leveren aan het in positieve zin beïnvloeden van de milieuvriendelijke samenstelling van het afval.
Door het mee laten wegen van de gevolgen van het gebruik van bepaalde materialen bij de verwerking en de recycling van de afvallen en door het ontwikkelen van alternatieven voor produkten waarin nu nog problematische materialen worden verwerkt, zal ondanks een stijgend verbruik aan kunststoffen het verwerkings- en recyclingsprobleem niet behoeven te groeien en wordt hopelijk een situatie bereikt waarin kunststoffen een milieuvriendelijker imago verkrijgen.
Niet alleen de producent maar ook de consument en de afvalverwerker zijn hierbij gebaat.

N. G. van Bergen van der Grijp – Enka BV (Arhem)

Kunststoffen in de bouw

Terugblik

Het zal niemand verbazen dat kunststoffen ook in de bouw worden toegepast. Sinds mensenheugenis immers werden er in het bouwambacht en in de bouwkunst naast de veel gebruikte natuurlijke bouwmaterialen zoals hout, natuursteen, bindmiddelen van faecale of minerale aard, andere gemaakte materialen, zoals baksteen, ijzer en glas gebruikt.
Ook materialen van synthetische aard, daar waar het in dit hoofdstuk om gaat, zijn niet vreemd in de bouw.
Als wij echter de bouw omschrijven als een conservatieve, behoudende discipline en daarnaast kunststof hebben leren kennen als een steeds weer nieuw, innovatief materiaal in zijn vele verschijningsvormen, dan zullen wij toch begrijpen, dat introductie en gebruik hiervan niet zo hard van stapel lopen.
Er zijn nog geen typische stromingen of architectuurvormen ontstaan, zoals bijvoorbeeld bij staal en glas, die een goede eeuw geleden, hele nieuwe contructies mogelijk maakten en zelfs de hele bouwstijl sterk beïnvloedden.
Voor een sterke ontwikkeling van de bouw, daargelaten dus een ontwikkeling van nieuwe materialen in de bouw zijn de afgelopen 40 jaar voor Nederland, noch voor de overige Westeuropese landen overigens gunstig geweest.

De explosieve groei van de naoorlogse bouw bood weinig ruimte; de produkten van die tijd dragen nog steeds de tekenen van het grote vervangen: veel en niet duur, weinig mogelijkheid voor het toepassen van nieuwe materialen anders dan op onschuldige kleine schaal.
Wij kennen uit die tijd de 'plastic buis' die veilig was voor gebruik door de electricien, de golfplaat een niet duurzame vervanging, de goedkopere vloerbedekking en de niet hoogwaardige toepassingen zoals onderlegschijfjes, niet roestende doorvoeren of afstandhouders in betonbekistingen, niet roestend gereedschap en goedkoop vervangende plinten en beslag.
Al deze toepassingen gingen onder één herkenbare maar weinig zeggende naam 'plastic' waaraan nog geen eisen werden gesteld, waarvan de research ook nog in de kinderschoenen stond.
Wie had daar overigens tijd en geld voor in de jaren die toen volgden, waarin de economie zo zwak werd dat menig bouwer het moeilijk had om het moede hoofd boven water te houden.
Kwam het woord kunststof in de jaren '52 nog niet voor in de studieboeken voor bouwkunde, noch in de bouwmaterialenbijbels, rond de jaren '70 echter, vinden wij reeds veel toepassingen beschreven in handboeken e.d.

Langzaam aan ontstaat behoefte om specifieker te zijn in de aanduiding van de soort kunststof, afhankelijk van toepassing en performance. Parallel hieraan tekent zich steeds beter af de altijd reeds aanwezige behoefte voor onderzoek; deze ontwikkelt zich dan ook wereldwijd, resultaten worden nog elke dag gepubliceerd.
Vooral het aspect 'brandgevaarlijk' speelt in de bouw een belangrijke rol, omdat het altijd om verblijfsruimten voor personen gaat, waarin vuur, rook en – al of niet giftige – gasvorming gevaar no.1 zijn.
Daarnaast is hitte-'bestendigheid' in de bouw voornamelijk een maatstaf voor veiligheid van het gebouw i.v.m. evacuatietijden.

Terugblikkend zien wij toepassingen van kunststof in de bouw zich duidelijk aftekenen in slechts enkele fasen daarvan:
– hulpmaterialen, gereedschappen, afdekfolies e.d. in de fase van de totstandkoming van de bouw.
– gebruik als bouwmateriaal zien wij vnl. bij toepassingen in de afbouwfase.
– in de fase van de bewoning en onderhoud zien wij vnl. het gebruik van bekleding en decoratiematerialen. De DHZ-cultuur wijkt hier enigzins af van het gangbare patroon: er is hiervoor een groter aanbod aan kunststofartikelen dan voor de professionele bouw.
Modegevoeligheid en de behoefte om woningen meer waarde te geven dragen – naast de langzame omschakeling van huur- naar koopwoningen – hieraan bij.

Huidige tijd

Het huidige 'bestand' van op de markt verkrijgbare en op ruime schaal toegepaste kunststof materialen en voorwerpen zou zich kunnen laten indelen in twee categorieën.
In de eerste plaats naar dimensies die voorkomen
in de 0-dimensie zoals korrelmateriaal,
in de 1-dimensie als draad en bandmateriaal,
in de 2-dimensie zoals folies en bekledingsmateriaal,
in de 3-dimensie zoals profielen, vormstukken en schuimen.
In de 2e plaats in te delen naar de reeds genoemde bouwfasen, zoals
1. voorbereiding en totstandkoming
2. bouwmaterialen ruwbouw
3. bouwmaterialen afbouw
4. bewoning en onderhoud
5. renovatie en sloop

Onderstaand schema beoogt niet een volledig overzicht te geven. Het is slechts bedoeld een aanduiding te zijn hoe de diverse materialen verdeeld zijn over de genoemde categorieën.

De grafische opvulling van de tendentieus getekende vakken is symbolisch bedoeld en kan door de lezer zelf worden ingevuld met de volgende waslijst van toepassingen als richtlijn.
1. bekleding, folie, bekisting, morteltoeslag.
2. betonblokjes, afstandhouders, doorvoeren, vulstukjes, dichtingsringen, gereedschap.
3. isolatie bulkmateriaal, betonaggregaat.
4. voegenband, kit.
5. spouwmuurroosters, isolatiespijkers.
6. verf, lak, beglazing, bladlood, zink, bekleding, folie, hechtmiddelen, dispersies, sierpleisters, kunstharssvloeren, aanrecht- en kastdeurbekleding.
7. lichtkoepels, dakgoten, hemelwaterafvoer, buizen, dichtingsringen, rioleringsputten, schuimplaten, leuningprofiel, deurbeslag, plinten, sanitair, afwerkprofielen.
8. na-isolatie met schuimkorrels.
9. bekledingsmaterialen, kunststof 'schroten'.
10. sanitair, lichtkoepels, dakgoten, afwerkprofielen.

Aan de opsomming is een bundeling meegegeven, zodat plaatsing van de diverse toepassingen in bovenstaand schema niet moeilijk behoeft te zijn. Hieruit blijkt echter wel dat kunststof toch al een massa-artikel is geworden waarvan het gebruik langzaam geconsolideerd mag worden genoemd. Hoewel veel toepassingen als 'onschuldig gemeengoed' kunnen worden gezien, is toch een bewustwording waar te nemen m.b.t. tot de soort kunststof met zijn speciale eigenschappen geschikt voor zijn eigen bepaalde toepassingen.
Dit is het resultaat van de vele experimenten die nog dagelijks worden gedaan met diverse kunststoffen en harsen al of niet tezamen met conventionele materialen.

Kijkend naar het bovenstaande schema, is er in de categorie ruwbouw een grote leemte te constateren. Toch zien wij daar een duidelijke verandering in komen.
Parallel aan de moderne toepassingen van geotextielen in weg- en waterbouw zien wij ook in de bouw steeds vaker toepassingen van 'textiele' kunststoffen.
Deze doen zich voor in de vorm van 2-dimensionale weefsels en vliezen of als 3-dimensionale composieten. Het zijn alle flexibele oprolbare materialen die in grote oppervlakken worden gebruikt voor bekleding of omwikkeling van – meestal – ondergrondse bouwdelen.
Zo zien wij toepassingen tegen geluidsoverdracht van tegen elkaar gebouwde gebouwen, of ter ondervanging van geluidstrillingen bij tunnels e.d. in dichtbebouwde gebieden. Trillingvrije zones rond spoorweg-objecten; toepassingen die nauwelijks een vervanging van bestaande oplossingen zijn; alle dus nieuw en aarzelend uit de kinderschoenen komend.
Als vervanging echter van conventionele drainagematerialen voor verticale en horizontale (daktuinen etc.) toepassing, hebben de kunststof composieten zich al een plaatsje in de markt veroverd. Een plaatsje waarom overigens nog een hele kwaliteitsstrijd wordt gestreden.

Dat kunststoffen hier in het groot een voordelige oplossing brengen is voor het éérst waar te nemen in de bouwwereld, nu schaarsere, dus duurdere en zwaardere natuurprodukten worden vervangen.
Het grootschalige gebruik en het feit dat het toepassingen zijn waarin kunststoffen als – ruwbouw – bouwmaterialen worden gebruikt is een doorbraak in de geschiedenis van de kunststof in de bouw te noemen.

Toekomst

Terugkomende op de vergelijking met de ontwikkeling van staal in de bouw uit het eerste hoofdstuk, kunnen wij constateren dat wij langzamerhand los komen uit het 'pluggen' stadium, wat kunststofgebruik betreft.
Was het 'ijzer' reeds eeuwen bekend en gebruikt in de bouw, lang heeft het in de hulpmiddelen-hoek gezeten. Uit de oudheid kennen wij reeds het gebruik van bronzen doken, het gietlood en de gesmede spijkers.
Het aarzelende gebruik van kunststoffen 40 jaar geleden is hiermee goed te vergelijken: de plug, het onderlegplaatje, de niet-roestende doorvoer in betonbekistingen horen thuis in het 'pluggen tijdperk'.
Gelukkig herhaalt de geschiedenis zich in een sneller tempo dan in de oudheid, zodat wij parallel aan het gegoten ijzeren stalraam al gauw kunststoframen zien ontstaan, die aanvankelijk het a en o zijn in ons corrosie-grage landje waar deze ramen toch na een jarenlange moeizame ontwikkeling nu pas langzamerhand volmaakt dreigen te worden.
Wie weet, misschien ademt de kunststof pui overmorgen ook wel een nostalgische sfeer....

De grote explosieve ontwikkeling in het gebruik van 'ijzer' deed zich nog geen 100 jaar geleden voor.

Nu kennen wij een uit die tijd typerende bouwstijl, geen 100 jaar later al beschermd door 'monumentenzorg'. Wij hebben de sterkste, buigzaamste en hardste 'stalen' zien ontstaan, specifiek voor allerhande toepassingen, een hoogtepunt vindend in 'nagespannen voorspanstaal'.
Parallel hieraan is ook de ontwikkeling van het kunststof in de toekomst te zien. Na het 'pluggenstadium' en het 'stalramentijdperk' tekenen zich reeds duidelijk de constructieve mogelijkheden van dit materiaal af. In de researchcentra en bij de industrie zijn ontwikkelingstendenzen te bespeuren die erop wijzen dat de lacune in eerder genoemd schema opgevuld gaat worden, d.w.z. als 1- en 2-dimensionaal materiaal in de constructieve bouwmaterialen:
Via de staalwapening en glaswapening voor betonconstucties zijn nu de speciale kunststof-soorten aan de beurt. De hoge kosten van deze zgn. 'vliegtuig' kwaliteiten van kunststoffen wijzen reeds direct in de richting van optimale benutting van de daaruit te vervaardigen staaf, kabel of filament (zie 12 in de figuur).
De uit de sportartikelen bekende aromatische polyamide en koolstofvezels gaan hun weg zoeken in de voorspanning van steen- en betonconstructie in de bouw. Ook hieruit zal zich een geheel eigentijdse bouwstijl kunnen ontwikkelen, zodra nl. niet-roestende, daardoor minder betondekking vragende overspanningen steeds lichter, slanker en sterker worden zullen nog vele 'Nervi's' met deze nieuwe bouwmaterie bezig zijn.

Aan de andere kant is er in de bouwphysica nog heel veel 'middeleeuws' te verbeteren. Gewone bouwelementen zoals daken en muren hebben dagelijks te kampen met het bouw-physica: vocht, temperatuur, waterdampspanning, dauwpunt, mogelijkheid tot ademen, condensatie.
Gedreven door de energiekoorst van het laatste decennium en verrijkt door de bouwgewoonten, ontwikkelingen en ervaringen uit landen met een afwijkende bouwcultuur kunnen nu kunststoffen folies – 2-dimensionaal – ontwikkeld worden om deze complexe problemen te lijf te gaan (zie 13 in de figuur).
Pas dan zullen kunststoffen in de bouw geheel geïntegreerd zijn en zal het iedereen verbazen dat deze ontwikkeling zo snel heeft kunnen plaats-vinden.

Dr. ing. A. von Meier, Ir. J. C. P. Heerkens***

Rubberbitumen in de wegenbouw

De rol van kunststoffen in de wegenbouw

Als men spreekt over wegenbouw dan spreekt men al snel in termen van zand, grond, asfalt of beton. In het algemeen bulkgoederen, al dan niet een composiet van elementaire materialen, zoals zand en grind met elementaire bindmiddelen, zoals cement en bitumen.
De wegontwerper zal deze materialen op basis van hun specifieke eigenschappen samenstellen tot een verhardingsconstructie, die beantwoordt aan eisen van draagkracht, duurzaamheid, comfort voor de weggebruiker en veiligheid. In een aantal gevallen worden echter specifieke eisen gesteld waaraan met toepassing van de gebruikelijke materialen niet kan worden voldaan.
Op dat moment zal de wegontwerper zoeken naar andere materialen, zoals bijvoorbeeld kunststoffen. Het toepassingsgebied is echter specifiek en qua omvang vrij gering. Voorbeelden van toepassing zijn kunststofdeklagen op betonverhardingen als bescherming tegen de desastreuze inwerking van ureum en andere dooizouten; kunststofcoatings op asfaltverhardingen als bescherming tegen olie en benzine of als slijtvaste markering (belijning, configuraties en fietspadaanduiding). Daarnaast worden voegen of scheuren in verhardingen gedicht met bitumineuze massa's, gemodificeerd met rubber of polymeren. Van een grootschalige toepassing van kunststoffen in de wegenbouw zal echter eerst dan sprake zijn als de eigenschappen van het eindprodukt een hogere kostprijs rechtvaardigen; een en ander gerelateerd aan aspecten zoals levensduur, veiligheid en milieu.
Het zijn met name deze aspecten, waaraan door de wegontwerpers de laatste jaren veel aandacht wordt geschonken. Enerzijds door de economische recessie in het begin van de jaren tachtig en de daardoor kleiner wordende budgetten voor wegenbouwprojecten, anderzijds door een groeiend milieubesef (schaarser worden van grondstoffen en energie, minder ruimtebeslag door hergebruik van afvalstoffen, het scheppen van een akoestisch aanvaardbaar milieu etc.) en een streven naar een grotere verkeersveiligheid in verband met het nog altijd toenemende autobezit.

Een recente ontwikkeling is de toepassing van poro-elastisch asfaltbeton, waarbij zowel duurzaamheid, veiligheid, hergebruik van een afvalstof i.c. gemalen rubber van oude autobanden, als een aanvaardbaar geluidsniveau versmolten zijn in het gebruik van een met rubber gemodificeerd bindmiddel (rubberbitumen).

Rubberbitumen: samenstelling, eigenschappen en toepassingen

Samenstelling
Rubberbitumen is een samenstelling van conventioneel bitumen 80/100 of 45/60, een minerale olie en fijn rubbergranulaat. Dit rubbergranulaat bestaat uit gemalen autobanden en is een mengsel van 50% natuurrubber en 50% styreenbutadieenrubber, vrij van verontreinigingen in de vorm van staaldraad en vezels. In de praktijk komt het erop neer, dat het granulaat bestaat uit circa de helft rubber van vrachtwagenbanden en de helft van personenautobanden. Afhankelijk van de samenstelling van het rubbergranulaat kan de hoeveelheid rubber, die aan het bindmiddel wordt toegevoegd variëren tussen de 16% en 20% (m/m). Onder invloed van de minerale olie en de relatief hoge procestemperatuur zullen de rubberdeeltjes gaan zwellen en gedeeltelijk devulkaniseren en in oplossing gaan. Hierdoor bezit het rubberbitumenmengsel een hoge viscositeit (> 8 P bij 200°C).
Bovendien heeft het mengsel na bereiding een hoger verwekingspunt dan het basismiddel 80/100 (rubberbitumen Tr&k > 60°C, bitumen 80/100 Tr&k ≈ 50°C). Het verwekingspunt (Tr&k) geeft een indruk van de vervormingsgevoeligheid van het bindmiddel onder een bepaalde belasting, in relatie tot belastingstijd en temperatuur. Hoe hoger het verwekingspunt des te harder is het bitumen en daardoor minder gevoelig voor vervorming bij hoge temperatuur.
Het rubber geeft aan het bitumen opmerkelijke elastische eigenschappen, waardoor zelfs bij lagere

* *M+P Raadgevende Ingenieurs BV (Aalsmeer)*
** *Wegenbouwmaatschappij J. Heijmans B.V., Rosmalen*

Figuur 1. Trek-rek diagram voor rubberbitumen.

temperaturen (-10° C) grote vervormingen mogelijk zijn zonder dat breuk optreedt. Figuur 1 geeft hiervan een beeld. Ook de cohesiviteit van rubberbitumen is groter dan die van puur bitumen.

Hetzelfde geldt voor de hechtende eigenschappen van het bindmiddel. Een indruk hiervan kan worden verkregen met de Vialit-test. Bij deze test wordt een plaat met bindmiddel bestreken en ingestrooid met steenslag van bepaalde afmetingen. Vervolgens worden deze platen omgekeerd onderworpen aan een kogelvalproef bij verschillende temperaturen.
De mate van steenverlies geeft een indruk over de adhesie. In figuur 2 zijn de resultaten weergegeven van een vergelijkende proef met rubberbitumen en bitumen 60/70, resultaten die voor zichzelf spreken.

Rubberbitumen heeft bovendien een grote weerstand tegen veroudering door de toevoeging van de minerale olie en door de anti-oxidanten, die in het rubbergranulaat aanwezig zijn.

Verkeersbouwkundige (niet akoestische) toepassingen
De bijzondere eigenschappen van rubberbitumen maken het bindmiddel zeer geschikt voor toepassingen als bindmiddel in hoogstabiele duurzame deklaagmengsels. Dankzij de geringe temperatuurgevoeligheid en de hoge viscositeit van het bindmiddel is het bovendien mogelijk meer bindmiddel in het mengsel te verwerken, waardoor de duurzaamheid en de weerstand tegen vermoeiing toenemen, zonder dat de vervormingsgevoeligheid toeneemt.

Een andere toepassing van rubberbitumen is het gebruik als zogenaamd Stress Absorbing Membrane (SAM), een bijzondere oppervlakbehandeling op ernstig gescheurde asfalt- of betonwegen. Hierbij wordt het rubberbitumen in één dikke laag op het wegdek gespoten (circa 3 kg/m²) en afgestrooid met gedroogde ontstofte steenslag (zie foto 1). Deze laag kan vrijwel onmiddellijk na aanbrengen weer door het verkeer worden bereden. Het doel van dit scheuroverbruggend membraan is het duurzaam afdichten van de onderliggende constructie om verdere degeneratie van de constructie als gevolg van de inwerking van water tegen te gaan.
Als een ernstig gescheurde weg overlaagd moet worden dan zal deze overlaging normaal gesproken relatief dik moeten zijn (ten minste 10 cm) om het reflecteren van scheuren vanuit de

Figuur 2. Resultaten van de Vialit-test voor rubberbitumen en conventioneel bitumen.

bestaande verharding te voorkomen. Door toepassing van rubberbitumen als Stress Absorbing Membrane Interlayer (SAMI) wordt echter de kans op het doorkomen van scheuren minimaal, waardoor op benodigde asfaltdikte kan worden bespaard, mits de draagkracht van de onderliggende constructie voldoende is. De SAMI staat namelijk borg voor een elastische overbrugging van de scheuren en een aanzienlijke spanningsreductie ter plaatse van de scheurtip. De membraanfunctie van het rubberbitumen komt

Foto 1. Het aanbrengen van de Stress Absorbing Interlayer (SAMI).

ook bijzonder goed tot zijn recht bij toepassing als beschermingslaag op betonnen kunstwerken en stalen bruggen, waar hoge eisen worden gesteld aan elasticiteit, waterdichtheid en duurzaamheid. Eigenschappen waarmee rubberbitumen hoog scoort.

Een geluidabsorberende wegverharding van poro-elastisch asfalt (p.e.a.b.)

In 1984 werd in Nederland een geheel andere toepassingsmogelijkheid van rubberbitumen ontwikkeld, namelijk als bindmiddel voor geluid-absorberende wegverhardingen. Hiermede worden zeer open (poreuze) asfaltmengsels bedoeld, welke onder de naam poro-elastisch asfalt (p.e.a.b.) bekend staan.

Op de ontwikkeling van dit materiaal zal nader worden ingegaan, met name voor wat betreft de akoestische aspecten: Het geluid van het wegverkeer vormt een probleem, waarmede iedere burger in meer of minder ernstige mate wordt geconfronteerd. De meest efficiënte oplossing ervan ligt, zoals bij de meeste milieuproblemen, in de bestrijding van het kwaad bij de bron. Nu is de bron van het wegverkeersgeluid tweeledig: in de eerste plaats wordt het geluid veroorzaakt door het aandrijfmechanisme van het voertuig, te weten de motor, de uitlaat, het koelsysteem, de luchtinlaat en de overbrenging; maar naar mate het voertuig sneller rijdt, wordt een tweede geluidsbron steeds

Figuur 3. Frequentiespectrum van het rolgeluid voor snelheden van circa 80 km/h.

belangrijker, te weten het rolgeluid. Dit ontstaat door het afrollen van de band op het wegdek. Met betrekking tot hedendaagse voertuigen kan men stellen, dat vanaf een snelheid van circa 70 km/h het rolgeluid de overheersende bron wordt, waardoor het aandrijfgeluid volledig wordt overstemd.
Voor snelrijdend verkeer is dan ook een geluidsreductie bij de bron alleen mogelijk door het rolgeluid aan te pakken. Het mechanisme van opwekking en afstraling van het rolgeluid is tamelijk complex, waarbij niet alleen akoestische eigenschappen van de banden, maar ook van het wegdek een bepalende rol spelen. Voor het wegdek is dit met name de geluidabsorptie, dat wil zeggen het vermogen om opvallend geluid niet terug te kaatsen, maar in warmte om te zetten. Algemeen kan men stellen, dat een hoge geluidsabsorptie van het wegdek ook een hoge geluidsreductie bij de waarnemer langs de weg tot gevolg heeft. Meer specifiek houdt dit in, dat, rekening houdend met het frequentiespectrum van het rolgeluid (zie figuur 3), de geluidabsorptie van het wegdek vooral bij frequenties rond de 1.000 Hz hoog moet zijn.
Daarnaast moet een geluidreducerend wegdekmateriaal uiteraard ook aan strenge verkeersbouwkundige eisen voldoen. Bij het ontwerp van een asfaltmengsel zal men daarom een zo groot mogelijke geluidreductie nastreven, zonder dat dit ten koste gaat van stabiliteit, duurzaamheid en veiligheid van het wegdek. Hiervoor blijkt nu toepassing van rubberbitumen als bindmiddel bijzonder geschikt te zijn, omdat dit materiaal dankzij zijn reeds eerder genoemde bijzonder goede adhesieve en cohesieve eigenschappen meer mogelijkheden biedt dan een conventioneel bitumen.
Het mengsel-ontwerp is dus gericht op een zo groot mogelijk akoestisch effect, hetgeen betekent dat een zo groot mogelijke absorptiecoëfficiënt bij frequenties rond de 1.000 Hz moet worden bereikt, onder de voorwaarde, dat de absorptiepiek bij die frequentie ook niet te smalbandig wordt. Hierbij spelen de volgende materiaaleigenschappen een rol:
– de porositeit, waaronder wordt verstaan de toegankelijke holle ruimte in het materiaal in verhouding tot het totale volume;
– de specifieke stromingsweerstand, waaronder wordt verstaan de weerstand die het materiaal opbrengt tegen een er doorheen gepompte luchtstroom;
– de structuurfactor, waarmee een indicatie wordt gegeven op welke manier de toegankelijke holle ruimte wordt gevormd en hoe de poriën met elkaar zijn verbonden. Voor de meest gebruikelijke akoestische absorptiematerialen met een vezelachtige structuur is de structuurfactor steeds gelijk aan één, maar voor korrelachtige structuren, zoals een wegdekmengsel, kan hij veel hogere waarden aannemen;
– de laagdikte van het wegdek.

De hierboven genoemde materiaaleigenschappen

Figuur 4. De absorptiecoëfficiënt α van een poreuze laag, dik 4 cm, als functie van de frequentie. Parameters zijn de porositeit σ en de structuurfactor χ.

Foto 2. Aanleg van het proefvak bij Zeeland (N-B). Wegvak met p.e.a.b.

kunnen aan kleine monsters (marshall-tabletten) afzonderlijk worden veranderd en gemeten, hoofdzakelijk met behulp van akoestische meetmethoden. Op het kwantitatieve verband tussen de absorptiecoëfficiënt en de bovengenoemde materiaaleigenschappen wordt in [1] nader ingegaan, waarbij gebruik wordt gemaakt van de voor de akoesticus bekende theorie van poreuze materialen. Uit figuur 4 en 5 blijkt, hoe de hoogte

Figuur 5. De absorptiecoëfficiënt α van een poreuze laag, porositeit 25%, als functie van de frequentie. Parameters zijn de stromingsweerstand Ξ en de laagdikte d.

van de absorptiecoëfficiënt en zijn frequentieverloop kan worden beïnvloed door verandering van de materiaaleigenschappen.

Met betrekking tot de belangrijkste parameter, de porositeit (zie figuur 4) kan worden opgemerkt, dat met rubberbitumen als bindmiddel een waarde van maximaal circa 25% kan worden bereikt, zonder concessies te moeten doen aan de te stellen constructieve eisen van het asfaltmengsel. De structuurfactor kan tot een waarde van circa 8 worden opgevoerd, terwijl door keuze van de juiste gradatie van de steenslag ook de optimale waarde van de stromingsweerstand, circa 5.10^4 Ns m^{-4}, kan worden gerealiseerd.
De eerste praktijkproeven met dit poro-elastische asfalt (p.e.a.b.) werden genomen in 1984 op een proefvak op de provinciale weg S20 bij de gemeente Zeeland (Noord-Brabant) (zie foto 2 en 3). Hierbij werden naast het p.e.a.b. ter

Foto 3. Proefvak bij Zeeland (N-B). Structuur van het p.e.a.b.

Figuur 6. Frequentiespectra van het langs het proefvak gemeten geluid van een verkeersstroom met 20% vrachtwagens. De totale geluidsreductie van p.e.a.b. ten opzichte van g.d.a.b. bedraagt: $\triangle L_A = 3{,}4$ dB.

vergelijking ook andere wegdekmaterialen onderzocht, te weten een conventioneel zeer open asfalt mengsel (zonder rubberbitumen), het algemeen toegepaste grof-dicht asfalt (g.d.a.b.) en een betonnen wegverharding.
Hierover werd uitvoerig in [1] verslag gedaan.
Van de aan het proefvak verrichte geluidmetingen geeft figuur 6 een voorbeeld. Uitgezet is het langs de weg gemeten geluidsniveau als functie van de frequentie, en wel voor zowel het wegvak met grof-dicht asfalt (g.d.a.b.) als ook voor het wegdek met poro-elastisch asfalt (p.e.a.b.), waarvan de laagdikte 4 cm is. Hieruit kan men onder meer herkennen, dat door het p.e.a.b. de hoogste reductie van het geluidsniveau in het frequentiegebied rond de 1.000 Hz optreedt, zoals dit bij het mengsel-ontwerp ook werd nagestreefd. Het totale geluidsniveau, uitgedrukt in dB(A) wordt door toepassing van p.e.a.b. met 3,4 dB verlaagd (Dit komt overeen met meer dan een halvering van de verkeersintensiteit.). Ten opzichte van het wegdek met betonnen verharding bedraagt de reductie door p.e.a.b. iets meer dan 6 dB.

Overige ervaringen met p.e.a.b.

Veiligheid
Geconstateerd kan worden dat de toepassing van p.e.a.b. bij nat weer een aanzienlijke bijdrage levert ter vergroting van de verkeersveiligheid, doordat spat- en stuifwater verdwijnen en aquaplaning niet meer optreedt als gevolg van het waterdoorlatend- en waterbergend vermogen van het wegdek. Ook hinderlijke spiegelingen en verblinding als gevolg van een nat wegdek komen bij dit type verharding niet voor. In dit verband verdient de gladheidsbestrijding bij toepassing van dit type open verhardingen nadere aandacht.
Door de open structuur verdwijnt dooizout met het smeltwater in de poriën van het asfalt. Dit betekent dat frequenter en bij voorkeur met nat zout gestrooid moet worden. Een kritiek punt is de overgang van de open naar een dichte verharding. Op het open asfaltbeton wordt in tegenstelling tot op het dicht asfaltbeton nauwelijks dooizout meegenomen door het rijdend verkeer. Dit houdt in dat de eerste meters van het aansluitende dicht asfaltbeton door het verkeer snel zoutvrij worden gereden, met als gevolg een verhoogde kans op gladheid.

Onderhoud
De structuur van de holle ruimten in het p.e.a.b. is van dien aard, dat vervuiling c.q. dichtslibben van de poriën nauwelijks optreedt. Door het gebruik van éénkorrelige steen (8/11 mm) zijn de poriën relatief groot qua volume. Hierdoor zal een snellere doorstroming c.q. doorspoeling van regenwater plaatsvinden. Daarnaast heeft ook het rijdend verkeer een reinigend effect als gevolg van de zuigkracht van het afrollend wiel.

Literatuur
1. Von Meier, A., Heerkens, J.C.P. Een geluidabsorberende wegverharding van poro-elastisch asfaltbeton.
Rapport nummer GB-HR-35-01 (1986)
Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer

*Ing. K. A. G. Mouw**

KUNSTSTOFTOEPASSINGEN IN DE WATERBOUW

Kunststoffen spelen nu een belangrijke rol in de waterbouwkunde. Zo'n 30 jaar geleden werd een voorzichtig begin gemaakt met de experimenten ten behoeve van de Deltawerken. Hoewel, eeuwen geleden werden torens en andere grote bouwwerken al op koeiehuiden gefundeerd.
Koeiehuiden zijn niet van kunststof maar de huidige geotextielen (woven en non-woven textielprodukten) vervullen nagenoeg dezelfde functie, en de Stormvloedkering in de Oosterschelde staat dan ook op een filtermat die is opgebouwd uit kunststof geotextielen.
Maar, zoals hierboven reeds is aangegeven begon de toepassing van kunststoffen in de waterbouw ongeveer 30 jaar geleden ter vervanging van natuurlijke produkten als jute, katoen en hout.
In 1957 werden geweven nylon zandzakken gebruikt voor de afsluiting van de Pluimpot. Wereldwijd wordt dit gezien als de eerste toepassing van kunststof geotextielen in de civiele techniek.
In de waterbouw maakten de Deltawerken nieuwe ontwikkelingen noodzakelijk op het gebied van de oever- en bodemverdedigingen.
Een aantal factoren geeft daartoe aanleiding:
– de zeer grote bodemoppervlakten, welke in relatief korte tijd tegen uitschuring moesten worden verdedigd;
– het benodigde hout en de speciaal geschoolde arbeidskrachten waren voor deze hoeveelheden nauwelijks of niet beschikbaar;

– de kosten van het ballasten met stenen van de klassieke zinkstukken zijn zeer hoog;
– het duurzaamheidsaspect van de houten zinkstukken in de Deltawateren, waar de paalwormen floreren, was op zijn minst twijfelachtig.
De eerste poging om het aandeel van het wilgen- en rijshout te beperken in deze klassieke zinkstukken gebeurde door de toepassing van kunststoffolie en een netwerk van stalen draden, zodat alleen de wiepen nog van hout waren. Deze eerste matten, waarin kunststoffen werden toegepast, waren ook de eerste typen die onder controle konden worden afgezonken. Vanwege onvoldoende kennis over hydraulische eisen, voldeed dit type mat niet. De matten waren

namelijk ondoorlatend, waardoor grondwaterstromen werden geblokkeerd en ontoelaatbare overdrukken ontstonden. Voor de sluiting van het Veerse Gat in 1963 werd voor de eerste maal een nylon bodembescherming toegepast.
Deze bestond uit een nylon geotextiel weefsel waarop nylon geotextiel cilinders gevuld met zand waren bevestigd. Zowel het leggen van de matten als de waterdoorlatendheid waren niet bevredigend. Om deze reden ging het zoeken door naar een meer geschikt geotextiel. Rond 1970 werd een geotextiel gevonden, dat van een zwaar polypropeen weefsel was gemaakt. Bij deze mat

* *Bouwbureau Stormvloedkering Oosterschelde, Rijkswaterstaat Directie Sluizen en Stuwen (Burghsluis).*

werd een geringe hoeveelheid hout toegepast ter verkrijging van enige stijfheid en drijfvermogen. Het hout beschermt tevens het geotextiel tijdens de steenbestortingsoperatie. Tegelijkertijd waren ook voor de methode van het afzinken van de mat snellere en nauwkeurigere procedures ontwikkeld. Voor deze afzinkprocedure was een geotextiel nodig met een breuksterkte van ca. 150 kN/m, het 7-voudige van de oorspronkelijke klassieke zinkstukken. Het inmiddels verder verbeterde principe van deze matten wordt nog op steeds op grote schaal voor oever-, bodem- en kust-verdedigingswerken toegepast. Een duidelijk stukje spin-off van de Deltawerken.

De huidige plaats van kunststoffen in de waterbouw

De betekenis van geotextielen en geomembranen bij grote waterbouwkundige projecten wordt duidelijk door de Stormvloedkering Oosterschelde als voorbeeld te nemen. Niet alleen omdat dit een

tot de verbeelding sprekend voorbeeld is, maar vooral omdat het aantal toepassingen en ontwikkelingen bij dit project ook zijn uitstraling naar middelgrote en kleinere projecten heeft. Terwijl de gebleken beperkingen wellicht een stimulans voor vervolgonderzoek en verdere ontwikkelingen zullen zijn. Bij het stormvloed-keringsproject zijn ca. 15 soorten kunststof geotextielen en geomembranen met zeer verschillende functies en eigenschappen toegepast. In zijn totaliteit is van deze 15 soorten ongeveer 16,5 miljoen m^2 aan het project geleverd met een totale aanschafwaarde van ca. *f* 115 miljoen.

De diversiteit van deze weefsels en membranen blijkt wellicht het duidelijkst uit de eenheids-prijzen: deze varieerden van ca. *f* 1,00/m^2 voor eenvoudige non-wovens tot dragerweefsel voor de filtermatten van ca. *f* 42,00/m^2. De betekenis van de kunststoffen wordt duidelijk wanneer men beseft dat zij steeds meer worden toegepast op die plaatsen waar vanouds en nog steeds civieltechnische werken het zwakst zijn, zoals op de grensvlakken van de meer conventionele bouwmaterialen, als grond, granulaire materialen, asfalt, beton en staal. Meerdere keren is bij falende constructies reeds gebleken dat juist deze overgangen de zwakste schakels waren in de totale sterkte van waterbouwkundige werken. Daar waar deze betekenis tijdens het project realisatieproces onderkend werd, gaven de extra maatregelen veelal aanleiding tot kostenoverschrijdingen.
Zoals reeds aangeduid, zijn juist op deze overgangen technische ontwerpen gemaakt, waarbij geotextielen en geomembranen de oplossing moesten brengen. Mede door een niet voldoende systematisch ontwerpproces wordt de 'geotextiel ontwerper' vaak laat en misschien zelfs te laat bij het totaalontwerp betrokken.
Een sprekend voorbeeld uit het stormvloed-keringsproject is het volgende. De bouw van de betonnen pijlers startte in 1979. Het ontwerp van het fundatiebed van de pijlers en van de stenen drempels tussen de pijlers werd definitief één à twee jaren later vastgesteld. Het pijlerontwerp was dus een randvoorwaarde voor het fundatiebed geworden. Bij het ontwerp van de interacties tussen de zware betonnen pijler en de fundatie enerzijds en de stortstenen drempel anderzijds speelden geotextielen en geomembranen een zeer belangrijke rol.

Deze interacties resulteerden uiteindelijk in:
1. het zeer sterke dragerweefsel van de filtermatten tussen beton en granulair filter ter voorkoming

van beschadiging van het fundatiefilter;
2. een grindzak rondom de pijlervoeten – grind verpakt in een geotextiel - met een afdichtende functie en een functie als 'bekisting' voor het ondergrouten van de pijler;
3. asfaltzakken – asfalteenheden van 25 ton verpakt in geotextielzakken – ter bescherming van de betonnen pijlers bij het aanbrengen van de zware stortsteen van de drempel.
Ofschoon in deze 3 toepassingen de geotextielen slechts een bouwfasefunctie vervullen, namelijk die van 'verpakking' van andere materialen, zou het totaal ontwerp er zonder geotextielen toch wezenlijk anders uit hebben gezien. Het probleem van de gegarandeerde levensduur van het geotextiel werd bij deze toepassingen omzeild. Voor de kritieke – in de eindfase onbereikbare – onderdelen van de fundatie van de kering is gekozen voor materialen welke door de natuur sinds eeuwen worden gemaakt.
In de bodembescherming van de stormvloedkering ligt deze problematiek geheel anders. Omdat deze in de beheersfase voor inspectie en onderhoud nog bereikbaar is, speelt bij deze toepassing de levensduur van de kunststof geotextielen een minder dominante rol.
Voor de oorspronkelijke afsluiting van de Oosterscheldewerken werden als 'vaste-ballast-bodemverdediging' de steenasfaltmatten, grindworstenmatten en blokkenmatten ontwikkeld. Deze bodemverdedigingen werden volledig fabrieksmatig gemaakt en werden met behulp van speciale legschepen aangebracht op de te verdedigen bodem.
Alle drie de vaste-ballast-bodemverdedigingen hadden een kunststof geotextiel als primair filter en in twee van de drie gevallen dragend element.
Het aanvankelijke ontwerp ging uit van een tijdelijke functievervulling voor een periode van ca. 5 jaar, nodig voor het overbruggen van de tijd tussen het leggen van de eerste matten (voorjaar 1974) en de definitieve afsluiting van de Oosterschelde (destijds gepland voor 1978). Met de beslissing voor de stormvloedkering werd de tijdelijke functie van een groot deel van de (gedeeltelijk reeds aangebrachte) bodemverdediging vervangen door een definitieve functie. Dit had vooral consequenties voor de materiaaleisen te stellen aan het kunststof geotextiel. De minimale levensduurverwachting van dit materiaal moest nu liefst 200 jaar worden. Uit onderzoek is gebleken dat voor de geotextielen van de bodemverdediging het belangrijkste proces, dat op den duur tot een desintegratie van het

geotextiel kan leiden, de thermo-oxidatieve veroudering is. Karakteristiek voor dit proces is, dat gedurende vrijwel de gehele duur van het proces de mechanische eigenschappen van het materiaal vrijwel niet veranderen, waarna in een relatief korte periode een volledige desintegratie optreedt. Dit proces blijkt onderwater ongeveer 4 keer langzamer te verlopen dan in de lucht, terwijl door bepaalde overgangsmetaalverbindingen de thermo-oxidatieve afbraak echter met een factor 2-3 kan worden versneld. Door toevoeging van de juiste stabilisatoren aan het polypropeen voor het geotextiel kan dit proces zodanig worden vertraagd dat een levensduur van 200 jaar met een redelijke mate van zekerheid kan worden verwacht.

Het geotextiel dat vanaf juni 1978 in de blokkenmatten is verwerkt is vervaardigd uit polypropeen dat van de hiervoor bedoelde stabilisatoren was voorzien en voldoet naar verwachting aan de gestelde duurzaamheidseis.

Het baanbrekende werk betreffende de levensduurverwachting van polypropeen voor geotextielen in waterbouwkundige toepassingen is vrijwel geheel verricht door het Kunststoffen en Rubber Instituut TNO.

Evaluatie van de toepassing van kunststoffen in de waterbouw

Alvorens een blik in de toekomst te werpen is het zinvol eerst het huidige gebruik van kunststoffen in de waterbouw te evalueren.

Wat de kwaliteit betreft dienen de kunststof geotextielen en geomembranen een integraal onderdeel te zijn van het kwaliteitsborgingssysteem van een civieltechnisch project. In de civieltechnische wereld is kwaliteitsborging nog niet wijd verbreid.
Voor een deel wordt dit veroorzaakt door de hoge graad van ontwikkeling die de kwaliteitskunde in de industrie heeft gekregen. De toepassing ervan lijkt in de waterbouwkundige techniek moeilijk haalbaar.
Het beginsel van de kwaliteitsbeheersing en de kwaliteitsborging is echter bijzonder eenvoudig en daardoor direct toepasbaar.
Bij nadere overweging pleiten de vaak gehoorde argumenten tegen kwaliteitsborging in de waterbouw – een wisselend produkt, wisselende omstandigheden en wisselende medewerkers – juist voor een systematische aanpak van de kwaliteit. In dit verband is het nuttig ook te wijzen op een van de studiedagen van de Nederlandse Geotextiel Organisatie (NGO), welke in december 1984 als onderwerp had: 'Kwaliteitszorg en duurzaamheid van geotextielen' en die in oktober 1985 'Ontwerpmethodieken van geotextielen'.

De kosten van kunststoffen blijken slechts enkele procenten van de totaalkosten van een civieltechnisch project te zijn. De neiging om wat te gaan overdimensioneren ligt dan voor de hand. Echter alleen een systematisch ontwerpproces met een bewuste kwaliteitsbeheersing kan inzicht geven

t.a.v. welk aspect eventueel overdimensioneren gewenst is. Hierover is inzicht nodig in het faalmechanisme van de totale constructie en die van het kunststofelement daarin. Eerst als bekend is wat de consequentie van het falen van het element is, kan pas een juiste keuze worden gemaakt. In het algemeen kan worden gesteld dat men zich moet realiseren:
– welke de rol van het kunststofelement is;
– welke eisen men moet stellen om die rol te kunnen vervullen;
– op welke manier men aan de hand van – gekwantificeerde – criteria voortdurend kan toetsen of inderdaad aan de eisen voldaan wordt, zowel tijdens ontwerp, uitvoering als beheer.

De toekomst van kunststoffen in de waterbouw

De onlangs op nederlands initiatief verschenen engelstalige handleiding 'Geotextiles and geomembranes in civil engineering' geeft een compleet beeld van de eigenschappen, produktiemethoden, toepassingen, uitvoering, beheer en onderhoud van kunststoffen in o.a. waterbouwkundige constructies. Zowel voor het onderwijs als voor de exportfunctie zal deze handleiding zeker zijn functie vervullen.
We dienen ons echter bewust te zijn dat de ontwikkeling van kunststoffen in de waterbouw met het gereedkomen van deze handleiding nog lang niet ten einde is. De mede door de Deltawerken gestimuleerde ontwikkeling vraagt om gecontinueerd te worden.

Er is alle reden om de ontwikkelingen voort te zetten. Om enkele voorbeelden waaraan verder gewerkt kan worden te noemen:
– de onderzoekinstituten kunnen meer eenduidigheid in duurzaamheid van de kunststoffen t.o.v. de door de natuur voortgebrachte materialen verschaffen;
– de leveranciers zouden een minder voor mechanische beschadigingen gevoelig produkt moeten fabriceren;
– de ontwerpers dienen meer systematisch in een voorontwerpstadium de 'kunststofontwerpers' te betrekken en de kwaliteitsborging in het ontwerpproces te integreren;
– de aannemers zouden een werkmethode moeten ontwikkelen, waarbij met zelfvarend materieel – dus zonder verankerde pontons – kunststofconstructies in het werk kunnen worden gebracht. De hinder aan scheepvaart en mechanische beschadigingen tijdens de bouw kunnen zo sterk gereduceerd worden;
– de waterkering- en vaarwegbeheerders kunnen meer inzicht in onderhoudskosten en levensduuraspecten verschaffen.
Bij zeer verschillende nieuwe projecten kunnen kunststof geotextielen en geomembranen een doorslaggevende betekenis krijgen, zoals bij:
– opslag van verontreinigde grond en baggerspecie;
– energie-opslagsystemen (in de voorontwerpen van een pompaccumulatiecentrale is ca. 6 miljoen m^2 geotextiel en geomembraan voorzien);
– reguleringswerken in buitenlandse delta's zoals die in Bangla Desh en in China de Yangtze Delta waar – bij gebrek aan granulaire materialen – geotextielen een noodzaak zijn.
Samenvattend kan de kunststoffen in waterbouwkundige toepassingen een goede toekomst worden voorspeld. Maar, zoals Wim Kan al zei, voorspellen is moeilijk, zeker als het de toekomst betreft.

Ir. H. J. de Vries – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Verf

In tegenstelling tot de synthetische kunststoffen zijn verven reeds een groot aantal eeuwen in gebruik. Tot de oudst bewaarde voorbeelden behoren o.a. de dierschilderingen in de grotten van Lascaux (ca. 30.000 jaar voor Christus) [1, 2]. Deze oorspronkelijke verven bestonden meestal uit een natuurlijk polymeer, bijv. dierlijke vetten als bindmiddel en een natuurlijk pigment zoals ijzeroxiden, krijt, kleisoorten als kleurstof.
In een later stadium werden verven niet alleen voor verfraaiing maar tevens voor bescherming gebruikt.

Zo wordt reeds in de Babylonische tijd het gebruik van hete asfalt (uit natuurlijk voorkomende bron) voor het behandelen van schepen, m.n. ook voor het waterdicht maken genoemd. Opgemerkt kan hierbij worden dat ook thans nog bitumina veelvuldig voor corrosiewering worden gebruikt en in combinatie met epoxyharsen (epoxy/teer verven) de meest duurzame onderwater verfsystemen vormen.
De eerste niet natuurlijke grondstoffen in verven zijn verschillende pigmenten geweest in de 18e eeuw: Berlijns Blauw en chroomgeel, gevolgd door in de 19e eeuw cadmiumpigmenten en de eerste synthetische organische kleurstoffen zoals litholrood.

Tegen het eind van de 18e eeuw beginnen ook ervaren schilders hun zelfgemaakte verf te verkopen, een proces dat zich in de 19e eeuw voortzet en leidt tot de opkomst van een echte verfindustrie.

Pas in de twintigste eeuw komen synthetische polymeren meer en meer in gebruik als bindmiddel in verven.
Belangrijke ontwikkelingen hierbij zijn geweest:
– de opkomst van fenolharsen, met name fenolformaldehyde harsen gemodificeerd met natuurlijke harde harsen als schellak en colofonium. Hierdoor werden systemen verkregen die aanzienlijk duurzamer waren dan de gangbare.
– de introductie van nitrocellulose in lakken, het gevolg van een overmaat aan schietkatoen na 1918; deze lakken hebben het voordeel van een zeer snelle droging. Vanzelfsprekend was hierbij de opkomst van de petrochemie, die geschikte oplosmiddelen kon leveren, een noodzaak. Ook thans nog zijn nitrocellulose lakken van belang, bijvoorbeeld als meubellakken.
– de introductie van alkydharsen-polyesters gevormd uit bifunctionele zuren en polyfunctionele alcoholen, gemodificeerd met drogende oliën – in het midden der dertiger jaren. Alkydharsen vormen nog steeds de basis voor veel verfsystemen.

Vooral na de tweede wereldoorlog heeft de ontwikkeling van verfharsen min of meer parallel gelopen aan die van de kunststoffen. Verfsystemen moeten echter voldoen aan een aantal typerende eisen: hechting op een ondergrond, meestal dunne lagen (veelal enkele tientallen μm's), hoog pigmentgehalte (veelal tientallen procenten), aan te brengen door kwasten en/of spuiten vanuit een oplossing. Een groot aantal kunststoffen is dan ook niet geschikt als verfbindmiddel. Kenmerkend zijn meestal lagere molecuulgewichten dan kunststoffen en een relatief groot aantal polaire groepen. Toegepaste polymeren zijn vinylharsen, epoxyharsen, acrylaten, polyurethanen, polyamiden, polyesters, e.a.

Toepassingen

De hoofdfuncties van verflagen bestaan uit verfraaiing en bescherming. Daarnaast zijn er nog verflagen die een bepaalde specifieke functie vervullen, zoals aangroeiwerende verven ter voorkoming van dierlijke/plantaardige aangroei op het onderwatergedeelte van schepen, elektrisch geleidende verven, fluorescerende verven voor markering, etc.
Gezien de vele mogelijke ondergronden en gebruikstoepassingen zijn zeer veel verschillende verfsystemen mogelijk. Veel van de grotere verffabrieken leveren dan ook enkele honderden verschillende verfprodukten, die op zich dan weer in een aantal verschillende kleuren beschikbaar zijn. Qua toepassingsgebied is de verdeling van verfsystemen in Nederland als in de volgende tabel (gegevens 1981) [3]:

Doe-het-zelf-verven		30%
Bouw 40%	lakken, vernissen	20%
	muurverven	13%
	beitsen, kitten, pleisters	7%
Industrie 25%	meubels	5%
	timmerindustrie	0,6%
	machines/constructies	4,5%
	metaalwaren	3%
	voertuigen	2,5%
	elektrotechniek	2,3%
	prefab bouw	2%
	blik	4%
	papierlakken	0,6%
Scheepsbouw (voornamelijk onderhoud)		5%

Opgemerkt kan hierbij worden dat verfsystemen in de meeste gevallen zijn opgebouwd uit lagen met verschillende functies, bijvoorbeeld grondverven voor corrosiewering en hechting, vullagen, aflakken voor hoogglans en duurzaamheid.

Wat betreft verftypen is de verdeling ongeveer als volgt (Duitsland 1985) [4]:

Type	*Percentage*	*Categorie*
Alkydharsen	19,2	Oplosmiddelhoudende verven
Nitrocelluloselakken	5,9	
Bitumina	2,0	
Polyester/fenol/melamineharsen	7,1	
Epoxy's	3,2	
Polyurethanen	3,4	
Vinylharsen	0,8	
Overige (o.a. chloorrubber, gecycl. rubber, acrylaten	8,3	
High-solids	0,5	
Poeders	1,8	
Dispersies binnentoepassingen	26,7	waterafdunbare verven
Dispersies buitentoepassingen	14,9	
Silicaten + diverse waterige verven	2,4	wateroplosbare verven
Waterafdunbare industrielakken (o.a. kataforese)	3,8	

Recente/huidige ontwikkelingen [5]

Zoals eerder aangegeven is de ontwikkeling van verfsystemen na de oorlogsjaren vooral gekenmerkt geweest door de introductie van hoogwaardige polymeren als bindmiddel, waardoor toepassingsmogelijkheden en duurzaamheid sterk konden worden verbeterd.

Sinds het eind van de jaren zestig zijn een aantal maatschappelijke aspecten naar voren gekomen die bepalend zijn geworden voor de huidige ontwikkelingen:
– Milieu. Een eerste voor de verfindustrie belangrijke maatregel was de Rule 66 in de Verenigde Staten. Deze was vooral een reactie op de smogproblematiek in de grote steden van Californië als gevolg van emissie van organische verbindingen in de buitenlucht. Opgemerkt kan worden dat verdampende oplosmiddelen uit verflagen na het wegverkeer de voornaamste bron zijn van het totaal aan organische verbindingen in de atmosfeer.
– Energie. Dit heeft met name in de Verenigde Staten, maar ook in West-Europa een tendens op gang gebracht naar toepassing van industrielakken met lagere moffeltemperaturen.
– Arbeidsveiligheid en gezondheid. Een aspect dat vooral de laatste jaren belangrijk is geworden, mede als gevolg van onderzoekingen naar de schadelijkheid van organische verfoplosmiddelen bij langdurige blootstelling aan lage concentraties (binnenschilders!).
– Kostenvermindering, o.a. door lagere onderhoudsfrequentie in de bouw.

Als gevolg van deze ontwikkelingen is een groot aantal maatregelen genomen [6]:
– asbest, dat als vezelvormig materiaal veelvuldig werd toegepast, is volledig vervangen door andere vulstoffen zoals talk, micromica, e.d.
– cadmiumpigmenten zijn vervangen door vooral organische pigmenten
– kwik- en arseenverbindingen, die bijvoorbeeld werden toegepast voor aangroeiwering zijn vervangen door organische of organometaalverbindingen
– polychloorbi (en ter-)fenylen, die als weekmaker in vinylhars en chloorrubberverven werden toegepast zijn vervangen
– verschillende organische oplosmiddelen worden veel minder of niet meer gebruikt.

De belangrijkste nu aan de gang zijnde ontwikkelingen zijn hieronder weergegeven.

Toepassing nieuwe anticorrosieve pigmenten
Momenteel worden nog loodmenie en diverse chromaten, voornamelijk zinkchromaat, maar ook $BaCrO_4$ en $SrCrO_4$ toegepast. Het verbruik van deze pigmenten loopt langzaam terug door vervanging met name door zinkfosfaat, meestal in combinatie met ZnO. Hoewel de meeste vervangende pigmenten, zoals o.a. uit TNO-onderzoek blijkt, niet volledig dezelfde waarde hebben geven ze toch voor veel toepassingen voldoende performance. Loodmenieverven blijven echter nog onovertroffen voor onderhoudsschilderwerk op niet volledig te ontroesten staal. Strontiumchromaat is vrijwel onontbeerlijk voor vliegtuigprimers. Nieuwe ontwikkelingen liggen o.a. in pigmenten die op basis van ionenwisselprincipe chloride kunnen binden. Verder is er een duidelijke tendens naar dikkere verfsystemen, die corrosiewering ontlenen aan de ondoorlatendheid in plaats van aan actief roestwerende pigmenten.

Stralingsdoorhardende laksystemen [7]
Voor het verfvak zijn praktisch van belang:
– UV doorharding, tegenwoordig meestal met midden of hoge-druk kwiklampen als stralingsbron. Als harsen worden gebruikt onverzadigde polyesters, acrylaten, met acrylaten gemodificeerde polyesters/polyethers of epoxy's en isocyanaten. Als monomeer vooral verschillende acrylaten. Initiëring geschiedt door radicaalafsplitsende verbindingen als benzoïne ethers, acetophenonverbindingen, thioxanthonen, Michler's keton, e.d. Grootste voordeel is de zeer snelle doorharding. UV doorharding is echter slechts beperkt toepasbaar als gevolg van de geringe doordringing van de straling in gepigmenteerde systemen. De hoofdtoepassing ligt daarom in blanke lakken voor hout in de timmer- en meubelindustrie en in drukinkten, maar ook specialités als grammofoonplaathoezen, compact discs, etc.
– Electron Beam Curing; betreft doorharding met 125-500 kV. In principe worden hiervoor vrijwel dezelfde typen harsen/monomeren toegepast als in UV coating. EBC wordt nog slechts op bescheiden schaal toegepast bijv. voor deuren, plastic voorwerpen. De voornaamste bottleneck ligt in de dure en gecompliceerde apparatuur, die overigens de laatste tijd aanzienlijk goedkoper is geworden.

Poederlakken
Poederlakken zijn systemen die als poeder (meestal van enkele tientallen μm's) via elektrostatisch spuiten op het te lakken voorwerp worden afgezet. Een coherente laklaag wordt dan gevormd in een moffelproces waarin de deeltjes samensmelten en chemisch doorharden. Poederlakken zijn in de jaren zestig op de markt gekomen, allereerst voornamelijk epoxy's, later ook polyurethanen, epoxy/polyesters, acrylaten. Het grote voordeel van poederlakken ligt uiteraard in een – met uitzondering van eventuele kraakprodukten – definitieve oplossing van de milieuproblematiek. Verder zijn de lagen in het algemeen zeer goed van mechanische eigenschappen. Nadelen zijn moeilijke kleurwisseling in de poederspuitapparatuur en het feit dat noch zeer dikke noch zeer dunne lagen mogelijk zijn. Momenteel neemt het marktaandeel van poederlakken sterk toe. Toepassingen liggen in keukenmeubilair, stalen meubelen, kozijnen, machineonderdelen, autovelgen, etc.

'High-solids' [5]
Eén van de mogelijkheden ter vermindering van oplosmiddel-emissie in de lucht is vanzelfsprekend de samenstelling van laksystemen met een hoger vaste stof gehalte (bijv. ca. 50%: medium solid verven, ca. 60%: high-solid verven) dan normaal (ca. 30%). Hiertoe worden dan bindmiddelen gebruikt met een lager mol-gewicht en nauwere mol-gewicht verdeling dan gebruikelijk.
Voor fysisch drogende verfsystemen zoals vinylharsen, chloorrubbers is dit slechts beperkt mogelijk, doordat al snel de filmvorming en duurzaamheid te wensen overlaten.
Vanzelfsprekend bieden 2-componenten systemen zoals epoxy's en polyurethanen wel goede mogelijkheden. Van beide zijn ook oplosmiddelvrije systemen in toepassing, met name voor de buitenkant van schepen, offshore, coating voor chemicaliëntanks, betoncoatings, havenconstructies, bruggen. Deze worden meestal via warmspuitapparatuur aangebracht. High-solid polyurethanen (ca. 75% vaste stof) zijn ook beschikbaar voor veel industrielaktoepassingen, bijvoorbeeld in de auto(reparatie)sector. Voordelen zijn zeer goede mechanische- en duurzaamheidseigenschappen, de mogelijkheid tot versnelde droging bij bijvoorbeeld 80°C, fraai uiterlijk. Eén-component high-solid moffellakken op basis acrylaat/melamine en polyester/melamine zijn thans reeds enige tijd in gebruik. Een belangrijk voordeel met name ten aanzien van poeders, waterafdunbare systemen, etc., is dat ze in bestaande lakspuitinstallaties kunnen worden verwerkt. Moeilijkheden liggen in de reactiviteit bij normale moffelcondities: de grenzen aan de mogelijkheden liggen bij de één-component systemen dan ook bij een vaste stof gehalte van ca. 60%.

Wateroplosbare verven [8]
Een groot aantal verfbindmiddelen kan wateroplosbaar worden gemaakt door incorporatie van zure of basische groepen in het polymeer zoals alkydharsen, polyesters, acrylaten en epoxy's. De zure en basische groepen worden dan geneutraliseerd (bij zure groepen bijv. met NH_3 of vluchtige aminen zoals triethylamine of diethanolamine), waardoor wateroplosbare harsen ontstaan. Vrijwel altijd worden nog 'cosolvents' zoals glycolethers en alcoholen toegepast.
Een bekende toepassing van wateroplosbare harsen ligt in elektrodepositieprimers, vooral op basis van epoxyharsen, in de automobielsector en voor bijv. stalen meubelen.
De meeste luchtdrogende wateroplosbare alkydharsen en acrylaten hebben onvoldoende eigenschappen qua droging, waterresistentie en hechting en worden – zeker in Nederland – relatief weinig toegepast.
Als moffellak worden wateroplosbare harsen vrij veel toegepast bijvoorbeeld voor meubels, vullak in de auto industrie, coilcoatings, bliklakken, etc. Te verwachten is dat ze in enkele jaren als 'metallic' lak zullen worden ingevoerd.
Een belangrijke extra moeilijkheid bij de introductie van waterafdunbare verven ligt vaak in de kosten die nodig zijn om een bestaande lakstraat aan te passen.

Emulsieverven ('latexverven') [9]
Het bindmiddel wordt hierbij gevormd door geëmulgeerde polymeerbolletjes met een deeltjesgrootte van 0.1-3 μm. Het polymeer wordt gevormd door emulsiepolymerisatie via een radicaalmechanisme van onverzadigde monomeren zoals vinylesters, (meth)acrylesters, maleïnezuuresters, styreen, etc. Filmvorming geschiedt door samenvloeien van de polymeerbolletjes. ('coalescentie'). Emulsies bevatten meestal nog een deel organisch oplosmiddel – vooral glycolen. Daarnaast is een groot aantal additieven noodzakelijk zoals antischuimmiddelen, antiuitzakmiddelen, coalescentieagents – in feite tijdelijke weekmakers – etc.
Latexverven worden inmiddels reeds een groot aantal jaren gebruikt, o.a. voor muurverven, waar ze de klassieke typen vrijwel hebben verdrongen. Veel research vindt momenteel plaats naar de 'glansemulsies', voor toepassing op hout en metaal. Momenteel bereiken deze de eigenschappen van de alkydharsen nog niet geheel, met name door slechte natte hechting en moeilijke applicatie onder vochtige omstandigheden. Voordelen zijn echter het goede glansbehoud en gunstige waterdampdoorlatendheid. Onderzocht worden verbeteringsmogelijkheden als het inbouwen van functionele groepen ter verbetering van de hechting; opbouw van deeltjes die inwendig andere structuur en eigenschappen hebben dan aan het oppervlak ter verbetering van coalescentie en vloei; modificatie met reactieve groepen aan het deeltjesoppervlak om een zekere chemische doorharding te verkrijgen.
Verwacht mag worden dat emulsieverven langzamerhand de alkydharsen voor algemene bouw en doe-het-zelf verf toepassingen zullen vervangen. Belangrijk zal hierbij vooral ook zijn of de gebruiker bereid is met een iets lager glansniveau genoegen te nemen, zoals bijvoorbeeld in de Verenigde Staten en Scandinavië reeds gebruikelijk is.

Toekomst

Voor de nabije toekomst mag vooral een voortzetting van de huidige ontwikkelingen worden verwacht. Al te snelle wijzigingen zullen zich vermoedelijk niet voordoen aangezien:
– veelal langdurige buitenexpositieproeven (2 jaar Florida voor autolakken) nodig zijn voor overgegaan wordt op een nieuw verfsysteem.
– introductie van een nieuw verfsysteem voor een industriële toepasser zeer grote investeringen vereist in wijzigingen in lakstraat, moffelovens, etc.
– acceptatie van nieuwe verfsystemen door professionele gebruikers en consumenten slechts langzaam verloopt.

Ten aanzien van de verschillende ontwikkelingen lijken de volgende uitspraken verantwoord:
– Zinkchromaat zal vermoedelijk op niet al te lange termijn volledig worden vervangen door zinkoxyde/zinkfosfaat.
– Het verbruik van loodmenie zal weliswaar dalen maar met name in de onderhoudssector een zekere toepassing blijven vinden.
– In de industrielakken lijken vooral de waterafdunbare gunstige perspectieven te hebben. Vermoedelijk zijn deze wat minder gunstig voor de high-solids (speciaal de één-component high-solids) en waarschijnlijk ook voor EBC.
– Alkydharsen zullen langzamerhand door emulsies worden vervangen maar zeker nog jaren belangrijk blijven.

Vanzelfsprekend zal de verfindustrie sterk afhankelijk blijven van ontwikkelingen in de polymeerchemie, zoals verdere sturing van polymerisatieprocessen en de ontwikkeling van

nieuwe typen polymeren zoals de vloeibaar-kristalpolymeren.
Belangrijke impulsen zullen verder afkomstig zijn uit verbeterde inzichten in fundamentele aspecten als hechting, degradatie, corrosie die mogelijk worden gemaakt door moderne instrumentele technieken.

Literatuur

1. M. Ragg, Schiffsbodenfarben und Schiffsanstrichmittel, Grau, Berlijn, 1954.
2. C. P. A. Cappelmeier, Moderne Lakverven, Diligentia Amsterdam, 1949, pg 1-23.
3. Jaarverslag Vereniging van Verf en Drukinktfabrikanten, 1981.
4. Farbe und Lack, *92* no. 2, 1986, pg 149.
5. J. Ritz, III. H. F. Mark-symposium, nov. 1984.
6. Private communication T. Doorgeest, Verfinstituut TNO.
7. S. E. Young, The curing of organic coatings by high energy radiation processes, Progress in Organic Coatings *4*, no. 4, dec. 1976, pg 225-249.
8. Oil and Colour Chemist's Association Australia, Surface Coatings Vol I – Raw Materials and their usage, Tafe Educational Books, Kensington Australia 1983, hoofdstukken 22-23.
9. T. Yanagihara, The recent progress of acrylic emulsion for coating industries, Progress in Organic Coatings *2*, no. 3 1983, pg. 205-218.

Ir. C. Sonneveld – Instituut voor Verpakking TNO (Delft)

VERPAKKINGEN

In vergelijking met andere materialen is het gebruik van kunststoffen voor verpakkingsdoeleinden relatief nieuw. Door de eeuwen heen was er behoefte aan verpakkingen en verpakkingsmaterialen. Veelal met als doel goederen te bundelen en ze daarmee transporteerbaar te maken, maar ook als bescherming tegen bederf. Als voorbeelden van 'oude' verpakkingen kunnen worden genoemd:
- boombladeren om etenswaren in te wikkelen ter voorkoming van uitdroging en aantasting door insekten;
- waterzakken van dierenhuiden;
- manden van hout en stengelmateriaal;
- keramische potten en vazen.

Plantaardige vezels zoals jute en sisal werden al vroeg voor verpakkingsdoeleinden toegepast. Papier is reeds heel lang bekend (ca. 3000 v. Chr.), maar werd pas omstreeks het jaar 1000 na Chr. door de Egyptenaren als verpakkingsmateriaal gebruikt. Dit geldt eveneens voor glas. Rond 300 v. Chr. werd de techniek van het glasblazen bekend, waardoor de Romeinen in staat waren flessen te vervaardigen voor het verpakken van wijn. Pas in de 17de eeuw ontstond er zoiets als een 'flessenindustrie'. De echte doorbraak kwam aan het begin van deze eeuw, toen men er in slaagde een automatische flessenblaasmachine te bouwen.
Metalen verpakkingen werden omstreeks 1730 in de vorm van blikken bussen voor het eerst toegepast. Pas na de ontdekking van het hitte-sterilisatieproces in 1811 is de blikverpakking voor geconserveerde levensmiddelen tot grote ontwikkeling gekomen.
Uit deze summiere historische beschouwing blijkt dat kunststoffen als verpakkingsmateriaal inderdaad nog erg 'jong' zijn. Alhoewel reeds in 1862 de eerste kunststof (celluloid) werd gegenereerd, kwamen de meeste kunststoffen pas na de Tweede Wereldoorlog tot ontwikkeling.

Ontwikkelingen na de Tweede Wereldoorlog

Met de ontwikkeling van de kunststoffen werden aan de verpakkingstechnologie geheel nieuwe mogelijkheden toegevoegd. Daarenboven werd het, als gevolg van de ontwikkelingen in de samenleving (zowel in economische als in maatschappelijke zin), noodzakelijk om goederen met een geheel andere doelstelling te vepakken dan voorheen. Met andere woorden: de functies van de verpakking werden in aantal uitgebreid. Niet alleen het *bundelen* en *transporteerbaar* maken van de goederen was belangrijk, ook de *kwaliteitsborging* van de goederen (mechanische, fysische en chemische bescherming) moest meer in acht worden genomen. Voorts werd de verpakking steeds meer gebruikt als *verkoopinstrument* (vooral bij de consumentengoederen) als gevolg van de veranderende distributiepatronen (de winkel op de hoek werd supermarkt). Dit maakte het nodig dat uiterlijk en grafische vormgeving meer en meer werden afgestemd op het gedrag van de potentiële koper van het produkt. Een voorbeeld van een dergelijke ontwikkeling is de cosmeticaverpakking.

Eén van de belangrijkste functies van zo'n verpakking is het verkopen van 'hoop'. Ook in de levensmiddelensector is het 'verkoopargument' van de verpakking door de opkomst van de zelfbedieningswinkels een overlevingsvoorwaarde geworden. Op het winkelschap moet de verpakking het produkt herkenbaar maken voor de potentiële koper (foto 1). Een volgende functie die

Foto 1. Met de opkomst van de zelfbedieningswinkels is de presentatie van het produkt één van de belangrijkste functies van de verpakking geworden.

de verpakking meer en meer kreeg is die van het *'gebruiksgemak'*.
Hieronder wordt verstaan de mate van hanteerbaarheid van de verpakking bij het gebruik c.q. verbruik van het produkt. Enkele aspecten die hierbij een rol kunnen spelen zijn o.a.: openen, (her)-sluiten, doseermogelijkheden, bewaring etc. Een relatief nieuwe functie voor de verpakking is die van *informatiedrager*. Met name bij levensmiddelen moet een zekere hoeveelheid informatie over het produkt (informatie die vroeger door de kruidenier mondeling werd bijgeleverd!) wettelijk op de verpakking worden aangebracht.

Toepassingen

Een verpakking heeft dus verscheidene functies. Hieruit vloeit een groot aantal eisen m.b.t. het te gebruiken verpakkingsmateriaal en/of middel voort. De kunststoftechnologie maakte het in veel gevallen mogelijk de voor het verpakkingsdoel vereiste eigenschappen in één, al of niet gecombineerd, materiaal te verenigen tegen een economisch aanvaardbare kostprijs. Dit heeft ertoe geleid dat bij de hedendaagse verpakkingstechnologie de kunststoffen niet meer zijn weg te denken. In alle denkbare verschijningsvormen worden de kunststoffen momenteel in verpakkingen toegepast.
Hoewel een goede gebruiksstatistiek voor verpakkingsmiddelen in Nederland helaas nog steeds niet voor handen is, wordt het gebruik (1985) aan verpakkingsmaterialen geschat op ca. 7 miljard gulden per jaar. Hiervan nemen de kunststoffen ca. 25% in. Ter vergelijking: papier + karton ca. 40%; metaal ca. 23% en hout ca. 5%. De verhouding tussen de verschillende materiaalgroepen varieert de laatste jaren niet zoveel, alhoewel er wel een lichte stijging van het kunststofgebruik is te constateren ten koste van vooral de materialen metaal en glas.

Stijve en flexibele verpakkingen

Kunststoffen worden zoals gesteld in allerlei verschijningsvormen in verpakkingen toegepast. Zoals in nevenstaand schema is weergegeven kunnen ruwweg twee hoofdvormen worden onderscheiden, nl. de stijve of rigide kunststof verpakkingen en de flexibele verpakkingen.
Rigide kunststof verpakkingen worden veelal toegepast in de meermalige sector, d.w.z. de verpakking wordt meerdere malen voor dezelfde produktsoort gebruikt. Als voorbeeld hiervan kennen wij allen de bier- en frisdrankkratten en de grijze veilingkisten (foto 2). Eenmalige of wegwerpverpakkingen komen in dit produktsegment ook voor; denk maar aan alle kunststof potjes en flessen in de sector consumentenverpakkingen, maar ook de vaten, emmers en bakken in de meer industriële sector. In het algemeen betreft het hier enkelvoudige materialen. Mechanische eigenschappen vormen voor deze typen verpakkingen vaak de belangrijkste criteria. Daarnaast kunnen eigenschappen zoals chemische bestandheid (chemicaliënverpakkingen), UV-bestandheid en barrière-eigenschappen belangrijke criteria zijn bij de materiaalkeuze.

Foto 2. Meermalige kunststof containers, bakken en kratten (veelal vervaardigd uit HDPE of PP-copolymeer) worden o.a. toegepast bij de aanvoer van snijbloemen op de veilingen.

Flexibele materialen (films en folies) komen in allerlei hoedanigheden en combinaties voor. Hoewel nog een groot deel van de flexibele kunststof verpakkingsmaterialen als enkelvoudigmateriaal in de verpakkingssektor worden toegepast (palletwikkelmaterialen (foto 3), industriële zakken etc.) zijn zij toch vaak voorzien van een coating om bepaalde eigenschappen (hechting, statistische lading) te verbeteren. Veelal worden echter combinaties van materialen toegepast om het scala van gewenste eigenschappen te bereiken. Zo kunnen bijvoorbeeld barrière-eigenschappen worden verbeterd door twee verschillende kunststoffen via co-extrusie samen te voegen. In veel gevallen worden kunststoffen ook gecombineerd met niet-kunststof materialen.

Voorbeelden zijn:
– papier/aluminium/PE combinatie.
Hier fungeert het papier als drager voor het aluminium en het beschermt het aluminium tegen

mechanische beschadiging. Het aluminium dient als licht-, gas- (O_2, CO_2, N_2) en waterdampbarrière. Het PE fungeert als waterdampbarrière, als sealmedium en als mechanische bescherming van het aluminium. De papierlaag dient in dit geval tevens als draagmedium voor de bedrukking.
Toepassing: o.a. vruchtensapverpakkingen en koffiecreamer.
– Papier/PE combinatie.
Het papier fungeert als drager (stijfheid; karton) en het PE (veelal als coating) als vochtbarrière en sealmedium.
Toepassing: melkkartons, suikerzakjes, diepvrieskartons, etc.

Foto 3. Met als doel een betere stabiliteit, alsook bescherming tegen vocht (neerslag) worden palletladingen vaak voorzien van een PE-krimphoes of een spiraalgewikkelde rekfolie.

Materialen worden niet alleen gecombineerd om de barrière-eigenschappen te verbeteren, maar ook met het oog op verwerking op verpakkingsmachines, bedrukkingsmogelijkheden, mechanische versterking en fysische en/of chemische produktbeïnvloeding (migratie). Het combineren van met name flexibele verpakkingsmaterialen kan zoals gezegd plaatsvinden door co-extruderen, maar ook door lamineren, lakken en coaten.

Een groot voordeel van de kunststof verpakkingsmaterialen is de mogelijkheid om de verpakking tijdens het verpakkingsproces te vormen. Bij de combinaties met papier en aluminium is dit beperkt tot het mechanisch vormen van de verpakking vanuit een rol of vel materiaal. Bij de flexibele en semi-flexibele kunststof materialen kan dit ook gebeuren d.m.v. thermovormen. Hierbij wordt het vlakke basismateriaal (dikke folie of plaat) opgewarmd tot in het verwekingstraject van de kunststof, waarna de verpakking mechanisch of pneumatisch wordt gevormd, met produkt gevuld en gesloten. Uiteraard zijn hiervoor alleen kunststoffen of kunststofcombinaties met een relatief groot verwekingstraject geschikt.
Voorbeelden: verpakking van stukken kaas, zuivelbekers, diepvriesmaaltijden, interieurs voor apparaten verpakking, zachtfruitbakjes, etc.
Kunststoffen worden ook in allerlei onderdelen van verpakkingen toegepast (zie onderstaand schema).
Eveneens worden kunststoffen op of in andere materialen verwerkt ter veredeling. Een voorbeeld van deze methode is het coaten van:
– PE op papier t.b.v. vochtwering en/of lasbaarheid.
– binnenzijde blikken busjes ter voorkoming van contaminatie van de inhoud.
– glazen flessen ter voorkoming van krassen.

Schematisch overzicht kunststof verpakkingen

a) Stijve of rigide verpakkingen:
- kratten, bakken, tray's
- emmers, bloemencontainers
- flessen, potten
- pallets
- vaten, drums

b) Flexibele verpakkingen:
- folie of film:
  - monomaterialen
  - co-extrudaten
  - laminaten:
    kunststof-kunststof combinaties
    kunststof-papier/karton combinaties
    kunststof-metaal combinaties

  geweven of gebreide vezels:
  - net-zakken
  - geweven zakken
  - omsnoeringsmiddelen

c) Kunststof verpakkingsonderdelen:
- bag in box systemen (kunststof zak in kartonnen doos),
- kunststof binnenliners metalen vaten,
- flesdoppen en inlay's, afdichtingen in metalen verpakkingen, e.d.
- schokwerende materialen (vormvulstukken etc.),
- interieurs voor apparaten verpakkingen,
- afsluitdeksels voor vaten en busjes en kokers,
- sluitclips voor zakken,
- vensters in vouwdoosjes,
- etc.

Toekomstige ontwikkelingen

Zoals reeds gesteld neemt het kunststofaandeel op de verpakkingsmateriaalmarkt toe. Deze toename is voornamelijk toe te schrijven aan het vervangen van niet kunststof verpakkingen door kunststof verpakkingen. Deze trend wordt deels veroorzaakt door een steeds toenemende vraag naar goedkopere, lichtere en toch hoogwaardige verpakkingsmaterialen en deels door modificaties van kunststoffen, waarbij tekortkomingen in materiaaleigenschappen ten opzichte van andere verpakkingsmaterialen worden opgeheven.

Rem op de groei

Het is mogelijk dat de toename van het kunststof aandeel in de verpakkingsmarkt wordt afgeremd door een groeiende aversie tegen het stijgen van het kunststof aandeel in de afvalstroom. Zeker bij een toenemend gebruik van eenmalige vepakkingen ten koste van meermalige (retour) verpakkingen is de kunststof verpakking in het nadeel.
De (eenmalige) kunststof verpakking is immers in het milieu niet of nauwelijks afbreekbaar. Bovendien bestaat het materiaal vaak uit een combinatie van verschillende kunststoffen of van kunststoffen met niet-kunststoffen. Afgezien van de problematiek van het scheiden van kunststofafval van de rest van het afval, leveren de gecombineerde materialen problemen op bij het eventueel herverwerken of recyclen omdat de verschillende basismaterialen niet op dezelfde manier te verwerken zijn. Hoewel het afvalprobleem reeds sinds het begin van de jaren 70 de nodige aandacht heeft gehad, zijn er nu ontwikkelingen gaande die duiden op een serieuzere aanpak. Wellicht wordt PVC (één van de meest voorkomende verpakkingsmaterialen), vanwege minder gunstige gevolgen voor het milieu bij verbranding en storting, in de toekomst als verpakkingsmateriaal verboden. Een geheel of gedeeltelijk verbod van PVC zal de verpakkingsindustrie voor grote problemen stellen vervangend verpakkingsmateriaal te zoeken.
Een andere ontwikkeling is de onlangs door de EEG uitgebrachte 'richtlijn drankenverpakkingen'. Hierin hebben de lidstaten zich verplicht te streven naar verpakkingssystemen voor dranken met een minimale milieubelasting. In concreto betekent dit o.a. meermalige verpakkingen en/of herverwerkbare c.q. herbruikbare materialen.

Een derde ontwikkeling is de toenemende vraag naar een milieukeur/label voor produkten. Dit milieulabel zou moeten aangeven in welke mate het produkt (incl. produktie, opslag, vervoer, gebruik, afvalfase) het milieu belast. Het is duidelijk dat de verpakking van een produkt hiervan een wezenlijk onderdeel uitmaakt.

Samenvatting

Samenvattend kan worden gesteld dat de kunststoffen heden ten dage een niet meer weg te denken plaats in de verpakkingstechnologie hebben ingenomen. Voornamelijk als gevolg van veranderde economische en maatschappelijke patronen (levensstandaard, distributiepatronen, etc.) hebben kunststoffen door hun veelal gunstige prijs-prestatie-verhouding deze positie kunnen innemen. In de nabije toekomst zullen kunststoffen nog verder opdringen waarbij echter wel in toenemende mate rekening moet worden gehouden met schaarste van grondstoffen en met de belasting van het milieu. Ook zal de vraag naar nog hoogwaardiger materialen toenemen. De technologie-ontwikkelingen zullen zich in de nabije toekomst dan ook moeten richten op hoogwaardiger verpakkingen met een minimale milieubelasting.

Ir. M. J. M. Luijten - Volvo Car BV (Helmond)

AUTOMOBIELBOUW

In dit artikel wordt een kort overzicht gegeven van de toepassing van kunststoffen in automobielen, met name in personenauto's. De laatste jaren is er een toename van het gebruik van kunststoffen in auto's te zien. Getracht zal worden de ontwikkeling van het gebruik van materialen en van kunststoffen in het bijzonder weer te geven. Ook worden verwachtingen voor het gebruik van kunststoffen in auto's voor de nabije en iets verdere toekomst gegeven.

De eerste auto: gemotoriseerde koets

De eerste auto's met Otto-motor werden 100 jaar geleden gebouwd en toonden een traditioneel materiaalgebruik; in feite waren het gemotoriseerde koetsen. Zo hadden ze een houten chassis en vaak houten spaakwielen. De stoelen en banken waren bekleed met leer. Alleen de mechanische delen, bijv. motor, versnellingsbak, stuurmechanisme en bladveren, waren van staal. De carrosserie werd gemaakt van hout, staal en textielweefsels. In die tijd werden kunststoffen (en rubber!) gebruikt vanwege hun zeer specifieke eigenschappen: tot ong. 1900 zijn bijv. de rubber banden massief, na die tijd worden luchtbanden steeds meer toegepast. Rubber vindt men ook in bijv. koelwaterslangen; het is namelijk het enige materiaal dat voor deze toepassingen voldoet. Rond die tijd worden kunststoffen (fenolharsen) gebruikt in ontstekingsinstallaties vanwege hun elektrisch-isolerende eigenschappen.
In de jaren die volgen wordt gewerkt aan de technische vervolmaking van de auto en aan grootschalige produktie. Hout en textielweefsel worden vervangen door staal en aluminium.
H. Leland past in 1908 het principe van verwisselbare onderdelen toe op auto's. In dat jaar produceert Ford auto's met behulp van de lopende band. Tot na de Tweede Wereldoorlog blijven de toepassingsgebieden van kunststoffen en rubbers onveranderd.

Grote veranderingen na 1950

Dan worden rond 1950 PVC-folies voor interieurbekleding ingevoerd, en in 1954 komen de eerste auto's met een GVK-carrosserie op de markt (Chevrolet Corvette en Volvo P1900, zie foto. 1). Deze ontwikkeling heeft zich niet doorgezet voor grote series, hoofdzakelijk vanwege fabricagetechnische problemen. Fabrikanten zoals Lotus gebruiken nog steeds GVK-materiaal (verwerkt d.m.v. vacuüm-injectie) voor kleine series carrosserieën.

Foto 1. Volvo P1900 met kunststof carrosserie, 1954.

Vanaf de jaren vijftig groeit het gebruik van kunststoffen gestaag. Hierbij is de verwerking in het auto-interieur het verst gevorderd. Later zijn ook onderdelen aan de buitenkant van de auto gekomen.

Huidige Situatie

Op dit ogenblik is op gewichtsbasis gemiddeld 8% van de auto van kunststof (zie fig. 1). Als een gemiddelde auto een gewicht van 900 kg heeft, betekent dit dat er ongeveer 72 kg kunststof per auto in wordt verwerkt. Enige getallen voor koplopers in het kunststofverbruik zijn:

Audi 100	155 kg
Volvo 480 ES	124 kg
Citroën BX	90 kg
Volkswagen Golf	88 kg

Als gekeken wordt welke onderdelen van kunststof worden gemaakt blijkt dat ongeveer tweederde deel voor het interieur wordt gebruikt (dashboard's, stoelkussens, bekledingsfolies, panelen, bakjes, verwarmings/luchtverversings-

Figuur 1. Gemiddelde verdeling van het materialengebruik in personenauto's.

systeem etc.). Het resterende derde deel wordt toegepast in
- de elektrische installatie.
- slangen, vloeistofreservoirs en andere technische delen onder de motorkap.
- sierstrips, panelen, roosters, bumperhuiden en spoilers, d.w.z. delen aan de buitenkant van een auto.

Uitgesplitst naar kunststofsoorten (zie fig. 2) blijkt PVC het meest gebruikt te worden (bekledingsfolies, maar ook bijv. underbody coating). Hierna komt PP, waarmee bijv. delen in het interieur (dashboard, verwarming) gemaakt worden.
PUR vindt zijn toepassing grotendeels in de geschuimde stoelkussens en schuimfolies op dashboards en andere panelen. ABS is voor het grootste deel ook in het interieur te vinden, bijv. panelen en luchtuitstroomopeningen.
Voor het tonen van voorbeelden van toepassingen

Figuur 2. Gemiddelde verdeling naar kunststofsoorten.

van kunststoffen in huidige auto's (zowel in serie geproduceerde auto's als prototypes) zal een indeling in functionele bouwgroepen gemaakt worden. Per groep zullen een aantal voorbeelden kort worden omschreven.

Body
De body is het dragende en tegelijkertijd vormgevende deel van de auto. Het meest gebruikte materiaal is staalplaat. Er is echter een aantal auto's, waarbij de vormgevende functie geheel of ten dele door kunststofpanelen vervuld wordt, zoals bijv.:

Citroën BX	SMC motorkap, BMC achterklep.
Pontiac Fiero	Alle buitenpanelen van kunststof (zie fig. 3).
Renault Espace	Alle buitenpanelen van SMC.
Volvo 480 ES	SMC motorkap en frontpanel.

SMC: Sheet Molded Compound / TPO: Thermo Plastic Olefin
RIM: Reaction Injection Molded Urethane / R. RIM: Reinforced RIM

Figuur 3. Kunststof bodypanels op de Pontiac Fiero.

Dit zijn allemaal auto's die in serie geproduceerd worden in middelgrote tot grote series. Er zijn ook auto's gebouwd waarbij de structurele functie van de body door kunststof materiaal vervuld wordt. Dit zijn echter allemaal prototypes. Vaak wordt hier, vanuit oogpunt van sterkte en stijfheid, gebruik gemaakt van sandwich constructies.

Onderstel
In deze bouwgroep horen delen als stuurinrichting, remmen, wielen, banden, wielophanging en veersysteem. Dit zijn dus veelal zeer hoog belaste componenten. De meest toegepaste materialen zijn gietstaal, plaatstaal en gegoten aluminium. Er zijn niet veel toepassingen van kunststofdelen op in serie geproduceerde auto's bekend, behalve dan de rubberblokken voor wielophangingspunten, kunststof lagerschalen in kogelgewrichten en natuurlijk de banden zelf. In deze groep mogen echter de kunststof bladveren van de Chevrolet

Figuur 4. Bertin vering/wielophanging.

Corvette niet onvermeld blijven. Op prototypeschaal worden deze delen wel vervaardigd, voorbeelden hiervan zijn:
- Bertin wielophanging/vering (fig. 4).
- GM wielen, SMC materiaal.
- Volvo LCP pedalbox, glasvezelversterkt polyamide.
- BMW stuurkolommen, gewikkeld glasvezelversterkte kunststof.

Motor/aggregaten
Onderdelen uit deze bouwgroep zijn, behalve de motor ook het koelsysteem, carburatiesysteem, vloeistofreservoirs etc. Een aantal delen wordt in kunststof gemaakt, bijv.:
- waterkasten van radiateurs.
- luchtinlaatsysteem tot aan carburateur of gasklephuis.
- koelvloeistofreservoirs, ruitenwisservloeistofreservoirs.
- koelventilator.
- benzinetanks.
- slangen.

Het zijn dus veelal technische delen, die aan een hoge temperatuurbelasting blootstaan, en die aan bepaalde eisen van chemische bestendigheid dienen te voldoen.
Op prototypeschaal worden delen als kleppendeksels en inlaatspruitstukken ontwikkeld (foto 2). Nog verdergaand zijn de ontwikkelingen van structurele, hoogbelaste motordelen zoals bijv. drijfstangen en klepstelen. Zo maakt Polimotor een motor waarin veel kunststofdelen gebruikt worden (foto 3).

Aandrijving
Tot deze bouwgroep behoren componenten als koppeling, versnellingsbak en aandrijfassen. In de huidige in serie geproduceerde auto's worden kunststoffen maar weinig toegepast. Typische voorbeelden zijn afdekpanelen van koppelingshuizen of versnellingsbakhuizen.

Op prototypeschaal worden aandrijfassen ontwikkeld. Geheel nieuw in deze groep is de toepassing van vliegwielen voor energieopslag, waarvan ook prototypes in versterkte kunststoffen bekend zijn.

Trim interieur
Hiertoe worden gerekend componenten als dashboards, interieurverwarming en -beluchting, stoelen, vloer- en hemelbekleding en afdekpanelen. Veel van deze componenten bestaan grotendeels uit kunststoffen, bijv.:
- kanalen, kleppen en uitstroomroosters van het verwarmings/beluchtingssysteem.
- stoelkussens.
- hemelbekleding van PVC-folie of geschuimd PUR.

Foto 2. Porsche inlaatspruitstuk.

Foto 3. Kunststofdelen in de Polimotor verbrandingsmotor.

– PVC-folies op dashboards, stuurwielen en afdekpanelen.
Een nieuwe toepassing in deze bouwgroep zijn stoelen waarvan de dragende structuur in kunststof uitgevoerd is.

Trim exterieur
Hierbij moet gedacht worden aan onderdelen als spiegelhuizen, handgrepen, sierlijsten en afdekstrips, grilles en roosters, wieldoppen, spoilers en bumperbekleding. Ook hier is het gebruik van kunststoffen afhankelijk van de techniek. Vaak worden bovengenoemde onderdelen gemaakt van gespuitgiet thermoplast materiaal. De kunststoffen die gebruikt worden moeten voldoen aan hoge eisen ten aanzien van weersbestendigheid, vormnauwkeurigheid, en indien van toepassing, lakbaarheid. Meestal zijn deze delen zwart ingekleurd, soms worden ze gelakt (wieldoppen, bumperhuiden). Op de Citroën BX worden in een contrastkleur ingekleurde bumperhuiden toegepast. Op prototypeschaal wordt de toepassing van PC voor gebruik als beglazingspanelen uitgeprobeerd.

Elektrische installatie
In deze bouwgroep horen delen als de ontstekingsinstallatie, verlichting, stroomvoorziening (generator, accu), schakelaars, stekkers bekabeling etc. Van oudsher worden kunststoffen hier gebruikt vanwege de goede elektrische isolatieeigenschappen.
Nieuwe toepassingen op dit gebied zijn de koplampunits, waarvan de reflector en soms het lensdeel van kunststof gemaakt worden (foto 4).

Foto 4. Kunststof koplamphuizen.

Toekomstverwachting

Bij drie bouwgroepen, t.w. trim interieur, trim exterieur en de elektrische installatie, is het gebruik van kunststoffen al zodanig ingeburgerd, dat het niet te verwachten is dat er op grote schaal meer kunststof delen toegepast zullen worden.
Mogelijkheden zijn er nog voor stoelen, koplampen en/of beglazingspanelen.
Van de resterende vier groepen kan verwacht worden, dat op korte termijn alleen in de groep bodypanels meer kunststoffen toegepast gaan worden, omdat op dit gebied de ontwikkelingen het verst gevorderd zijn.
Drempels voor grootschalige toepassing zijn:

Lakbaarheid en uiterlijk van panelen
Er is een trend naar het gebruik van kunststoffen die tegen hogere temperaturen bestand zijn, en dus in gebruikelijke lakstraten gelakt kunnen worden. Anderzijds is er een trend naar het gebruik van laksystemen met lagere uithardingstemperaturen.

Maakbaarheid en economie van de panelen
De cyclustijden van het SMC persen zouden verder geoptimaliseerd moeten worden voor een toepassing van bodypanels op grote schaal. Indien dit bereikt wordt, zullen ook kostprijzen gunstiger komen te liggen.

De structurele bodydelen, onderstel-, motor en aandrijvingsdelen zijn allemaal mechanisch hoogbelaste delen waarvoor, indien een constructie in kunststof gemaakt wordt, de toepassing van met lange georiënteerde vezels versterkte kunststoffen onvermijdbaar lijkt te zijn.
Het is technisch gezien mogelijk deze materialen in de genoemde bouwgroepen toe te passen, echter alleen in enkelstuksfabricage. Het ontbreekt hier in feite aan geschikte processen om de materialen in korte cyclustijden en op een reproduceerbare manier te verwerken tot eindprodukten. Indien ontwikkelingen op dit gebied tot resultaten leiden zullen ook op langere termijn kunststoffen in een groter aandeel toegepast gaan worden in auto's.

De vervanging van traditionele materialen door kunststoffen gebeurt in de auto-industrie om een aantal redenen, waarvan de belangrijkste zijn:
– Kostenbesparing: de grondstofprijzen van kunststoffen zijn in het algemeen hoger dan die van staal of aluminium. Zelfs als men een vergelijking maakt tussen onderdelen met een gelijke functionaliteit, die in kunststof en bijv. staal gemaakt zijn, blijken de materiaalkosten voor het kunststoffen deel hoger te zijn dan voor het stalen deel. Kunststof kan hier toch scoren door een betere verwerkbaarheid en minder nabewerkingen (thermoplast spuitgieten) of door meer mogelijkheden voor integratie van onderdelen en dus minder montagekosten.
– Gewichtsbesparing: De toepassing van kunststoffen leidt in het algemeen tot delen met een

lager gewicht dan eenzelfde deel in staal of zelfs aluminium. Deze gewichtsbesparing heeft een aantal afgeleide zaken tot gevolg, waarvan een lager brandstofverbruik het belangrijkst is.
Verder zijn er nog een aantal andere voordelen verbonden aan het gebruik van kunststoffen, bijv.:
- Kunststof roest niet. De eerlijkheid gebiedt te zeggen dat kunststoffen wel onderhevig zijn aan veroudering, o.a. door weersinvloeden, en aan kruip. Door hiermee tijdens de constructie van een component rekening te houden hoeft dit in de praktijk niet tot problemen te leiden.
Betere stylingsmogelijkheden voor kunststoffen.

Natuurlijk hangt de toekomst van het gebruik van kunststoffen ook af van ontwikkelingen op andere gebieden. Als bijvoorbeeld kan hier genoemd worden het HSLA-staal, dat vergeleken met normale staalsoorten een hogere sterkte en vergelijkbare verwerkingsmogelijkheden heeft, waardoor het mogelijk wordt lichter te construeren. Ook wordt steeds meer verzinkt staalplaat in de carrosseriebouw verwerkt, waardoor een ander voordeel van kunststoffen wegvalt. Heel belangrijk blijven verder ook de prijsontwikkelingen van de verschillende kunststoffen in relatie tot die van andere materialen.
Samenvattend kan gezegd worden dat men reëel optimistisch kan zijn voor een verdere toepassing van kunststoffen in automobielen.

Drs. P. C. Limburg – Enka BV, Research Institute (Arnhem)

TEXTIEL

Het begrip 'textiel' wekt waarschijnlijk associaties op die een onvolledig beeld geven van dit toepassingsgebied. In feite gaat het hier om al die toepassingen waarin kunststoffen in de vorm van garens of vezels worden toegepast.
Te onderscheiden zijn dan de volgende gebieden:
- kledingtextiel
- huishoudtextiel en woninginrichting en
- textiel voor industriële en technische toepassingen.

Op al deze gebieden is de mensheid tot ver in de negentiende eeuw aangewezen geweest op de produkten die de natuur te bieden had. De vlasteelt was al zo'n 7000 jaar voor het begin van onze jaartelling in Europa bekend. In India werd al duizenden jaren katoen verbouwd en verwerkt, terwijl in het Midden-Oosten wol van oudsher het textielprodukt was. China weet duizenden jaren het geheim van de zijdeteelt te bewaren, de enige natuurlijke 'eindloze' draad.

De eerste 'man-made fibre' is waarschijnlijk zo'n 3500 jaar geleden in Egypte geproduceerd waar men de technick van het maken van glasdraden beheerst schijnt te hebben, een kunde die in 1832 opnieuw werd uitgevonden in Engeland.
Pas in de tweede helft van de negentiende eeuw zien wij de eerste aanzetten tot wat nu de chemische-vezelindustrie is. In die periode leert men cellulose chemisch zo te modificeren, dat het oplosbaar wordt en vindt men oplossystemen voor cellulose zelf.

In 1846 lukt het Christian Schönbein in Basel door nitreren van katoen nitrocellulose te maken. In 1855 verkrijgt George Audemars in Lausanne octrooi op het trekken van draden uit een oplossing van nitrocellulose en caoutchouc.
Eduard Schweizer in Zürich vindt in 1857 dat cellulose oplosbaar is in het tetramine Cu(II)oxyde.

Ten slotte vinden Charles Cross, Edward Bevans en Clayton Beadle in Engeland het viscoseproces uit. In dit proces wordt cellulose met natronloog omgezet in natroncellulose die men laat reageren met CS_2 tot xanthogenaatcellulose. Dit xanthogenaat is oplosbaar in verdunde loog en kan tot dunne draden worden versponnen waarna door afsplitsing van CS_2 weer cellulose wordt teruggevormd.

Toch zijn het niet de Zwitsers of de Engelsen die met de eer gaan strijken de eerste commerciële produktie van chemische vezels te starten. De Franse graaf Hilaire de Chardonnet opent n.l. in 1891 de eerste 'kunstzijde'-fabriek ter wereld in Besançon met een produktie van 50 kg! per dag, gebaseerd op nitrocellulose. In hetzelfde jaar start in Oberbruch in Duitsland een produktie van cellulose draden gebaseerd op het oplossen van cellulose in koperoxyde-ammoniak, het z.g. Cuoxam proces.

Dit materiaal was bestemd om, na carboniseren, te dienen als gloeidraden voor lampen.
Het natuurlijke polymeer cellulose blijft tot de 2e wereldoorlog vrijwel de enige grondstof voor de chemische-vezelindustrie. De totale wereldproduktie is in 1940 opgelopen tot iets boven de 1 miljoen ton, ongeveer half 'eindloos' filament garen en half kort gesneden vezels, in afmetingen vergelijkbaar met katoen en wol.

De aanzet tot de vol-synthetische-vezelindustrie wordt gegeven door fundamenteel wetenschappelijk onderzoek. Het is met name het werk van Hermann Staudinger, gepubliceerd in 1925, waaruit blijkt dat lineaire polymeren een grote neiging tot draadvorming bezitten. De echte pionier is hier Wallace Carothers, die in 1928 zijn werk aan de Harvard University publiceert over polycondensatie van difunctionele verbindingen tot ketenpolymeren. Hij stapt dan over naar de industrie en vindt in 1930 alifatische polyesters, die verstrekbare draden geven. De smeltpunten liggen echter te laag voor praktische toepassingen. Hij gaat zijn aandacht dan richten op polyamiden en produceert in 1935 het eerste nylon 6.6 garen, het lineaire polyamide gebaseerd op adipinezuur en hexamethyleen diamine. De commerciële produktie volgt snel, zodat in 1940 de marktintroductie kan plaatsvinden. Dit is het begin van de stormachtige ontwikkeling van de synthetische-vezelindustrie (zie tabel 1).

Tabel 1. Wereldproduktie chemische vezels (in .000 tonnen/jaar).

1940	5
1945	17
1950	70
1955	260
1960	700
1965	2.040
1970	4.810
1975	7.460
1980	10.700
1985	12.830

De ontwikkelingen volgen elkaar dan snel op. Binnen een tijdsbestek van enkele jaren worden de drie grote synthetische vezelprodukten: polyamide, polyester en polyacryl tot ontwikkeling gebracht, de drie produkten die ook nu nog meer dan 90% van de markt beheersen. In 1938 wordt in Duitsland het nylon 6 polymeer ontwikkeld, het polymeer van caprolactam, in Engeland in 1941 het polyethyleen-terephtalaat en in 1942 het spinnen van polyacrylnitril, een polymeer dat voor meer dan 85% uit acrylonitril bestaat, uit DMF oplossingen vrijwel gelijktijdig in Duitsland en de Verenigde Staten.
De produkties in Engeland en Duitsland komen pas na de oorlog op gang.
Naast deze drie zijn er diverse speciale produkten in garen of vezelvorm op de markt zoals: pvc garens al sinds 1931, de door Ziegler/Natta ontwikkelde lage druk polyolefinen sinds 1954, elastomere polyurethaan garens sinds 1958, 'high-tenacity' koolstofgaren rond 1960 en aromatische polyamiden sinds 1966. Qua volume is polypropyleen hier de belangrijkste. Dit produkt vertoont de laatste jaren een opmerkelijke groei. De koolstofgarens en para-aromatische polyamiden worden met name toegepast in geavanceerde constructiematerialen die in andere hoofdstukken worden behandeld. Ten slotte nog een enkel woord over het verbruik aan synthetische garens t.o.v. natuurlijke vezels.
Katoen en wol zijn al meerdere jaren min of meer stabiel. De industrieel geproduceerde cellulose vezels groeien nog iets in de ontwikkelingslanden maar lopen terug in de hoog geïndustrialiseerde wereld. Zijde en linnen blijven specialiteiten.
Ter illustratie tabel 2, waarin verhoudingen voor W. Europa worden weergegeven, incl. de technische toepassingen. De totale produktie aan synthetische vezels heeft in 1985 de produktie aan natuurlijke vezels voor het eerst geëvenaard.

Huidige situatie

De wereld van de chemische vezels is voortdurend in beweging. Naast een aanhoudende groei en verdere ontwikkeling van de technologie zien wij veranderingen in belang van de diverse produkten en grote verschuivingen in de landen van herkomst. In het begin concentreert zich de produktie in de hoog geïndustrialiseerde landen West-Europa, U.S.A. en Japan. De laatste vijftien jaar is de produktie in deze landen vrijwel stabiel en vindt de groei nagenoeg uitsluitend plaats in het overige deel van de wereld, zodat daar nu bijna de helft van de totale wereldproduktie plaatsvindt (zie figuur 1).
Zoals al is aangegeven zijn de marktaandelen van de verschillende produkten de laatste jaren

Figuur 1. Produktie van kunstmatige vezels in miljoen ton.

Tabel 2. Verbruik aan textiele vezels door de textielindustrie in West-Europa (eenheid: .000 tonnen).

	1948	1950	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1985
Synthetica	2	8	57	220	571	1285	1742	1975	2282
Cellulose vezels	385	542	668	744	870	852	613	586	550
Katoen	1340	1515	1480	1582	1410	1372	1200	1200	1260
Wol	528	579	550	591	550	571	465	557	508
Totaal	2255	2644	2755	3137	3401	4080	4020	4318	4600

eveneens gewijzigd (zie tabel 3).
Polyester verovert een steeds groter deel van de markt.

Tabel 3. Wereldproduktie van volsynthetische vezels (in %).

	1970	1975	1980	1985
Polyamide	40	33	29	26
Polyester	34	45	48	49
Polyacryl	21	19	19	19
andere synthetische vezels*	5	3	4	6
Totaal	100	100	100	100

* b.v. polypropylene, PVC, elastomeer

Van de totale wereldproduktie wordt iets meer dan de helft geleverd in de vorm van kort gesneden vezels, vergelijkbaar met katoen en wol, het overige deel als 'eindloze' filamentgarens. Van dit laatste deel gaat 20% tot 25% in de vorm van 'high-tenacity' garens in industriële en technische toepassingen. De gemiddelde consumptie per hoofd van de bevolking wordt slechts in beperkte mate beïnvloed door klimatologische omstandigheden en modische overwegingen. Zij is vooral afhankelijk van het welvaartsniveau in het betreffende land. (Zie tabel 4).

Tabel 4. Gem. verbruik aan synthetische vezels in kg/jaar t.o.v. gem. inkomen in US$/jaar per hoofd van de bevolking in 1984.

	kg	$
USA	12,2	14.000
W. Europa	5,5	7.250
Brazilië	1,5	1.650
India	0,2	300

Zoals reeds eerder gemeld zijn er grote verschillen in produktiecapaciteit per gebied, maar daarnaast zijn er grotendeels historisch gegroeide verschillen in produktiepatronen. (Zie tabel 5).

Tabel 5. Percentage van de wereldproduktie die plaatsvindt in W.E. en U.S.A. gesplitst naar produkt in 1984.

	polyamide	polyester	polyacryl
USA	31	24	12
W. Europa	19	14	35

Technologisch gezien hebben de ontwikkelingen zich geconcentreerd op twee aspecten. Enerzijds op verhoging van processnelheden en het aantal filamenten per spinpunt, waardoor de machinekosten per eenheid produkt lager werden en anderzijds op integratie van processtappen en procesautomatisering, waardoor lagere arbeidskosten, energiebesparing, kortere procesgang en kwaliteitsverbetering werden bereikt. Als voorbeeld het klassieke proces voor polyester technisch garen:

Geen tussenopslag, geen hanteren van tussenprodukten en geen verschillen in verblijftijden op spinpakketten die de gelijkmatigheid van het produkt nadelig beïnvloeden.
Procesintegratie vergt wel een uiterst geperfectioneerde procesbeheersing. Mogelijkheden om afwijkingen die in één processtap zijn ontstaan in een volgende stap te corrigeren ontbreken. Dankzij de toepassing van procescomputers, die alle essentiële procesparameters controleren en zo nodig bijsturen, is dit beheersingsvraagstuk groten deels opgelost.
Voordat wij ons verdiepen in de verschillende toepassingen van chemische garens is het wellicht nuttig om ons even te verdiepen in de specifieke kenmerken van deze produkten. Alle chemische garens zijn opgebouwd uit lineaire onvertakte of slechts zeer kortvertakte polymeerketens. Door het spinproces, waarbij het gesmolten of opgeloste polymeer, via nauwe capilairen wordt geëxtrudeerd en de daarop volgende verstrekking, komen deze ketens min of meer georiënteerd in de richting van de vezelas te liggen. Bij deze oriëntatie worden de ketens gedeeltelijk tot (verder) kristalliseren gebracht. De polymeerketens doorlopen daarbij zowel gebieden met een kristallijne structuur als amorfe gebieden. Afhankelijk van de temperatuur, de deformatie die wordt opgelegd en de tijd waarin deze invloeden werken, worden grotere of kleinere kristallieten gevormd (zie figuur 2).

Figuur 2. Twee-fasen structuur van een semie-kristallijn filament.

Figuur 3. Keten-oriëntatie in para-aromatische polyamiden (naar Northolt).

Figuur 4. Oriëntatie van grafietvlakken in koolstofgarens (naar Fourdeux, Perret en Ruland).

De thermische stabiliteit wordt bij smeltbare polymeren sterk beïnvloed door de grootte van deze kristallieten. Bij polymeren die niet vanuit de smelt versponnen kunnen worden, zoals cellulose, polyacryl en para-aromatische polyamiden, bepaalt de thermische ontleding de toelaatbare temperatuur. In tegenstelling tot laag moleculaire stoffen hebben polymeren geen vast kristallijn smelpunt. Hoe groter het kristallijne gebied, hoe hoger het smeltpunt.
De delen van de polymeerketens die in de amorfe gebieden de kristallieten verbinden, de z.g. 'tie-molecules' bepalen in hoge mate het mechanisch gedrag. Aantal en oriëntatie van deze 'tie-molecules' zijn weer afhankelijk van het toegepaste spinproces en de daarop volgende bewerkingen. Zij bepalen mede de toegankelijkheid voor kleurstoffen en chemicaliën. Hoe opener de amorfe structuur hoe toegankelijker, d.w.z. dat b.v. kleurstoffen gemakkelijker naar binnen diffunderen; helaas betekent dit ook dat zij gemakkelijker weer naar buiten kunnen diffunderen, het z.g. 'bloeden' van geverfde textiel.

Voor de meeste chemische garens en vezels komt het gedeelte dat kristallijn is niet boven 60%. Uitzonderingen hierop vormen de para-aromatische polyamiden met een gestoorde één-kristal structuur en de koolstofvezels met een gestoorde grafiet structuur (zie fig. 3 en 4). Verder worden de eigenschappen, zowel chemisch

als mechanisch, natuurlijk beïnvloed door de chemische samenstelling van het polymeer. Polymeren met zwakke intermoleculaire krachten, zoals de v.d. Waalskrachten in polyolefinen, moeten hun sterkte vooral vinden in het grote aantal interacties tussen de ketens, dus: lange polymeerketens, een hoge polymerisatiegraad en vooral hoge kristalliniteit. Polymeren met sterke polaire krachten tussen de ketens, veel waterstofbruggen en/of interacties tussen aromatische ringen, geven bij lage polymerisatiegraad al hoge sterktes bij goede oriëntatie, zoals polyamiden en polyesters. Naast smeltpunt en polymerisatiegraad is de glasovergangstemperatuur Tg, de temperatuur waarbij de ketenstukken in de amorfe gebieden beweeglijk worden, van groot belang voor de toepasbaarheid. Als de glasovergangstemperatuur tijdens een nabehandeling van het materiaal overschreden wordt, b.v. bij wassen, zullen de ketens in de amorfe gebieden zich aanpassen aan de van buiten opgelegde deformaties. Komt het materiaal daarna in de gedeformeerde toestand weer onder de Tg, dan worden de deformaties ingevroren. Wij kennen allemaal dit verschijnsel als 'kreuken'. De Tg zal dus voldoende hoog of voldoende laag moeten zijn. Het bezwaar van een lage Tg is dat men geen naden of plooien door persen kan fixeren. Een te hoge Tg maakt deze processen ook weer problematisch. Ook als men bewust een bepaalde deformatie in het garen aan wil brengen, b.v. kroezing, is een Tg in een goed hanteerbaar werkgebied gewenst, naast een rekristallisatie mogelijkheid in de kristallijne gebieden.
Het succes van de synthetische vezels is in niet geringe mate te danken aan het grote speelbereik dat men heeft in vormgeving en eigenschappen en het gemakkelijke onderhoud: snel droog en weinig kreuk.
Het is daardoor mogelijk op basis van een beperkt aantal polymeren tegemoet te komen aan zeer uiteenlopende eisen die vanuit de verwerkende industrie en de eindgebruiker worden gesteld. Het vele fundamentele onderzoek dat wetenschappelijke instellingen en industriële laboratoria verricht hebben om meer inzicht te krijgen in het verband tussen structuur en eigenschappen heeft aan dit succes veel bijgedragen. Het is hier ondoenlijk namen te noemen, maar wij mogen met voldoening vaststellen dat ook Nederlandse wetenschappers belangrijke bijdragen hebben geleverd aan deze kennisopbouw.

Wij komen nu aan de specifieke toepassingsgebieden:

Kleding
Goed voor ongeveer 50% van alle textielverbruik in West Europa.
Polyamide wordt vrijwel uitsluitend als filamentgaren in kleding verwerkt en dan vooral in gebreide artikelen. De grootste afzet gaat naar de dameskousenindustrie. In deze sector zijn andere produkten volledig verdrongen. Door de goede slijtbestendigheid en hoge sterkte biedt polyamide de mogelijkheid dunne, elegante kousen te maken met een aanvaardbare levensduur. Dat de levensduur vrij beperkt is, ligt meer aan de consument, die zo dun mogelijke kousen prefereert, dan aan het materiaal. Andere belangrijke toepassingsgebieden zijn bepaalde voeringstoffen, dames- en herenondergoed, sokken, elastische stoffen voor bh's en step-ins, badkleding en sportkleding. Ook in deze toepassingen spelen elasticiteit, slijtvastheid en vochtopname een belangrijke rol, terwijl in combinatie met elastomere garens de verving eenvoudiger is dan bij andere polymeren.
Polyesterfilamentgaren gaat vooral in japonstoffen, damesblouses, damespantalons en rokken. In deze toepassingen wordt vooral de kreukbestendigheid en de goede plooivastheid van polyester gewaardeerd, bovendien heeft polyester in getextureerde vorm meer 'body'.
Veel polyester wordt als vezel toegepast, vaak in menging met wol of katoen.
Polyester wordt vooral in gewezen stoffen toegespast. Door toevoeging van polyester wordt de duurzaamheid en de vormbestendigheid verbeterd terwijl ook het onderhoud ('no-iron, easy-care') gemakkelijker wordt. Deze menggarens worden toegepast voor pantalons, overhemden, regenkleding, rokken, kostuums, werkkleding, nachtgoed e.d.
Polyacrylonitril, 'acryl', gaat voor 80% in truien en pullovers, meestal puur of soms in menging met wol.
Polyacryl wordt nooit als homopolymeer (puur polyacrylonitril) maar altijd als copolymeer toegepast. Door toevoeging van ionogene comonomeren worden de vezels aanverfbaar voor basische kleurstoffen. Polyacryl dankt zijn populariteit in deze sector aan de wolachtige greep, de goede aanverfbaarheid voor sprekende kleuren en het gemakkelijke onderhoud.
De meeste produkten hebben hun bij uitstek geschikte toepassingsgebieden zo langzamerhand wel gevonden. Missers, zoals destijds de nylon overhemden, zullen niet meer zo gauw worden gemaakt. Wel gaat in sommige sectoren de concurrentie tussen de verschillende produkten

door. Zo ziet men polyester het door rayon-cellulose beheerste gebied van de voeringstoffen binnendringen.
Men probeert ook voor polyester een plaats te veroveren in markten die tot nu toe beheerst werden door polyamide, zoals badkleding, andere sportkleding en anoraks. Daar waar specifieke eigenschappen geen dominerende rol spelen zullen tenslotte prijs en verwerkbaarheid de doorslag geven.

Woning- en huishoudtextiel
Deze sectoren zijn goed voor ca. 40% van het textielgebruik in W. Europa. Ook hier is een functionele verdeling van de grondstoffenmarkt opgetreden.
Vloerbedekking vormt, sinds de opkomst van de getufte tapijten, de grootste afzetmarkt. In de getufte tapijten wordt vrijwel uitsluitend gekroesd polyamide filamentgaren gebruikt. De belangrijke redenen zijn: goede slijtbestendigheid en elasticiteit waardoor de pool zich na pletten weer goed herstelt.
Voor geweven en geknoopte maattapijten wordt nog meest wol gebruikt. Voor geweven tapijten op de rol veel polyacryvezel. De goede aanverfbaarheid en lichtechtheid spelen hier een belangrijke rol.
Het materiaal waarop het tapijt getuft wordt, de 'tuftrug' bestaat tegenwoordig meestal uit polypropyleen bandjesweefsel of een 'non-woven' uit polypropleen of nylon/polyester. Jute is hier grotendeels verdrongen. De synthetische materialen geven een gelijkmatiger produkt en een betere efficiency in de produktie van tapijten.
In de, meestal goedkopere, naaldvilttapijten wordt veel polypropyleen verwerkt, naast dierlijke vezels, polyamide en polyester.
In de meubel- en gordijnstof sector worden hoge eisen gesteld aan de lichtechtheid van geverfde materialen en een goede bestendigheid van het materiaal zelf tegen afbraak onder invloed van licht. Polyacrylonitril en polyester zijn voor deze sector uitermate geschikt. Vitrage is zelfs een vrijwel pure polyester markt geworden.
Voor vlak geweven meubelstoffen, die vaak een wat lossere structuur hebben, zijn ongemodificeerde chemische vezels minder geschikt. Door hun grote slijtbestendigheid vertonen zij het zgn 'pillen'. Vezeltjes die zich uit de garenstructuur naar buiten werken rollen op tot kleine bolletjes. Door copolymerisatie heeft men minder slijtvaste 'non-pilling' types ontwikkeld voor polyester. Viscose-vezels worden om deze reden en om de lagere prijs ook veel toegepast in meubelstoffen. Ook in wandbekleding, in zgn. 'textielbehang' worden synthetische vezels toegepast, hoewel deze markt geen grote hoeveelheden afneemt.
In de slaapkameruitrusting zijn de verschillen van land tot land belangrijk. Terwijl in Nederland en Duitland lakens, slopen en dekbedovertrekken nog hoofdzakelijk uit katoen bestaan, worden in Frankrijk en Engeland het meest mengsels uit polyester-katoen gebruikt.
Als vulling voor dekbedden en slaapzakken worden, naast veren, vrijwel uitsluitend polyester vezels toegepast. Voor de buitenkant van slaapzakken biedt het slijtvaste polyamide veel voordelen.
De sector handdoeken en theedoeken is nog steeds een bijna volledige katoenmarkt. Het goede vochtopnemende vermogen van katoen geeft hier de doorslag.

Industriële en technische toepassingen
In dit afzetgebied wordt ongeveer 10% van de totale garen- en vezelproduktie afgezet. Het betreft vrijwel uitsluitend speciale types, de 'high-tenacity' garens.
De belangrijkste deelgebieden zijn:
- de bandenmarkt
- overige versterkte rubberartikelen
- touwen, kabels en netten en
- technische weefsels.

Kunststofversterking in geavanceerde composieten met koolstofvezels en aramiden wordt elders behandeld, maar behoort ook tot dit gebied.
De bandensector is het grootste afzetgebied. Over de hele wereld worden per jaar ca. 700 x 10^6 banden gemaakt. Noord-Amerika heeft de grootste produktie personenwagenbanden, gevolgd door W.Europa. De produktie van bus- en vrachtwagenbanden is vooral in het Oostblok het laatste decennium sterk gegroeid, waardoor men nu daar de grootste aantallen maakt.
De opkomst van de radiaalband heeft een zeer grote invloed gehad op het gebruik van versterkingsmaterialen, met name in W. Europa. In de conventionele, diagonale band wordt de sterkte verkregen door een karkas van kruislings over elkaar liggende lagen versterkingskoorden. In de radiaalband bevindt zich onder het loopvlak een stijve gordel uit staalkoord en loodrecht erop een karkas uit textielmateriaal of staalkoord.
(Zie foto's, fig. 5 en 6).
In W. Europa werd in 1983 87.000 ton textielkoord verwerkt in banden tegen ca. 2.000.000 ton staalkoord. In 1981 was over de hele wereld 58% van de personenwagenbanden van het

1 Karkas
2 Loopvlak
3 Flank
4 Hieldraden

Figuur 5. Diagonaal-band.

1 Karkas
2 Staal of textiel gordel
3 Loopvlak
4 Flank

Figuur 6. Radiaal-band.

radiaaltype en 17% van de bus- en vrachtwagenbanden. W. Europa is koploper in de radialisatie. Regionaal zijn de verschillen nog groot (zie fig. 7).
Zowel de kwaliteit van de wegen als de benodigde investeringen in andere produktie apparatuur vormen een rem voor snelle omschakeling.
In W. Europa is rayon nog steeds het belangrijkste textiele versterkingsmateriaal voor banden met ~ 2/3 van de markt hoofdzakelijk voor personenwagens, gevolgd door polyamide met ~ 1/4 van de markt speciaal voor vrachtwagens. In Noord-

Figuur 7. Aandeel van radiaalbanden in de produktie.

Amerika is de rol van rayon vrijwel uitgespeeld en beheersen nylon en polyester de markt. In ontwikkelingslanden, waar slechte wegen en overbelasting van voertuigen een vaak voorkomend verschijnsel zijn, wordt vooral polyamide gebruikt.

De markt voor versterkte rubber artikelen gebruikt ongeveer 20% van de technische textiel versterkingsmaterialen in W. Europa. Polyester heeft ongeveer de helft van deze markt, gevolgd door polyamide. Rayon wordt, ondanks de prettige verwerkbaarheid maar voor ca. 15% van de markt gebruikt.

Het belangrijkste toepassingsgebied in deze sector is: Transportbanden.
Eisen: hoge vormstabiliteit, sterkte, impact weerstand, buig- en stuikbestendigheid, bestand tegen weersinvloeden en vaak ook chemicaliën. Katoen is hier bijna geheel verdreven. Staal heeft eveneens in deze markt een plaats veroverd met name in de zware, lange transportbanden. Andere produkten zijn versterkte slangen en V-snaren. W.Europa neemt in deze markt een belangrijke plaats in (zie fig. 8).
Touwen, kabels en netten vormen ongeveer 16% van de afzetmarkt voor technische garens in

Figuur 8. Markten voor versterkte rubbermaterialen in 1983 in West-Europa, Japan en de Verenigde Staten.

W. Europa. Voor de lichtere touwen wordt meestal polypropyleen toegepast. Polyamide wordt vooral daar ingezet waar hoge slijtvastheid een rol speelt terwijl polyester juist gekozen wordt voor toepassingen waarin een hoge modulus gewenst is. Technische weefsels worden als zodanig toegepast, b.v. in zeilen waarvoor polyester gekozen wordt i.v.m. de vereiste vormstabiliteit, of in de vorm van weefsels gecoat met PVC voor dekzeilen. Verder worden in de civiele techniek weefsels van diverse contructies toegepast. Voorbeelden hiervan zijn toepassingen in de wegenbouw om grondverschuivingen tegen te gaan, toepassingen in de waterbouw, zoals bij de Oosterschelde dam en oeverbescherming. De meest gebruikte materialen zijn hier polyester en polypropyleen. Andere toepassingen van synthetische textiele materialen zien wij b.v. in horizontale en verticale drainage en in de agrarische sector (koematten). Een recente ontwikkeling is de toepassing van textiele constructies voor het verkrijgen van een stabiel, slijtvast ballastbed voor spoorwegen. Een proefvak in Oostenrijk op een drukbereden traject kan het begin zijn van een interessante nieuwe toepassing van synthetische garens (zie nevenstaande foto).
Om aan de uiteenlopende gebruikseisen te kunnen voldoen heeft de industrie produkten met aangepaste eigenschappen ontwikkeld zoals lage-krimp garens, garens met extra goede vermoeidheidsweerstand, hoge-modulus types, voorbehandelde garens die een betere hechting aan matrix materialen in composieten geven en garens met b.v. verbeterde knoopvastheid en knoopsterkte voor de nettenindustrie.
Naast de drie genoemde polymeren, polypropyleen, polyester en polyamide, worden nog, meestal veel duurdere, speciale produkten geleverd voor bijzondere toepassingen. Para-aramide garens met extreem hoge sterkte en modulus, vooral van belang voor constructies waarin gewicht een belangrijke rol speelt. Polyfluor koolwaterstoffen waar chemische resistentie op een zware proef wordt gesteld. Meta-aramide garens, polyfenolen en polybenzimidazolen voor onbrandbaarheid. De eigenschappen van de para-aramide garens maken het waarschijnlijk dat voor dit produkt de grootste markt zal ontstaan onder de specialiteiten.

Toekomstverwachtingen

In de kleding sector zijn geen spectaculaire ontwikkelingen te verwachten op polymeergebied. Met de beschikbare produkten kan aan de eisen van de consument verregaand voldaan worden. Wel stelt de verwerkingsindustrie steeds hogere eisen aan de verwerkbaarheid van de produkten. Toenemende snelheden van verwerkingsmachines, automatisering en standaardisering vragen een ongestoord verlopend proces.
De schaal waarop de grondstoffen voor de chemische vezelindustrie worden gemaakt, maakt de kans klein dat nog een heel nieuw polymeer een belangrijke plaats zal kunnen veroveren in deze markt. De kans dat een nieuw produkt in het gebruik aan de consument zulke spectaculaire voordelen kan bieden dat men bereid is een belangrijk hogere prijs te betalen is klein.
De kleding industrie heeft geleerd hoe synthetica het best te gebruiken zijn. Via menggarens en

vormgeving heeft men zoveel parameters in handen om de gewenste eigenschappen te bereiken dat de ruimte voor iets nieuws uiterst gering is. Wel heeft de eerste oliecrisis van 1973 een hernieuwde belangstelling veroorzaakt voor cellulose, het polymeer dat nog dagelijks door de natuur wordt gevormd. Nieuwe processen zijn ontwikkeld waarbij cellulose opgelost wordt in oplosmiddelen als quartenaire N-oxyden of dimethyl-aceetamide/LiCl mengels die terug te winnen zijn. Hiermee zijn eenvoudiger rayon fabrieken te bouwen die bovendien geen belasting vormen voor het milieu. De toepassing op grote schaal laat echter nog op zich wachten. In een vrijwel niet groeiende markt is het gebruik van bestaande faciliteiten voordeliger dan nieuwbouw van betere faciliteiten. De z.g. 'Inter-fibre-competition', waarbij het ene produkt het andere verdringt, is nog niet ten einde, maar zal in een veel trager tempo verlopen dan in de afgelopen jaren. De markten die door bijzondere eisen een uitgesproken geschiktheid hadden voor bepaalde produkten zijn door die produkten al wel veroverd.
Bij de technische garens zijn de markten nog wel in beweging. Enerzijds zal door verdere radialisering in de bandenindustrie de verhouding tussen de produkten verschuiven, anderzijds bieden nieuwe ontwikkelingen op polyestergebied mogelijkheden rayon en polyamide verder in het defensief te dringen. De opkomst van een heel nieuw produkt als aramide biedt daarnaast de mogelijkheid nieuwe bandconstructies te ontwerpen die de niet afgeveerde massa verkleinen en het rijconfort verhogen.
In de technische sector zal de vraag vooral uitgaan naar die materialen die tijdens het gebruik slechts een geringe achteruitgang in eigenschappen te zien geven.
Verder mogen wij verwachten dat ook in sectoren die nu nog huiverig staan tegenover het gebruik van textiele materialen, zoals b.v. de bouw, toepassingen van synthetische garens en koorden gevonden zullen worden, b.v. voor versterken van beton zonder aanleiding tot betonrot te geven.
Juist de mogelijkheid die garens bieden om optimale sterktes uit polymeren te halen en hun anisotrope eigenschappen optimaal in constructies te benutten, maken hen een interessant materiaal voor de toekomst.

Ir. J. J. Cools – Fokker BV (Schiphol)

VEZELVERSTERKTE KUNSTHARSEN IN LUCHT- EN RUIMTEVAARTCONSTRUCTIES

De eerste toepassingen van vezelversterkte kunstharsen dateren vanuit de Tweede Wereldoorlog. In Engeland werd de romp van het Spitfire jachtvliegtuig gebouwd uit vlasvezel-versterkte-phenolhars (foto 1). Het is bij een experiment gebleven, omdat de verwachte aluminium schaarste, waarvoor dit composiet materiaal als alternatief was ontwikkeld, uitbleef. Daarnaast was de fabricage relatief gecompliceerd en absorbeerden de vlasvezels gemakkelijk vocht, waardoor de mechanische eigenschappen degradeerden.
In de V.S. werd de toepassing geïnitieerd door de ontwikkeling van radar voor de Black Widow nachtjager van Northrop. Voor de radarkoepel was een materiaal nodig dat transparant was voor electromagnetische golven. Bovendien moest de koepelwand dun zijn i.v.m. de kleine radar golflengte en daarbij voldoende sterk en stijf zijn om de luchtlasten te kunnen dragen. Met de sterke glasvezels, waarvan de produktie net op gang was

Foto 1. Spitfire romp in composiet materiaal.

gekomen, en een acrylaathars als bindmiddel werd een materiaal verkregen dat aan de gestelde eisen voldeed. Door de hoge materiaalprijs en de moeizame impregnering van de glasvezels met de hoog viskeuze hars bleven de toepassingen beperkt tot alleen radarkoepels. De onverzadigde polyester harsen, die omstreeks 1950 op de markt verschenen, zorgden echter voor een doorbraak. Deze goedkope harsen lieten zich zeer goed met de glasvezel weefsels verwerken.

De eerste serie-matige toepassingen van glasvezel versterkte kunstharsen in de vliegtuigbouw vonden plaats in de Fokker F27 (fig. 1), waarvan het prototype in 1955 de eerste vlucht maakte en 780 exemplaren zijn geproduceerd. Per F27 is 450 kg aan uit- en inwendige delen uitgevoerd in glasvezel/kunsthars. De voornaamste reden van toepassing was een economische, n.l. het gemak waarmee ingewikkelde en dubbel gekromde huidplaten, zoals voor vleugel-romp vloeistukken, uit een enkel stuk geproduceerd konden worden op goedkope mallen, die eveneens uit glasvezel/-kunsthars waren vervaardigd.
Tevens werd reeds gebruik gemaakt van de anisotropie, een specifieke eigenschap van vezelversterkte materialen om de sterkte en stijfheid te concentreren tot een zekere grootte in de gewenste richting. Zo werden in o.a. de sandwich neusconstructie van vleugel en staart-vlakken de glasvezels hoofdzakelijk georiënteerd in koorde-richting. Doel hiervan was enerzijds het nauwkeurig handhaven van het neusprofiel onder de aerodynamische belastingen en anderzijds het gemakkelijk volgen van de relatief grote vleugeldoorbuiging zonder het aantrekken van ongewenste belastingen. De vleugel en staartvlakneuzen worden pneumatisch ontijsd met een rubber mat, die daartoe is voorzien van opblaasbare kanalen. Deze rubber mat wordt integraal met de sandwich neusconstructie 'meegelijmd' in een negatieve mal, evenals de metalen randprofielen voor de schroefbevestiging aan de voorligger, in een één-fase fabricage proces. Het toepassen van, voor die tijd, geavanceerde

Figuur 1. Fokker F27 Friendship.

technologieën in de F27, glasvezel composiet en gelijmde metaal constructies, op zo'n uitgebreide schaal trok veel aandacht in de internationale vakpers.
Met uitzondering van de vleugel en staartvlak-neuzen, werden de vezel composiet onderdelen, zoals voor het eerst serie-matig toegepast in de F27, geïntroduceerd in nagenoeg elk nieuw vliegtuig-ontwerp dat daarna van de tekenplank kwam.
De ontwikkelingen op materiaalkundig gebied hadden inmiddels geleid tot nieuwe kunstharsen en andere verwerkingsvormen van het glasvezel/-kunsthars materiaal. In plaats van de wet-lay-up methode met bij kamertemperatuur hardende polyester harsen werd overgegaan op glasvezel weefsels, die geleverd werden in vóórgeimpregneerde vorm met warmhardende epoxy harsen, de z.g. prepregs. Dit resulteerde in laminaten met een betere en consistentere kwaliteit en een betere beheersing van de massa en het produktie tempo van gelamineerde produkten. De sandwich constructievorm werd algemeen toegepast, ook voor de dubbel gekromde vloeistukken. Hiermee werd het aantal onderdelen per produkt, dat in de F27 composiet produkten reeds drastisch was gereduceerd t.o.v. een metalen uitvoering, teruggebracht tot het absolute minimum van één stuks.

Structurele efficiency composiet materialen

De hoge sterkte van het glasvezel composiet materiaal bij een laag s.g. deed bij menigeen in de jaren vijftig de mening post vatten, dat dit wondermateriaal de Al-legeringen als constructie materiaal voor vliegtuigen weldra zou vervangen. Deze verwachtingen werden niet vervuld en de reden daarvan is het gebrek aan voldoende stijfheid. In constructies, die op druk worden belast is een materiaal met een hoge E-modulus bij een laag s.g. van essentieel belang om een hoge kniksterkte te bereiken. Dit geldt in het bijzonder voor een dunwandige verstijfde plaatconstructie, een concept dat in vliegtuig constructies algemeen wordt toegepast vanwege de hoge structurele efficiency. In de dunwandige plaat-elementen kan lokale instabiliteit optreden, hetgeen zich manifesteert door het ontstaan van plooien, waardoor de constructie zich minder stijf gaat gedragen. Het gevolg daarvan is het optreden van algehele knik bij een belasting die lager is dan voor een ongeplooide constructie. Verhoging van de lokale stabiliteit dient nagestreefd te worden om de algehele kniksterkte te verhogen.
De parameter voor de structurele efficiency van een materiaal t.a.v. locale stabiliteit is de specifieke buigstijfheid, EIspec. Uit de gegevens in tabel 1 blijkt, dat de specifieke buigstijfheid van het glasvezel composiet materiaal ongeveer 14% lager is dan die van Al-legeringen en daardoor in een 14% zwaardere constructie zou resulteren.
De geavanceerde vezels die in de loop van de jaren zestig werden ontwikkeld, zoals de boron- en koolstofvezels en later de aramide vezels, zijn veel stijver dan de glasvezels. Composiet materialen met deze vezels geven wél de mogelijkheid constructies te bouwen, die ongeveer 30 à 40% lichter kunnen zijn dan een aluminium constructie zoals uit de gegevens in tabel 1 blijkt.
Voor de vezel composiet materialen in tabel 1 is een anisotroop laminaat gekozen met een vezel-oriëntatie van 60% (0°) en 40% (±45°), waarbij de 0°-richting (x-as) overeenkomt met de richting van de drukbelasting. De reden voor de keuze van

Tabel 1. Massaverhouding Ma/M1 van alzijdig gesteunde platen bij gelijke kniksterkte.

Materiaal 'a'		s.g.	E_x kN/mm²	E_y	EI_{spec}*	$Ma/M1$**
isotroop	1. AL-legering	2,75	72		15,1	1 (ref)
anisotroop	2. Glas/epoxy	1,9	28,6	12,2	13,1	1,14
60% (0°),	3. Boron/epoxy	1,9	132,2	34,6	26,4	0,57
40% (±45°)	4. Koolstof/epoxy	1,5	71,4	15,6	21,9	0,69
	5. Aramide/epoxy	1,35	45,1	10,1	21,0	0,72

* Anisotroop: $EI_{spec} = \left[\frac{2\pi^2}{3,6}\left(\frac{1}{12\,(1-\nu_{xy}\,\nu_{yx})}\sqrt{E_x\,E_y} + \frac{\nu_{xy}\,E_y}{12\,(1-\nu_{xy}\,\nu_{yx})} + \frac{G_{xy}}{6}\right)\right]^{1/3} \cdot \frac{1}{sg}$

* Isotroop: $EI_{spec} = \sqrt[3]{E} \cdot \frac{1}{sg}$ ** $Ma/M1 = EI_{i,spec}/EI_{a,spec}$

Tabel 2. Vergelijking absolute en specifieke druksterkte (in N/mm²).

		isotroop		anisotroop 60% (0°), 40% (±45°)	
	s.g.	σ_d	σ_{dspec}	σ_d	σ_{dspec}
Glas/epoxy	1,9	295	155	435	230
Boron/epoxy	1,9	550	290	790	415
Koolstof/epoxy	1,5	325	215	565	375
Aramide/epoxy	1,35	88	65	150	110
Al-leg. 7075T6	2,75	500	180	–	–

een anisotroop i.p.v. een isotroop laminaat was het 'ontwerpen van een materiaal' met drukeigenschappen, die in overeenstemming zouden zijn met de relatief hoge lokale stabiliteit c.q. knikspanning.
Het Aramide/epoxy materiaal is een structureel efficiënt materiaal op basis van lokale stabiliteit. Echter, het heeft een relatief zeer lage druksterkte (tabel 2), waardoor het alleen succesvol toegepast kan worden in licht belaste slanke constructies.
Het meest efficiënte composiet materiaal blijkt boron/epoxy te zijn. Het heeft als nadeel dat het veel duurder is dan het op een na efficiëntste koolstof/epoxy materiaal.
Bovendien zijn de 'dikke' boron vezels (100 u dia.) ongeveer 40.000 × buigstijver dan de koolstof vezels (8 u dia.) en daardoor niet geschikt voor het buigen over kleine radii.

Huidige toepassingen en ontwikkelingen

Het hierna volgende overzicht van de huidige toepassingen en ontwikkelingen van constructies uit geavanceerde composiet materialen in de diverse sectoren van de lucht- en ruimtevaart heeft niet de pretentie volledig te zijn. Er wordt alleen getracht een beeld te schetsen van de stand van de technologie en de omvang van de toepassingen.

Militaire vliegtuigen

De eerste experimentele ontwikkelingen vonden plaats omstreeks 1965 in de V.S. voor militaire vliegtuigen en werden uitgevoerd met boron/epoxy voor secundaire stijfheids-gevoelige onderdelen, zoals remkleppen e.d. De eerste seriematige toepassingen begonnen omstreeks 1970 met de produktie van het horizontale staartvlak (stabilo) en de remklep in boron/epoxy voor de F14 jager van Grumman. Voor de F15 jager (McDonnell Douglas) werden, naast het stabilo,

Figuur 2. F16 Fighting Falcon, Gen. Dyn.

ook de beide verticale staartvlakken met hun richtingsroer in boron/epoxy uitgevoerd. In alle volgende ontwerpen van jachtvliegtuigen, zoals de F16 van General Dynamics (fig. 2), de F18 van McDonnell D. en de F20 van Northrop waren composiet staartvlakken standaard geworden, zij het, dat het dure boron/epoxy was vervangen door koolstof/epoxy.
Toen omstreeks 1975 de F18 ontworpen werd, was de composiet technologie reeds zover gevorderd dat de vleugelhuid panelen in koolstof/epoxy uitgevoerd konden worden. Alle composiet delen in een F18 wegen ongeveer 625 kg, hetgeen overeenkomt met 10% van het totale vliegtuigframe.
De AV-8B (foto 2), een McDonnell D. variant van de verticaal startende en landende Britse Harrier, heeft een vleugel waarvan niet alleen de vleugelhuid, maar ook de liggers en ribben in composiet materiaal worden gebouwd. Daarnaast is ook het romp-voorstuk in koolstof/epoxy uitgevoerd

Foto 2. AV-8B Harrier II, McDonnell D.

Foto 3. Composiet rompvoorstuk AV-8B.

(foto 3). Het aantal onderdelen in dit rompdeel werd, t.o.v. een metalen uitvoering, gereduceerd tot 37%, hetgeen een zeer gunstig effect heeft op de samenbouwkosten. Het aandeel van alle composiet toepassingen in een AV-8B Harrier bedraagt 30% van het vliegtuigframe, 3 × zoveel als in een F15.
De experimentele X-29 van Grumman met voorwaarts gepijlde vleugels kan een revolutie betekenen in de toekomstige vormgeving van vliegtuigen (foto 4). Met zo'n pijlstelling wordt een hogere aerodynamische efficiency bereikt,

Foto 4. Grumman X-29.

waardoor met een kleinere vleugel kan worden volstaan. Dit resulteert in massa reductie en grotere wendbaarheid van het vliegtuig. In metaal, een isotroop materiaal, is het aerodynamische gedrag van zulke vleugels instabiel. Echter, bij toepassing van vezelversterkte materialen kan men, dankzij de mogelijkheden van anisotropie, een zodanige koppeling tussen de buig- en torsie-vervorming van de vleugel tot stand brengen, dat het aerodynamische gedrag wel stabiel is en men alle aerodynamische voordelen kan incasseren met een massa reductie op de koop toe.
Een gezegde is dat in Europa alles later gebeurt, zo ook de toepassing van de geavanceerde composiet materialen. Deze achterstand blijkt nu ingehaald te worden met de ontwikkeling van drie nieuwe Europese jachtvliegtuigen, n.l. de SAAB JAS 39 Gripen, British Aerospace EAP (experimental aircraft program) en de Rafale van Dassault, waarin primaire constructies uit composiet materialen in meerdere of mindere mate worden toegepast. De meest uitgebreide toepassingen vindt men in de Rafale (foto 5), waarvan de vleugels, voorvleugels, kielvlak en het hele romp-voorstuk in hoofdzakelijk koolstof/epoxy zijn uitgevoerd. Voor de neusradome en enkele fairings wordt aramide/epoxy gebruikt.

Foto 5. Dassault-Breguet Rafale.

De composiet constructies blijken in het algemeen te resulteren in massa reducties van 20 à 25% t.o.v. een metalen uitvoering.

Zaken-vliegtuigen

In deze klasse van de civiele luchtvaart, geschikt voor het vervoer van 6 tot 12 passagiers, is een grote activiteit gaande om te komen tot het 'gehele' composiet vliegtuig. Als eerste dient genoemd te worden de Lear Fan 2100, waarvan het prototype in 1981 de eerste vlucht maakte. De vleugel, romp en staartvlakken zijn geconstrueerd in verstijfde huidpanelen, liggers, ribben en spanten uit koolstof/epoxy. Voor het verkrijgen van het bewijs van luchtwaardigheid werden

Foto 6. Beechcraft Starship 1 (1e vlucht febr. 1986).

modificaties verlangd, die hoofdzakelijk betrekking hadden op het aandrijfsysteem van de dubbele staartschroef. Door gebrek aan financiële middelen is het project doodgebloed. De constructie van de Beechraft Starship 1 (foto 6) is ook voor nagenoeg 100% in koolstof/epoxy uitgevoerd. In tegenstelling tot de Lear Fan is voor de Starship een sandwich constructie-vorm gekozen, waardoor het aantal ribben en spanten, die de huidpanelen moeten ondersteunen, drastisch gereduceerd kan worden. Foto 7 toont de Starship tijdens de samenbouwfase.
Tot slot wordt nog vermeld de Avtek 400, die 'geheel' is gebouwd uit een aramide/epoxy sandwich. Daar waar nodig wordt koolstof/epoxy toegevoegd aan de aramide laminaten als selectieve versterking. De eerste vlucht van het prototype vond plaats in september 1984.

Foto 7. Starship in samenbouwfase.

Verkeersvliegtuigen

De toepassing van composiet materialen in de primaire constructies van verkeersvliegtuigen is nog lang niet zover gevorderd als die voor militaire jachtvliegtuigen en de kleinere zakenvliegtuigen. De reden hiervoor is een zekere terughoudendheid, enerzijds veroorzaakt door de nu nog hoge produktiekosten van zulke componenten en anderzijds door het gebrek aan voldoende ervaring m.b.t. een probleemloos functioneren tijdens het intensief gebruik van deze categorie van vliegtuigen.
In het Fokker 50 ontwerp vindt men alle composiet delen, die reeds in de F27 werden toegepast, weer terug. Echter, met dit verschil dat in de uitwendige delen de glasvezels werden vervangen door de modernere, lichtere aramide vezels (vergelijk fig. 3 met 1). Bovendien werden de toepassingen uitgebreid met het rompneusstuk, motorgondelbeplating en de propellorbladen. Deze laatste worden door Dowty Rotol in England geproduceerd in een hybride constructie van koolstofvezel- en glasvezel/epoxy laminaten. Door verscherping van de veiligheidseisen t.a.v. brand, rookemissie en toxische gassen bleven in de composiet delen binnen de romp de glasvezels gehandhaafd en werd de epoxy matrix hars vervangen door de, in dit opzicht, betere phenol hars. T.o.v. de F27 is de massa van de composiet delen in de Fokker 50 toegenomen van 450 kg tot 750 kg.
In de ATR 42 (fig. 4), een recent ontwerp van Aerospatiale en Aeritialia, vertoont de toepassing van composiet delen veel overeenkomst met die in de Fokker 50, met als belangrijke additionele toepassingen de composiet vleugelkleppen, rolroeren, richtings- en hoogteroeren.

Figuur 3. Fokker 50.

Figuur 4. Aerospatiale/Aeritalia ATR 42.

In de Boeing B757 en B767 vliegtuigen (vleugelspanwijdte 38 resp. 47,6m) zijn, naast de gebruikelijke tertiaire delen zoals vloeistukken, alle bewegende delen aan de vleugel achterrand (kleppen, roeren, etc.) alsmede de richtings- en hoogteroeren uitgevoerd in koolstof/epoxy honingraat sandwich constructies. Soortgelijke toepassingen worden ook aangewend in de kleinere Fokker 100 (spanwijdte 28 m, fig. 5), waarin de massa van de uit- en inwendige composiet delen 1100 kg bedraagt.

Figuur 5. Fokker 100.

Toepassing van composiet staartvlakken is in de V.S. experimenteel onderzocht door Boeing (stabilo B737-200), Douglas (kielvlak DC-10) en Lockheed (kielvlak L1011) en in Europa door MBB met het kielvlak van de Airbus A310 (foto 8). De koolstof/epoxy huidpanelen in deze staartvlakken zijn alle uitgevoerd als verstijfde huidplaat constructies, met als uitzondering die voor de DC-10 waarvoor honingraat sandwich panelen zijn gekozen. In vervolg op het A310 experiment zullen het kielvlak en stabilo van de Airbus A320, die momenteel in ontwikkeling is, worden gebouwd in koolstof/epoxy materiaal. Als zodanig vervult Airbus Industries met de A320 een pioniersrol door als eerste deze primaire composiet constructies serie-matig toe te passen.
Verstijfde huidpaneel constructies, zoals toegepast in voornoemde staartvlakken, en die ook de geëigende constructie zijn voor de zwaar belaste vleugelhuid panelen, zijn aanzienlijk gecompliceerder om te maken dan de huidpanelen voor de relatief zeer dunne vleugels en staartvlakken van jachtvliegtuigen. Deze dunne draagvlakken zijn gebouwd als een multi-ligger constructie met huidpanelen, die uit een simpel, enkelvoudig laminaat bestaan met een toenemende dikte van de tip naar de wortel. In plaats van liggers wordt ook wel een in contour gefreesde honingraat kern toegepast, waarop het huidlaminaat wordt gelijmd.
In het kader van het 'Advanced Composite Structures Technology' research programma dat in 1984 door de NASA werd geïnitieerd zijn Boeing, Douglas en Lockheed begonnen met de ontwikkeling van composiet vleugel en romp-constructies. Drastische budgetreducties in het fiscale jaar 1986 zullen de voortgang helaas vertragen. Boeing is van mening dat ze technisch in staat is om de gehele vleugel van de toekomstige B7J7 in composiet materiaal te bouwen, maar acht dit nu nog niet waarschijnlijk vanwege de hoge investeringskosten.

Foto 8. Airbus A310 kielvlak.

Helicopters

Glasvezel composiet bladen worden reeds 10-tallen jaren toegepast voor zowel de hoofd- als de staartrotor van helikopters. Ze betekenden, naast massabesparing, tevens een aanzienlijk langere levensduur dan de bladen uit Al-legering. Momenteel onderzoekt elke Amerikaanse en Europese helikopterfirma van enige betekenis de toepassing van composiet materialen in de secundaire en primaire constructie van de romp en staartboom. In het kader van het 'Advanced Composite Airframe Program' van het Amerikaanse leger hebben zowel Sikorsky als Bell Helicopter Textron een helikopter ontwikkeld en gebouwd, die nagenoeg geheel uit composiet materiaal bestaat (foto 9). Afhankelijk van de vereiste functie zijn de verschillende delen uit koolstof-, aramide- of glasvezel composiet materiaal samengesteld. T.o.v. een metalen constructie werd met deze composiet uitvoering

Foto 9. Bell model D292.

naast een massareductie van bijna 25%, tevens een kostenreductie van ongeveer 20% bereikt.

Ruimtevaart

Voor de ruimtevaart is massabesparing zeer belangrijk, zeker wanneer deze behaald wordt in de constructie van de hoogste trap van de lanceerraket of de satelliet zelf. Onderzoek naar de toepassing van composiet materialen in deze constructie ligt dus voor de hand. De afwerpbare neuskegel, die de satelliet moet beschermen tijdens de vlucht door de atmosfeer, wordt algemeen uitgevoerd in een sandwich constructie met huidplaten van glasvezels, tegenwoordig ook koolstofvezels, in een hittebestendige matrix hars. In het begin van de jaren zeventig werd door Fokker een lichte sandwich paneel constructie met 0,15 mm dikke koolstof/epoxy huidplaten ontwikkeld als drager voor zonnecellen. Voor diverse communicatie satellieten, o.a. Marecs en ECS, werden in totaal 60 zonnecelpanelen gebouwd (foto 10). Een nieuwe generatie van deze panelen is momenteel in ontwikkeling.
Foto 11 toont een ei-vormige constructie, ontwikkeld door Aerospatiale en bedoeld voor de lancering van twee satellieten met één Ariane raket wanneer deze in de omloopbaan is aangekomen. Nadat de eerste satelliet (gemonteerd op het ei) is

Foto 11. Sylda constructie, Aerospatiale.

Foto 10. Zonnecel panelen.

Foto 12. 2/3 interetage Ariana 4, Fokker, in test-opstelling voor kwalificatie.

gelanceerd, wordt de bovenste helft van het ei gesepareerd van de onderste helft. De vrijgekomen tweede satelliet, die in het ei is gemonteerd, kan dan worden gelanceerd.

Tot slot zij vermeld de door Fokker ontwikkelde constructie voor de interetage, die de 2e aan de 3e trap van de Ariane-4 koppelt. Foto 12 toont de 210 kg zware constructie (hoog 2,75 m, dia 2,6 m), waarvan de verstijfde huidpanelen uit koolstof/epoxy zijn gemaakt en die in één fase, inclusief de verstijvers en huidversterkingen t.p.v. de paneelcinden en rondom de luikopeningen, worden uitgehard in een autoclaaf. Met deze constructie werd een massabesparing van 50 kg verkregen t.o.v. een uitvoering in Al-legering.

Toekomstverwachtingen

In de huidige militaire jachtvliegtuigen hebben de composieten als constructie materiaal reeds aanzienlijk terrein gewonnen op de traditionele Al-legeringen. Uit de grafiek in figuur 6 kan men afleiden dat het aandeel van de geavanceerde composiet materialen in de volgende generatie

Figuur 6. Trend toepassing materialen in jachtvliegtuigen.

jachtvliegtuigen 40 tot 60% zal bedragen van de totale massa van het vliegtuigframe.
Eenzelfde ontwikkeling, zij het met een zekere vertraging, kan ook verwacht worden voor de categorie verkeersvliegtuigen. Echter, die ontwikkeling zal sterk afhankelijk zijn van oplossingen voor een aantal problemen. Allereerst moet de schade-gevoeligheid van de huidige composiet materialen t.g.v. stootbelastingen (vallend gereedschap, hagelstenen, etc.) minder worden. Dit soort schade limiteert de toelaatbare spanning, c.q. rek, in het materiaal en daarmee de potentiële massareductie. Een tweede belangrijk probleem is de kostprijs van een composiet constructie, die concurrerend moet zijn met een metalen constructie. Naast een verlaging van de huidige, hoge composiet materiaalkosten, zullen vooral de produktiekosten gereduceerd moeten worden. Deze worden vooral gedicteerd door de ontwikkeling van integrale constructies (reductie samenbouwkosten) en gemechaniseerde/geautomatiseerde productietechnieken, die op elkaar zijn afgestemd. Ook zullen oplossingen gevonden moeten worden voor een effectieve bescherming tegen bliksem-inslag en eenvoudige, snel uit te voeren reparatietechnieken. In geval van rompconstructies kan de geluidstransmissie een probleem worden. Het is natuurlijk niet zinvol om een lichtere composiet rompconstructie te ontwikkelen en dan de behaalde massareductie weer grotendeels teniet te doen door het aanbrengen van extra isolatie om het geluid buiten de cabine te houden.

Wanneer voor voorgaande problemen acceptabele oplossingen worden gevonden, dan kan men verwachten dat tegen het einde van de 20ste eeuw verkeers-/transport vliegtuigen voor 40 tot 60% uit composiet materialen worden gebouwd, waarbij een massareductie van 15-25% t.o.v. een metalen constructie wordt verkregen.

Ing. G. Hamm – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

KUNSTSTOFFEN IN DE SCHEEPSBOUW

De scheepsbouw is een sector die reeds vroegtijdig de mogelijkheden van de constructieve toepassing van kunststoffen onderkende. De scheepvaart immers had van oudsher te kampen met duurzaamheidsproblemen ten aanzien van de constructiematerialen vanwege de agressieve invloed van het maritieme milieu: het zeewater, de sterke UV-straling en de extreme temperaturen. Zowel de klassieke houten als de modernere stalen schepen vergden veel onderhoud.
Aanvankelijk waren de corrosievastheid en het geringere onderhoud hoofdargumenten voor toepassing van kunststoffen in scheepsconstructies. Van het begin af aan was hierbij GVK (glasvezelversterkte kunststof) het aangewezen materiaal. Spoedig werden ook de andere voordelen van het bouwen in GVK onderkend:
- de gunstige sterkte/gewichtsrelatie (foto 1)
- de grotere vormgevingsvrijheid
- de mogelijkheid tot het ontwerpen van grote integrale constructie-eenheden
- de verwerkingstechnieken, die seriematige produktie mogelijk maakten
- de relatief eenvoudige reparatiemogelijkheden.

In 1946 werd voor het eerst melding gemaakt van de goedkeuring van het Bureau of Ships in de VS tot de bouw van 28′ (8,5m) personeelsboten in GVK. In 1949 besloot de U.S. Coast Guard tot de bouw van GVK-landingsvaartuigen van 24′ (7,3 m). Deze werden spoedig gevolgd door andere kustvaartuigen waaronder patrouilleboten en werkboten tot 40′ (12,2 m).
Kort nadat de eerste GVK-schepen voor militaire doeleinden waren verschenen, werd het nieuwe materiaal ook door de pleziervaartuigenindustrie geadopteerd, en weldra werden in toenemende mate roei- en zeilboten van kunststof gefabriceerd. Het duurde echter tot 1957 dat zeiljachten met lengten van meer dan 12 m hiervan werden gebouwd. In de volgende twee decennia groeide het aandeel aan kunststofboten in de plezier-vaartuigensector tot 80%.
In Nederland verschenen de eerste kunststofboten in de jaren vijftig. De ontwikkeling werd ook hier gestimuleerd door de Nederlandse Marine, die onder andere rond 1960 besloot alle schepen kleiner dan 12 m uit te voeren in GVK. In deze periode werd eveneens een serie landingsvaartuigen van 14 m ontworpen, uitgevoerd in sandwich-constructie met een kern van PVC-schuim (foto 2).

Foto 1. 'Een goed begin was het halve werk...'

Foto 2. Landingsvaartuig uit 1960 der Koninklijke Marine in GVK-sandwichconstructie.

Een ander kenmerk van GVL, het a-magnetisch gedrag, deed de marines van diverse landen kiezen voor dit materiaal voor mijnbestrijdingsvaartuigen. Het grootste recente scheepsbouwproject in dit verband is de bouw van 45 mijnbestrijdingsvaartuigen met een lengte van 47,1 m, een breedte van 8,9 m en een verplaatsing van 500 ton. Dit project wordt uitgevoerd in een

Foto 3. Het Tripartite mijnbestrijdingsvaartuig.

tri-partite samenwerkingsverband tussen Nederland, België en Frankrijk.
Het tot nu toe grootste, geheel in GVK uitgevoerde, schip is de Britse mijnenjager de 'Brecon' met een lengte van 60 m.
In de beroepsvaart wordt GVK nog slechts beperkt toegepast. Naast loodsboten, kustpatrouilleboten en reddingsboten zijn vissersschepen tot circa 30m lengte gebouwd, alsmede speciale vaartuigen zoals luchtkussen- en draagvleugelschepen. De toepassing is verder beperkt tot bepaalde scheepsonderdelen zoals dekhuizen, dekluiken en andere secundaire constructies. Ernstige belemmeringen vormen in dit verband de eisen en specificaties van klassificatiebureaux, de scheepvaartinspecties en de IMO (Int. Marine Org.), die nog overwegend zijn afgestemd op staalbouw.

Kunststoffen in maritiem milieu

Het maritiem milieu stelt bijzondere eisen ten aanzien van de duurzaamheid van scheepsbouwmaterialen. Condities, die hier de mechanische en fysische eigenschappen van kunststoffen kunnen beïnvloeden, zijn vooral:
- de permanente invloed van het zeewater,
- het hoge intensiteitsniveau aan UV-straling op zee,
- de optredende extreme temperaturen: hoog in de tropische wateren, laag in de poolzeeën.

Een goed inzicht in het langeduur- en verouderingsgedrag van de verschillende kunststoffen is dus nodig.

De veroudering van kunststoffen kan zich op verschillende manieren manifesteren:
- verandering in uiterlijk: b.v. verkleuring, krijten, crazing,
- chemische verandering, b.v. hydrolyse van polyesterhars,
- fysische veroudering, door herschikking van de moleculaire structuur in de tijd,
- verandering van de mechanische eigenschappen.

Bij composietmaterialen zoals GVK kan de aantasting, b.v. door zeewater, in principe op drie fronten plaatsvinden:
- aantasting van de harsmatrix; hierbij speelt bijvoorbeeld de hydrolysegevoeligheid van de hars een grote rol;
- aantasting van de grenslaag vezel-matrix, waardoor verlies aan hechting. Hierbij is de op de vezels aangebrachte avivage van belang, alsmede de kwaliteit van de impregnering.
- aantasting van de vezels. Hierbij is te bedenken, dat ook glasvezels, door hun ongunstige oppervlakte/volume verhouding niet ongevoelig zijn voor chemische aantasting.

Van groot belang voor de scheepsbouw zijn dus vooral gegevens over de mechanische langeduureigenschappen van GVK. Door het KRITNO is reeds in 1960 een langeduuronderzoek gestart naar de veranderingen van mechanische eigenschappen van GVK-laminaten onder invloed van diverse condities, waaronder opslag in water.
De resultaten na 10 jaar zijn gerapporteerd door Algra en Van der Beek (Plastica 23 nr 2 1970). Het

Figuur 1. Verloop van de buigsterkte van verschillende versterkte kunststoflaminaten bij veroudering (links: Epoxy/weefsel – chroomfinisch; rechts: Ftaalzuuranhydride – polyester/mat – silanfinish).

● ongewapende hars in kokend water
○ binnenopslag bij 20° C
□ buitenopslag
△ opslag in water van 20° C
▽ opslag in water van 50° C
◊ opslag in kokend water

Figuur 2. Verloop van de elasticiteitsmodulus van verschillende versterkte kunststoflaminaten bij veroudering (links: Epoxy/weefsel – chroomfinish; rechts: Ftaalzuuranhydride – polyester/mat – silanfinish).

onderzoek is daarna nog voortgezet tot een uiteindelijke duur van 15 jaar. De achteruitgang in sterkte en modulus is, behalve van de opslagcondities, afhankelijk van het type hars, het type finish op de vezels en de laminaatopbouw.
Van de onderzochte combinaties vertoonde die van

Figuur 3. Wateropname van GVK-laminaten als afhankelijke van het glasgehalte.

ftaalzuuranhydride polyesterhars en glasvezels met chroomfinish de grootste achteruitgang.
Epoxylaminaten vertoonden gemiddeld de geringste achteruitgang (zie fig. 1 en 2). Hoewel ook bisfenolhars een gunstig verouderingsgedrag vertoont, is deze hars minder aantrekkelijk vanwege de moeilijker verwerking.
Figuur 3 geeft een beeld van de wateropname van een GVK-laminaat bij langdurige opslag in water [2]. Verder onderzoek naar het langeduurgedrag van GVK in maritiem milieu wordt uitgevoerd onder auspiciën van de SMOZ (Stichting Materiaal Onderzoek in de Zee).
Een ander verouderingsverschijnsel, dat vooral op GVK-onderwaterschepen veelvuldig voorkomt, is het optreden van blaasvorming onder de gelcoat, (toplaag). Dit fenomeen wordt veroorzaakt door waterdampdiffusie in het laminaat, waarbij in de poriën een osmotische druk ontstaat, welke tot blaasjesvorming leidt. Inmiddels is veel onderzoek gedaan naar het ontstaan en de bestrijding hiervan, waaruit richtlijnen ten aanzien van harskeuze en opbouw zijn opgesteld.
GVK-boten werden veelal vervaardigd van z.g. General Purpose of orthoftaalzure polyesterhars. Bij deze keuze speelde de materiaalprijs vaak een overwegende rol. Blijkens de inmiddels opgedane ervaringen, o.a. ten aanzien van het langeduurgedrag en het osmose-verschijnsel is deze keuze echter niet optimaal. Men is thans wel tot het inzicht gekomen, dat voor een duurzame constructie met voldoende waterbestandheid minimale eisen gesteld dienen te worden aan de harskeuze en de laminaatopbouw, alsmede aan de verwerkingskwaliteit.
Harsen met verbeterde eigenschappen in dit opzicht zijn o.a. polyesterharsen op basis van isoftaalzuur, en/of neopenthylglycol en uiteraard epoxyharsen.
Ten aanzien van het brandgedrag zijn door de I.M.O. strenge eisen gesteld. Dit komt praktisch neer op een verbod voor het gebruik van kunststof in primaire constructies bij grotere schepen.
Toch blijkt het brandgedrag van GVK in bepaalde gevallen gunstiger dan op het eerste gezicht verwacht wordt. De brandwerendheid kan worden verbeterd door gebruik van speciale harsen, door toevoeging van vulstoffen (antimoontrioxyde, aluminiumhydraat), maar ook een hoog glasvezelgehalte geeft reeds verbetering. De geringe warmtegeleidingscoëfficiënt draagt eveneens bij tot de weerstand tegen branddoorslag. Een recent onderzoek van het Brandveiligheidscentrum TNO aan GVK-buizen toonde aan, dat een watergevulde GVK-buis bij brand een gelijkwaardige standtijd kan opleveren als een stalen buis.

Nieuwe constructieve benadering

Zoals vaak gebeurt bij de introductie van nieuwe materialen, werd ook bij het ontwerpen van kunststof schepen aanvankelijk teruggegrepen naar conventionele constructieprincipes, zoals gebruikelijk in hout of staal, en werden dezelfde richtlijnen ten aanzien van sterkte en stijfheid aangehouden. Zo ontstonden GVK-scheepsrompen met spanten en langsverstijvers volgens bekende patronen (fig. 4). Ook de moderne mijnbestrijdingsvaartuigen van het Tri-partiteproject zijn in dit opzicht nog betrekkelijk conventioneel geconstrueerd, met als gevolg onder andere lokaal aanzienlijke overdimensionering.

① FRAME/SHELL
② BULKHEAD/SHELL
③ STIFFENER ENDING
④ STIFFENER INTERSECTION
⑤ DECK-EDGE (TEE)
⑥ DECK EDGE (KNEE)

Figuur 4. Typische GVK-rompconstructie.

Moderne composieten bieden, door het grotere aantal vrijheidsgraden, meer mogelijkheden tot alternatieve construktieve oplossingen en verdere optimalisering bij het dimensioneren. De scheepsbouw kan hierbij met voordeel gebruik maken van de know-how die in andere sectoren, zoals de vliegtuigbouw, reeds is opgebouwd met composietconstructies.

In de ontwikkeling naar meer materiaalaangepast construeren zijn de volgende tendenzen te onderscheiden:

Optimalisering van de laminaatopbouw en de vezeloriëntatie
Meer inzicht in het spannings- en deformatieverloop in constructies, onder andere door analyse met behulp van eindige elementenmethoden, geeft de mogelijkheid tot lokale aanpassingen van de vezeloriëntatie en de opbouw aan de spanningssituatie (fig. 5).

Hoogwaardiger vezels
De moderne vezelmaterialen, zoals aramidevezels en koolstofvezels, bieden, door hun hoge sterkte, maar vooral hun hogere modulus, in combinatie met hun lagere dichtheid, verdere mogelijkheden tot effectief construeren. Hoewel zij vooralsnog te duur zijn voor de toepassing in normale scheepsconstructies, worden zij toch reeds toegepast in vaartuigen waaraan bijzondere eisen worden gesteld, zoals wedstrijdboten, high-speed boten alsmede onderdelen voor luchtkussen- en draagvleugelschepen (fig. 7).

Hybride laminaten
Hybride laminaatsamenstellingen, waarin meerdere soorten vezels zijn verwerkt, vormen een compromis in eigenschappen en kostprijs tussen die der afzonderlijke vezels. Evenwel kan ook een synergistisch effect worden verkregen, ofwel worden bijzondere eigenschappen toegevoegd, zoals bijvoorbeeld een grotere slagvastheid of een grotere breuktaaiheid.

Sandwichconstructies
Als alternatief voor plaatveldverstijving met behulp van ribben worden sanwichconstructies toegepast. Op deze wijze zijn rompen tot een lengte van circa 45 m als schaal uitgevoerd: bijvoorbeeld de Zweedse mijnenjager-klasse

Figuur 5. Optimalisering van een scheepsconstructie met behulp van eindige elementen analyse.

Figuur 6. GVK-romp als sandwichconstructie (naar R. J. Delta Rocca, Gibbs & Co. Inc.).

'Landsort', waarbij een kernlaag van 60 mm PVC-schuim met een dichtheid van 100-200 kg/m^3 is toegepast. In Nederland worden grotere jachten wel uitgevoerd in een sandwichconstructie met een kern van 'coremat'®, welk materiaal gevuld is met holle microsferes.
Het sandwichprincipe biedt ook de mogelijkheid tot fabricage zonder mal: hierbij worden stroken kernmateriaal, of ook wel pultrusieprofielen, over een positief frame gespannen, en bekleed met GVK-laminaat. Na uitharding wordt deze halve schaal gekeerd en het andere laminaat aangebracht. De onverstijfde rompen vragen wel bijzondere oplossingen ten aanzien van de verbindingen met de binnenconstructies, (schotten, motorsteunen, leidingen etc.).

Geïntegreerde constructies
Een effectiever gebruik van constructiemateriaal kan worden bereikt door integratie van meerdere functies. Als voorbeelden zijn te noemen:
– voorraad- en brandstoftanks, die geïntegreerd zijn met wanden, en/of dekken,
– sandwichconstructies, waarbij de kernlaag zowel een stijfheidsfunctie als thermische isolatiefunktie vervult, dan wel zelfdrijvend vermogen levert.
– verschansingen, die door hun aangepaste vormgeving de luchtstroom geleiden.
Ontwerpen in GVK biedt de mogelijkheid tot het bouwen van grote, integraal gevormde eenheden, zoals rompen en dekhuizen. Ten aanzien van dit laatste is men tot het inzicht gekomen, dat uitvoeringen van de bovenbouw in GVK bij een stalen schip, door gebruikmaking van het grote verschil in E-modulus tussen beide materialen, een effectieve manier zou kunnen zijn ter vermijding van ongewenste spanningconcentraties als gevolg van de interactie tussen beide delen tijdens zeegang, en de hiermede gepaard gaande kans op vermoeiingsbreuk.

® handelsmerk Firet

Vormgeving
Een goed voorbeeld van functionele vormgeving met toepassing van kunststoffen is de GVK-overlevingsboot voor redding vanaf een brandend zeeoppervlak. Bij brand op zee beschermt een sprinklerinstallatie de boot tegen verbranding, terwijl de geringe warmtegeleiding van de kunststof eveneens bijdraagt tot behoud van een leefbaar binnenklimaat.

Toekomstperspectief

In tegenstelling tot de ontwikkeling in sommige andere sectoren, waaronder de vliegtuigbouw en de pleziervaart, is de groei in de toepassing van kunststoffen in de grote scheepsbouw, op een beperkt aantal gevallen na, uitgebleven. Een aantal belemmeringen, die deze groei tegenhouden, zijn hierbij aan te geven:

– *De hogere grondstofprijzen in vergelijking met staal*
Dit verschil is overigens te relativeren, doordat de prijs per volume-eenheid, als gevolg van het verschil in dichtheid, een gunstiger beeld geeft dan die per massaeenheid. Overigens vormen de totale realisatiekosten van een constructiedeel het meest reële vergelijkingsmateriaal. In de kleine scheepsbouw zijn de kosten van staalconstructies per eenheid van gewicht relatief hoog, onder andere vanwege de benodigde toeslag in verband met corrosie, zodat hier GVK, mede vanwege de andere voordelen, wel concurrerend is.
– *De lagere materiaalstijfheid*
De lagere Elasticiteitsmodulus van GVK, die eentiende tot eentwintigste van die van staal bedraagt, maakt constructies eerder kritisch ten aanzien van stijfheid en stabiliteit tegen knik. Deze lagere E-modulus is ook een der voornaamste redenen, waarom de maximale lengte van GVK-rompen beperkt is gebleven tot 60 m. Voor grotere romplengten is ofwel een hogere modulusvezel nodig, ofwel een ander constructief concept van de romp.

– *De voorschriften en eisen*
De huidige voorschriften en eisen van de klassificatiebureaux en de I.M.O. (Intergovernmental Marine Organisation) werken vooralsnog prohibitief voor toepassingen van kunststoffen in primaire scheepsconstructies. Met name is dit het geval ten aanzien van de brandeisen.
– *Beperkte praktijkervaring*
De ervaring met maritieme kunststofconstructies beslaat 30 tot 40 jaar. Dit is relatief kort in vergelijking met andere constructiematerialen. Bovendien zijn de praktijkervaringen inzake het langeduurgedrag van met name GVK nogal verschillend als gevolg van de verscheidenheid aan gebruikte harstypen, laminaatopbouw en verwerkingskwaliteit. Hierdoor heerst er onder de scheepsconstructeurs nog onzekerheid over de te verwachten levensduur en de te hanteren veiligheidscoëfficiënten.
– *Beperkte know-how en produktiefaciliteiten*
Produktie- en verwerkingstechnieken van GVK verschillen wezenlijk van die van staal. Omschakeling van staalbouw naar polyesterbouw vereist zowel reorganisatie van produktiefaciliteiten als omscholing van personeel. Ook de scheepsconstructeurs dienen zich vertrouwd te maken met de ontwerpfilosofie in kunststoffen.
Het aantal grotere scheepswerven in Nederland, dat hierover beschikt, is nog betrekkelijk gering.

Desondanks lijken ook in de scheepsbouw groeikansen voor kunststoffen aanwezig, dank zij toch een aantal nieuwe ontwikkelingen: de verschuivingen in de grondstoffenprijzen, het beschikbaar komen van meer materiaalgegevens en langeduurgegevens, de nieuwe rekentechnieken, de introductie van moderne composieten. Ook dank zij grote projecten als het Tri-partite mijnbestrijdingsvaartuigenproject wordt intussen ervaring opgebouwd met de seriematige bouw van grote kunststofschepen. Een analoge ontwikkeling, als zich in de vliegtuigbouw heeft voorgedaan, zal zich, naar verwachting, zij het in langzamer tempo, voordoen in de grote scheepsbouw in die zin, dat de nodige ervaring met kunststof aan de hand van secundaire constructies zal worden opgebouwd. Onderdelen, waarmede deze ervaring kan worden opgedaan, zijn onder andere:
– bovenbouwconstructies, waaronder dekhuizen,
– dekluiken,
– water-, brandstof- en andere opslagtanks,
– bluswater- en andere transportleidingen,
– radardomes,
– tussendekken

Figuur 7. Draagvleugelconstructie in komposietmateriaal.

– masten en laadbomen (filamentgewikkeld),
– verschansingen,
– al of niet isolerende bekledingen,
– bijzondere constructies, bijvoorbeeld draagvleugelconstructies voor een draagvleugelschip.

Zoals in het algemeen geldt ook voor kunststoftoepassingen in de scheepsbouw, dat zij slechts succesvol kunnen zijn, indien zij op de juiste gronden zijn geselecteerd, met de nodige materiaalkennis en constructief inzicht zijn gedimensioneerd en ten slotte met voldoende vakmanschap zijn verwerkt.

Literatuur

1. E. A. H. Algra en M. H. B. van der Beek: 'Veroudering van gewapende kunstoffen.' Plastica 23, nr 2, 1970.
2. K. Conze en H. Krämer: 'Das Langzeitverhalten von glasfaserverstärkten und unverstärkten Polyesterharzen in Wasser.' Kunststoffe 61, Heft 8, 1971.
3. C. S. Smith: 'Applications of fibre reinforced composites in marine technology.' Conf. Proc. Nat. Phys. Lab., Teddington, 1974.
4. R. J. L. Dicker: 'GRP-Sandwich, a new shipbuilding material from Sweden.' Int. Defense Review 2/1979.
5. L. B. Gresczuk, A. V. Hawley, W. P. Couch: 'Cost-effective application of advanced composites to hydrofoil structures.' Fibrous composities in structural design, Plenum press, New York, 1980.
6. O. Furnes, C. S. Smith, G. Hamm et.al.: 'Non-ferrous and composite structures.' 9th Int. Ship and Offshore Structures Congress, ISSC 1985, Sta Margherita Ligure.
7. H. M. Bruggemann:'Versterkte kunststoffen, economische aspecten.' Kunststof en Rubber nr. 11, 1984.
8. M. Hage: 'Mijnenjagers van GVK.' Kunststof en Rubber nr. 11, 1984.
9. G. Hamm: 'Meer grote schepen van GVK?' Kunststof en Rubber nr. 11, 1984.

Prof. Dr. Ir. L. C. E. Struik – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Mechanische eigenschappen van kunststoffen en rubbers; relatie tussen voorgeschiedenis, structuur en eigenschappen

Kunststoffen en rubbers worden steeds meer toegepast als engineering materialen in constructies en produkten met een hoog afbreuk(schade)risico. Het betrouwbaar kunnen voorspellen van het mechanisch gedrag is daarom in veel gevallen een 'must' geworden. Een dramatisch voorbeeld vormde de ramp met de Space Shuttle. Een falende rubberafdichting lijkt (krantenberichten), naast de dood van 7 astronauten, een schade te hebben veroorzaakt van vele miljarden en een langdurige vertraging van het Amerikaanse ruimtevaartprogramma. Zeer kritische polymeer toepassingen komen in de ruimtevaart overigens meer voor. De stuwstof van vaste-brandstofraketten bestaat meestal uit hooggevulde rubbers. Aan de mechanische eigenschappen van deze materialen worden zeer hoge eisen gesteld want scheuren, ontstaan tijdens produktie, opslag of ontsteking, kunnen leiden tot een ongecontroleerde verbranding. Vandaar dat aan dit onderwerp (mechanische eigenschappen van hooggevulde rubbers) veel aandacht is besteed, ook in Nederland [1-8]. Aan deze voorbeelden van kritische polymeer toepassingen kunnen er vele worden toegevoegd, zoals dragende onderdelen in vliegtuigen, onderdelen van grote waterbouw-kundige constructies (bijv. in de Deltawerken [9,10]), en de grootschalige toepassing van PVC buizen voor gasdistributie [11-13].
Een betrouwbare voorspelling van het mechanisch gedrag is ook om andere redenen van belang. Kunststof en rubber onderdelen worden tegenwoordig toegepast in precisieprodukten (denk bijvoorbeeld aan de compact disc technologie) maar ook in produkten zoals automobielen die op massale wijze worden vervaardigd en gedistribueerd (de automobiel-fabrikant kan nauwelijks tolereren dat een toegeleverd kunststof onderdeel niet aan de gestelde eisen voldoet).
Dit artikel heeft tot doel een overzicht te geven van de 'state of the art' en met name van de rol die TNO gedurende de laatste 40 jaar in de ontwikkeling van het vakgebied heeft gespeeld (vandaar de uitgebreide lijst TNO referenties). Verder zal, vooral in de volgende paragraaf (pag. 279 e.v.) aan de hand van voorbeelden worden aangetoond dat een deel van de beschikbare kennis, methoden en beschrijvingswijzen nog niet worden toegepast.
Deze situatie is mede ontstaan doordat het onderwijs (HTS, TH's) de mechanica en fysica van polymere materialen grotendeels heeft laten liggen. Gelukkig wordt inmiddels in steeds bredere kring ingezien dat we ons dat niet langer kunnen veroorloven.
Dit artikel is enigszins provocerend van opzet. De nadruk valt op zaken als: waar zitten de lacunes in onze kennis, wat dient er de komende jaren te worden uitgezocht, welke kennis is weliswaar voor-handen maar niet doorgedrongen en welk deel van de gangbare opvattingen is in strijd met de feiten.

Het thixotrope karakter van kunststoffen

Veelal wordt gedacht dat kunststoffen zich min of meer gedragen als de klassieke materialen: de eigenschappen zijn weliswaar tijd- en frequentie-afhankelijk maar verder alleen bepaald door temperatuur, druk en voorgeschiedenis. Reeds jaren is bekend dat deze voorstelling van zaken onjuist is [14-30]; polymeren hebben een thixotroop karakter (zie onder). Doordat dit feit meestal genegeerd wordt, is een deel van de gepubliceerde experimentele gegevens onbetrouwbaar en zijn ook diverse meet- en voorspellingsmethodieken onjuist.
Wat met thixotropie bedoeld wordt kan het beste geïllustreerd worden aan de hand van een voorbeeld uit het dagelijks leven. Als margarine 's avonds in de koelkast wordt gelegd, treedt er gedurende de nacht een geleidelijke verstarring op. Dat blijkt de volgende morgen: de margarine is moeilijk smeerbaar. Deze verstarring is slechts ten dele een direct gevolg van de afkoeling; van even groot belang is de geleidelijke opbouw van een verstarrende structuur (netwerk van vetkristallen) [23]. De margarine kan dan ook 's morgens weer smeerbaar worden gemaakt ofwel door een opwarming ofwel door een mechanische deformatie (kneden = afbreken van de structuur). Hetzelfde gebeurt met kunststoffen: laten we het materiaal met rust (geen deformaties) en op

constante temperatuur dan verstart het (dit proces wordt fysische veroudering genoemd). Wordt het materiaal daarna opgewarmd of gedeformeerd dan kan de veroudering ('structuur') weer worden uitgewist ('afgebroken'). De eigenschappen van kunststoffen zijn dus principieel niet stabiel en wat op een zeker ogenblik wordt gemeten, hangt af van de totale thermisch-mechanische voorgeschiedenis. Dit geldt overigens ook voor glas, amorfe en polykristallijne metalen, natuurlijke polymeren, etc., maar voor kunststoffen zijn de effecten nu net zeer uitgesproken in de temperatuurgebieden waarin deze materialen voor engineering toepassingen worden gebruikt [21].
De verouderingseffecten zijn van groot praktisch belang. Aangetoond werd [21]:
a. zonder veroudering zouden engineering plastics zelfs niet bestaan; het is de geleidelijke verstarring (veroudering) die ervoor zorgt dat het materiaal niet 'wegkruipt' en een mechanische belasting gedurende lange tijd kan weerstaan.
b. de verouderingseffecten zijn vooral van belang voor de 'laagfrequente' eigenschappen (kruip, spanningsrelaxatie); de effecten zijn zeer groot en domineren over die van invloedsfactoren zoals temperatuur, druk en oriëntatiegraad (bij spuitgieten).
c. deze verouderingseffecten spelen een essentiële rol in het voorspellen van het langeduur deformatiegedrag; voor kruip, krimp en spanningsrelaxatie kon dit voorspellingsprobleem volledig worden opgelost.
d. enkele in de praktijk gebruikelijke voorspellingsmethoden zijn onjuist (b.v. het versnellen van een (kruip)-proces door verhoging van temperatuur, het gebruik van tijd- temperatuurverschuivingsmethoden voor het voorspellen van langeduur kruip).
Verder kon een aantal praktische problemen direct aan fysische veroudering worden toegeschreven:
a. vermindering van het kreukherstellend vermogen van kleding t.g.v. 'dry cleaning' [27].
b. opkrul- en andere deformatie-problemen die optreden bij het afwikkelen van folies die oorspronkelijk vers op de rol werden gewikkeld (zie artikel in dit boek over foliewikkelen).
c. de onvolledige uitharding van verf en coatings [28].
d. dimensie-instabiliteit in kunststofprodukten die geheel vrij van inwendige spanningen en oriëntaties zijn geproduceerd. Dit is van belang bij optische toepassingen en hiermee is ook, historisch gezien, de cirkel weer rond: het onderzoek naar fysische veroudering (van glas) is ca. 60 jaar geleden gestart i.v.m. de bouw van de Mount Palomar spiegeltelescoop.
Wat de thixotropie effecten betreft, kan geconstateerd worden dat fysische veroudering een sleutelrol moet spelen in het nog niet opgeloste probleem van de beschrijving van het niet-lineaire gedrag [27]. Dit probleem is overigens van zeer groot praktisch belang. Zonder niet-lineaire viscoelastische theorie kunnen we de tijdsafhankelijke spanningsconcentraties rond defecten niet beschrijven en zijn er geen doorbraken te verwachten t.a.v. craze-initiatie, crazegroei, scheurgroei, shear banding, etc.
Tenslotte moet opgemerkt worden dat men, uitzonderingen daargelaten [31, 32], deze verouderings- en thixotropie-effecten nagenoeg geheel negeert op de gebieden van thermoharders, composieten, verf- en coatingsystemen, e.d.

Relatie tussen de deformatie-eigenschappen van kunststoffen en hun chemische structuur

Ondanks zeer veel empirische kennis [33-44] hebben we nog steeds geen echt inzicht in de deformatiemechanismen. We weten in veel gevallen wel hoe wijzigingen in de chemische structuur het plaatje van modulus en demping beïnvloeden (fig. 1.), maar waarom b.v. de demping 0.1 en niet 0.01 is, is nog grotendeels onbekend (zie echter [48]).
Voor secundaire overgangen (β en γ in fig. 1.) wordt door nagenoeg iedereen het z.g. twee-kuilenmodel toegepast [34, 36, 38, 45-46]. Het molecuul wordt verondersteld in twee standen te kunnen staan en de verdeling over deze twee posities wordt beïnvloed door de mechanische spanning σ. Een verandering in σ geeft dus een wijziging in de verdeling, maar deze wijziging kost tijd omdat tussen de twee toestanden een hoge activeringsdrempel aanwezig is. Reeds lang geleden werd aangetoond [36, 44] dat een aantal voorspellingen van dit model niet in overeenstemming zijn met de feiten, zelfs niet in kwalitatieve zin. Pas recentelijk [48] kon de oorzaak van deze discrepantie worden opgespoord en kon een theorie worden ontwikkeld waarmee de rexalatiesterkte (daling in G' of hoogte van de dempingspiek, zie fig. 1.) in principe kan worden voorspeld uit moleculaire parameters.
Desalniettemin is dit nog maar een allereerste stap; het gaat nog steeds om een 'dilute solution' theorie waarin de interactie tussen de relaxerende groepen onderling wordt verwaarloosd (zie onder).

Figuur 1. Modulus en demping in afschuiving voor een amorf polymeer (schematisch).

Bij engineering toepassingen van amorfe thermoplasten gaat het meestal niet primair om het gebied van de secundaire processen (fig. 1.) maar vooral om de aanzet (lage temperatuur kant) van de glas-rubber overgang. Het gedrag kan beschreven worden door een haast universele empirische formule die oorspronkelijk werd voorgesteld door Kohlrausch [49] en die nog steeds niet bevredigend is verklaard. De formule is van het gebroken exponentiële type en de kruip-compliantie J(t) kan worden geschreven als [21]:

$$J(t) = J_o\, e^{(t/t_o)^m} \qquad ; m \cong 1/3 \qquad (1)$$

waarin J_0 en t_0 parameters zijn die afhangen van de temperatuur, ouderdom, etc.
Formules van dit type duiken overal in de literatuur op en wel voor de beschrijving van de meest uiteenlopende verschijnselen (voor overzichten zie § 15.2b van [27] en [50-51]) en een aantal theoretici (zie [51]) is bezig een verklaring te zoeken. Vermoedelijk zal hierdoor het inzicht in mechanische en diëlektrische relaxatie binnenkort sterk veranderen. Tot nu toe werkt men nog steeds met het concept van de Debije theorie [52]. De relaxatie ontstaat doordat één enkele mechanische of elektrische dipool zich bevindt in een 'visceus' medium, d.w.z. dipool-dipool interacties worden uitgesloten. Dit leidt tot een proces met slechts één enkele relaxatietijd τ. Het experiment leert echter dat er bijna altijd een (zeer) brede verdeling van relaxatietijden bestaat. Deze verdeling wordt dan verklaard door te veronderstellen dat de omgevingen van de verschillende dipolen verschillen. De ene dipool heeft dan een relaxatietijd τ1, de tweede τ2, etc. Er wordt echter nog steeds van uitgegaan dat elke dipool slechts één relaxatietijd bezit, d.w.z. de dipolen met b.v. een relaxatietijd τ2 kunnen in principe fysiek in het materiaal worden aangewezen. Bovenvermelde theoretische ontwikkelingen [51] lijken er toe te gaan leiden dat dit concept moet worden verlaten. De brede verdeling in τ's wordt verklaard door interacties (coöperatieve effecten) tussen, op zich, identieke dipolen. Dit betekent dat elke (individuele) dipool

relaxeert via een spectrum van relaxatietijden. De relaxatie is niet langer van het Debije-type en de z.g. relaxatiespectra [33] en de daarmee equivalente veren- en zuigermodellen hebben veel van hun fysische betekenis verloren. Het is immers niet langer mogelijk een bepaald gedeelte van het spectrum toe te wijzen aan een bepaalde groep dipolen (moleculen).

Relatie tussen verwerkings-omstandigheden en produkt-eigenschappen

Kunststofprodukten bevatten bijna altijd moleculaire oriëntaties en inwendige spanningen en deze geven aanleiding tot dimensie- en vorm-instabiliteiten, tot anisotropie in de mechanische eigenschappen, tot optische dubbelbreking, etc. In [53] werd aangetoond dat voor eenvoudige typen van ingevroren deformaties (rek, torsie) de 'produkteigenschappen' kunnen worden voorspeld uit de deformatie-voorgeschiedenis. Bij ingevroren eenzijdige rek kan bijv. het krimpproces worden voorspeld, zelfs voor het geval dat het materiaal wordt opgewarmd tot de oorspronkelijke deformatietemperatuur boven Tg. Een uitdaging voor de komende jaren zal zijn deze kennis in te bouwen in CAD programma's voor spuitgieten; de programma's vertellen dan niet alleen of de matrijs goed gevuld wordt, maar ook of de produkteigenschappen aan de gestelde eisen voldoen.
De relatie tussen deformatie-voorgeschiedenis en produkteigenschappen is vrij gecompliceerd [54]. Het is dan ook niet verwonderlijk dat er op dit gebied nogal wat misverstanden bestaan. Een drietal ervan zullen we hieronder bespreken.
a. Vaak wordt de vrije krimp van een produkt dat wordt verwarmd tot boven Tg (amorf polymeer) gebruikt als maat voor de oriëntatiegraad. Dit is principieel onjuist [53]: indien produkt A veel meer krimpt dan produkt B kan B nog best de hoogste oriëntatiegraad en de hoogste inwendige spanningen bezitten. De oriëntatiegraad hangt veel directer samen met de optische dubbelbreking of met de krimpspanningen die worden opgebouwd indien het produkt bij vaste lengte tot boven T_g wordt opgewarmd. De relatie tussen vrije krimp en oriëntatiegraad is veel minder direct.
b. Enigszins gekoppeld aan het bovenstaande is het volgende: in de industrie werd (wordt ?) de krimp van PVC raamprofielen onder gebruiks-omstandigheden ($T<T_g$) beoordeeld door de krimp van het profiel te meten in water van 100°C ($T>T_g \simeq 85$°C). Beide soorten van krimp hebben echter weinig met elkaar te maken omdat de krimp onder gebruiksomstandigheden vooral wordt veroorzaakt door de spanningen die men tijdens het kalibreren ($T \leqq T_g$) in het profiel heeft aangebracht.[56]
c. Een derde opmerking betreft het invriezen van rubber-(entropie)elastische spanningen bij afkoeling tot beneden T_g. Vaak wordt gesteld dat dit onmogelijk is; de entropiespanningen zouden ontstaan t.g.v. de micro-Brownse beweging van de polymeerketens. Deze beweging stopt bij afkoeling tot beneden T_g en dus zou ook de entropiespanning verdwijnen. Deze wijd verbreide gedachtengang is onjuist [54]: de micro-Brownse beweging is inderdaad nodig voor het oriënteren van de polymeerketens. Echter, indien deze ketens eenmaal georiënteerd zijn, dan ontstaat de entropiespanning t.g.v. de hoogfrequente ($> 10^{10}$ Hz) thermische trillingen van de (anisotrope) keten-segmenten. Deze trillingen trekken zich niets aan van het passeren van T_g en derhalve blijft de entropiespanning ook beneden T_g werkzaam en blijft ze ook beneden T_g evenredig met de absolute temperatuur T. Op deze wijze konden een aantal merkwaardige effecten in (hoog) georiënteerde polymeren worden verklaard [54] ('thermal twisting', reversibele negatieve thermische uitzetting, temperatuursafhankelijkheid van de ingevroren optische dubbelbreking, etc.).

Breukeigenschappen

Op dit gebied begint zich de laatste jaren een beeld af te tekenen dat sterk afwijkt van de vroegere opvattingen. Een eerste misvatting is dat materialen zoals zuiver polystyreen (PS) bros zijn omdat ze geen mechanismen zouden bezitten voor het tot stand brengen van grote deformaties met een taai karakter. Een dergelijke gedachte zat impliciet achter veel onderzoek dat in de jaren 50 en 60 werd verricht naar de relatie tussen modulus en demping bij kleine deformaties en de slagsterkte (vgl. [41]). Dat PS wel degelijk taai deformeerbaar is, kan men vaststellen door een blokje van dit materiaal tussen de bekken van een bankschroef tot 1/5 à 1/3 van de oorspronkelijke dikte samen te persen. Dit lukt uitstekend; bij opwarmen tot boven T_g veert het blokje keurig terug en in principe kan het experiment eindeloos worden herhaald.

PS is dus beslist niet bros doordat het geen 'vloei'mechanisme zou bezitten. Integendeel, het is juist bros doordat het veel te goed vloeit!

Figuur 2. Crazing aan de tip van een scheur; rechts kracht-rek diagram. Voor verklaring zie tekst.

Deze stelling kan als volgt worden toegelicht. In een amorf polymeer wordt een scheur altijd voorafgegaan door een craze, d.w.z. een pijlvormige zone van verstrekt fibrillair materiaal (fig. 2.). De crazedikte kan groeien door verstrekking van nieuw materiaal uit de matrix (omgeving van de craze). Zolang de craze via dit mechanisme groeit, staat de craze-matrix interface onder de verstrekspanning σ_v (zie fig. 2.). Trekproeven wijzen uit [27] dat σ_v weinig afhangt van de treksnelheid, althans veel minder dan de bovenste vloeispanning σ_y (fig. 2.). We rekenen daarom met een constante waarde van σ_v. Dit impliceert dat, zo lang de craze via bovengenoemd mechanisme groeit, de spanning langs de craze-matrix grens constant is (σ_v) en dat derhalve de " vorm van de craze beschreven kan worden met het Dugdale model [57]. Indien dit het enige groeimechanisme was en het crazemateriaal stabiel (intact) zou blijven, was er geen enkele reden voor breuk: de crazedikte zou onbeperkt kunnen toenemen en de breuktaaiheid zou enorm groot worden. Bij toename van de belasting zou de matrix voor een groot deel worden omgezet in een spons van fibrillair materiaal.
Breuk ontstaat echter doordat de crazefibrillen het begeven, hoogstwaarschijnlijk door een kruip/vloei mechanisme. De kruip ontstaat door ketenslip en derhalve wordt de stabiliteit van de crazefibril verhoogd indien deze vloei wordt bemoeilijkt. Het is dan ook niet verwonderlijk dat de brosse breukeigenschappen (langeduur) beter worden met stijgend moleculair gewicht of door crosslinking. Verder is het niet verwonderlijk dat het boven T_g gemakkelijk vloeiende PS brosser is dan PVC, dat boven T_g veel meer elasticiteit vertoont. Hiermee moge de relatie tussen brosheid beneden T_g en vloeibaarheid (boven T_g) zijn verduidelijkt.

Hiermee is echter nog niet alles gezegd. Crazing is een gelocaliseerde grote deformatie. Volgens Bowden en Raha [58] ontstaan dergelijke gelocaliseerde deformaties alleen indien het kracht-rek diagram bij zwicht een z.g. 'yielddrop' vertoont (fig. 2.), d.w.z. indien de hoogste zwichtspanning σ_y aanzienlijk hoger is dan σ_v. De grootte van de yielddrop hangt af van meerdere factoren:
– *temperatuur en fysische veroudering.* De yielddrop neemt met toenemende ouderdom toe en met toenemende temperatuur af. Dit verklaart waarom verse materialen minder gemakkelijk crazen (taaier zijn) en waarom crazing bij T_g verdwijnt.
– *deformatiesnelheid.* De yielddrop neemt met afnemende deformatiesnelheid af. Dit verklaart waarom een 'bros' materiaal als PMMA bij kamertemperatuur verstrekbaar wordt bij extreem lage treksnelheid.
– *ketenflexibiliteit.* De yielddrop neemt af indien de polymeerketen minder flexibel wordt, preciezer gezegd naarmate de lengte van de starre ketendelen toeneemt [59]. Polymeren met starre ketens vertonen dus een geringe of geen yielddrop; crazing is niet mogelijk en het type brosse breuk dat zo karakteristiek is voor PS, PMMA, etc. treedt niet op. Ook hier ligt de zaak dus anders dan men in eerste instantie zou denken: *hoe flexibeler de keten, hoe brosser het polymeer.*

Literatuur*

1. Schwarzl, F. R., H. W. Bree en C. J. Nederveen, 'Mechanical Properties of Highly Filled Elastomers I', Proc. Fourth. Intern. Congres. Rheology (Providence 1963) E. H. Lee (Ed.), Interscience / Wiley, New York (1965) Vol 3, 241-263.
2. Wal, van der C. W., H. W. Bree en F. R. Schwarzl, 'Mechanical Properties of Highly Filled Elastomers II', J. Appl. Polymer Sci. 9 (1965) 2143-2166.
3. Struik, L. C. E., H. W. Bree en F. R. Schwarzl, 'Mechanical Properties of Highly Filled Elastomers III', Proc. Intern. Rubber Conf., Brighton, 1967, p. 205-233, Mc. Laren & Sons, London.
4. Schwarzl, F. R.,'Versterkende en niet versterkende vulstoffen in rubbervulcanisaten', Ned. Rubberindustrie *2* (1966) 1-13.
5. Schwarzl, F. R., H. W. Bree, C. J. Nederveen, L. C. E. Struik en C. W. v.d. Wal, 'On the Mechanical Properties of Unfilled and Filled Elastomers', Proc. Symp. 'Mechanics and Chem. of Solid Propellants' 23-4-1965, Lafayette, Ind., USA, zie ook TNO Nieuws *21* (1966) 74-89.
6. Schwarzl, F. R., H. W. Bree, C. J. Nederveen, G. A. Schwippert, L. C. E. Struik en C. W. v.d. Wal, 'Behaviour of Unfilled and Filled Rubbers in Shear in the Glass-Rubber Transition Region',Rheol. Acta *5* (1966) 270-275.
7. Schwarzl, F. R., H. W. Bree, G. A. Schwippert, L. C. E. Struik en C. W. v.d. Wal, 'On the Rheology of Filled Elastomers' Proc. Fifth Intern Congr. on Rheology, Volume 3, p. 3 - 15. Shigeharu Onogi, Ed., Un. of Tokyo Press, 1970.
8. Greidanus, P. J. en L. C. E. Struik, 'Physical Aging of Double-Base Rocket Propellants', AIAA/SAE/ASME 16th Joint Propulsion Conference, June 30 - July 2, 1980 Hartford, Conn., USA.
9. Beek, van der, M. H. B., J. J. G. Smits en H. v.d. Weijde, 'Belangrijke Epoxyhars-toepassing in de Oosterscheldekering', Kunststof en Rubber *36* (1983) 14.
10. Aben, W. J. G. N. e.a., 'Rubberoplegconstructies in de Oosterscheldedam', Publikatie samen met Rijkswaterstaat in voorbereiding.
11. Struik, L. C. E. en J. L. S. Wales, serie interne rapporten over crazing en lange-duur sterkte van PVC buizen. Deze resultaten zullen t.z.t. worden gepubliceerd. Een samenvatting is gegeven in [12], een vooronderzoek is beschreven in [13].
12. Meijering, T. G., 'De Restkwaliteit van PVC Gasleidingen', Gas, December 1985.
13. Wales, J. L. S.,'Surface Crazing in PVC and other Polymers', Polymer. *21* (1980) 684-690.
14. Simon, F., Z. Anorg. Allgem. Chem. *203* (1931) 219.

* Deze literatuurlijst dient mede om een overzicht te geven van de bijdrage die TNO tussen 1946 en 1986 heeft gegeven aan de ontwikkeling van het vakgebied, vandaar het onevenredig grote aantal artikelen van TNO-medewerkers. Verder is, bij TNO-artikelen, voor de overzichtelijkheid de volledige titel opgegeven.

15. Kovacs, A. J., Fortschr. Hochpolym., Forsch. *3* (1964) 394.
16. Struik, L. C. E.,'Volume Relaxation in Polymers', Rheol. Acta *5* (1966) 303-311
17. Struik, L. C. E.,'Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers', Annals. N. York Acad. of Sci., *279* (1976) 78-85
18. Struik, L. C. E., 'Physical Aging, a Basic Phenomenon in Solid Materials', Proc. VIIth Intern. Congress in Rheology, C. Klason and J. Kubat, Eds., Göteborg, 1976, p. 134.
19. Struik, L. C. E., 'Physical Aging in Plastics and other Glassy Materials', Polym. Eng. & Sci. *17* (1977) 1965-73.
20. Turnhout, van J., P. Th. A. Klaase, P. H. Ong en L. C. E. Struik, 'Physical Aging and Electrical Properties of Polymers', J. Electrostatics *3* (1977) 171-179; zie ook Annual Report Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Nat. Acad. of Sci., Washington D. C., 1978, pp. 443-452.
21. Struik, L. C. E., 'Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials', Elsevier, Amsterdam 1978.
22. Struik, L. C. E., 'The Mechanical Enhancement of Physical Aging', Polymer *21* (1980) 962-967.
23. Struik, L. C. E., 'The Physical Aging of Margarine', Rheol. Acta *19* (1980) 111-115.
24. Struik, L. C. E. and G. Pezzin, 'Physical Aging of Elastin', Biopolymers *19* (1980) 1667-1673.
25. Struik, L. C. E., 'The Long-term Physical Aging of Polypropylene at Room Temperature', Plastics and Rubber Processing and Applications, *2* (1982) 41-50.
26. Levita G. and L. C. E. Struik, 'Physical Aging in Rigid Chain Polymers', Polymer *24* (1983) 1071-1074.
27. Struik, L. C. E., 'Physical Aging: Influence on the Deformation Behaviour of Amorphous Polymers', in 'Mechanical Failure of Plastics', Brostow & Corneliussen, Eds., Hanser, Munnich-Vienna, 1986.
28. Struik, L. C. E., 'Aging, Physical', in Vol. 1 van de tweede Ed. van de Mark - Overberger - Menges - Bikalas Encyclopedia of Polymer Science and Egineering Wiley, N. York, 1985.
29. Struik, L. C. E., 'Effect of Thermal History on Secondary Relaxation Processes in Amorphous Polymers', Artikel aangeboden voor publikatie in Polymer.
30. Struik, L. C. E., 'The Mechanical Behaviour and Physical Aging of Semi-crystalline Polymers', Serie artikelen aangeboden voor publikatie in Polymer.
31. Kong, E. S. W., J. Appl. Phys. *52* (1981) 5921. A. C. S. Org. Coatings Appl. Polym. *46* (1982) 568.
32. Chang, T. O., S. H. Carr, J. O. Brittain, Polymer Engin. & Sci. *22* (1982) 1221-1228.
33. Staverman, A. J. en F. R. Schwarzl, 'Linear Deformation Behaviour of High Polymers', in 'Die Physik der Hochpolymeren', H. A. Stuart, Ed. Springer, Berlin, 1956, Bd IV.
34. Schwarzl, F. R., 'Das Mechanische und Thermische Verhalten', in Houwink/Staverman 'Chemie und Technologie der Kunststoffe' I. pp. 633-712.
35. Heijboer, J., F. R. Schwarzl en H. Turn, 'Verhalten in schwachen mechanische Wechselfeldern', in 'Struktur und Physikalisches Verhalten der

Kunststoffe', K. A. Wolf Ed., Springer, Berlin, 1962, Vol. VI, 363-404.
36. Heijboer, J., 'Mechanical Properties of Glassy Polymers Containing Saturated Rings', Thesis, Leiden, 1972, Waltman, Delft.
37. Ferry, J. D., 'Viscoelastic Properties of Polymers,' Wiley, N. York, 1961.
38. Mc. Crum, N. G., B. E. Read, and G. Williams, 'Anelastic and Diëlectric Effects in Polymeric Solids', Wiley, London, 1967.
39. Heijboer, J., 'Mechanische Eigenschappen en Chemische Structuur van Macromoleculaire Stoffen', Plastica *10* (1957) 824, *11* (1958) 34, *12*(1959) 110, 598.
40. Heijboer, J., 'Modulus en demping van polymeren in verband met hun structuur', Plastica *19* (1966) 489-504.
41. Heijboer, J., 'Dynamic Mechanical Properties and Impact Strength', J. Polym. Sci. *C 16* (1968) 3755-3763.
42. Heijboer, J., 'Modulus and Damping of polymers in relation to their structure', British Polymer Journal *1* (1969) 3-14.
43. Heijboer, J., 'Molecular Origin of Relaxations in Polymers', Annals N. York Acad. of Sci. *279* (1976) 104-116.
44. Heijboer, J., 'Dynamic Mechanical Properties of Amorphous Polymers' in 'Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State', R. A. Pethrick and R. W. Richards, Eds., Reidel 1982, pp. 197-211.
45. Brinkman, H. C. en F. R. Schwarzl, 'A Mechanical and Thermodynamical Theory of non-linear Relaxation Behaviour of Solids', Disc. Faraday Soc. *23* (1957) 11-13.
46. Schwarzl, F. R., 'Zur molekularen Theorie der Linearen und Nicht-Linearen Relaxations-erscheinungen'. Kolloid-Z. *165* (1959) 88-96.
47. Heijboer, J., 'Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers', Intern J. Polymeric Mater. *6* (1977) 11.
48. Struik, L. C. E., 'Mechanical Relaxation in Solid Polymers: Proposal for a New Approach and a Solution of Heijboer's Problem', Lezing op de ZiF workshop over 'Glass-forming liquids', 11-15 Nov. 1985 'Zentrum für Interdisziplinäre Forschung' Universiteit van Bielefeld. De proceedings worden uitgegeven door Springer , 1986, Eds. T. Dorfmüller and G. Williams.
49. Kohlrausch, R., Pogg. Ann. Physik (4) *1* (1854), 56, 179; F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Physik (5), *8* (1866) 207, 399.
50. Struik, L. C. E., 'Introduction to a General Discussion on the Relaxation Mechanism of Glasses', 10th Europhysics Conference on Macromolecular Physics. Noordwijkerhout, 21-25 April 1980. Euro Physics Confer. Abstracts Vol. 4A.
51. Ngai, K. L. and G. B. Wright, Eds., 'Relaxation in Complex Systems', Office of Naval Research, U.S.A., National Technical Inform. Service, U. S. Departm. of Commerce, 5285 Port Royal Road, Springfield, VA 22161.
52. Debye, P., 'Polar Molecules', The Chemical Catalog Co., Inc. 1929, Dover Publications, London 1945.
53. Struik, L. C. E., Serie Rapporten in het kader van het multiclient 'Internal Stress Project', 1970-1973. Een klein deel van de resultaten werd gepubliceerd ([54-55] en §11.6 van [21]); een volledige publikatie in boekvorm is in voorbereiding.
54. Struik, L. C. E., 'Orientation Effects and Cooling Stresses in Amorphous Polymers', Polymer Eng. & Sci. *18* (1979) 799-812.
55. Struik, L. C. E., 'Large Frozen-in Deformations and Internal Stresses in Amorphous Glassy Polymers', Conf. Handbook 'The Yield, Deformation and Fracture of Polymers', Cambridge U.K., 1970.
56. Wapenaar, K. E. D. en L. C. E. Struik, 'Krimpmetingen aan geëxtrudeerd PVC', KRITNO intern Rapport nr 121/'82, 13-04-1982.
57. Broek, D., 'Elementary Engineering Fracture Mechanics', Noordhoff, Leiden, 1974.
58. Bowden, P. B. and S. Raha., Phil. Mag. *22* (1970) 463-482.
59. Haward, R. N., Colloid & Polymer Sci. *258* (1980) 643-662.

Prof. Dr. Ir. L. C. E. Struik – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Mechanische eigenschappen van kunststoffen en rubbers; het viscoëlastisch gedrag

De eigenschappen van polymere materialen zijn sterk tijdsafhankelijk en al meer dan honderd jaar is bekend [1] hoe men deze tijdsafhankelijkheid kan hanteren en beschrijven (viscoëlastische theorie).
In de (constructeurs)praktijk weet men echter vaak toch niet goed raad met het probleem en is men veel minder ver dan in vakken als elektrotechniek, elektronica en regeltechniek waar de tijd/frequentie- afhankelijkheid volledig in de beschrijvingswijze is geïntegreerd en deze beschrijvingswijze ook door iedereen wordt gebruikt (frequentiekarakteristieken, impulsresponsie, polen en nulpunten, complexe rekenwijze, etc.). In sommige opzichten is de kunststofconstructeur met zijn 'kruipmodulus' en isochronen dan ook te vergelijken met een elektrotechnicus die een zelfinductie opvat als een Ohmse weerstand waarvan de weerstandswaarde afhangt van de frequentie. Gebruikt hij de juiste frequentie-afhankelijkheid dan levert de som wel het juiste antwoord op, maar voor een goed begrip is een dergelijke aanpak uiterst verwarrend. Doel van dit artikel is de viscoëlastische theorie nog eens kort samen te vatten en haar bruikbaarheid aan de hand van voorbeelden te illustreren. Wat de opzet van dit artikel betreft, wordt verwezen naar de inleiding van de vorige paragraaf.

De lineair viscoëlastische theorie*

In het kort komt de theorie neer op het volgende: Men vat het materiaal op als 'black-box', de mechanische spanning $\sigma(t)$ als input en de deformatie $\varepsilon(t)$ als output, of omgekeerd $\varepsilon(t)$ als input en $\sigma(t)$ als output (zie fig. 1).
De mechanische eigenschappen beschrijven de relatie tussen de tijdsfuncties $\varepsilon(t)$ en $\sigma(t)$. Ze hebben het karakter van de overdrachtsfuncties in de elektrotechniek en kunnen in het algemeen niet worden gevat in één getal. De constructeur moet dus af van het idee dat de deformatie een functie is van de spanning en de verhouding spanning/rek te vangen zou zijn in één getal (elasticiteitsmodulus). Zoals zo dadelijk zal blijken is de deformatie $\varepsilon(t)$ een integraal over de hele spanningshistorie.
De theorie gaat verder uit van de veronderstelling dat de materiaaleigenschappen, d.w.z. de relaties tussen $\sigma(t)$ en $\varepsilon(t)$, tijds-invariant zijn, d.w.z. vandaag en volgend jaar dezelfde. In het algemeen is deze veronderstelling onjuist vanwege de in de vorige paragraaf beschreven verouderingseffecten; hiervoor kan echter worden gecorrigeerd [2] en daarom laten we deze verouderingseffecten hier buiten beschouwing.
De tweede veronderstelling is die van lineariteit, d.w.z. de materiaaleigenschappen ($\sigma(t)$ - $\varepsilon(t)$ relatie) worden niet door het deformatieproces beïnvloed. De relatie tussen $\sigma(t)$ en $\varepsilon(t)$ blijft dus dezelfde indien er naast $\sigma(t)$ ook nog een tweede input $\sigma'(t)$ wordt aangeboden. Omgekeerd is de relatie tussen $\sigma'(t)$ en haar output $\varepsilon'(t)$ onafhankelijk van $\sigma(t)$. Hier volgt (zie fig. 2): indien $\sigma(t)$ de output $\varepsilon(t)$ oplevert en $\sigma'(t)$ de output $\varepsilon'(t)$, dan levert de som input $\sigma(t) + \sigma'(t)$ de som output $\varepsilon(t) + \varepsilon'(t)$. Stellen we $\sigma'(t)$ gelijk aan $\sigma(t)$ dan volgt $2\sigma(t)$ levert $2\varepsilon(t)$; op analoge wijze volgt: $A\sigma(t)$ levert $A\varepsilon(t)$ (A is een willekeurige constante). Deze lineariteit impliceert dat de 'signaalstromen' onafhankelijk van elkaar door de black-box gaan (fig. 2).

Figuur 1. Black-box benadering van het materiaal.

Figuur 2. Lineariteitsprincipe, voor verklaring zie tekst.

Elk materiaal zal zich bij voldoende kleine spanningen en deformaties lineair moeten gaan gedragen; het is immers onvoorstelbaar dat zelfs willekeurig kleine deformaties de materiaaleigenschappen zouden kunnen beïnvloeden. De

* Dit is een speciaal geval van de lineaire systeemtheorie en dus identiek aan de beschrijvingswijze in b.v. de elektrotechniek.

toepasbaarheid van de lineaire theorie voor kunststoffen berust op het feit dat deze materialen een breed lineairiteitsgebied bezitten (voor amorfe thermoplasten tot deformaties van ca. 0,5% of zelfs meer). Het gebied is veel breder dan voor de meeste metalen en daarom wordt de theorie daar dan ook veel minder toegepast [3].
Bovenstaande omschrijving bevat in feite de hele theorie, de verdere uitwerking is alleen maar wiskunde [4-6]. Teneinde het materiaal te karakteriseren bezien we de eenheidsstapresponsie, d.w.z. de $\varepsilon(t)$ die het gevolg is van een sprong in $\sigma(t)$ van 0 naar 1 bij $t=0$ (zie fig. 3). Het gaat dus om een kruipproef en $\varepsilon(t)$ is gelijk aan de kruipcompliantie $J(t)$. Een stap met grootte σ_0 bij $t=0$ levert dan volgens het lineariteitsprincipe de deformatie $\sigma_0 J(t)$ op.

Figuur 3. De kruipproef.

De responsie op een willekeurige spanningsvoorgeschiedenis volgt door de vloeiende $\sigma(t)$ kromme te benaderen door een stapjes-kromme (fig. 4). De stapgrootte voor het interval $\xi, \xi + \Delta\xi$ is gelijk aan $\sigma(\xi + \Delta\xi) - \sigma(\xi) \sim \dot{\sigma}(\xi)\,\Delta\xi$.
Door het effect van alle stapjes (elementaire kruipproefjes) bij elkaar op te tellen vinden we de Boltzmann integraal [1]:

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^{t} \dot{\sigma}(\xi)\, J(t-\xi)\, d\xi \qquad (1)$$

De responsie op een eenheidsrekinput bij $t=0$ noemen we de spanningsrelaxatiemodulus $G(t)$. Deze hangt samen met $J(t)$ volgens [5]:

Figuur 4. Responsie op een willekeurige spanning.

$$\int_{0}^{t} G(\xi)\, J(t-\xi)\, d\xi = t \qquad (2)$$

Bij een harmonische input $\sigma(t) = \hat{\sigma}\, e^{j\omega t}$, waarin $j = \sqrt{-1}$ en ω de hoekfrequentie, volgt als output $\varepsilon(t) = \sigma(t)\, J^*(j\omega)$. De *complexe dynamische compliantie* $J^*(j\omega)$ is gegeven door de enkelzijdige Laplace transformatie $L\{J(t)\}$ van $J(t)$:

$$J^*(j\omega) = j\omega\, L\{J(t)\} \qquad (3)$$

Op analoge wijze levert een harmonische deformatie $\varepsilon(t) = \hat{\varepsilon}\, e^{j\omega t}$ een output $\sigma(t) = \varepsilon(t)\, G^*(j\omega)$ waarin de *complexe dynamische modulus* $G^*(j\omega)$ is gegeven door:

$$G^*(j\omega) = {}^1/J^*(j\omega) = j\omega\, L\{G(t)\} \qquad (4)$$

Bij gedempte trillingen, b.v. $\varepsilon(t) = \hat{\varepsilon}\, e^{-\lambda t}\, e^{j\omega t}$ moet men gebruik maken van de complexe modulus of compliantie bij complexe frequentie $p = -\lambda + j\omega$ [6,7] (λ en ω positief).
Ook hier geldt weer:

$$J^*(p) = p\, L\{J(t)\} = {}^1/G^*(p) \qquad (5)$$

In deze samenvatting van de lineair viscoëlastische theorie zijn opzettelijk de complexe rekenwijze en de Laplace transformaties ingevoerd ten einde het toepassingsprobleem te illustreren: zonder deze hulpmiddelen (die elke eerste jaars THD student Natuurkunde overigens in zijn pakket heeft) kan men het viscoëlastische gedrag van polymere materialen niet doeltreffend beschrijven.

Vereenvoudigde beschrijvingen zijn onpraktisch en maken de zaak nodeloos ingewikkeld. Het toepassingsprobleem heeft dus twee oorzaken: enerzijds heeft men begripsmatig moeite met de fysische principes van de theorie (fig. 1-3), anderzijds beschikt men vaak niet over de wiskundige hulpmiddelen.

Enkele toepassingen van de lineair viscoëlastische theorie*

Aan de hand van enkele voorbeelden zal nu de bruikbaarheid van de theorie worden geïllustreerd.

Een viscoëlastische veer van gecompliceerde vorm (fig. 5)
Bij elastische materialen (geen tijd/frequentie-

* De voorbeelden in 'vrijgedempte trillingen' en 'de omrekening van statische naar dynamische eigenschappen en vice-versa' betreffen dynamische verschijnselen en vereisen nogal wat wiskunde; de andere voorbeelden zijn eenvoudiger.

Figuur 5. Rubberveer met gecompliceerde vorm.

afhankelijkheid) kan de veer worden doorgerekend met behulp van de EEM (eindige elementen methode) [8].

Bij dempende materialen ontstaan er problemen. Wat soms gedaan wordt is het volgende: men gaat het tijdsafhankelijke gedrag modelleren m.b.v. veren- en zuigermodellen. De veer- en zuigerconstanten worden bepaald door het gedrag van het model te 'fitten' aan dat van het materiaal. De resulterende modelparameters worden dan in het EEM programma gestopt, d.w.z. men verdeelt het produkt in een groot aantal eindige elementen (b.v. 20) en het gedrag van elk element wordt weer beschreven door de 5° of 10° orde differentiaalvergelijking behorend bij het veren- en zuigermodel. Deze werkwijze levert weliswaar het juiste antwoord op, maar is veel ingewikkelder dan nodig. De viscoëlastische theorie leert namelijk dat onder bepaalde condities (niet-gemengde randvoorwaarden) de elastische oplossing direct bruikbaar is voor het viscoëlastische geval. Men rekent het elastische getal dus uit met de EEM, vervangt de elastische moduli E en G (elasticiteits- en glijdingsmodulus) door de complexe moduli E* en G* en het probleem is opgelost*.

Vrije gedempte trillingen [7]
Dit soort trillingen wordt vaak gebruikt voor de bepaling van de dynamische modulus $G^*(j\omega)$, een voorbeeld vormt de torsieslinger [9]. Het probleem is: men wil de eigenschappen weten voor ongedempte sinusvormige trillingen ($G^*(j\omega)$) maar gebruikt een gedempte trilling; hoe reken je het een in het ander om? Sommigen [10] hebben geprobeerd dit probleem op te lossen op een manier als hiervoor geschetst: Men gebruikte weer een veren- zuigermodel, bepaalde de constanten via gedempte trillingsmetingen en berekende daarna de eigenschappen bij sinusvormige trillingen. Ook hier is de zaak weer onnodig gecompliceerd gemaakt. Met de vrije trilling $e^{-\lambda t} \sin \omega_0 t$ bepaalt men immers wel degelijk een materiaaleigenschap, namelijk de modulus $G^*(p)$ bij de complexe frequentie $p = -\lambda + j\omega_0$ (fig. 6). Men wil echter $G^*(p)$ weten bij $p = j\omega_0$. De transformatie is uiterst eenvoudig: $G^*(p)$ is een analytische functie in het hele complexe p-vlak, behalve op de negatief reëele as. We kunnen dus gebruik maken van de Cauchy-Riemann vergelijkingen en in eerste benadering vinden we:

$$G'(p) \sim G'(\omega_o) - \frac{\Lambda}{2\pi}\, \partial G''/\partial \ln \omega \qquad (6)$$

$$G''(p) \sim G''(\omega_o) + \frac{\Lambda}{2\pi}\, \partial G'/\partial \ln \omega \qquad (7)$$

waarin:

$$G^*(p) = G'(p) + jG''(p) \qquad (8)$$

$$G^*(j\omega_o) = G'(\omega_o) + jG''(\omega^o) \qquad (9)$$

$$\Lambda = 2\,\pi\,\lambda/\omega_o = \text{log decrement} \qquad (10)$$

G', G'' reëel

De vgl. (6) en (7) zijn de eerste termen van een Taylor reeks, betere (hogere orde) benaderingen zijn gegeven in [7]*.

Figuur 6. Transformatie gedempte ⇆ ongedempte trilling.

* Bij elektrische netwerken doet men precies hetzelfde. De oplossing voor het netwerk van Ohmse weerstanden kan worden gebruikt voor een systeem van weerstanden, condensatoren en zelfinducties, mits men de weerstandswaarden vervangt door de complexe impedanties.

* Bovenstaande analyse leerde ook dat de formules (voor de demping) in normen zoals DIN 53445, ISO 537-1980 (E) en ASTM D 4065 fouten bevatten; deze zijn afgeleid van een onrealistisch veren-zuigermodel.

De omrekening van statische naar dynamische eigenschappen en vice-versa

De vgl. (3) en (4) geven aan dat de dynamische eigenschappen (J^* & G^*) de Fourier getransformeerden zijn van de 'statische' ($J(t)$ en $G(t)$). Uitwerking van vgl. (4) levert bijvoorbeeld:

$$G'(\omega) = G_o + \int_0^\infty \dot{G}(\xi) \cos \omega \xi \, d\xi \qquad (11)$$

$$G''(\omega) = - \int_0^\infty \dot{G}(\xi) \sin \omega\xi \, d\xi \qquad (12)$$

Hierin zijn G' en G'' de in vgl. (9) gedefinieerde opslag- en verliesmoduli en is G_0 een afkorting voor $G(t=0)$.

Sommigen hebben geprobeerd deze Fourier integralen direct te berekenen op basis van experimentele gegevens omtrent $G(t)$. Men stoot dan op de volgende problemen:

– $G(t)$ is slechts bekend over een eindig tijdsinterval (b.v. tussen 1 en 10^5 s); omdat de integraal zich uitstrekt van o naar ∞ ontstaan er dus 'afsnij'fouten (voor een analyse zie [6]).

– De experimentele $G(t)$ waarden bevatten meetfouten; hoe deze doorwerken in de Fourier integralen is niet zonder meer duidelijk.

De conclusie is dan ook dat de nauwkeurigheid van het resultaat van een directe Fourier transformatie niet gemakkelijk is te schatten.

Transformatieformules met bekende nauwkeurigheid [6,11-17] konden worden afgeleid op basis van een idee van Ninomiya en Ferry [18]. De responsfuncties $G(t)$, $G'(\omega)$ en $G''(\omega)$ kunnen worden uitgedrukt in termen van spectra [5,6]:

$$G(t) = G_\infty + \int_0^\infty g(\tau) \, e^{-t/\tau} \, d\tau \qquad (13)$$

$$G'(\omega) = G_\infty + \int_0^\infty g(\tau) \, \omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2) \, d\tau \qquad (14)$$

$$G''(\omega) = \int_0^\infty g(\tau) \, \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \, d\tau \qquad (15)$$

waarin $g(\tau)$ het *(positieve) relaxatiespectrum* voorstelt. Ninomiya en Ferry [18] stelden voor om de *kern* van de ene grootheid (b.v. de kern $\omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2)$ van G') uit te drukken in die van een andere (b.v. kern $e^{-t/\tau}$ van $G(t)$).

Onze bijdrage [6,11-17] was de resulterende benaderingsfout te schatten in termen van de kern van G, G' of G''. Er geldt bijvoorbeeld [6]:

$$e^{-0.84\, t/\tau} = \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} - 0.257 \frac{0.299\, \omega\tau}{1 + (0.299\, \omega\tau)^2} + \phi(\omega\tau) \qquad (16)$$

Hierin is $t = 1/\omega$ en geldt voor de benaderingsfout $\phi(\omega\tau)$:

$$|\, \phi\, (\omega\tau)\, | \leqq 0.077\, \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \qquad (17)$$

Omdat het spectrum $g(\tau)$ positief is mogen we deze formules direct invullen in (13)-(15); we vinden dan:

$$G(0.84\, t) \sim G'(\omega) - 0.257\, G''(0.299\, \omega); \quad \text{met } \omega = 1/t \qquad (18)$$

$$|\delta G| \leqq 0.077\, G''(\omega) \qquad (19)$$

Dit is slechts een eerste orde benadering, veel nauwkeuriger formules zijn gegeven in [6,11-17]. De kern van de methode is: men drukt de ene grootheid uit als lineaire som van de andere bij een aantal frequenties en de maximale benaderingsfout is vooraf bekend. Hiermee is de gecompliceerde directe Fourier transformatie overbodig geworden.

Voorspelling van dimensie-instabiliteit ten gevolge van ingevroren spanningen

We bezien nu twee voorbeelden waarbij de theorie zonder veel wiskunde direct oplossing biedt voor praktische problemen. Als eerste voorbeeld bezien we dimensie-instabiliteit (b.v. krimp) ten gevolge van ingevroren spanningen. We modelleren de spannings-temperatuur voorgeschiedenis als aangegeven in fig. 7. Na een gecompliceerd deformatieproces boven T_g wordt de deformatie onder constante spanning σ_1 ingevroren en daarna wordt het materiaal bij de eindtemperatuur $T_1 < T_g$ ontlast (lossen).

Figuur 7. Invriezen van spanningen.

Het deformatiegedrag na lossen ($t > 0$) kan als volgt worden voorspeld;

– we veronderstellen dat de ingevroren spanningen voldoende laag zijn om de lineaire theorie te mogen toepassen; dat is meestal het geval;

– we vatten het lossen op als de som van twee acties (zie fig. 7). Nul maken van $\sigma(t)$ is hetzelfde als op $t = 0$ enerzijds $+\sigma_1$ laten staan (streepjeslijn)

en anderzijds $-\sigma_1$ bijschakelen (dungetekende stapfunctie);
– laten staan van $+\sigma_1$ levert zeer weinig kruip op; immers alles wat na $t = 0$ nog zou kunnen gebeuren heeft voor $t < 0$ bij de toen veel hogere temperaturen allang zijn kans gehad*. De responsie op het laten staan van $+\sigma_1$ is dus een tijdsonafhankelijke (ingevroren) deformatie;
– de bijgeschakelde $-\sigma_1$ veroorzaakt een kruipproces: de rek noemen we $\varepsilon_{rec}(t)$ en ze is gegeven door (zie fig. 7):

$$\varepsilon_{rec}(t) = -\sigma_1 J_{T_1}(t) \qquad (20)$$

– Het is deze kruip die de dimensie-instabiliteit veroorzaakt. De kruipsnelheid kan worden gecorreleerd met de demping tan δ van het materiaal. Gebruik makend van de bij de overige voorbeelden genoemde omrekeningsformules volgt:

$$d\,\varepsilon_{rec}/d\ln t = -\sigma_1 \frac{dJ_{T_1}(t)}{d\ln t} \cong -\frac{2}{\pi}\sigma_1 J_{T_1}(t) \tan\delta\,(\omega)$$

$$\text{met } \omega = 1/t \qquad (21)$$

d.w.z. *een plaatje van tan δ vs T geeft direct informatie over de dimensie-instabiliteit.*

Vgl. (21) is experimenteel zeer uitvoerig onderzocht [19] en blijkt de meetresultaten uitstekend weer te geven. Vanzelfsprekend is de in fig. 7 geschetste voorgeschiedenis een sterk vereenvoudigde voorstelling van de werkelijkheid bij kunststofverwerking. Daarom werden ook meer ingewikkelde voorgeschiedenissen bekeken en werd bovendien onderzocht hoe het materiaal reageert (terugveert) wanneer het tot de oorspronkelijke deformatietemperatuur (boven T_g) wordt opgewarmd. Ook in deze gevallen blijkt de theorie goed te voldoen en in staat te zijn een voorspelling te geven van de krimp/terugvering, de opbouw van krimpspanningen bij vastgehouden lengte [22] en de relaxatie van bijvoorbeeld de ingevroren dubbele breking [19].

Problemen bij het omwikkelen van folies
Een typisch probleem geschetst in fig. 8, werd ons voorgelegd in 1971; in feite was de oplossing reeds 100 jaar geleden gegeven door Kohlrausch [23]. De folie werd opgewikkeld in Nederland, vervolgens naar Japan verscheept, en daar om een hoog-

Figuur 8. Een probleem bij het omwikkelen van folies.

spanningskabel gewikkeld. Aan de pakketdruk om de kabel werden hoge eisen gesteld; dit impliceert dat de spanning σ in de wikkel om de kabel slechts binnen nauwe toleranties mocht variëren om de gewenste waarde σ_o. Men wikkelde dus met baanspanning σ_o (om de kabel) en vond dat σ met de tijd verliep. Dat $\sigma(t)$ zou afnemen kon men nog wel plaatsen (relaxatie) maar dat $\sigma(t)$ eerst toenam en daarna afnam (fig. 8), werd als zeer merkwaardig ervaren. Toch is een dergelijk maximum in $\sigma(t)$ precies datgene wat de theorie voorspelt [23]. Bij het wikkelen om rol en kabel wordt de rek voorgeschreven; de rek op de rol noemen we ε_1, die om de kabel ε_2. Het materiaal reageert dus op de in fig. 8 dikgetekende rek-input. De afname in ε bij $t=o$ kan worden opgevat als het aanwezig laten van ε_1 (streepjeslijn) gecombineerd met het bijschakelen van $-(\varepsilon_1-\varepsilon_2)$ (dun getekende blokfunctie). De resulterende spanning is de som van de resultaten van beide acties (lineariteitsprincipe). Voor $t > 0$ vinden we dus:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) - \sigma_2(t) = \varepsilon_1 E(t+t_1) - (\varepsilon_1-\varepsilon_2) E(t) \qquad (22)$$

hierin is t_1 de opslag/transporttijd en $E(t)$ de spanningsrelaxatiemodulus. Nu is t_1 van de orde van maanden, dus voor kleine t-waarden overheerst de tijdsafhankelijkheid van $E(t)$, d.w.z. $\sigma(t)$ neemt aanvankelijk toe. Voor langere tijden neemt $\sigma(t)$ echter weer af, immers voor $t \gg t_1$ geldt $E(t+t_1) \sim E(t)$ en $\sigma(t) \sim [\varepsilon_1-(\varepsilon_1-\varepsilon_2)]\,E(t) = \varepsilon_2 E(t)$ dus $\sigma(t)$ daalt. Spanning $\sigma(t)$ moet dus voor de in fig. 8 geschetste rek-input inderdaad door een maximum gaan. Er kan verder nog worden aangetoond dat de hoogte van het maximum evenredig zal zijn met de demping tan δ.

Beperkingen van de theorie

De theorie verliest haar geldigheid bij grote deformaties; het materiaalgedrag wordt dan niet-lineair, d.w.z. het deformatieproces gaat de materiaaleigenschappen beïnvloeden. Bij amorfe

* De impliciete veronderstelling hierbij is dat het materiaal zich thermoreologisch eenvoudig gedraagt [21].

thermoplasten ligt de grens bij ca. 0,5% rek. Er bestaan echter sterke aanwijzingen [24] dat de lineariteitsgrens ongeveer samenvalt met de crazedrempel (zie ook [25]), d.w.z. bij overschrijding van de lineariteitsgrens krijgt men snel te maken met destructieve verschijnselen zoals crazing en na langere tijd brosse breuken en spanningscorrosie. Dit impliceert dat men in praktische toepassingen niet ver buiten het bereik van de lineair viscoëlastische theorie construeert, hetgeen inhoudt dat de theorie veel breder toepasbaar is dan men op het eerste gezicht zou denken.

Literatuur

1. Boltzmann, L., Pogg. Ann. Physik, 7, (1876) 624.
2. Struik, L. C. E., 'Physical aging in amorphous polymers and other materials'. Elsevier, Amsterdam, 1978.
3. Zener, C., 'Elasticity and anelasticity of metals'. Un. of Chicago Press, 1948.
4. Gross, B., 'Mathematical structure of the theory of viscoelasticity'. Herman & Cie, Paris, 1953.
5. Staverman, A. J. en F. R. Schwarzl, 'Linear deformation behaviour of high polymers'. In: 'Die Physik der Hochpolymeren'. H. A. Stuart, Ed. Bd IV, Springer Verlag Berlin, 1956.
6. Schwarzl, F.R. en L. C. E. Struik, 'Analysis of relaxation measurements'. Ad. Mol. Relaxation Processes, *1* (1967-'68) 201-255.
7. Struik, L. C. E., 'Free damped vibrations of linear viscoëlastic materials'. Rheol. Acta *6*(1967) 119-129.
8. Het artikel van Zeilmaker en Molijn in dit boek.
9. Nederveen, C. J. en C. W. van der Wal, 'A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1Hz'. Rheol. Acta *6* (1967), 316-323.
10. Heller, R. A. en C. J. Nederveen, 'Comparison of complex moduli obtained from forced and free damped vibrations'. Trans. Soc. Rheology *11* (1967),113-123.
11. Schwarzl, F. R., 'The numerical calculation of storage and loss compliance from creep data for linear viscoelastic materials'. Rheol. Acta. *8* (1969), 6-17.
12. Struik, L. C. E. en F. R. Schwarzl, 'Conversion of dynamic into transient properties and vice versa'. Rheol. Acta *8* (1969) 134-141.
13. Schwarzl, F. R., 'Numerical calculation of storage and loss modulus from stress relaxation data for linear viscoelastic materials'. Rheol. Acta *10* (1971), 166-173.
14. Schwarzl, F. R., 'Numerical calculation of creep compliance from dynamic data for linear viscoelastic materials'. Rheol. Acta. *9* (1970), 382-395.
15. Schwarzl, F. R., 'On the interconversion between viscoelastic material functions', Pure and Applied. Chem. *23* (1980), 219-234.
16. Schwarzl, F. R., 'On the interconversion of linear viscoelastic functions with special attention to shear behaviour in the Glass-Rubber Transition region'. In: 'Deformation and fracture of high polymers', H. Henning Kausch, J. A. Hassel and R. I. Jaffee, Eds., Plenum Press, 1974, 47-69.
17. Struik, L. C. E., 'The accuracy of formulae for the interconversion of creep and stress relaxation data'. Artikel aangeboden voor publikatie in Rheol. Acta.
18. Ninomiya, K. en J. D. Ferry, J. Colloid. Sci. *14* (1959), 36.
19. Struik, L. C. E., Serie rapporten m.b.t. het multiclient 'Internal Stress Project', 1970-73. Een kort uittreksel werd gepubliceerd in [20] en §11.6 van [2], een volledige publikatie in boekvorm is in voorbereiding.
20. Struik, L. C. E., 'Orientation effects and cooling stresses in amorphous polymers'. Polymer Eng. & Sci. 18 (1979), 799-812.
21. Schwarzl, F. R. en A. J. Staverman, 'Time temperature dependence of linear viscoelastic behaviour'. J. Appl. Physics. *23* (1952), 838.
22. Struik, L. C. E., 'Theory of shrinkage stresses'. Internal Report No. CL/73/144: Centraal Laboratorium TNO., dec. 17, 1973.
23. Kohlrausch, F., Pogg. Ann. Physik, (6) *8* (1876), 337.
24. Struik, L. C. E. en J. L. S. Wales, Serie interne rapporten over crazing en lange-duur sterkte van PVC buizen. Deze resultaten zullen t.z.t. worden gepubliceerd.
25. Menges, G., 'Werkstoffkunde der Kunststoffe'. München/Wien, 1979, 147-157.

Dr. ir. J. van Turnhout – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Elektrische eigenschappen van kunststoffen

Het marktaandeel van het elektrische gebruik van kunststoffen is 15% en groeit jaarlijks met 4% [1]. Het grootste deel hiervan vormt het gebruik als isolatiemateriaal in allerlei apparaten en onderdelen. Van de isolatie-eigenschappen van kunststoffen hangt vaak veel af. Kortsluiting in een computerbesturing bijv. door een fout in de kunststofisolatie, kan heel nare gevolgen hebben. Goede controle en karakterisering van de elektrische eigenschappen zijn daarom erg belangrijk.

Interessant is dat momenteel de elektro-actieve aspecten van kunststoffen grote aandacht krijgen. Steeds meer richt men zich op elektreten, fotogeleidende, geleidende, opto-, piëzo- en pyro-actieve kunststoffen [2, 3]. Deze nieuwe toepassingen stellen speciale eisen aan de karakterisering. Traditioneel was deze afgestemd op het dynamische, middenfrequent gedrag en op dipoolrelaxaties [4]. In de elektro-actieve toepassingen gaat het veel meer om de creatie, de opslag en het transport van *ladingen* [5, 6]. Om hierop zicht krijgen, moet men het laagfrequente resp. het tijdafhankelijke gedrag onderzoeken. Bovendien gaan de elektrode-effecten een cruciale rol spelen.

Een andere ontwikkeling is dat men de elektrische karakterisering frequenter gaat gebruiken voor 'moleculaire' spectroscopie. Men kan ermee nagaan bij welke temperaturen en frequenties moleculaire bewegingen actief worden. Op grond van deze informatie kan men voorspellen hoe een kunststof zich in een bepaalde toepassing zal gedragen. Elektrische metingen hebben voor deze diagnostiek evidente voordelen boven mechanische metingen: sneller, kleinere monsters, eenvoudiger meetcel, groter frequentiegebied, gemakkelijker te automatiseren. Mede hierom winnen ze aan populariteit voor kwaliteits- en procescontrole.

De theorie is eveneens sterk in beweging. Vroeger beperkte men zich tot 'Cole-Cole plots', d.w.z. tot eén empirische beschrijving [4b, c]. Tegenwoordig probeert men meer tot een microscopische interpretatie te komen [7-9]. Het is reeds lang bekend dat het relaxatiegedrag van kunststoffen, ja van alle amorfe vaste stoffen, sterke overeenkomsten vertoont. De grote vraag is, zit hier een algemene, universele wet achter of niet? De rode draad in de verschillende nieuwe theorieën is de 'many-body approach' [10].

In dit artikel zullen we op bovengenoemde punten nader ingaan. Ook zullen we kort ingaan op de invloed van de thermische voorgeschiedenis. Deze kan n.l. tot fysische veroudering leiden [11] en repercussies hebben op het laagfrequente, elektrische gedrag van kunststoffen.

De Leidse fles, een levende curiositeit

Om ons onderwerp in perspectief te plaatsen, gaan we terug naar de 18e eeuw toen de elektrostatica een bloeitijd meemaakte. Nederland speelde hierin met Van Marum en Van Musschenbroek een centrale rol [12]. In 1745 vond Van Musschenbroek de Leidse fles uit, waarin hij de energie die hij met zijn elektrostatische generatoren opwekte, kon opslaan (fig. 1). Zijn fles, in feite een condensator, bestond uit glas en was aan de binnen- en buitenkant bedekt met bladtin.
De flessen gedroegen zich naar de toen heersende begrippen curieus. Als zij losgemaakt werden van de generator dan behielden ze hun spanning lange

Figuur 1. Batterij Leidse flessen. De moderne kunststofcondensatoren zijn hierbij vergeleken lilliputters [12].

Figuur 2. Resultaten van l.f. diëlektrische metingen aan PEMA. Boven de traditionele grootheden ε' en ε''. Onder de nieuwe, de afgeleiden van ε'. Zij vertonen de ρ-piek, die tot dusver in dynamische metingen onbekend was.

tijd. Nog curieuzer was dat als de opgeladen flessen tijdelijk werden kortgesloten, ze na enige tijd weer een spanning opbouwden.
We kunnen dit vreemde gedrag nu gemakkelijk verklaren. Tijdens de oplading worden de dipolen in het glas uitgericht. Als de fles wordt losgemaakt, blijven de meeste gericht, zodat de spanning intact blijft. Als de fles daarna even wordt kortgesloten, dan verliezen niet alle dipolen meteen hun oriëntatie, sommige reageren traag en blijven ondanks het wegvallen van de spanning gericht. Deze dipolen desoriënteren zich later en daardoor bouwen ze weer een spanning op.

Niet alleen glas, alle diëlektrica zijn elektro-actief; ze vertonen nawerking; ze hebben a.h.w. een geheugen en reageren op de op- én ontlading. De respons op een bepaalde voorgeschiedenis kan met het superpositiebeginsel worden berekend [4b, c en 11a].
In sommige diëlektrica, i.h.b. polymeren, kan de lading jarenlang opgeslagen blijven, men spreekt dan van *elektreten* [6, 13]. Hun ontdekking wordt toegeschreven aan de Japanner Eguchi, die een mengsel van carnaubawas en bijenwas als grondstof gebruikte. De permanente lading manifesteert zich als de elektroden worden verwijderd. De elektreet wekt dan in zijn omgeving een sterk elektrisch veld van ca. 30 kV/cm op.

In 1854 constateerde Kohlrausch [14a] dat de stroom i waarmee de Leidse fles ontlaadde minder dan exponentieel met de tijd t afnam:

$$ti(t) \propto (t/\tau)^{\beta}\exp[-(t/\tau)^{\beta}], \quad \text{met } \beta < 1. \qquad (1)$$

Hierin is τ een 'relaxatie'tijd, die van de temperatuur en soms van de *tijd* afhangt (zie [11] en verderop onder 'Als kunststoffen ouder worden'). Later vond zijn zoon een soortgelijke wet voor de kruip van glas en coconzijde [14b]. De wet is vele malen herontdekt en staat nu bekend als de Kohlrausch-Williams-Watt (KWW) vergelijking. Ze ondervindt een levendige belangstelling van theoretici [7, 8], die haar zien als de universele wet om diëlektrische, enthalpie, magnetische, mechanische en volume-relaxaties mee te beschrijven.

Ook ruimteladingen zijn belangrijk

Het di van diëlektricum stamt van dia = door. Een ideaal diëlektricum laat echter alleen een wisselstroom door, maar geen gelijkstroom. In de praktijk blijkt er toch een kleine geleidingsstroom te vloeien, wat erop wijst dat er naast dipolen, vrije ladingen voorkomen. In kunststoffen wordt de geleidingsstroom pas boven het glaspunt significant, omdat het vrijwel altijd ionengeleiding betreft en de ionenbeweeglijkheid in de glastoestand gering is.

De vraag is of de ladingen ook tot de ladingsopslag zullen bijdragen. Met de 'thermally stimulated discharge' (TSD) van elektreten hebben we deze bijdrage inderdaad kunnen aantonen [6]. We zullen laten zien hoe men de extra 'ladingsopslag' ook met wisselspanningsmetingen kan waarnemen.

In een perfect diëlektricum ijlt de stroom 90° voor op de wisselspanning. In een polymeer met nawerking, ijlt hij minder voor, omdat de dipolen voor hun relaxatie tijd nodig hebben. Om de nawerking (dispersie) te kunnen verdisconteren, voert men een complexe diëlektrische constante ε^* in

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

waarin ε' het capacitieve, uit-fase deel representeert en ε'' het resistieve, in-fase deel. Anders gezegd, ε' is maatgevend voor 'opgeslagen' lading en ε'' voor de energieverliezen.

Traditioneel stelt men dat de geleidingsstroom een in-fase stroom is, die alleen tot ε'' bijdraagt. Maar waarom zouden de ladingen niet net als de dipolen op de wisselingen van het veld naijlen en ook tot ε' bijdragen? Dit laatste kan alleen als het ladingstransport *niet* uniform is, waardoor de neutraliteit wordt verstoord en een macroscopische ladingspolarisatie wordt opgebouwd. Dit gebeurt als de elektroden lading injecteren of de ladingsuitwisseling gedeeltelijk blokkeren. In beide gevallen hopen zich – tegen de diffusie in – bij de elektroden ladingen van gelijk teken op. Deze exces ladingen (ruimteladingen) zullen door het wisselveld heen en weer worden bewogen. Dit zal tot extra verliezen, maar ook tot extra ladingsopslag leiden.
Daar het om macroscopische verplaatsingen gaat, zullen de relaxatietijden lang zijn en zal de ladingsdispersie pas bij hoge temperaturen en lage frequenties meetbaar worden. De ohmse geleidingsstroom is dan evenwel ook groot. Deze vertegenwoordigt echter het neutrale of uniforme deel van de ladingsbeweging en draagt dus niet bij tot de ladingsopslag, maar de ruimteladingen natuurlijk wel. Dit bracht ons ertoe de verliespiek

t.g.v. de ruimteladingsdispersie via ε' op te sporen [15].
In kunststoffen zijn de meeste relaxatiepieken breed, voor zulke pieken geldt

$\varepsilon'' \cong -(\pi/2)\, d\varepsilon'/d \ln \omega$ en $\varepsilon'' \cong (\pi k T^2/2A)\, d\varepsilon'/dT$

waarin ω de hoekfrequentie, k de Boltzmann constante, A de activeringsenergie en T de temperatuur is. Uit figuur 2 blijkt dat de twee afgeleiden van ε' boven T_g inderdaad de gezochte *ruimteladings-* of ρ-piek vertonen. Daarentegen laat de direct gemeten ε'' – de grootheid waartoe men zich tot nu toe beperkte – de ruimteladingsdispersie niet zien. Ze wordt daarin geheel overschaduwd door de sterke geleidingsverliezen. In ε' daarentegen ziet men, zoals te verwachten, de ruimteladingen wel.

Om de ladingsdispersie te kunnen aantonen, hebben we ons op het laagfrequent bereik rond 1 Hz geconcentreerd. Brugmetingen vallen hiervoor af. In plaats daarvan hebben we een frequentierespons-analysator toegepast om de in- en uit-fase componenten te meten [15].

Het transport van ladingen in polymeren werd tot dusver met gelijkspanning (TSD en driftmetingen) onderzocht; hier zijn de diëlektrische metingen nu bijgekomen. Deze bieden meer variatie-mogelijkheden, waardoor de kinetiek van de ladingsdispersie nauwkeuriger kan worden vastgelegd.

Elektrische spectroscopie van moleculaire bewegingen

In figuur 2 zijn naast de ruimteladingspiek nog twee pieken te zien; dit zijn dipoolrelaxatiepieken. De polaire groep in PEMA is $COOC_2H_5$, deze zijgroep kan zich op 2 manieren oriënteren (fig. 3).

Figuur 3. Rotatiemogelijkheden van de estergroep. B-rotatie → β-piek en A-rotatie → α-piek.

De lokale rotatie van de groep zelf geeft de β-piek in figuur 2 en de gecombineerde beweging met de hoofdketen de α-piek.
Verder zien we dat de verliespieken bij toenemende frequentie naar hogere temperaturen opschuiven. Deze opschuiving is nodig, omdat als een dipool de snellere wisselingen van het veld bij hogere frequenties wil blijven volgen, zijn reactietijd verkort moet worden.

Kennis van de frequentie- en temperatuur-afhankelijkheid van ε' en ε'' is van wetenschappelijk belang, maar ook van direct praktisch belang. Voor diëlektrisch lassen of verwarmen, of voor het bepalen van het vochtgehalte bijv. zal men die frequentie kiezen waarop een kunststof sterke verliezen vertoont.

Figuur 4. ε'' vs T rond 1 Hz voor i-PMMA (boven) en s-PMMA (onder). De ε''-waarden werden berekend met een som van 4 differenties van ε'-waarden [15].

Voor condensatoren daarentegen moeten de verliezen in het werkgebied juist laag zijn.
In de literatuur wordt een groot aantal resultaten van diëlektrische metingen besproken [4], daarom zullen we hier volstaan met enkele voorbeelden.

De tacticiteit heeft grote invloed
Figuur 4 laat de invloed zien van de stereoregulariteit op het diëlektrische gedrag van PMMA. De ruimtelijke plaatsing van de estergroep aan de hoofdketen blijkt erg belangrijk. De isotactische configuratie geeft duidelijk meer bewegingsvrijheid, waardoor alle pieken naar lagere temperaturen zijn verschoven.
Dankzij de lage meetfrequenties zijn de pieken goed gescheiden en valllen de α-pieken vrijwel samen met de T_g's, die men uit DTA of dilatometerproeven vindt.

De fijnstructuur van een relaxatiepiek
In een polair polymeer zijn per cm^3 ca. 10^{15} dipolen aanwezig. Deze dipolen gedragen zich niet alle gelijk; sommige reageren snel, andere langzaam. Dit geldt zelfs voor ionenkristallen, waar het toch om eenvoudige imperfecties gaat [16].

De situatie in kunststoffen is veel gecompliceerder. De dipolen zijn hierin opgenomen in een keten (fig. 5). De conformatie van de ketens ligt alleen in de kristallijne fase vast. In de amorfe fase liggen ze kriskras door elkaar. Beneden T_g is de amorfe fase verstard, zodat alleen de zijgroepen nog kunnen bewegen. Zeker wat de hoofdketen betreft, zullen de dipolen gekoppeld reageren; de oriëntatie van een dipool zal die van zijn buren beïnvloeden.

Figuur 5. Dipolen in kunststoffen. Links en midden in hoofdketen, rechts in zijketen.

Ter vereenvoudiging neemt men meestal aan dat de dipolen in een kunststof onafhankelijk van elkaar reageren, maar met verschillende relaxatietijden *(parallelrespons)*. Deze benadering blijkt toch zo algemeen te zijn, dat men er alle relaxaties goed mee kan beschrijven. Daarom zullen we ze hier ook gebruiken.

De temperatuur beïnvloedt de relaxatietijden sterk. Dit komt doordat de dipooloriëntatie thermisch is geactiveerd. Een dipool moet een energiebarrière A overwinnen voordat hij kan roteren. Voor de relaxatietijd geldt dan de Arrheniusvergelijking:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(A/kT) \qquad (3)$$

waarin τ_0 de minimale responstijd is, die o.a. door de massa van de polaire groep wordt bepaald. Volgens (3) kunnen de verschillen tussen de dipolen ontstaan door verschillen in één van de kinetische parameters τ_0 of A of in beide. De Arrheniusvergelijking is goed toepasbaar op de zijgroepdispersie. De segmenten van de hoofdketen kunnen pas bewegen als ze na hun thermische activering voldoende vrij-volume beschikbaar hebben. De hoofdketenrelaxatie kan men daarom het best beschrijven met een gecombineerde Arrhenius- en WLF-vergelijking [11b, 17]. Hier zijn voornamelijk de variaties in de vrije-volume elementen v, dus in een structurele parameter, verantwoordelijk voor de verschillen [17].

Volgens het parallelmodel kan een relaxatiepiek worden opgedeeld in subpieken. In elke subpiek brengt men dipolen onder met nagenoeg dezelfde τ_0, A of v. Gezien het grote aantal (bij een opdeling in 100 fracties gaat het om 10^{13} dipolen/cm^3) is een continue verdeling het meest waarschijnlijk. Moleculair gezien ligt een verdeling in A of v meer voor de hand dan één in τ_0.
Hoe komt men er nu achter hoe A over de diverse fracties varieert, m.a.w. hoe kan men van een piek de fijnstructuur van de energiebarrières vaststellen? Uit (2) blijkt dat het quotiënt van de ε'-afgeleiden de A van de subpieken oplevert.

Figuur 6 geeft de resultaten voor PEMA weer. Voor *geen* van de dispersies β, α en ρ wordt één vaste A gevonden. In het gebied van de β-dispersie bijv. vinden we bij lage temperaturen een lage A en bij hoge temperaturen een hoge. Dit klopt met het moleculaire beeld; bij lage temperaturen kan men alleen de dipolen met een lage A activeren, die met een hoge A niet. Ook de frequentie-afhankelijkheid klopt, bij de hoogste frequentie vinden we de laagste A. Merk op dat we voor de α-piek erg hoge A-waarden vinden. Eigenlijk hadden we hier de WLF- of de Doolittle-vergelijking [11b] moeten toepassen en het vrije volume moeten uitrekenen, via

$$\frac{d\varepsilon'}{dT} \Big/ \frac{d\varepsilon'}{d\ln\omega} = -\frac{\alpha_f}{f(T)^2} \qquad (4)$$

Figuur 6. Fijnstructuur in de activeringsenergieën van de subpieken van de β, α en ρ-relaxaties in PEMA; 1eV = 96,485 kJ/mol.

waarin f(T) de vrije-volume fractie en α_f de uitzettingscoëfficiënt van f is.

De activeringsenergie die in de literatuur wordt opgegeven, is gebaseerd op één punt van een piek – het maximum; dit lijkt ons een te enge keuze. In bovenstaande methode wordt *alle* informatie gebruikt en de gehele piek afgetast. Dit levert een vollediger beeld van de relaxatiekinetiek op.

Het uitharden van kunststoffen

Een optimale uitharding van harsen en lakken geeft een betere kwaliteit, en kan tot aanzienlijke energie- en kostenbesparingen leiden. Diëlektrische metingen bieden bij de procescontrole – zeker als deze on-line moet gebeuren – een interessant alternatief t.o.v. mechanische en viscositeitsmetingen [18,19]. Het principe zal duidelijk zijn; tijdens het uitharden zullen de relaxatietijden van de dipolen en ladingen toenemen. De diëlektrische verliespieken zullen dus voortdurend opschuiven naar lagere frequenties en hogere temperaturen.

Tijdens het uitharden zal ook de snelheid van *ladingsverval* afnemen. Dit type meting biedt eveneens interessante perspectieven voor on-line gebruik, bovendien kan men ze contactloos uitvoeren [19]. Figuur 7 laat TSD-resultaten zien van het ladingsverval van een alkyd-melamine lak na moffelen bij verschillende temperaturen. De lading werd opgebracht met een corona-oplading. Uiteraard kunnen ook de polymerisatie [20] en UV-uitharding (di)elektrisch worden gevolgd. Attractief is dat met een array van micro-elektroden metingen op diverse plaatsen tegelijk mogelijk zijn [18].

Theorie in beweging

Het relaxatiegedrag van kunststoffen is rijkgeschakeerd. Het is een veeldeeltjes probleem dat van een wanordelijke amorfe of amorf-kristallijne stof als een polymeer met zijn vele topologische en chemische defecten moeilijk is op te lossen. Toch is er de laatste tijd voortgang geboekt.

De frequentie- en tijdrespons

Om de merites van een relaxatietheorie te toetsen, moet men zoveel mogelijk facetten bekijken. Een belangrijk punt om na te gaan is, of ze het relaxatiegedrag over een breed gebied goed beschrijft. Dit kan men het best beoordelen door zowel de frequentie- als tijdrespons te controleren.

Helaas geven de meeste theorieën slechts expliciete uitdrukkingen voor één van deze responsies. Van de KWW-relaxatie bijv. zijn $\varepsilon'(\omega)$ en $\varepsilon''(\omega)$ niet analytisch bekend. Het gevolg is dat men de geldigheid hiervan *alleen* in het tijddomein controleert.

Tegenwoordig beschikken we echter over een elegante methode om de onbekende responsies uit te rekenen. Dit is de Ferry-Ninomiya methode, waarmee men $i(t) \rightarrow \varepsilon^*(\omega)$ of $\varepsilon^*(\omega) \rightarrow i(t)$ kan omrekenen. Schwarzl en Struik hebben de nauwkeurigheid van deze methode sterk vergroot

Figuur 7. Ladingsthermogrammen bij 1°C/min van Setal 84/US 131 lak, gemoffeld bij de vijf aangegeven temperaturen [19b].

Figuur 8. Tien berekende ε'' (ω)-curven van de KWW- respons.

door de conversies tot meerdere punten uit te breiden [11a, 21]. Wij hebben de nauwkeurigheid onlangs nog verder verbeterd [15a].
De F-N conversies zijn eenvoudig te programmeren. Ter illustratie geeft figuur 8 de berekende ε'' (ω)-curven van de KWW-relaxatie. Opvallend is dat alle curven met een Debije helling, d.w.z. met 1, beginnen.

Tot dusver heeft men het grote nut van deze conversies nog niet algemeen ingezien, en valt men terug op slecht convergerende reeksontwikkelingen of op tabellenboeken [22]. Overigens kunnen de conversies, als het verband tussen de relaxatietijd en de temperatuur bekend is, ook voor de omrekening van en naar het T-domein worden gebruikt [6a].

Universeel gedrag
In kunststoffen vindt men altijd brede relaxatiepieken. Zo'n respons kan ontstaan, doordat de dipolen met verschillende relaxatietijden reageren of doordat ze collectief reageren volgens een *niet*-exponentieel gedrag.
Hoe beschrijft men het laatste gedrag nu analytisch, of nog beter hoe modelleert men het fysisch? Vroeger kwam men niet verder dan een empirische beschrijving. Het begon met Kohlrausch [14a] die de exponentiële respons in het t-domein *uitrekte* door een gebroken macht β in te voeren:

$$\exp(-t/\tau);\ \text{Debije} \rightarrow \exp[-(t/\tau)^{\beta}];\ \text{Kohlrausch.} \qquad (5)$$

Later ging men meer in het ω-domein meten en stelde men een uitrekking in het ω-domein voor [4b, c],

$$(1 + i\omega\tau)^{-1};\ \text{Debije} \rightarrow (1 + (i\omega\tau)^{\beta})^{-1};\ \text{Cole-Cole.} \qquad (6)$$

Tegenwoordig concentreert men zich weer op het t-domein, aangezien ook 'moeder natuur in de tijd werkt'. Gelukkig ziet men nu kans de voorgestelde responsfunctie (waarvoor men vaak een universele geldigheid claimt) theoretisch te onderbouwen [7, 8, 23].

De 'eenvoudigste' aanpak om een universele responsfunctie af te leiden, is diverse interacties te verdisconteren in een speciaal 2-kuilenmodel [9]. Een andere filosofie is, dat men afstapt van onafhankelijk reagerende dipolen en een *serie*-hiërarchie invoert, waarin de dipolen nà elkaar reageren. Volgens dit model zal de oriëntatie van een dipool zijn omgeving zodanig modificeren dat hij de rotatie van zijn buren vergemakkelijkt of bemoeilijkt. Op basis van het seriemodel werd onlangs de KWW-vergelijking (5) afgeleid [7c].
Een ander concept dat tot de KWW-respons leidt, is dat men aanneemt dat de dipolen na hun *oriëntatie* vastzitten (door interacties met hun omgeving) en pas relaxeren als een mobiel defect in hun buurt komt. De diffusie van deze defecten gebeurt via een 'random walk' en volgens een bepaalde wachttijdenverdeling [7a, b, d, e].

Een verdere tendens is rekening te houden met clusterrelaxaties t.g.v. het coöperatief reageren van

een aantal dipolen. In dit geval ligt een Ising-beschrijving voor de hand, ook hiermee komt men op de KWW-vergelijking uit [8]. Coöperatieve effecten kunnen we in kunststoffen voor de hoofdketenrelaxatie verwachten.
Het (empirisch) *uitrekken* van de responsfuncties van Debije is één van de kunstgrepen om het relaxatiegedrag universeel te beschrijven. In een andere universele aanpak neemt het echtpaar Guo [24] een *tijd*afhankelijke relaxatietijd aan in de Debije-vergelijking

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} = 0 \text{ ; Debije} \rightarrow$$

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(t)} = 0 \text{ ; Guo-Guo} \qquad (7)$$

waarin P de polarisatie tijdens een ontlading voorstelt.
Een laatste variant om de piekverbreding universeel te verklaren, is *gebroken* afgeleiden te introduceren. De Debije-vergelijking wordt dan

$$d^{\beta}P(t)/dt^{\beta} + P(t)/\tau = 0, \qquad \beta<1. \qquad (8)$$

In Nederland is deze analyse door Smit e.a. [25] beschreven. Ook in de recente literatuur komt men haar tegen [26].
Opm. Degenen die de KWW-wet toepassen, vergeten dikwijls dat (1) en (5b) alleen gelden als de oplading oneindig lang heeft geduurd. Voor kortere opladingen moet men het superpositie-beginsel toepassen.

Welke universele respons is de ware?
Vrijwel alle universele formules die we kennen, beschrijven de experimentele resultaten goed. A priori kunnen we daarom aan de één niet meer geldigheid toekennen dan aan de ander.

Laten we eerst de Cole-Cole respons beschouwen. Het is bekend dat deze vrij universeel toepasbaar is op diëlektrische relaxaties in het ω-domein. Russen hebben aangetoond dat dit ook geldt voor mechanische relaxaties in het t-domein [27]. Zelfs het ladingstransport in amorfe materialen kan men er voor korte en lange tijden mee beschrijven [28].

Is de KWW-respons universeler? We kunnen de volgende kanttekeningen plaatsen. 1° ze geldt alleen voor asymmetrische verliespieken, zie figuur 8; 2° voor $t \rightarrow 0$ verliest (1) fysisch gezien zijn geldigheid want $i \rightarrow \infty$; 3° een verliespiek mag, in metingen waarin bij verschillende temperaturen de frequentie wordt gevarieerd, niet van vorm veranderen. Praktisch gebeurt dit vaak wel. Echt universeel is de KWW-respons dus niet.

Hoewel de ware universele wet er kennelijk nog niet is, kunnen we met de bestaande formules goed uit te voeten; zeker nu de conversies tussen het ω en t-domein geen probleem meer zijn.

Het alternatief, eenheid in verscheidenheid
Een andere, veel gebruikte verklaring voor brede pieken is dat men veronderstelt dat de dipolen in een kunststof met verschillende relaxatietijden en onafhankelijk van elkaar reageren. We zagen al eerder dat de verschillen veroorzaakt kunnen worden door een verdeling in τ_0, of A, of beide of eventueel in het vrije volume v (α-piek).
Het gebruik van verdelingen, daar waar men moleculair of statistisch gezien verschillen mag verwachten, is wijd verspreid. Ook op de relaxaties in kunststoffen blijkt het universeel toepasbaar. In de recente literatuur [17, 29] worden bijv. de 'memory' effecten die bij volume- en enthalpierelaxaties kunnen optreden met een verdeling in v (of zo men wil met verdeling in glaspunten [30]) verklaard.
In feite biedt deze fenomenologische aanpak meer mogelijkheden dan de universele wetten, omdat men én de verdelingsfunctie én de verdelings-parameter, d.w.z. A enz., vrij kan kiezen. Men kan zelfs nog verder gaan door bijv. een τ_0 én een A-verdeling in te voeren. In de praktijk geldt echter vaak de *compensatiewet*, wat betekent dat de variaties in τ_0 en A gecorreleerd zijn [31]. De tweevoudige verdeling reduceert dan toch weer tot één verdeling. In dit geval geldt in (3) voor de τ_0 bij een bepaalde activeringsenergie A:

$$\tau_0 = \tau_c \exp(-A/kT_c) \qquad (9)$$

waarin τ_c een constante en T_c de compensatie-temperatuur is.

Bekende verdelingsfuncties om diëlektrische relaxaties in kunststoffen mee te beschrijven zijn die van Gauss en Rouse [4]. Voor symmetrische relaxatiepieken lijkt de log-Gaussverdeling een goede keus. Een handicap is echter dat hiervan noch de ω, noch de t-respons expliciet bekend zijn. Dit probleem hebben we echter onlangs kunnen oplossen [32].
Opm. Ook in de afleiding van de universele wetten via microscopische modellen komt men meestal niet om distributies heen. We noemden reeds de wachttijdendistributie die Schlesinger e.a. gebruikten om de KWW-wet af te leiden, zie [7a, b, d, e).

Als kunststoffen ouder worden
Kunststoffen kunnen chemisch en fysisch

verouderen, we zullen ons tot het laatste beperken. Bij TNO heeft Struik hier veel onderzoek aan gedaan [11]. Het verschijnsel treedt op als een kunststof van boven T_g af snel wordt afgekoeld. De lange ketenmoleculen kunnen dan hun ruimtelijke vorm niet snel genoeg aanpassen aan de temperatuurverandering. Het gevolg is dat een *niet*-evenwicht toestand met teveel vrij volume wordt ingevroren. Daardoor relaxeren allerlei processen sneller dan men zou verwachten. Geleidelijk aan klinkt het vrije volume echter in, waardoor de bewegingen in de kunststof meer en meer stagneren.

Ook in het elektrische gedrag manifesteert fysisch verouderen zich. Het vertraagt bijv. de ontlading van een kunststof. Immers met het verstrijken van de tijd zullen de ketens (en daarmee de dipolen en ladingen) steeds minder gaan bewegen. De ontlaadstroom neemt derhalve sterker af dan (1) aangeeft, omdat de relaxatietijd τ voortdurend *langer* wordt.
Figuur 9 laat zien, hoe men fysische veroudering kan benutten om stabielere elektreten te maken. In de oplading volgens a (inzet) verlengt men de

Figuur 9. Oplading van hard PVC met speciale temperatuur-veld cycli. Het inlassen van een verouderingsfase van 3 uur volgens a levert stabielere elektreten op (condities 3,5 kV/cm, 1°C/min).

relaxatietijden van de georiënteerde dipolen, in oplading b niet. Elektreet a moet men daarom tot een hogere temperatuur opwarmen voordat een merkbare TSD-stroom ontstaat [6b].

Daar fysische veroudering door de relaxatie van het vrije volume wordt bepaald, moet men haar via deze weg theoretisch analyseren. TNO heeft hierin actief meegespeeld [11], ook op andere plaatsen houdt men zich met de theorie bezig. Voor details over de laatste vorderingen zie [33].

Conclusies en vooruitzichten

Op het gebied van de elektrische karakterisering zijn diverse vorderingen gemaakt. Een belangrijke stimulans is de sterk groeiende belangstelling voor de elektro-actieve toepassingen van kunststoffen. Voor de nieuwe toepassingen is men meer geïnteresseerd in ladingsopslag en -transport dan in dipoolrelaxaties, die voor de klassieke toepassing als isolatiemateriaal van belang zijn.

De ladingsrelaxatie in kunststoffen was al bekend uit TSD-metingen, maar dank zij een nieuwe laagfrequente meettechniek en speciale verwerking van de meetresultaten is ze nu ook in dynamische metingen gevonden. De betere gegevens-verwerking laat bovendien een gedetailleerde analyse van de kinetische parameters toe.
De ladingsrelaxatie is in feite een gevolg van de belemmering van de ladingsuitwisseling bij de elektroden. Dit verschijnsel kan ook op micro-schaal plaatsvinden, bijv. in heterogene mengsels. Daarom kan men met de nieuwe metingen de *compatibiliteit* van polymere mengsels nagaan.

We verwachten dat de elektrische karakterisering meer ingezet zal worden bij de kwaliteitscontrole (bijv. op onzuiverheden) en voor procescontrole (bijv. de optimalisering van de verwerkings-condities). Ook voor het volgen van het uitharden biedt ze perspectieven, temeer omdat de elektrische 'viscositeits'-meting contactloos en op microschaal kan worden uitgevoerd. Bovendien hebben we geen 'braid' nodig, zoals bij mechanische metingen [34].

Ongetwijfeld zal het zoeken naar een universele responsfunctie onverminderd doorgaan. Het is te hopen dat deze inspanningen spoedig meer licht zullen werpen op de fysische processen die zich rond het glaspunt afspelen.

Literatuur

Opm. We hebben ons zoveel mogelijk beperkt tot recente literatuur. Met * gemerkte referenties zijn overzichtsartikelen.

1. H. J. Mair: Kunststoffe 72, 590-600 (1982).
2. J. van Turnhout: dit boek, waar diverse referenties gegeven worden.
3. P. T. A. Klaase en K. E. D. Wapenaar: dit boek.
4. * H. Block, S. W. Walker: in 'Developments in Polymer Characterisation-3', J. V. Dawkins, red. (Applied Science Publ., Barking 1982) p. 75-105.
   C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk: 'Theory of Electric Polarization' (Elsevier, Amsterdam 1978).
   N. G. McCrum, B. E. Read, e.a.: 'Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids' (Wiley, New York 1967).
   P. Hedvig: 'Dielectric Spectroscopy of Polymers' (Hilger, Bristol 1977).
   * P. Hedvig: I.E.E.E. Trans. Electr. Insul. EI-*19*, 371-388 (1984).
5. * H. Block: Adv. Polym. Sci. *33*, 93-167 (1979).
   * L. Brehmer, e.a.: Acta Polymerica *34*, 278-298 (1983).
   A. R. Blythe: 'Electrical Properties of Polymers' (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1979).
   * J. M. Pochan, e.a.: in 'Plastics Polymer Science and Technology', M. D. Baijal, red. (Wiley, New York 1982) p. 341-394.
6. J. van Turnhout: 'Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets' (Elsevier, Amsterdam 1975).
   * J. van Turnhout: in 'Electrets', G. M. Sessler, red. (Springer, Berlijn 1980) p. 81-215.
   * J. Vanderschueren, J. Gasiot: in 'Thermally Stimulated Relaxation in Solids', P. Braunlich, red. (Springer, Berlijn 1979) p. 135-223.
7. J. T. Bendler, M. F. Schlesinger: Macromolecules *18*, 591-593 (1985).
   J. T. Bendler, M. F. Schlesinger: in 'Studies in Statistical Mechanics', M. F. Schlesinger, G. H. Weiss, red. (Elsevier, Amsterdam 1985) H. 1.
   R. G. Palmer, D. L. Stein, e.a.: Phys. Rev. Lett. *53*, 958-962 (1984).
   M. F. Schlesinger: J. Stat. Phys. *36*, 639-648 (1984).
   M. F. Schlesinger, E. W. Montroll: Proc. Nat. Acad. Sci. *81*, 1280-1283 (1984).
8. J. Budimir, J. L. Skinner: J. Chem. Phys. *84*, 496-502 (1986).
9. L. A. Dissado, R. M. Hill: Nature *279*, 685-689 (1979).
   J. Kubat: Phys. Stat. Sol. b *111*, 599-606 (1982).
10. A. K. Jonscher: 'Dielectric Relaxation in Solids' (Chelsea Dielectric Press, Londen 1982).
11. L. C. E. Struik: dit boek.
    L. C. E. Struik: 'Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials' (Elsevier, Amsterdam 1977).
    * L. C. E. Struik: in 'Mechanical Failure of Plastics', W. Brostow, R. D. Corneliussen, red. (Hanser, München 1986) H. 15.
12. G. A. van de Schootbrugge: 'Tot de vonken eraf vliegen – statische elektriciteit in beweging van Teijler tot TNO nu' (IEC-TNO, Den Haag 1985).
13. B. Hilczer, J. Malecki: 'Electrets' (Elsevier, Amsterdam 1986).
    G. M. Sessler, red.: 'Electrets' (Springer, Berlijn, 2e dr. 1986).
    J. van Turnhout: J. Electrostat. *1*, 147-163 (1975).
14. R. Kohlrausch: Pogg. Ann. Physik Chemie *91*, 179-214 (1854).
    F. Kohlrausch: Pogg. Ann. Physik Chemie *128*, 1-20 (1866).
15. J. van Turnhout: in Abstr. 15th Europhys. Conf. on 'Macromolecular Physics' Hamburg 7G (EPS, Genève 1983) p. 24-27.
    J. van Turnhout, K. E. D. Wapenaar: poster N.N.V. Voorjaarsverg. Nijmegen (april 1982).
16. A. B. Nowick, B. S. Berry: 'Anelastic Relaxation in Crystalline Solids' (Academic Press, New York 1972).
    K. E. D. Wapenaar, H. G. Koekkoek, J. van Turnhout: Solid State Ionics 7, 225-242 (1982).
17. T. S. Chow: J. Polym. Sci., Polym. Phys. *22*, 699-706 (1984).
    *A. J. Kovacs: in 'Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses', J. M. O'Reilly, M. Goldstein, red. Ann. N.Y. Acad. Sci. *371* (1981) 38-66.
18. S. D. Senturia, N. F. Sheppard, e.a.: J. Adhes. *15*, 69-90 (1982).
    N. F. Sheppard, D. R. Ray, e.a.: Sensors Actuat. *2*, 263-274 (1982).
19. K. E. D. Wapenaar: in Proc. 12th Int. Conf. on 'Organic Coating Science & Technology' (Athene, 1986) p. 439-448.
    K. E. D. Wapenaar, M. Hoeflaak: KRI rapport 359/85.
20. J. van Turnhout: TNO rapport CL4 (1968).
21. L. C. E. Struik, F. R. Schwarzl: Rheol. Acta *8*, 134-141 (1969).
22. N. Koizumi, Y. Kita: Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. *56*, 300-339 (1978).
    Y. N. Rabotnov, L. K. Papernik, e.a.: 'Tables of a Fractional Power Function of Negative Parameters and Their Integral' (Nauka, Moskow 1969) Russ.
23. *G. Williams: I.E.E.E. Trans. Electr. Insul. EI*20*, 843-857 (1985).
    K. L. Ngai, G. B. Wright, red.: 'Relaxations in Complex Systems' (NTIS, Springfield 1984).
    L. C. E. Struik: in Proc. Workshop on 'Glass-Forming Liquids', T. Dorfmüller, G. Williams, red. (Springer, Berlijn 1986).
24. T. C. Guo, W. W. Guo: J. Phys. C. *16*, 1955-1960 (1983).
25. W. Smit, H. de Vries: Rheol. Acta *9*, 525-534 (1970).
26. R. L. Bagley, P. J. Torvik: J. Rheol. 30, 133-155 (1986).
    R. R. Nigmatullin: Phys. Stat. Sol. b *123*, 709-745 (1984).
27. G. M. Bartenev, Y. V. Zelenev, red.: 'Relaxation Phenomena in Polymers' (Halsted-Wiley, New York 1974).
    V. S. Ekelchik, V. W. Ryabov: Mech. Comp. Mater., no. 3, 393-404 (1981).
28. *H. Scher: in 'Photoconduction and Related Phenomena', J. Mort, P. A. Pai, red. (Elsevier, Amsterdam 1976) H. 3.
    H. Scher, E. W. Montroll: Phys. Rev. *123*, 2444-2477 (1975).

29. T. S. Chow: J. Chem. Phys. *79*, 4602-4607 (1983).
30. H. S. Chen: J. Non-Cryst. Solids *46*, 289-305 (1981).
31. J. P. Crine: J. Macromol. Sci.-Phys. B*23*, 201-219 (1984).
M. G. McCrum, M. Pixzoli, e.a.: Polymer *23*, 473-475 (1982).
32. J. van Turnhout: Poster 30th IUPAC Int. Symp. on 'Macromolecules', Den Haag 1985 (Abstr. book p. 116).
33. T. S. Chow: Macromolecules *17*, 2336-2340 (1984).
N. G. McCrum: Polym. Commun. *25*, 2-4 (1984).
S. Matsuoka, G. Williams e.a.: Macromolecules *18*, 2652-2663 (1985).
S. M. Rekhson: J. Non-Cryst. Solids *73*, 151-164 (1985).
Speciale uitgaven: Polym. Eng. Sci. *21*, no. 14 (1981) en *24*, no. 14 (1984).
34. J. K. Gillham: in [4a], p. 159-227.

Dr. ir. J. van Turnhout – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

Toepassingen van elektrisch geladen kunststoffen

Kunststofffen vertonen bijzondere elektrische eigenschappen, waarvan steeds vaker gebruik wordt gemaakt [1]. Ze zijn bijvoorbeeld uitermate geschikt om er langdurig elektrische lading in op te slaan. Men krijgt dan elektro-actieve materialen (elektreten [2,3] en piëzopolymeren [4]) die geheel nieuwe toepassingen mogelijk maken. Bepaalde kunststoffen kunnen met licht weer snel worden ontladen. Deze foto-actieve kunststoffen vinden toepassing in de elektrofotografie [5].

Door de jarenlange, eenzijdige belangstelling voor de isolatie-eigenschappen van kunststoffen was over de ladingsopslag weinig bekend. De inzichten groeien echter snel en zijn ook voor de tribo-elektrische eigenschappen (tribein = wrijven) van belang [6]. In feite, is met al deze nieuwe ontwikkelingen de klassieke elektrostatica weer helemaal terug in de race [7.].

In deze bijdrage zullen we een overzicht van dit specifieke toepassingsgebied geven. Het accent zal hierbij liggen op de laatste ontwikkelingen en de bijdragen die TNO – dikwijls voor en in samenwerking met de industrie – daaraan heeft kunnen leveren.

Kunststoffen in kopieermachines, de elektrostatische miljardenmarkt

De elektrofotografie vormt het grote succes van de elektrostatica [1,5]. Al onze kopieeraparaten en laserprinters berusten erop. We danken deze ontwikkeling aan Carlson die met zijn uitvinding in 1938 zijn tijd ver vooruit was, want jarenlang had niemand belangstelling voor zijn 'xerografie' (xeros = droog).
Figuur 1 toont schematisch de werking van een kopieerapparaat. Het belangrijkste onderdeel is de fotogeleider, waarvoor in een aantal merken een polymere fotogeleider wordt gebruikt. Het meest past men polyvinylcarbazol toe, dat om een hoge gevoeligheid in het zichtbare gebied te krijgen in een molverhouding van 1:1 met de laagmoleculaire elektronenacceptor trinitrofluorenon (TNF) wordt gecomplexeerd [1,5] (voor details over DA-complexen, zie ook [8]).

Figuur 1. De vijf stappen bij het maken van een kopie. Eerst opladen en belichten van de fotogeleider, daarna ontwikkelen, overbrengen en fixeren van de tonerdeeltjes.

Bij TNO is een andere polymere fotogeleider ontwikkeld op basis van polyimide. Deze kunststof bezit zowel elektrondonerende als accepterende groepen en kan dus met acceptoren of donoren worden gecomplexeerd. De vraag was echter hoe deze aan het onoplosbare polyimide moesten worden toegevoegd. De oplossing was de dotering aan het prepolymeer, polyamidezuur, toe

Figuur 2. Lichtontlading van vier PI: TNF complexen, waarbij PI = polypyromellitimide. De fotogeleiding neemt flink toe met toenemende TNF-concentratie (gew.% t.o.v. polyamidezuuroplossing).

te voegen [9]. Figuur 2 geeft voorbeelden van de bereikte lichtontlading.

Kunststoffen worden verder als coating van de tonerdeeltjes toegepast. Deze worden dan gemakkelijk opgeladen en zo naar de geladen delen van de fotogeleider getrokken. Vervolgens worden ze elektrostatisch op papier overgebracht en daarna met infraroodlicht versmolten.

Elektreten: elektrische magneten

Elektreten zijn de elektrische analogons van magneten. Ze dragen aan boven- en onderkant een tegengestelde, permanente lading. De vorming van elektreten die jaren stabiel blijven, is pas mogelijk geworden met kunststoffen [2,3,10,11]. In een kunststof wordt de lading a.h.w. ingevroren. De mogelijkheid hiertoe is lange tijd niet onderkend. Het proces is vergelijkbaar met het invriezen van mechanische spanningen.

Kunststoffen, de uitgangsmaterialen bij uitstek
Wat maakt kunststoffen zo geschikt? Twee belangrijke redenen zijn: hun covalente binding en hun ketenstructuur. Door hun covalente binding isoleren ze uitstekend en door hun ketenstructuur is de mobiliteit van dipolen die met de hoofdketen zijn gelieerd nihil beneden T_g. Een derde reden is dat ze van nature veel diepe 'traps' bevatten die ladingen sterk kunnen binden.

De elektreetvorming van kunststoffen verloopt als volgt (fig.3). Eerst activeert men de dipolen door opwarming tot boven T_g, en richt ze dan uit in een sterk veld van ca.30 kV/cm. Vervolgens vriest men de georiënteerde dipolen in, door de kunststof in het veld af te koelen. Als men de kunststof daarna tussen de elektroden uithaalt, draagt ze een permanente lading van 4 nC/cm^2 of meer.

Figuur 3. Temperatuur-veld programma tijdens het thermisch opladen van kunststoffen. Bij het uitzetten van het veld blijven de permanente dipolen gericht, alleen de elektronen- en ionenpolarisatie gaan verloren [2].

Figuur 4. Oplaadprocessen bij het thermisch polen met aanliggende elektroden, links dipool- en ruimteladings-polarisatie, rechts ionenbeschieting t.g.v. luchtdoorslag.

Bij hoge pooltemperaturen zamelen zich bij de elektroden ruimteladingen op en deze worden ook ingevroren (fig. 4). Verder vindt bij hoge poolvelden naast de interne, een externe oplading plaats. In de holten tussen de kunststof en de elektroden treedt dan doorslag op, waardoor de kunststof beschoten wordt met ionen.

In principe kan men van alle kunststoffen elektreten maken, maar afhankelijk van de structuur, morfologie, enz. vertonen ze opmerkelijke verschillen in langeduur-, temperatuur- en vochtstabiliteit, zie [2,12].

De lading van een elektreet wordt begrensd door doorslag van de lucht. De hoogste ladingen zijn mogelijk op dunne films. Bovendien kan men deze met lage spanningen opladen, daarom worden de meeste elektreten uit kunststoffilms van ca. 25 μm vervaardigd.

Het zojuist beschreven procédé heeft het nadeel dat de in- en externe oplading een tegengesteld teken hebben. Dit bracht ons ertoe elektreten geheel via de externe oplading te maken [11,19]. Bovendien kan men dan uitgaan van apolaire kunststoffen, deze isoleren het beste en zijn hydrofoob (wat gunstig is voor de vochtstabiliteit).
Hoe injecteert men op een gecontroleerde manier lading in een kunststof? Bij TNO gebruiken we hiervoor de *corona-oplading* met stuurrooster (fig. 5), waarmee men de oplading precies kan voorschrijven en uniform kan aanbrengen. Verdere voordelen zijn: contactloos, snel en geen opwarming nodig.

We stellen ons voor dat als de ionen van de corona-oplader de kunststof treffen een elektron wordt uitgewisseld. Het bij 25°C geïnjecteerde

Figuur 5. Oplading van een kunststoffilm met corona.

elektron of gat wordt aan één van de vele chemische of fysische structuurfouten gebonden. De bindingen zijn i.h.a. zo sterk dat de ingevangen ladingen zich pas na zeer lange tijd of bij hoge temperaturen kunnen losmaken. Figuur 6 laat de langeduurstabiliteit van een aantal elektreten zien; de fluorhoudende kunststoffen zijn het stabielst [11,12].

Enkele knepen van het vak
Aanraking en stofaantrekking moeten worden vermeden, het beste kan men een elektreet direct inbouwen in de beoogde toepassing.
Voor bepaalde kunststoffen is het teken van de corona-oplading belangrijk. Aanvankelijk werd Teflon door sommigen afgewezen, omdat ze het niet stabiel konden opladen. Hun fout was dat ze een positieve i.p.v. negatieve corona gebruikten.

Dikwijls kan de stabiliteit met gerichte acties worden verbeterd. De truc is dat men voorkomt dat de ladingen in ondiepe defecten worden ingevangen; men moet dus óf meer diepe traps creëren of de diepe preferent zien te vullen. Dit is gelukt met vooraf temperen, vooraf verstrekken, partieel ontladen en heropladen, zie fig. 7 en [12].

De permanente lading – een kwestie van diepe potentiaalkuilen.
Welke dipolen en ladingen worden ingevroren? Hiervan had men lange tijd geen duidelijk idee. Dit veranderde toen men de thermisch gestimuleerde ontlading (Eng. 'TSD') ging bestuderen [2,12,13].

In een TSD-meting wordt een elektreet gecontroleerd ontladen door lineair opwarmen. Door de opwarming worden de ingevroren dipolen en ladingen weer mobiel, waardoor ze zullen desoriënteren resp. neutraliseren. Tijdens de thermische ontlading kan men òf de resterende lading van de elektreet óf de vrijkomende stroom meten. Bij de ladings-TSD introduceert men een luchtspleet bij één van de elektroden. Bij stroom-TSD is dit niet nodig (fig. 8); meestal past men hierbij opgedampte elektroden toe.

Figuur 6. Langeduurstabiliteit bij normale omgevingscondities van acht kunststofelektreten.

Figuur 7. Verbetering in ladingsstabiliteit van Teflon-PFA door vóór de corona-oplading hoog te verstrekken.

Figuur 8. Opstelling om de stroom-TSD van elektreten te meten.

Figuur 9 laat resultaten zien van een stroom-TSD van PMMA met diëlektrische en mechanische resultaten ter vergelijking. Het stroomthermogram vertoont hiermee veel overeenkomst. Bij lage temperaturen vinden we de β-piek, rond T_g de α-piek en daarboven de ρ-piek (verg. [14] voor de ρ-piek in diëlektrische metingen).

Figuur 9. Vergelijking tussen de stroom-TSD, ε'' en G'' van PMMA. Oplading elektreet: 140°C – 75 kV/cm – 1,5 uur.

Het gaat in TSD en in de dynamische ε''-metingen blijkbaar om dezelfde relaxatieprocessen. Kennelijk worden in een elektreet dus de gewone dipool- en ruimteladingspolarisaties ingevroren. Dat de dipolen en ladingen na het uitzetten van het poolveld niet snel verdwijnen, komt omdat ze na het afkoelproces in zulke diepe energiekuilen zitten of zo weinig vrijvolume hebben dat ze nauwelijks kunnen bewegen.

Omdat de temperatuur bij het invriezen en mobiliseren van de dipolen en ladingen zo'n cruciale rol speelt, kan men met TSD 'thermal sampling' bedrijven [2,12,13,15]. Men kan hiermee de fijnstructuur van de kinetische parameters van een TSD-piek bepalen door haar in delen af te tasten. Dit inzoomen bereikt men door de kunststof in een aantal keren – telkens in een smal temperatuurinterval en gedurende een korte tijd – fractioneel op te laden of te onladen.

Onlangs hebben we hierop een variant bedacht, die een veel hogere resolutie geeft [16], Het idee is weer 2 afgeleiden gebruiken, zoals we eerder bij de diëlektrische metingen hebben gedaan [14]. In dit geval wordt naast de afgeleide naar T, die naar s, de opwarmsnelheid, berekend. Uit ladings-TSD metingen, volgt dan voor de specifieke remobiliseringsenergie A bij een temperatuur T

$$\frac{A}{kT^2} = -\frac{d\sigma/dT}{d\sigma/d\ln s} \qquad (1)$$

waarin σ de gemeten lading voorstelt. Voor dipolen noemt men A activeringsenergie en voor ladingen trapenergie.
In figuur 10 zijn de resultaten van deze analyse voor een met corona geladen PP-folie te zien. Uit het verloop van A blijkt dat in PP een breed spectrum van trapenergieën voorkomt; verder blijken de traps inderdaad diep te zijn (> 1 eV). Boven 103°C neemt A weer af, waarschijnlijk omdat de ontlading dan door ionengeleiding wordt overgenomen.

Figuur 10. Nieuwe bepaling van een trapenergiespectrum met ladings-TSD. Resultaten voor 25 μm PP-film. De diverse trapenergieën A werden berekend uit de drie gemeten ladingsthermogrammen V via (1). Merk op: V ≡ σ en 1eV = 96.485 kJ/mol.

Ladings-TSD is een handige techniek om na te gaan of kunststoffen geschikt zijn voor elektreten, Het geeft direct een beeld van de thermische en daarmee i.h.a. ook van de langeduur stabiliteit. We hebben het met succes toegepast bij het uitzoeken van een brandwerend middel voor elektreetfilters [17].

Elektreten – bron van nieuwe elektrische toepassingen

Er bestaan voor elektreten legio toepassingen [3,4,10,11,18-20]. Het ligt voor de hand ze vooral als elektrisch bouwelement te gebruiken. Hieronder volgt een overzicht.

audio:	microfoon, hoofdtelefoon, hydrofoon, pick-up element
bewaking:	deurmat, inbraaksensor, omheining
elektronica:	display, lichtdeflector, relais, toetsenpaneel
meetsector:	druk-, kracht-, impuls-, trillingssensor, toerenteller
medisch:	ademhalings- en hartslagsensor, stralingsdosimeter
signalering:	kook-, munt-, positiesensor, verkeersteller, vochtsensor
milieu:	luchtfilters.

Een aantal van deze toepassingen is uitontwikkeld en in de handel gebracht – ook in Nederland [18-20]. Van de andere zijn met succes prototypen gebouwd. Telkens worden nog nieuwe toepassingen gevonden, doordat men mondiaal de mogelijkheden van elektreten beter leert kennen.

Als voordeel kunnen we noemen, dat het actieve, elektrische, eenvoudig te maken en hooggevoelige elementen zijn. Ook het feit dat ze van kunststoffilm worden vervaardigd, biedt voordelen, daardoor zijn ze: buigzaam, licht, onbreekbaar en in allerlei vormen en afmetingen te maken. Tegenwoordig past men vrijwel uitsluitend filmelektreten toe die met corona zijn opgeladen (fig. 5). Als kunststof gebruikt men meestal PTFE of copolymeren daarvan.

Heel vaak is één kant van de elektreet gemetalliseerd. In de toepassingen positioneert men de actieve, opgeladen zijde op korte afstand van een vaste tegenelektrode, figuur 11. De elektreet wekt in de tussenruimte een sterk veld op van ca. 30 kV/cm, dat op 2 manieren wordt gebruikt: voor de inductie van beeldladingen, of voor het opwekken van een kracht. Een derde mogelijkheid is destructief gebruik, waarbij de elektreet gecontroleerd wordt ontladen, bijvoorbeeld voor stralingsdetectie of de bepaling van het glaspunt van een kunststof.

Audio-wereld, de grootverbruiker
Vooral in de audiosector hebben elektreten een grote vlucht genomen. Het gaat hierbij om ca. 100 miljoen produkten per jaar [3].

Figuur 11. Drie manieren om elektreten toe te passen.

Figuur 12. Principe van elektreetmicrofoon en vele andere elektreettransducenten.

De werking van een elektreetmicrofoon is schematisch weergegeven in figuur 12. Het geluid brengt de elektreetfilm in trilling, die induceert daardoor in de vaste achterelektrode een variërende lading, waardoor over de weerstand een wisselspanning ontstaat, die versterkt wordt met een FET.
De elektreetmicrofoon heeft een bijzonder goede kwaliteit. Ze wordt in consumentartikelen als taperecorders, dictafoons, intercomsystemen, maar ook in professionele microfoons, geluid- en lawaaimeters e.d. toegepast. In miniatuurvorm worden ze in gehoortoestellen gebruikt. Inmiddels wordt aan de integratie van elektreetmembraan en FET-versterker gewerkt om de afmetingen nog verder te verkleinen. Als kunststof wordt voornamelijk Teflon-FEP gebruikt.

De omgekeerde toepassing is ook gerealiseerd. Als men op de achterelektrode een wisselspanning aansluit, dan wordt de elektreet telkens aangetrokken en afgestoten en wordt geluid opgewekt. Men krijgt dan een hoofdtelefoon of een 'pieper' voor een oproepsysteem.
Voor meer details inclusief frequentiekarakteristieken e.d. zie [3, 20].

Sensoren: voelsprieten van de elektronica
De moderne elektronica richt zich op steeds verdergaande integratie en miniaturisatie. Voor de meeste componenten lukt dit erg goed (chips), maar voor de opnemers, de sensoren, lukt het minder. Filmelektreten bieden voor de verkleining

Figuur 13. Toerenopnemer.

van de elektronische 'voelsprieten' interessante mogelijkheden: dun (2 μm), klein (enkele mm^2 of minder), hoge gevoeligheid [3,4,11,18].

De belangrijkste mogelijkheden om elektreten in te zetten zijn: de omzetting van akoestische, mechanische, optische of thermische signalen in elektrische signalen of omgekeerd de omzetting van elektrische signalen in akoestische of mechanische. Boven werden al diverse sensoren opgesomd; de meeste hiervan werken volgens het in figuur 12 aangegeven principe. Figuur 13 laat schematisch de werking van een bij TNO geconstrueerde elektreettoerenopnemer zien.

Alarmering en beveiliging
De vraag naar beveiligings- en bewakingssytemen groeit sterk. Het betreft vaak een grootschalig gebruik: deurmat, omheining, glasbreukdetector e.d. Hiervoor zijn kunststoffilmelektreten uitstekend geschikt. Figuur 14 toont een elektreet-coaxiaalkabel voor inbraakpreventie.
Ook de belangstelling voor alarmerings- en signaleringssystemen is groot. Een belangrijk voordeel van filmelektreten is dat men ze gemakkelijk in arrayvorm kan uitvoeren. Bijvoorbeeld in de grenslijnen van tennisbanen of in wegen voor het tellen van voertuigen.

Stralings- en dampdetectie
Men kan elektreetdosimetrie met en zonder luchtspleet uitvoeren. De eerste methode is het gevoeligst. De straling ioniseert hierbij de lucht in de spleet, waardoor de lading van de elektreet zal afnemen. De afname meet men met een ladingsmeter. Radio-actieve straling is zo energierijk dat het ook in kunststoffen ionen en elektronen vormt. Dit verhoogt de geleiding, waardoor de oplading intern wordt afgebroken. De door de straling teweeggebrachte ontlading wordt met stroom-TSD uitgelezen. Bij TNO werden beide methoden jaren geleden onderzocht [11,18]. Mede omdat nu betere apparatuur beschikbaar is, is de elektreetdosimetrie weer in de belangstelling gekomen [21].

Figuur 14. Anti-inbraakkabel, voorbeeld van een grootschalige elektreettoepassing.

De dampdetectie berust eveneens op de versnelling van de ontlading. Twee effecten zijn mogelijk: de damp vergroot de (oppervlakte) geleiding, of ze laat de elektreet zwellen en verhoogt zo de mobiliteit van de ingevroren dipolen en ladingen [22].

Elektrische luchtzuivering – een Nederlandse ontwikkeling
De luchtvervuiling vormt een steeds groter milieuprobleem, daarom krijgt het wereldwijd aandacht. Voor onze eigen gezondheid is het submicron stof het gevaarlijkst. Dit fijne stof is heel moeilijk af te vangen. Vandaar dat men blijft zoeken naar betere reinigingstechnieken en betere filtermaterialen.

Bij TNO is in 1976 een filtermateriaal ontwikkeld op basis van elektreten. Dit materiaal wordt sinds een aantal jaren in Nederland geproduceerd [19,23]. Het bestaat uit bipolair geladen elektreetvezels, die met hun sterke lading zowel geladen als ongeladen stof aantrekken, figuur 15. Door de sterke aantrekking wordt het stof, ook het submicron deel, efficiënt afgevangen. Daar

Figuur 15. Aantrekking van geladen en ongeladen deeltjes met elektreetvezels. N. B. De ongeladen deeltjes worden gepolariseerd tot een macrodipool.

Figuur 16. Filterkarakteristieken bij 20 cm/s van elektreet- en niet elektreetfilters van 380 g/m². De efficiëntie van de eerste is aanmerkelijk hoger en het drukverlies loopt minder snel op tijdens de belading met submicron NaCl-deeltjes.

elektrische krachten over grote afstanden actief zijn, kunnen elektreetfilters een open structuur hebben. Ze combineren daardoor twee gunstige eigenschappen: een hoge vangefficiëntie èn een lage stromingsweerstand. Ze bieden nog een derde voordeel: tijdens gebruik neemt hun drukval minder toe dan van ongeladen filtermateriaal, zie figuur 16.
De produktie is schematisch weergegeven in figuur 17. Als kunststof wordt isotactisch PP toegepast. Dit wordt geëxtrudeerd, verstrekt, vervolgens tweezijdig met corona opgeladen, daarna met een naaldwals gefibrilleerd, verwerkt tot een non-woven en tenslotte vernaald.
Elektreetfilters worden ondermeer toegepast in:

Figuur 17. Schema van de industriële produktie van elektreetfilters.

mondmaskers, disk drives [23b], luchtverversers, nafilters in stofzuigers en zakkenfilters. Momenteel wordt hun gebruik als filter in auto's en autobussen onderzocht.

Ter ondersteuning van verdere ontwikkelingen, zijn we bezig met de theoretische modellering van de in Nederland geproduceerde elektreetvezels. Rond deze rechthoekige vezels was noch de stroming noch het elektrische veld bekend. Dit probleem hebben we nu opgelost, enkele resultaten zijn in de figuren 18 en 19 te zien [23a].

Figuur 18. Veldlijnen in en rond een vierkante elektreetvezel. N.B. Omdat de veldlijnen niet langs het oppervlak lopen, is de ontlading door oppervlaktegeleiding gering.

Figuur 19. Simulatie van de stofvangst in de elektreetfilter (pakkingsgraad 0,05). Weergegeven zijn de stroming van het gas voor Re = 0,4 (– – –) en de banen van geladen deeltjes (——).

De vonken vliegen eraf [24]

Omdat kunststoffen uitstekend isoleren, worden ze gemakkelijk statisch opgeladen als ze in contact komen met een ander materiaal. Het is primair een oppervlakteverschijnsel, aan het grensvlak worden elektronen uitgewisseld, figuur 20. Eerst worden de vangcentra aan het kunststofoppervlak gevuld of geleegd, daarna die in het volume [6]. Wrijving versterkt de oplading.

Figuur 20. Negatieve oplading van een kunststof door contact met metaal.

De oplading bij het wikkelen van kunststoffolies is notoir. Momenteel onderzoeken we in multiclientverband hoe deze oplading kan worden bestreden [25].

Statische oplading als overlast
De oplading van kunststoffen veroorzaakt: kleven, stofaantrekking, beschadiging door vonkoverslag, oplading van het personeel en soms brandgevaar. Het remt daardoor de produktie en het verlaagt de kwaliteit en verkoopbaarheid van artikelen.

Gelukkig kan men tegenmaatregelen nemen. Als eerste actie moet men de oplading lokaliseren en kwantificeren. Hiervoor zijn een aantal meetinstrumenten ontwikkeld [26].
Een effectieve manier om de oplading van kunststoffen te reduceren is ionisatie van de omringende lucht met *neutralisatoren* [27]. Men kan dit actief doen door op de neutralisatorpunten een hoge wisselspanning aan te sluiten of passief door ze te aarden, figuur 21.

Figuur 21. Ontladen van kunststoffilm met een passieve neutralisator.

Een andere manier om de oplading te verminderen is *antistatica* toevoegen aan de kunststof, waardoor de oppervlakte- en volumeweerstand worden verlaagd [6,28]. Deze methode wordt in grammofoonplaten gebruikt. De dopes bestaan uit laag moleculaire organische verbindingen die kat- of anionen of beide afsplitsen. Soms worden ze permanent in de keten ingebouwd. Verhoging van de elektronengeleiding met D/A-complexen wordt nog weinig toegepast. TSD is een goed hulpmiddel voor het uitselecteren van antistatica [29].

Technische toepassingen van de elektrostatica
Een bekende toepassing is de fabricage van fluweel via bevlokken. Het berust op het uitlijnen van de vezels in een elektrisch veld, figuur 22 en [7].

De elektrische modificatie van het oppervlak van kunststoffen met corona is een techniek om de hechting te verbeteren. Zonder deze behandeling kunnen bijvoorbeeld polyolefinen niet worden bedrukt. Momenteel onderzoeken wij of de hechting tussen vezels en matrix in composieten ermee verbeterd kan worden.

Figuur 22. Elektrostatisch bevlokken.

De organische verdunningsmiddelen van verf geven milieu-overlast. Elektrostatisch kunnen verven droog worden aangebracht [7,30]. Door het verfpoeder op te laden – tijdens het spuiten of in een wervelbed – zal het vanzelf op metaal hechten, waarna het kan worden gesinterd, figuur 23. Ook een polymere oplossing of smelt kan men elektrostatisch verstuiven, figuur 24. Dit levert een

Figuur 23. Elektrostatisch verspuiten van verfpoeder.

Figuur 24. Fabricage van filterdoek door elektrostatisch verstuiven van een polymeeroplossing vanaf een roterende ring [7c].

non-woven op, dat uit heel fijne vezels bestaat. Deze non-wovens vormen een interessant filtermateriaal, mede omdat de fijne vezels geladen zijn. Hun lading is evenwel beduidend minder dan die van de in eerder besproken elektreetvezels [23a].

Conclusies en vooruitzichten

De stuwende kracht achter de huidige vernieuwingen op elektrisch gebied is de verschuiving van de passieve naar de elektroactieve aspecten van kunststoffen. Deze trend zal zich voortzetten: op dit moment krijgen de geleidende polymeren veel aandacht [8,31].

Nu de mogelijkheden van de elektreten en piëzoelektreten steeds meer worden onderkend, zal hun praktisch gebruik verder toenemen. Vooral voor grootschalige toepassingen bieden kunststofelektreten ongekende mogelijkheden. Daar we de elektrostatica gaandeweg beter leren beheersen, zullen zeker nog andere, nieuwe elektrische toepassingen en produktieprocessen worden gevonden. Bovendien zullen we de hinderlijke oplading efficiënter leren bestrijden.

Een toekomstig groeigebied lijkt ons het benutten van de opto-elektrische eigenschappen van kunststoffen [32]; de opto-elektronica biedt immers unieke kansen voor de telecommunicatie en informatieopslag (compact disk, e.d.).
Sommige futuristen richten hun blik reeds op moleculaire elektronica en denken bijvoorbeeld de solitonen in geleidende kunststoffen als bit te gebruiken [33].

Dankwoord

Graag wil ik mijn medewerkers en collega's danken voor hun samenwerking en inzet. Ik ben ook de opdrachtgevers erkentelijk voor de financiering van een belangrijk deel van dit onderzoek.

Literatuur

Opm. We hebben ons zoveel mogelijk beperkt tot recente literatuur. Met * gemerkte referenties zijn overzichtsartikelen.

1. * H. Block: Adv. Polym. Sci. *33*, 93-167 (1979).
   A. R. Blythe: 'Electrical Properties of Polymers' (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1979).
   * L. Brehmer, e.a.: Acta Polymerica *34*, 278-298, 363-374 (1983).
   J. Mort, G. Pfister, red.: 'Electronical Properties of Polymers' (Academic Press, New York 1982).
   D. A. Seanor, red.: 'Electrical Properties of Polymers' (Academic Press, New York 1982).
2. J. van Turnhout: 'Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets' (Elsevier, Amsterdam 1975).
3. B. Hilczer, J. Malecki: 'Electrets' (Elsevier, Amsterdam 1986).
   G. M. Sessler, red.: 'Electrets' (Springer, Berlijn 1980, 2e dr. 1986).
4. P. T. A. Klaase: dit boek.
   R. Betz: Ferroelectrics *60*, 37-43 (1984).
   P. Dario, C. Domenici e.a.: Proc. 13th Int. Symp. 'Industrial Robots', Chicago, 14.39-14.49 (1983).
   *H. R. Gallantree: I.E.E. Proc. PtI *130*, 219-224 (1983).
   J. M. Herbert: 'Ferroelectric Transducers and Sensors' (Gordon-Breach, Londen 1982).
   *A. G. Holmes-Siedle, P. D. Wilson, e.a.: Mater. Design *4*, 910-918 (1984).
   *M. A. Marcus: Ferroelectrics *57*, 203-211 (1984).

*F. Micheron: Rev. Techn. Thomson-CSF *11*, 513-547 (1979).
D. de Rossi, P. Dario: Ferroelectrics *49*, 49-58 (1983).
5. *J. Mort, G. Pfister: Polym. Plast. Techn. Eng. *12*, 89-139 (1979).
A. V. Patsis, D. A. Seanor, red.: 'Photoconductivity in Polymers' (Technomic, Westport 1976).
R. M. Schaffert: 'Electrophotography', 2e dr. (Focal Press, London 1975).
6. *H. W. Gibson: Polymer *25*, 3-27 (1984).
*J. Lowell, A. C. Rose-Innes: Adv. Physics *29*, 947-1023 (1980).
*D. A. Seanor: in 'Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces', K. L. Mittal, red., bd 1 (Plenum, New York 1982), p. 477-506.
7. *A. W. Bright, R. P. Corbett, e.a.: 'Electrostatics' (Oxford Univ. Press, Oxford 1978).
*I. I. Inculet: J. Electrostat. *16*, 287-298 (1985).
*S. Masuda: J. Electrostat. *10*, 1-15 (1981).
A. D. Moore, red.: 'Electrostatics and Its Applications' (Wiley, New York 1972).
8. K. E. D. Wapenaar: dit boek.
9. R. C. Ahuja, J. van Turnhout: US patent 4.363.860.
10. M. S. de Campos, red.: Proc. Int. Symp. on 'Electrets and Dielectrics' (Acad. Brasil. Cienc., Rio de Janeiro 1977).
G. M. Sessler, R. Gerhard-Muhlhaupt, red.: Proc. 5th Int. Symp. on 'Electrets' (I.E.E.E., Piscataway 1985).
Y. Wada, M. M. Perlman, e.a.: 'Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with Their Applications' (Kodansha-Elsevier, Amsterdam 1979).
11. J. van Turnhout: J. Electrostat. *1*, 147-163 (1975).
12. *J van Turnhout: in [3b], p. 81-215.
13. J. P. Fillard, J. van Turnhout, red.: 'Thermally Stimulated Processes in Solids – New Prospects' (Elsevier, Amsterdam 1977).
*D. A. Seanor: in 'Treatise and Analytical Chemistry', dl 1, bd 12, 2e dr., P. J. Elving, e.a., red. (Wiley, New York 1983) p. 501-550.
*J. Vanderschueren, J. Gasiot: in 'Thermally Stimulated Relaxation in Solids', P. Braunlich, red. (Springer, Berlijn 1979) p. 135-223.
14. J. van Turnhout: dit boek.
15. *S. Kastner: Plaste Kautsch. *24* , 747-756 (1977).
C. Lacabanne, D. Chatain, e.a.: J. Macromol. Sci.-Phys. B *13*, 537-552 (1977).
M. Zielinski, T. Swiderski, e.a.: Polymer *19*, 883-888 (1978).
16. J. van Turnhout, K. E. D. Wapenaar: Abstr. 15th Europhys. Conf. on 'Macromolecular Physics' Hamburg, 7G (E.P.S., Genève 1983) p. 128-130.
17. J. W. C. Adamse, J. van Turnhout: US patent 4.456.648.
18. *J. van Turnhout: TNO rapport CL 85 (1967).
19. J. van Turnhout, C. van Bochove, G. J. van Veldhuizen: Staub-Reinhalt. Luft 36, 36-39 (1976).
J. van Turnhout, W. J. Hoeneveld, e.a.: I.E.E.E. Trans. Ind. Appl. IA *17*, 240-248 (1981).
20. A. J. Rees, E. I. Varszegi: Electron. Components Appl. *2*, 150-164 (1980).
E.I. Varszegi: Kunstst. Rubber 16-18 (dec. 1984).
21. *B. Gross: in [3b], p. 217-284.
*Y. Kirsch, R. Chen: Radiat.Eff. *83* 161-183 (1984).
*G. Pretzsch: Kernenergie *27*, 178-185 (1984).
22. B. Cantaloube, G. Dreyfus, e.a.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. *17*, 95-101 (1979).
J. Vanderschueren: proefsch. Univ. Luik, 1974.
23. P. H. de Haan, J. van Turnhout, K. E. D. Wapenaar: in [10b] p. 756-765.
D. A. Japuntich: Microcontaminat. (jan. 1985)
24. G. A. van de Schootbrugge: 'Tot de vonken eraf vliegen – statische elektriciteit in beweging van Teyler toen tot TNO nu' (IEC – TNO, Den Haag, 1985).
25. A. C. R. Hogervorst: Misset Pakbl. 6 (juni 1986).
A. C. R. Hogervorst, J. van Turnhout: Verpakk. Manag. nr. 1, 3/85.
26. *P. E. Secker, J. N. Chubb: J. Electrostat. *16*, 1-19 (1984).
*J. van Turnhout: TNO-nieuws *21*, 252-260 (1966).
27. T. Horvath, I. Berta: 'Static Elimination' (RSP-Wiley, New York 1982).
S. Lüttgens, P. Boschung: 'Elektrostatische Aufladungen' (Expert Verlag, Esslingen 1974).
28. J. Stepek, H. Daoust: 'Additives for Plastics' (Springer, Berlijn 1983).
29. P. H. Ong, J. van Turnhout: Proc. 2nd Int. Conf. 'Static Electricity', Frankfurt, Dechema Monogr. *72*, 105-124 (1973).
30. J. F. Hughes: 'Electrostatic Powder Coating' (RSP-Wiley, New York 1984).
P. H. Ong, J. van Turnhout, J. Booij, G. H. Douma: in Inst. Phys. Conf. Ser. nr. *27*, 188-201 (1975).
31. C. E. D. Chidsey, R. W. Murray: Science *23*, 25-31 (1986).
T. A. Skotheim, red.: 'Handbook of Conducting Polymers', 2 bd (Dekker, New York 1986).
M. S. Wrighton: Science *23*, 32-37 (1986).
32. *D. J. Williams: Angew. Chem. *96*, 637-651 (1984).
33. F. L. Carter: 'Molecular Electronic Devices' (Dekker, New York 1983).
R. W. Munn: Chem. Brit. *20*, 518-523 (1984).
H. Sixl: Umschau *83*, 474-479 (1985).

Geleidende polymeren

Kunststoffen en rubbers worden veel toegepast in elektrische produkten vanwege hun uitstekende isolerende eigenschappen [1]. Er zijn echter ook toepassingen waarbij deze eigenschappen problemen opleveren: folies en tapijten worden statisch opgeladen, kunststof computerbehuizingen zijn transparant voor storende elektromagnetische straling, enz. Er is dan ook veel behoefte aan mogelijkheden om kunststoffen enigszins ($> 10^{-10}$ Scm^{-1}) tot zeer geleidend (> 1 Scm^{-1}) te kunnen maken. Een beproefde mogelijkheid is het toevoegen van geleidend materiaal zoals roet. De laatste 10 jaar zijn nieuwe typen geleidende polymeren gesynthetiseerd die bovendien uitzicht bieden op geheel nieuwe toepassingen voor kunststoffen, bijvoorbeeld batterijelektrolieten en -elektrodes, elektronische componenten en in de verre toekomst wellicht de biocomputer.
In dit hoofdstuk worden de verschillende typen geleidende polymeren kort besproken. We beginnen met de ionengeleidende polymeren en behandelen vervolgens 3 typen elektronengeleidende; er wordt ook een aantal (mogelijke) toepassingen gegeven.

Polymeer elektrolieten

Onderzoek in 1973 en 1975 naar de complexvorming tussen polyetheenoxide (PEO) en alkalimetaalzouten trok de aandacht vanwege de gevonden hoge ionenbeweeglijkheid en daarmee de toepasbaarheid van deze complexen als vast elektroliet (1979) [2, 3]. Door de EEG gesteund Deens/Engels onderzoek leidde in 1983 tot een demonstratie produktieproces waarmee batterijen met een elektroliet oppervlak van 10^3 cm^2 en een dikte van slechts 10-50 μm gerealiseerd kunnen worden [4]. De componenten zijn: Lithium anode, $(PEO)_9$ LiF_3CSO_3 polymeer elektroliet en een composiet kathode waarvan de actieve component het interkalatie materiaal $Li_xV_6O_{13}$ is. Interkalatie materiaal betekent dat de hoeveelheid Li in het materiaal kan variëren: in dit geval varieert x van 0 tot 8. De cel levert een gemiddelde spanning van 2,4 V en heeft een energiedichtheid > 400 W uur kg^{-1} bij een werktemperatuur van 100-140°C. De energiedichtheid van de conventionele loodaccu is 30 W uur kg^{-1}. Recent onderzoek is er op gericht de werktemperatuur, dat is de temperatuur waarbij de elektroliet een geleidbaarheid van 10^{-4} Scm^{-1} bereikt, te verlagen. Het ionentransport in semikristallijn PEO-zout vindt plaats in het amorfe gedeelte. De beweeglijkheid van de ionen kan dus verhoogd worden door toevoegen van weekmaker, b.v. polyetheenglycol (PEG) [5]. Bovendien kan het gehalte kristallijn materiaal verlaagd worden en de neiging tot nakristalliseren onderdrukt door vernetten, bijvoorbeeld tot polyurethaan [6] of acrylaat [7], wat ook de mechanische integriteit van de elektroliet ten goede komt. Door de modificaties kan de werktemperatuur tot 30-40 °C verlaagd worden.
In batterij-toepassingen moeten alle elektrolietcomponenten chemisch stabiel zijn in contact met de elektrodes. De weekmaker PEG is dat bijvoorbeeld niet in contact met Li, wat aanleiding geeft tot de vorming van een passiveringslaag tussen Li en elektroliet. De dimethoxy-variant, PEGDME, is echter stabiel tegen Li tot 115 °C [5].
Tenslotte wordt de prestatie van batterijen nadelig beïnvloed als zowel kationen als anionen in de elektroliet mobiel zijn, wat voor PEO het geval is. Een mogelijke oplossing hiervoor is het gebruik van een polyion voor het ion dat niet aan de geleiding dient deel te nemen [8].
Men verwacht dat deze vaste elektrolieten te gebruiken zijn in herlaadbare batterijen, zowel voor hoge energiedichtheid toepassingen (tractie) als voor de micro-elektronica. Wellicht zijn ze daarnaast ook inzetbaar als ionselectieve membranen en speciale dampsensoren [8].

Polymeer/roet of polymeer/metaal mengsels

Het verhogen van de geleidbaarheid van een polymeer door inmengen van een geleidend materiaal als roet is al zeer lang een beproefde methode [9]. Figuur 1 toont de afname van de elektrische weerstand van een HDPE/roet-mengsel bij toenemend roetgehalte. Voor het antistatisch maken van de kunststof is ~ 5% roet voldoende; om echter voldoende geleiding te verkrijgen voor

Figuur 1. Soortelijke weerstand, ρ, vs roetgehalte voor HDPE [11].

afscherming van storende elektromagnetische straling is 30-40% roet vereist, wat bij kunststoffen veelal ten koste gaat van de mechanische eigenschappen. In het nu volgende worden twee recente ontwikkelingen besproken.

Het vernetten van de geleidende thermoplast door bestraling met elektronen [10, 11].
De voordelen hiervan zijn:
– Een beter gedefinieerde morfologie, met reversibele eigenschappen bij temperatuur en elektrische spanningscycli;
– De mogelijkheid tot vormgeheugen waardoor de geleidende krimpkabel ontwikkeld kon worden (bijvoorbeeld toepasbaar voor het verbinden van coaxkabel);
– Een betere bestandheid tegen hoge temperaturen zodat gebruik gemaakt kan worden van het sterke PTC (positieve temperatuur coëfficiënt) effect dat de weerstand van roet gevulde materialen vertoont.
Als toelichting van dit laatste is in figuur 2 het verloop van de soortelijke weerstand (ρ) bij toenemende temperatuur weergegeven voor een HDPE/roet composiet. Bij de verwekingstemperatuur van de HDPE-matrix neemt (ρ) snel toe omdat het contact tussen de roetdeeltjes slechter wordt. Alleen als de matrix vernet is kan dit temperatuurgebied herhaaldelijk doorlopen worden met behoud van de elektrische eigenschappen. Het PTC-effect wordt toegepast in zelf-regulerende verwarmingselementen, die door de weerstandtoename 'uitschakelen' als de werktemperatuur bereikt is, en in schakelelementen die elektronische circuits beschermen tegen te hoge spanningen of stromen.

Mengsels van kunststoffen met metaaldeeltjes van geschikte vorm.
Vanwege de strengere overheidsnormen betreffende de emissie van elektromagnetische straling door elektronische apparatuur, is er grote behoefte aan spuitgietbare polymeren met een hoog specifiek geleidingsvermogen (> 1 Scm^{-1}). Dit is gemakkelijker te bereiken met metaal-vulmiddelen dan met roet, omdat het specifiek geleidingsvermogen van metaal ongeveer 10^4 x hoger is. Door bovendien metaaldeeltjes van een geschikte vorm te gebruiken (schilfers, vezels) is het mogelijk het benodigde metaalgehalte te beperken.
Om tot optimale produkten te komen moet veel aandacht gegeven worden aan de verwerking. Door de grote verschillen in mechanische eigenschappen van polymeer- en metaalvezels zijn de grootste problemen vezelbreuk, onvoldoende dispersie van de vezels en matige mechanische eigenschappen van het produkt. Een nieuwe techniek die voor dit laatste een oplossing biedt is het meercomponent spuitgietproces [12] waarbij in één procesgang een hooggevulde geleidende kern en een ongevulde huid worden gespuitgiet.
De afschermende werking van een geleidend polymeer als behuizing is niet eenvoudig te voor-

Figuur 2. Soortelijke weerstand, ρ, voor een roet gevuld HDPE als functie van de temperatuur [11].

spellen. Niet alleen het uitgangsmateriaal maar ook de wijze van verwerking en de vorm van de behuizing zijn bepalend voor het resultaat. Voor vergelijkend onderzoek kan de afschermende werking van plaatmateriaal volgens een ontwerpnorm (ASTM ES 7-83) worden gemeten [13].

Ladings-overdracht complexen

Bepaalde combinaties van organische moleculen kunnen zo kristalliseren dat lading donerende en accepterende strengen worden gevormd. De moleculen moeten hiervoor stabiele anion (acceptor) of kation (donor) radicalen kunnen vormen. In figuur 3 zijn voorbeelden van zulke moleculen gegeven. De stabiliteit van de radicalen is het gevolg van de mogelijkheid de extra lading te delokaliseren over een aantal atomen.

Figuur 3. Structuur van het acceptormolecuul tetracyanochinodimethaan (TCNQ) en de donor moleculen tetrathiotetraceen (TTT) en tetramethyltetraselenofulvaleen (TMTSF).

Geleiding langs de strengen kan aanzienlijk zijn als de kristallisatie zo geschiedt dat er goede overlap tussen de elektronenwolken van de moleculen is en als ladingsoverdracht tussen donor en acceptormoleculen niet volledig is. Is de ladingsoverdracht wel volledig dan wordt ladingstransport ernstig bemoeilijkt omdat dan in bijvoorbeeld een acceptorstreng ook dubbelanionen moeten worden gevormd. Het donor-acceptor paar tetrathiofulvaleen (TTF)-TCNQ voldoet aan alle voorwaarden en vertoont bij 25 °C een geleidbaarheid van 650 Scm^{-1}. Zeer interessant is ook het $(TMTSF)_2$ $C10_4$ complex (zie fig. 3), dat bij 1,5 K supergeleidend wordt [14].
Voor praktische toepassingen zijn al deze moleculaire kristallen te bros. Mogelijk kan dit ondervangen worden door minstens een van beide moleculen te binden aan een polymeer. Het is een uitdaging voor polymeer synthetici om de geometrie van dit drager polymeer zo te maken dat de voor geleiding noodzakelijke overlap tussen de moleculen gerealiseerd wordt. Een andere mogelijkheid is het donor-acceptor complex in een zeer fijn netwerk te kristalliseren in een matrix polymeer. Zo is het gelukt met slechts 0,8% van het TTT-TCNQ complex (zie fig. 3) in polycarbonaat een geleidbaarheid van 10^{-2} Scm^{-1} te bereiken [15].

Polymeren met geconjugeerde ketens

De eerste beschrijving van de synthese van polyacetyleen (poeder), het eenvoudigste polymeer met geconjugeerde keten (zie fig. 4), dateert al van 1958 [16]. De grote belangstelling voor polymeren van dit type, vanwege de hoge geleidbaarheden die zij kunnen vertonen, is echter pas de laatste 10 jaar ontstaan. Belangrijke ontdekkingen die hiertoe leidden zijn: de synthese van films van polyacetyleen in 1974 [17], de enorme toename (13 decaden) in de geleidbaarheid van polyacetyleen die bereikt kan worden door 'doteren' met donoren of acceptoren in 1977 [18], en de elektrochemische synthese van 'gedoteerd' geleidend polypyrrool in 1979 [19].
De hoogste geleidbaarheden die met dit type polymeer bereikt zijn, bedragen 100-1000 Scm^{-1}; ter vergelijking het geleidingsvermogen van roestvrij staal is $\sim 10^6$ Scm^{-1} en dat van koet 4-25 Scm^{-1}. De oorzaak voor de geleiding in geconjugeerde-keten polymeren is dat per koolstofatoom een extra elektron aanwezig is dat niet aan de gelokaliseerde C-C of C-H bindingen deelneemt. Deze elektronen zijn echter niet geheel vrij om langs de macromoleculaire keten te bewegen. De laagste energietoestand is die waarbij de C-C bindingsafstanden afwisselend kort en lang zijn en waarbij de grootste dichtheid van de extra elektronen bij de korte bindingsafstand is. Dit wordt aangegeven met afwisselend dubbele C=C en enkele C-C bindingen (zie fig. 4). Door deze gedeeltelijke lokalisatie van de vrije elektronen is

Figuur 4. Structuren van polymeren met geconjugeerde keten. Ook poly-parafenyleensulfide (geen geconjugeerde keten) wordt geleidend door oxidatie met AsF_5.

polyacetyleen geen metallische- maar een halfgeleider met een energieverschil tussen de valentie en de geleidingsband van 1,4 eV.

Wordt het geconjugeerde polymeer 'gedoteerd' (deze term is overgenomen uit de halfgeleider-fysika) met een geschikte oxidator als I_2, dan worden langs de keten radicaal kationen gevormd die net als bij de moleculaire ladingsoverdracht complexen gestabiliseerd zijn door delokalisatie. Deze kationen zijn te beschouwen als mobiele defecten waardoor de geleidbaarheid wordt bepaald. Figuur 5 geeft een schematische voorstelling van het geleidingsmechanisme en de toename van de geleiding met de hoeveelheid I_3^- in cis- en trans-polyacetyleen.
Naast de chemische synthese is ook de elektrochemische route voor het vervaardigen van geleidende geconjugeerde polymeren interessant. Het bekendste voorbeeld is polypyrrool [19], dat bijvoorbeeld na elektrochemische oxidatie van een waterige pyrrool-oplossing met een geschikt anion als tolueensulfonaat (TS) in de vorm van een goed geleidende film van de elektrode kan worden verwijderd. Het pyrrool wordt gelijktijdig gepolymeriseerd en geoxideerd (gedoteerd) waarbij het in de elektroliet aanwezige anion (TS) voor ladingscompensatie in de film is opgenomen.

Toepassingen van dit type geleidende polymeren liggen nog in de toekomst, maar het lijkt gerechtvaardigd, gezien de veelzijdigheid van de materialen, hooggespannen verwachtingen te koesteren. Hieronder volgen een aantal mogelijkheden.
Als flexibele geleider met lage dichtheid zou het een goed verpakkingsfolie voor gevoelige elektronische componenten kunnen zijn. De reeds bereikte mechanische eigenschappen van PPTS (polypyrrool met het TS anion) zijn: een modulus van 2,9 GPa, treksterkte van 75 MPa en breukrek van 3,5% [21]. Door de hoge geleidbaarheid (120 Scm^{-1}) geeft een 80 μm dik folie een aanzienlijke afscherming van elektromagnetische straling van 45 dB [22]. Verdere mogelijkheden zijn geleidende coatings, mogelijk aan te brengen in latex-vorm [23], transparante geleidende coatings van polyisothianafteen [24] en beschermende coatings voor levensduurverlenging van halfgeleider fotoelektrodes.
Van meer belang zullen waarschijnlijk die toepassingen worden waarbij gebruik gemaakt wordt van de redox-eigenschappen van de polymeren. In de eerste plaats is al veel onderzoek gaande naar batterij-toepassingen waarbij het polymeer als energieopslag-elektrode fungeert, bijvoorbeeld in een cel met 6% ClO_4^- gedoteerd polyacetyleen als kathode. De ontlaadreactie:

$$[(CH)^{0,06+}(ClO_4^-)_{0,06}]_x + 0,06\ xLi \rightarrow (CH)_x + 0,06\ Li^+ClO_4^-$$

levert een open-cel spanning van 3,7 V. Door de polariteit om te keren wordt de cel weer opgeladen. De laad- en ontlaadkinetiek wordt bepaald door de diffusiesnelheid van het ClO_4^- ion.

Figuur 5. Schematische voorstelling van de geleiding in I_2 gedoteerd polyacetyleen en de concentratie-afhankelijkheid van de geleiding in cis-(●) en trans-(o)polyacetyleen [20].

Polyacetyleen lijkt voorlopig het meest geschikt voor deze toepassing omdat het een uitgesproken fibrillaire structuur heeft (fibrildiameter 20 nm, oppervlakte 60 m^2g^{-1}) waardoor de diffusie-afstand kort is. De geschatte energiedichtheid van een polyacetyleen-batterij is vergelijkbaar met die van de loodaccu, de vermogensdichtheid kan echter door het grote specifieke elektrode-oppervlak 10x hoger zijn [20]. Deze geleidende polymeren zijn ook als elektrokatalytische elektrodes toe te passen, bijvoorbeeld in een brandstofcel waarbij de elektrode (b.v. polypyrrool) chemisch wordt geoxideerd (b.v. met zuurstof) en vervolgens elektrochemisch gereduceerd. Beide reacties kunnen gelijktijdig plaatsvinden en de cel zal stroom leveren zolang oxidator wordt toegevoerd en de reducerende elektrode niet verbruikt is [22]. De mogelijkheid elektrochemisch ionen uit te wisselen kan ook benut worden bij de gecontroleerde afgifte van bijvoorbeeld medicijnen [24].

In de (bijna) neutrale toestand gedragen deze polymeren zich als halfgeleiders. De verandering in lichtabsorbtie-eigenschappen bij de overgang geleider-halfgeleider impliceert elektrochrome toepassingsmogelijkheden (display). Als halfgeleiderfolie lijkt toepassing in zonnecellen met grote oppervlakken aantrekkelijk. Tenslotte wordt voor de verre toekomst gedacht aan opslag en transport van data op moleculaire schaal langs de geconjugeerde keten, als stap in de richting van de biocomputer [25].

Toepassing van dit type polymeren wordt nog door twee factoren verhinderd: geen van deze polymeren is in de geleidende vorm verwerkbaar en de meeste zijn bovendien onvoldoende stabiel aan de lucht. Een opvallende uitzondering wat de stabiliteit betreft is polypyrrool dat slechts een geringe teruggang van de elektrische eigenschappen over meer dan een jaar vertoont [22]. De manieren waarop organisch-synthetici en polymeer-chemici deze polymeren verwerkbaar trachten te maken zijn:

- Uitgaan van oplosbare pre-polymeren, die na bijvoorbeeld een warmtebehandeling omgezet worden in de onoplosbare geleidende variant;
- Co-polymeriseren, zo kan bijvoorbeeld een oplossing of suspensie verkregen worden van poly(acetyleen-b-isopreen) die na film-gieten en doteren goed geleidend (1 Scm^{-1}) en onoplosbaar wordt;
- Blenden met thermoplastisch verwerkbare polymeren, waardoor verstrekbare folies verkregen kunnen worden [24].

Ook is het niet uitgesloten dat geconjugeerde polymeren zullen worden gesynthetiseerd waarvoor de genoemde factoren niet of minder zullen gelden. Zo zijn onlangs onderzoekresultaten aan polyaniline gepubliceerd waaruit blijkt dat dit polymeer zowel in de isolerende vorm als in de geleidende vorm stabiel is aan de lucht en in water [26]. Een interessant aspect is dat dit polymeer geleidend wordt door een zuur-base-reactie en niet door oxidatie, waardoor het mogelijk de eerste variant is van een geheel nieuwe serie geleidende polymeren.

Literatuur

1. J. van Turnhout; dit boek.
2. P. V. Wright; Br. Polym. J. 7 (1975) 319.
3. M. B. Armand, J. M. Cabagno, M. J. Duclot in 'Fast Ion Transport in Solids', Eds Vashishta, Mundy, Shenoy, Elsevier, 1979, 131-136.
4. C. A. C. Sequeira, J. M. North, A. Hooper, Solid State Ionics *13* (1984) 175-179.
5. I. Kelly, J. R. Owen, B. C. H. Steele; J. Electroanal Chem. *168* (1984) 467-478.
6. A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo, H. Cheradame, J. F. LeNest; Solid State Ionics *15* (1985) 233-240.
7. D. Fish, D. W. Xia, J. Smid; Macromol. Chem. Rapid Commun. *6* (1985) 761-765.
8. L. C. Hardy, D. F. Shriver; J. Am. Chem. Soc. *107* (1985) 3823-3828.
9. R. H. Norman; Conductive Rubbers and Plastics, Elsevier (1970).
10. M. Narkis, A. Ram, Z. Stein; Polym. Eng. Sci. *21* (1981) 1049-1054.
11. G. H. Kleinheins, Kunststoffe *74* (1984) 737-740.
12. Battenfeld machinefabrieken.
13. N.N., TNO Applied Research *4* (1986) 6.
14. Zie b.v. M. Hanack, G. Pawlowskii; Naturwissenschaften *69* (1982) 266-275 en referenties daarin.
15. J. K. Jeszka, J. Ulánski, M. Kryszewski, Nature *289* (1981) 390-391.
16. G. Natta, G. Mozzanti, P. Corradini; Atti. Acad. Nazl. Lincci. Rend. classe Sci. Fis. Mat. Nat. (8), *25* (1958) 3.
17. T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda; J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. *12* (1974) 11.
18. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chang, A. J. Heeger; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 578.
19. A. F. Diaz, K. K. Konazawa in 'Extended Linear Chain Compounds', Vol. *3*, Ed. J. S. Miller, Plenum (1983) 417-441.
20. J. C. W. Chien; Polyacetyleen, Academic Press, 1984 en referenties daarin.
21. K. J. Wynne; G. B. Street, Macromolecules *18* (1985) 2361-2368.
22. Eigen metingen.
23. Technical Data Bulletin, Polaroid ICP-117, 1985.
24. J. R, Reynolds; J. Molecul. Electr. *2* (1986) 1-21 en referenties daarin.
25. S. Roth; Physica *127 B* (1984) 151-157.
26. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, W. Huang, B. D. Humphrey, N. L. D. Somassiri; Mol. Cryst. Liq. Cryst. *125* (1985) 309-318.

Drs P. Klaase – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

PIËZOPOLYMEREN: NIET ALLEDAAGSE MATERIALEN MET TALRIJKE TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN

Deformatie van een materiaal is doorgaans het gevolg van mechanische krachten. Niet-geleidende materialen deformeren ook in een elektrisch krachtveld. Hierin onderscheidt men twee effecten. Er is een algemeen effect waarbij de deformatie kwadratisch afhangt van de veldsterkte en dat bekend staat als elektrostrictie. Dit effect is meestal klein en van weinig praktisch belang.
In sommige materialen echter overheerst een tweede effect dat piëzo-elektriciteit wordt genoemd – waarbij de deformatie lineair van de veldsterkte afhangt. Dit effect treedt ook op in omgekeerde richting: deformatie van deze materialen levert een elektrische spanning.
Bij een aantal van deze piëzo-elektrische materialen treedt bovendien het 'pyro-elektrische' effect op, waarbij een elektrische spanning ontstaat als gevolg van een verandering van temperatuur. Dit effect is niet omkeerbaar. Het piëzo-elektrische en pyro-elektrische effect is voor een aantal materialen vrij sterk zodat het praktisch kan worden aangewend.

De eigenschap van piëzo-elektriciteit is vooral bekend van kristallen van kwarts, tourmalijn en bariumtitanaat. Pyro-elektriciteit kennen we van triglicinesulfaat. Deze materialen hebben een asymmetrische kristalvorm [1].
In en na de oorlog vonden de z.g. piëzo- en pyro-elektrische keramieken d.w.z. gesinterde produkten uit poeders van deze sterk actieve zouten ingang [2] en kwam een reeks van toepassingen voor de piëzokeramische elementen tot stand, o.a. in zend- en ontvangstapparatuur van ultrageluid, in ultrasone trillers (cleaning) sonar en ultrasone medische diagnostiek en -therapie en voor het ultrasoon *n*iet *d*estructief *t*esten (NDT) van materialen en constructies.
Door een poolproces, waarbij een sterk elektrisch veld bij verhoogde temperatuur over het keramische element wordt aangelegd worden de moleculaire dipoolmomenten over kleine volumegebieden in de poederkorrels gemiddeld in de richting van het poolveld gericht. Beneden een kritische temperatuur (Curietemp.) blijft de collectieve uitrichting van de elektrische dipolen gehandhaafd bij wegnemen van het poolveld.

Niettegenstaande de succesvolle ontwikkeling van de keramische piëzo-elementen werd het onderzoek naar piëzo- en pyro-elektrische eigenschappen van biologische materialen (hout, bot, pees etc.) en van gepoolde films van natuurlijke polymeren (poly-γ-methyl-L-glutamaat e.a.) [3] en kunststoffen [4] ononderbroken voortgezet. Gepoolde PVC-film vertoonde een piëzoconstante ter grootte van die van kwarts.
Een belangrijke stap voorwaarts werd gedaan in 1969 bij de ontdekking van een voor kunststoffen zeer sterk piëzo- en pyro-effect van gepoolde, verstrekte films van poly(vinylideenfluoride) PVDF door Kawai [5]. Hierna volgden spoedig verklarende studies van het piëzo- en pyro-effect in kunststoffilms [6], waarin naast de bijdrage van ruimteladingen (PTFE), gerichte ingevroren dipoolmomenten (PVC) ook een belangrijk aandeel van intrinsieke piëzo-elektriciteit vanuit de kristalfase werd vermoed [7]. De eerste aanwijzingen voor de mogelijkheid van ferro-elektrisch gedrag bij kunststoffen waren een feit [8]. In de hierna volgende periode verschenen vele studies van de kristallijne structuren van PVDF waarin een nieuwe piëzo- en pyro-elektrische kristalvorm werd ontdekt [9]. Er werd door betere kristallisatie- en poolmethodes een sterker piëzo- en pyro-effect bij PVDF verkregen en het inzicht in de oorzaken van deze effecten werd verder verdiept [10]. Een stroom van publikaties met suggesties voor toepassingen kwam op gang [11].

Naast de verdere verhoging van de piëzoactiviteit door het simultane strekpoolprocédé [12] kwam in 1980 een nieuwe doorbraak bij de ontdekking van nog sterkere piëzo- en pyro-elektrische eigenschappen [13] van het copolymeer poly(VDF-TrFE) met een duidelijk ferro-elektrisch karakter [14].

Piëzo-, pyro-, en ferro-elektriciteit van PVDF en copolymeren

Onder de genoemde piëzo- en pyro-elektrische polymeren treden deze effecten het sterkst op bij PVDF en copolymeren. Op deze materialen gaan we daarom wat verder in.

Algemene eigenschappen van PVDF en copolymeren
PVDF (ofwel PVF_2) is een semikristallijne thermoplast [15, 16] die de laatste tijd aan betekenis wint als constructiekunststof, speciaal waar verwerkbaarheid (extrusie, spuitgieten, coating) en chemische resistentie van belang zijn. In die zin paart het de verwerkbaarheid van PE aan de resistentie van Teflon PTFE. Het glaspunt ligt bij ca. -40°C en het smeltpunt is ca. 170°C. De amorfe fase van de kunststof verkeert bij kamertemperatuur dus in de rubbertoestand.

Copolymeren Poly (VDF-TrFE) in verschillende molverhouding VDF-TrFE zijn sinds kort commercieel verkrijgbaar. De mechanische eigenschappen van deze materialen laten nog te wensen over (o.a. brosheid). Deze kunststoffen werden tot voor kort uitsluitend in Japan geproduceerd (Daikin). Een voorloper met eveneens goede piëzo-elektrische eigenschappen was het copolymeer Poly (VDF-TFE) dat door de producent Pennwalt werd gefabriceerd.
In tegenstelling tot PE en PTFE vertoont de PVDF-keten en die van de copolymeren in de conformatie van fig. 1 (z.g. planar zigzag) een sterk dipoolmoment loodrecht op de ketenrichting als gevolg van gelijkgerichte $-CF_2$-groepen, waarin de CF-binding door de elektronegativiteit van het F-atoom sterk polair is.

Figuur 1. Molecuulbouw van PE, PVDF, poly(VDF-TrFE) copolymeer, poly(VDF-TFE) copolymeer en Teflon PTFE.

Kristallijne structuren in PVDF en copolymeren
Omdat de amorfe fase van deze kunststoffen bij kamertemperatuur in de rubberfase verkeert, met hoge moleculaire beweeglijkheid, is het niet aannemelijk dat hierin een georiënteerd elektrisch moment gehandhaafd kan blijven. Om deze reden is de hoofdoorzaak van de piëzo- en pyroactiviteit van PVDF al in een vroeg stadium in de kristallijne fase gezocht [11]. Dit in tegenstelling tot de polarisatie bij piëzoactieve PVC elektreten met glaspunt bij ca. 80°C. Na poling van deze niet kristallijne kunststof boven het glaspunt en afkoeling in aanwezigheid van het poolveld blijft na wegnemen van de poolspanning bij kamertemperatuur een fractie van de C-Cl dipolen in de poolrichting ingevroren t.g.v. de lage ketenmobiliteit in de glasfase.
Het PVDF-uitgangsmateriaal wordt meestal in granule vorm geleverd en verkeert dan voor 40-50% in de kristallijne toestand van het type dat met α-vorm (ofwel II-vorm) wordt aangeduid. Deze α-kristalfase kan men zich als kleine geordende gebieden (kristallieten) in bolvormige uitwaaieringen (sferulieten) in de amorfe fase ingebed denken. De α-vorm is slechts een van een aantal kristalvormen (z.g. polymorfologie) [7] die in PVDF-materiaal kan voorkomen. De α-fase die tijdens afkoeling van de polymeer-smelt ontstaat heeft een centrosymmetrische kristalcel en is dus niet piëzo-elektrisch. Onder bepaalde omstandigheden kan PVDF in de α-fase door rekristallisatie overgaan in een kristalvorm die de β-kristalfase (of I-vorm) wordt genoemd, die geen symmetriecentrum bezit en daarom piëzo- en pyro-elektrisch gedrag kan vertonen. In fig. 2 van het boven- en vooraanzicht van de kristalcel van α- en β-vorm is dit te zien.

Het piëzo-elektrisch maken van PVDF en copolymeren
In de helix-conformatie van de PVDF-keten in de α-cel zijn de twee CF_2-dipoolgroepen per cel tegengesteld gericht en heeft de cel centrumsymmetrie. In de gerichte vlakke zig-zag conformatie in de β-cel zijn alle CF_2 dipolen gelijkgericht en heeft de cel dus geen symmetriecentrum. De β-kristalvorm kan uit de α-vorm worden verkregen door verstrekking van geëxtrudeerde PVDF-film. Dit is een van de

Figuur 2. Kristalvormen van PVDF; a α-fase en b β-fase.

manieren [17] om ook andere piëzo- en pyroactieve kristalvormen van PVDF te verkrijgen: verstrekking (α→β), gieten uit specifieke oplosmiddelen (α→β, γ), polen bij hoge temperatuur en in een sterk elektrisch veld (α→δ), hoge druk en temperatuur (α→β, γ), herhaalde smelt/stol cycli (α, β→γ).

Anders dan in PVDF kristalliseren de copolymeren bij bepaalde verhoudingen VDF-TrFE resp. VDF-TFE spontaan in de β-kristalfase [18] vermoedelijk door de aanwezigheid van de voor rotatie starre TrFE resp. TFE segmenten. Films met deze samenstellingen verkregen uit smelt of oplossing kunnen dan ook zonder verdere rekristallisatie piëzo-elektrisch worden gemaakt. Ongestrekte films (en coatings) zijn niet moleculair georiënteerd, hetgeen van voordeel is bij sommige (audio- en ultrasoon) toepassingen. Verstrekking van deze films geeft evenals bij verstrekte films van PVDF-homopolymeer extra verhoging van het piëzo-effect in de strekrichting, hetgeen van voordeel is voor weer andere toepassingen b.v. in buigtrillers voor ventilatoren, trilstiften (vibrotactiel lezen van Braille).

PVDF-films en copolymeerfilms in de β-kristalfase worden na opdamping met metaalelektrodes elektrisch gepoold in een elektrisch veld. Fig. 3 laat zien wat hiervan het richteffect is op de dipoolmomenten van de β-kristallieten.

Voorstelling van het piëzo-effect bij PVDF

De bijdrage vanuit de kristallijne fase aan het piëzo-effect kan men zich met behulp van fig. 2 en fig. 3 als volgt voorstellen. Uit röntgendiffractie-onderzoek [19] is gebleken, dat elkaar opvolgende CF_2-groepen in de ketenrichting in het β-kristal beurtelings over een kleine hoek van 7° ten opzichte van elkaar zijn verdraaid als gevolg van ruimtelijke hindering door de fluoratomen. Door axiale, zijdelingse en normale deformatie van de kunststoffilms zal deze hindering in lichte mate

Figuur 3. Het richteffect in de dikterichting van de β-fase tijdens het polen.

Figuur 4. Meting en beschrijving van het piëzo-effect in het filmvlak en in de dikterichting.

worden versterkt of verzwakt waardoor de hoek γ rondom de rustwaarde van 7° zal variëren. Dit impliceert een variatie van het netto polaire moment in de dikterichting van de film, wat tot een variatie in de oppervlaktelading leidt aan boven- en onderkant van de piëzofilm.

Metingen

De resulterende piëzoactiviteit van de PVDF- of copolymeerfilm kan worden gemeten [20]. Daarbij hebben we te maken met de anisotropie van de piëzofilms, d.w.z. dat de piëzoactiviteit in de 1, 2 en 3 richting (fig. 4) niet even groot is. Hiermee kan rekening worden gehouden, door de beschrijvende parameters van indices te voorzien waarmee we de deformatierichting en de richting van de elektrische stroom apart kunnen aangeven.

Zo wordt de piëzo-elektrische deformatie $S_1 = \Delta l/l_0$ in de lengte- of 1-richting als gevolg van een elektrisch veld E_3 in de dikterichting van een piëzofilm weergegeven door:

$$S_1 = d_{31}E_3 \qquad (1)$$

waarin d_{31} de voor dit geval geldende piëzoconstante is. In het omgekeerde geval schrijven we:

$$D_3 = d_{31}T_1 \qquad (2)$$

waar D_3 de ladingsdichtheid voorstelt aan het filmoppervlak als gevolg van een mechanische spanning T_1 in de lengterichting van de piëzofilm.

Evenzo gelden vergelijkbare relaties voor deformatie en kracht in de 2- en 3-richting. In het algemeen zijn daarbij de elektrische grootheden op de dikterichting betrokken (elektrodes alleen op filmoppervlak).

Toepassingen van piëzofilms van kunststof

Sinds de ontdekking van de piëzo- en pyroelektrische kunststoffen zijn tal van toepassingen van deze materialen onderzocht en werden zeer veel suggesties voor andere toepassingen gedaan [21]. In een aantal gevallen beoogt men vervanging van bestaande produkten waarin piëzokeramische elementen worden toegepast door verbeterde of goedkopere versies op basis van de piëzo- en pyroelektrische kunststof. In andere gevallen gaat het om geheel nieuwe toepassingen die met keramische elementen niet of nauwelijks te realiseren zijn.

Deze betreffen zowel toepassingen waarbij elektrisch vermogen in mechanisch vermogen wordt omgezet (actuators) en omgekeerd, waarbij mechanisch vermogen wordt omgezet in elektrisch vermogen (sensors).

Diversiteit

De reden, dat voor de piëzo- en pyro-elektrische kunststoffilms zoveel en zo uiteenlopende toepassingen mogelijk zijn, berust op een drietal factoren:

a. Anisotropie van het piëzo-effect waardoor trillingen in de dikterichting (hoogfrequent) en in het filmvlak (laagfrequent en audio) kunnen worden gegenereerd (actuator) en gedetecteerd (sensor).

b. Zeer dunne films (hoge frequenties), groot oppervlak (veel sensoren in arrays), of klein oppervlak (miniatuur) mogelijk.

c. Combinatie van eigenschappen.

Ondanks de lagere piëzo- en pyroactiviteit van kunststoffen ten opzichte van de keramische materialen kan voordeel worden behaald door

Tabel 1. Piëzo- en pyro-eigenschappen van de klassieke materialen en van PVDF [a]

Materiaal	Diël. const.	Piëzo-coëff.			Pyro-coëff.	Mech. constanten			
	ε_{33}	d_{33} 10^{-12}C/N	g_{33} 10^{-3}Vm/N	k_{33}	P_{33} $\mu C/m^2$ K	E_{33} 10^9 N/m^2	ρ 10^3 kg/m^3	v_3 10^3 m/s	Q_3
TGS[b]	35				350				
PXE, PZT[c]	1800	370	23	0,5	200	50	7,8	3,8	70
PVDF	8	–40	560	0,2	45	1,5	1,8	2,2	10
Copolymeren				0,3					
Water							1	1,5	

a Van de verschillende constanten is d bepalend voor de opgewekte lading, g voor de opgewekte spanning, k voor de energieconversie, E voor de stijfheid, het produkt van ρ en v voor de akoestische koppeling, en Q voor de vlakheid in responsie.
b TGS = Triglicinesulfaat
c PXE = Piëzo-elektrisch keramisch materiaal (diverse samenstellingen)
PZT = Lood Zirkonaat Titanaat

combinatie van de lagere piëzo- en pyroconstanten met andere kunststofeigenschappen (lage dichtheid, geringe stijfheid, dunne films, plooibaarheid, hoge elektrische doorslagsterkte, groot actief filmoppervlak, schokbestendigheid, lage kosten).

Selectie van eigenschappen
Met tabel 1, waarin eigenschappen van enkele klassieke materialen met die van PVDF en poly (VDF-co-TrFE) worden vergeleken, kunnen gemakkelijk enkele interessante toepassingen worden aangegeven.

Zo zullen de lage diëlektrische constante van PVDF (d.w.z. grote spanningsrespons g_{33}) de goede akoestische koppeling ($\rho \times v$) aan water, en de grote bandbreedte en vlakheid in responsie (lage Q-waarde) een goede ontvanger voor ultrageluid kunnen opleveren. In een ander voorbeeld kunnen films, die zeer dun zijn (d.w.z. geringe warmtecapaciteit) en een groot actief oppervlak hebben, ondanks de lagere pyroconstante toch tot een voordelige detector van warmtestraling leiden.

Voorbeelden van toepassingen
Verder kunnen als toepassingen, gerangschikt naar toenemende werkfrequentie, worden genoemd [21]:

Piëzo
– drukopnemers: voetdruk, tastsensor, 'kunsthuid'.
– druktoetsen: typemachine, kiesschijf voor telefoon.
– trillingsopnemers: hartslag, ademhaling, 'beweging', wrijving; ook hogere frequenties o.a. machinetrilling e.d.
– trillers: flexure, lichtdeflector, trilstift (vibrotactiele informatie-overdracht, b.v. Braille), ventilator.
– audio transducers: (luidspreker, telefoon, microfoon, opneemelementen, ook flexure-elementen). Voordelen in audio tranducers zijn [22]: eenvoudige constructie, dunne films, geringe massa, geringe vervorming, hoge geluidskwaliteit, grote stabiliteit, niet vochtgevoelig, schokbestendig, mogelijkheden voor vormgeving, geringe 'aanraak' gevoeligheid bij hanteren, hoge resonantiefrequentie, hoge compliantie, hoge open-circuit spanningsrespons.
– accelerometers: impulsregistratie; geringe massa (hoge frequenties), goede koppeling met water.
– hydrofoons: lage akoestische impedantie, vocht- en schokbestendig.
– seismografie: vocht- en schokbestendig, goede mechanische koppeling met grond (lucht, water, zand), monitoring van dammen, fundering.
– sonar: bewaking, cirkelvormig array, 360° intruder survey.
– detectie akoestische emissie: vlakke respons, grote bandbreedte.
– ultrasone transducenten: voor opwekken en registreren van ultrasone trillingen voor medische toepassingen en NDT (niet destructief testen) van kunststoffen. Voordelen in ultrasone transducenten zijn: lage akoestische impedantie (goede akoestische aanpassing aan weefsel, water en kunststoffen), grote bandbreedte (goede resolutie in ontvangst), flexibele (dunne) film (eenvoud van constructie en focussering, hogere frequenties), lage diëlektrische constante (hoge spanningsgevoeligheid in ontvangst), hoge doorslagsterkte (hoog zendvermogen bereikbaar), lange levensduur (-3 dB na meer dan 5 jaar).
– akoesto-elektrische beeldomzetting: zichtbaar

maken van akoestische beeldsignalen, akoestische microscoop.

Figuur 5a. Toename van de stijfheid bij ultraverstrekking van PVDF- en poly(VDF-co-TFE) films als functie van de verstrekgraad in het normale geval en voor het verkrijgen van hoge modules (HM).

Figuur 5b. Invloed van ultraverstrekking op de piëzoconstanten.

Pyro-elektrisch
- IR- en warmtedetector: groot oppervlak, dunne film.
- beeldvorming: vidicon, kopieerprocédé.

Gecombineerd piëzo/pyro
- kunsthuid: registreert druk- en temperatuurvariatie.
- coïncidentiedetector: detecteert zowel geluid als warmtestraling.

Onderzoek bij KRI-TNO

Bij TNO wordt reeds een aantal jaren onderzoek verricht aan piëzo- en pyro-elektrische kunststoffen [17]. Daarbij wordt gekeken naar diverse aspecten:
- materiaalverbetering
- meting, karakterisering en specificatie
- modelonderzoek
- toepasbaarheid

Fig. 5 geeft een voorbeeld van resultaten van zulk onderzoek [24], nl. de verhoging van de stijfheid van PVDF films door ultraverstrekking bij hoge temperatuur en de invloed hiervan op de piëzoactiviteit en op andere eigenschappen.
Fig. 6 laat zien hoe de opbouw en afbraak van

Figuur 6. Ontwikkeling van piëzoconstante d_{31} van PVDF tijdens polen en ontpolen als functie van de temperatuur.

*Tabel 2. Piëzo-elektrische, diëlektrische en mechanische eigenschappen van PVDF films**

No	Fabricage methode	Strek-temperatuur °C	Pool condities °C	MV/m	h	Dikte µm	d_{31} pC/N 0,3 Hz	$-d_{33}$ pC/N 0,3 Hz	k_{31} %	k_{33} %	E_{11} GPa 0,3 Hz	tan δ 10^{-2} 1kHz	ε_{33}	Toe-passing
A	gestrekt in Instron	75	100	50	1	25	21	31	9	–	1,8	1,5	12	V, US
B	smeltpersen; strekken in Instron	75	100	50	1	427[a]	23	34	9	10[b]	1,8			US, Ac
C	gestrekt op blok	120	corona gepoold 25°C 7.KV		1 sec	12	32		11	(18)	2,6	2	11	A, I, V, T
D	gestapeld 10 × 12 microns	120	110	50	1	149	18					4	13	US
E	gestrekt tijdens polen	25	25	(80)	–	15	42		(20)	20[b]	1,9		9	US, V, D, TS, A
F	ultraverstrekt in Instron	167	165	100	2	20	18		14		5	1,5	8	V
G	gequenched uit smelt	–	90	75	2	50	7	19	3		0,8			

* Voor de betekenis van de diverse constanten zie tabel 1;

a resonantiefrequentie 2,4 MHz, onbelast; b uit ultrasone impedantiemeting [28]

I = Infrarood Detector V = Ventilator Ac = Accelerometer TS = Ultrasoon Tastsensor
D = Drukmeter A = Audio: luidspreker, US = Ultrasoon sensor T = Trillingsdetector

piëzoactiviteit als functie van temperatuur zich verhouden voor drie temperatuurniveaus bij opladen Tp = 80°C, 120°C en 140°C. De meetresultaten geven inzicht in de wijze waarop de verschillende elektrische materiaaleigenschappen tot stand komen en hoe zij kunnen worden versterkt. De verkregen inzichten in de oorzaken van mechano-elektrische effecten stellen ons verder in staat om modellen op te stellen, die de kristallijne-, amorfe-, en dimensionele bijdragen aan de effecten kwantitatief kunnen verklaren.
Tabel 2 geeft een overzicht [25] van eigenschappen van enkele typen piëzo-films, die bij KRI-TNO op verschillende wijzen zijn vervaardigd. De tabel laat zien dat met de beschikbare fabricagemethoden een grote variatie in dikten, piëzoconstanten en in mechanische en diëlektrische eigenschappen mogelijk is. De laatste kolom geeft aan voor welke toepassingen de folies bij het KRI-TNO worden gebruikt (zie ook tabel 1).
Over de fabricagemethoden moet worden opgemerkt, dat behalve methode C geen van de werkwijzen A t/m G continu wordt uitgevoerd. De commerciële vervaardigingsmethode waarbij meestal continue biaxiale verstrekking gevolgd wordt door coronapoling is in tabel 2 niet opgenomen. De eigenschappen van deze films zijn aan de matige kant in verband met de vereiste continuïteit van de produktie, die nog geen extreme strek- en poolomstandigheden gedoogt. Tabel 2 laat dan ook in de eerste plaats zien welke eigenschappen op dit ogenblik optimaal bereikbaar zijn. Aan de continuïteit van het vervaardigingsprocédé wordt bij KRI-TNO gewerkt.

Het onderzoek naar toepassing van piëzofilms
Voor een nieuw materiaal waarvan de eigenschappen nog in sterke ontwikkeling zijn wordt de toepasbaarheid in iedere fase van deze ontwikkeling beperkt door de stand van de techniek. Door verdere verbetering van de materiaaleigenschappen komen nieuwe veeleisender toepassingen voor het materiaal binnen bereik. Ook piëzo-elektrisch PVDF en copolymeer maken deze ontwikkeling door.
Bij TNO wordt de toepasbaarheid van piëzofilm in een aantal onderzoeksprojecten bekeken.

Tabel 3. Onderzoeksprojecten toepassing piëzo-elektrische kunststof.

PVDF-piëzofilms	in audio (luidspreker) in buigtrillers (ventilator) in ultrasoontransducenten in sensoren voor revalidatie in NDO

Deze projecten zijn afgestemd op de nationale en internationale belangstelling. Er wordt onderzocht hoe de combinatie van eigenschappen van piëzofilms en hulpmaterialen zich optimaal kan manifesteren in modelexperimenten en in proto-

types. Parallel met dit werk loopt voortdurend onderzoek ter verbetering van materiaaleigenschappen en ontwikkeling van de produktiemethodes.

Vermogenstoepassingen
Het audioproject had tot doel na te gaan hoe de piëzo-elektrische kwaliteitsfactor voor audiotoepassingen met hoog vermogen (luidspreker) kon worden verhoogd boven de toenmalige bereikbare waarde van 0,15 voor PVDF. In het kader van dit project werden de fysische eigenschappen van PVDF en andere kunststoffen in relatie tot de kristalvorm en kristaloriëntatie onderzocht en werden vele parameters in het fabricageprocédé gevarieerd (zie fig. 5, 6). Voor een professionele luidspreker is minstens een waarde van 0,35 van de elektromechanische koppelfactor nodig. Deze waarde is nog niet bereikt, maar de voortdurende stijging (tot heden 0,23!) van deze kwaliteitsfactor maakt toekomstige akoestische vermogenstoepassingen reëel. De buitengewone geschiktheid van de huidige piëzofilms voor de audiotoepassingen met laag vermogen zoals microfoon, hoofdtelefoon en tweeter werd al eerder vermeld.

Piëzofilms in buigelementen
Een hechte combinatie van twee piëzofilms op elkaar met een gemeenschappelijke tussenelektrode zal zich als een buigende bimorf gedragen indien beide filmlagen in antifase op een elektrische voedingsspanning worden aangesloten [25]. Bij wisselspanningsvoeding zal de tweelaagcombinatie met de aandrijffrequentie trillen. Op deze wijze ontstaat een deformatie-versterker met grote trillingsamplitude. Een van de mogelijke toepassingen is de waaierventilator (fan) [26]. In het project is bekeken hoe de diverse constructie- en gedragsparameters van een verstevigd buigelement voorzien van PVDF-piëzofilms met hoge d_{31}-waarde, hoge stijfheid en laag soortgelijk gewicht met elkaar combineren tot een zo hoog mogelijke waarde van het luchtdebiet. De toepassing lijkt zeer interessant voor kleine en middelgrote ventilatoren met beperkte luchtverplaatsing b.v. voor koeling van warmteproducerende elektronicaelementen. Fig. 7 toont het principe en een prototype ventilator tijdens de prestatietest.

Piëzo-PVDF in ultrasoon transducenten
Dit is een veelbelovend toepassingsgebied [27] waar het piëzo-effect met de overige kunststoffeigenschappen combineert tot een geheel nieuw transducentmateriaal speciaal voor de ontvangst

Figuur 7. a) Werkingsprincipe en b) prototype ventilator op basis van piëzo-elektrische PVDF films.

van ultrageluidstrillingen [25, 28]. De gunstige waarde van de akoestische impedantie voor koppeling met water en weefsel, de hoge spanningsconstante g_{33}, de grote bandbreedte, groot frequentiebereik, groot piëzoactief oppervlak voor eenvoudige constructie van array- en matrixelementen met geringe overspraak, mogelijkheid

van vergaande miniaturisering, eenvoud van mechanische focussering en hoog ompoolveld kunnen in dit toepassingsgebied in het bijzonder worden uitgebuit (tabel 1 en 2).
Tijdens het onderzoeksproject werden piëzofilms A t/m E in tabel 2 beproefd in diverse transducentuitvoeringen, sensors en transmitters, gelaagde elementen voor PVDF zender-ontvanger combinaties, keramiek zend – PVDF ontvangst-combinatie. Er werd ook een 16-elements lineair array gemaakt en bekeken. Verder werden de voordelen van diverse backing- en fronting materialen in combinatie met de piëzofilms onderzocht. Tijdens het onderzoek werd een nieuwe methode ontwikkeld voor karakterisering van kunststof piëzofilms in het ultrasone gebied en werd een verfijnde simulatieprocedure voor ultrasone kunststof transducenten geprogrammeerd [28].
Geconcludeerd kan worden, dat met het huidige niveau van de kwaliteitsfactor voor de diktetrilling van PVDF en copolymeer poly(VDF-TrFE),

Foto 1. Keramische transducent naast PVDF hydrofoon.

k_{33} ~0,2-0,3, talrijke toepassingen voor ultrageluidstransducenten reëel zijn.
Foto 1 toont een testtransducent van PVDF en foto 2 toont een opengewerkt 16-elements PVDF array.
In fig. 8 staan enkele resultaten van metingen aan een zeer breedbandige PVDF-transducent op PVDF backing.

Piëzo-films in sensoren voor revalidatie
De piëzo- en pyro-elektrische kunststoffen kunnen belangrijke toepassing vinden in de sector revalidatie en de zorg voor gehandicapten. Dit geldt in het bijzonder voor meet-, regel- en monitorsensoren (beweging, ademhaling, hartslag e.d.). Enkele gunstige eigenschappen van kunststof piëzofilms voor dit doel zijn de gelijkenis met huid en weefsel, de plooibaarheid, de mogelijkheid van

Foto 2. 16-elements array van PVDF; werkfrequentie 2,2 MHz.

miniatuur- zowel als grote matrix-uitvoering van sensoren.
In het onderzoeksproject is gewerkt aan de ontwikkeling van sensorsystemen voor o.a. drukmeting in de sta-(voetdruk) en lighouding (opsporen van ongemakken, antidecubitus) en werden trilelementen ontwikkeld voor vibro-tactiele hulpmiddelen voor blinden (trillend Braille-schrift).

Figuur 8. a) Impulsrespons en b) insertion loss volgens puls-echo meting aan een PVDF transducent met PVDF backing.

Foto 3. Voetdrukmeetplateau met uitlees- en display-apparatuur.

Foto 3 toont het ontwikkelde prototype van een voetdruk-meetplateau op basis van PVDF-piëzofilms met aangesloten computer- en display-apparatuur. Een van de kenmerken van het toestel in combinatie met de hiervoor ontworpen software is een snelle kwasi-simultane meting over de gehele sensormatrix. Daarmee kan een getrouw (life) beeld van de drukontwikkeling tijdens een voetstap of van de drukvariatie onder de voet in staande houding worden verkregen. De lokale druk op de individuele sensors kan verder in elk van de 64 meetfasen worden teruggeroepen en in kleurenschalen op het display worden afgebeeld. De inzet in foto 3 toont zo'n meetfase.

PVDF piëzofilms bij Niet Destructief Onderzoek van kunststoffen

Dit project is zeer onlangs gestart en beoogt nader te bekijken hoe ultrageluidstransducenten op basis van kunststof piëzofilms gebruikt kunnen worden voor geavanceerd ultrasoon NDO-onderzoek [29]. Er wordt geprobeerd om recente verworvenheden in de medische en seismologische onderzoeks-technieken zoals het werken met arrays en dynamische focusseringsmethodes bij het NDO van kunststof en kunststof-composieten te betrekken. Hoge frequenties, lage akoestische impedantie, eenvoudig te construeren arrays, grote bandbreedte, eenvoud van focussering zijn enkele van de voordelen die de piëzo-elektrische kunst-stof-transducent aantrekkelijk maken.
Foto 4 toont een afbeelding van een PVDF-transducent die bij dit onderzoek wordt bekeken.

Foto 4. Geïntegreerde PVDF wigtransducent voor NDO.

Nabeschouwing

De interesse voor piëzo-elektrische kunststoffen blijkt uit de diverse symposia [30] die geheel aan piëzo- en pyro-elektrische kunststoffen zijn gewijd. Een recent symposium handelend over dit onderwerp stond in het teken van de vraag: 'Where do we go from here?' [31].
De toekomstige ontwikkeling zal twee wegen volgen. Door verdere verdieping van de kennis van de reeds bestaande piëzo-elektrische kunststoffen zal een groter deel van de theoretisch mogelijke polarisatie kunnen worden gerealiseerd. Deze voorspelt piëzoactiviteit ter grootte van die van de krachtige piëzo- en pyrokeramische materialen [32]. Macromoleculaire modificaties en verdere ontwikkelingen van copolymeren, nieuwe vervaardigings- en polarisatiemethodes zijn de hierbij toegepaste middelen. Langs een andere weg zal de ontwikkeling van geheel nieuwe elektrisch actieve kunststoffen verlopen.

Literatuur

1. J. F. Nye, Physical Properties of Crystals; Oxford Univ. Press, Ely House, London W1, Chapter VII.
2. B. Jaffe, W. R. Cook Jr., H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics. Nonmetallic Solids: A Series of Monographs Number 3, Series Editors: J. P. Roberts and P. Popper. Ac. Press London, N. York, Ch. 11.
3. E. Fukada, J. Physiol. Soc. Japan 1957, 12, 1159.
4. N. M. Kocharyan, Kh. B. Pachadzhyan, Mekhanika Polimerov 1968, 4, 169.
5. H. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 1969, 8, 975.
6. R. Hayakawa, Y. Wada, Adv. Polym. Sci., 1973, 11, 1.
7. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromol. Sci.-Phys., 1968, B2, 205.
8. R. G. Kepler, R. A. Anderson, J. Appl. Phys., 1978, 49, 1232.
9. G. T. Davis et al, J. Appl. Phys., 1978, 49, 4998.
10. M. G. Broadhurst, G. T. Davis, Topics in Applied Physics: Electrets vol. 33 (1980) Chapter 5, pp. 285-320. G. M. Sessler, editor; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
11. M. Tamura et al, Ferroelectrics, 1976, 10, 125.
12. P. Klaase, J. van Turnhout, 10th Europhysics Conf. on Macromol. Phys., Noordwijkerhout, 21-25 April 1980, Abstr. Vol. 4A, p. 46 (European Phys. Soc. 1980).
13. H. Ohigashi, K. Koga, Jpn. J. Appl. Phys. 1982, 21, L455.
14. T. Yamada, T. Kitayama, J. Appl. Phys. 1981, 52, 6859.
15. H. Kersten, Gummi, Asbest, Kunststoffe, 1982, 36, T198.
16. H. Kersten, Plastica, 1977, 30, 404.
17. P. Klaase, J. van Turnhout, 3rd Int. Conf. on 'Dielectric Materials Measurements and Applications', Birmingham, 10-13 Sept. 1979, IEE Conf. Publ. No. 177, p. 411.
18. T. Yagi, M. Tatemoto, Polymer J., 1979, 11, 429.
19. R. Hasagawa et al, Polymer J., 1972, 3, 600.
20. W. T. Chen et al, J. Macromol. Sci-Phys., 1982, B21, 397.
21. M. A. Marcus, Ferroelectrics, 1982, 40, 29.
22. R. Lerch, Ntz Archiv, 1985, 7, 145.
23. H. J. Shaw et al., IEEE Ultrasonics Symp., 1980, p. 927.
24. P. Klaase, J. van Turnhout, Conf. on 'Properties of Dielectric Solids'. Univ. Kent, Canterbury, 1980, 8-11 Sept.
25. P. Klaase, Ferroelectrics, 1984, 60, 215.
26. M. Toda, Ferroelectrics, 1981, 32, 127.
27. H. J. Shaw et al, Proc. 1980 Ultrasonics Symp. IEEE, p. 927.
28. J. A. Vogel, P. Klaase, Ned. Akoest. Genootsch. 1983, Nr. 69, 13.
29. W. H. Chen et al. Proc. 1978 Ultrasonics Symp. IEEE, p. 780.
30. Int. Symp. on Piezoelectricity in Biomaterials and Biomedical Devices, Pisa Italy, June 1983.
- Proceedings in Ferroelectrics, 1984, 60, No. 1/2/3/4.
31. Proceedings of the US-Japan Seminar on Piezoelectric Polymers, Honolulu, Hawaii, July 1983. Ferroelectrics, 1984, 57, No. 1/2/3/4.
32. K. Tashiro, H. Tadokoro, Macromolecules 1983, 16, 961.

Dr. J. Schrijver, drs. G. H. Werumeus Buning – Nederlandse Philips Bedrijven BV (Eindhoven)

KUNSTSTOFFEN ALS OPTISCH UITLEESBARE INFORMATIEDRAGERS

De historie van het vastleggen van beeld en geluid (video) op een plaat gaat terug tot Baird in 1927, maar het duurde nog tot omstreeks 1970 voordat een aantal firma's met complete systemen op de markt kwam [1, 2]. Het meest succesvolle tot nu toe is LaserVision (LV) van Philips en MCA, gebaseerd op contactloze optische uitlezing.
De daaruit voortgekomen Compact Disc (CD) maakt het mogelijk muziek (audio) weer te geven met een kwaliteit waarvan Edison, als uitvinder van de fonograaf, in 1877 alleen nog maar kon dromen [3]. Via de vlakke wasplaat van Berliner en de 78-toeren-schellakplaat is de grammofoonplaat geleidelijk geëvolueerd tot de moderne PVC langspeelplaat. Deze heeft als belangrijkste nadeel, dat de muziek vaak vergezeld gaat van onaangename bijgeluiden tengevolge van slijtage, beschadigingen en stof. Dankzij de kontaktloze optische uitlezing heeft de Compact Disc dit bezwaar niet.
Pii Compact Disc, LaserVision en een aantal nieuwe ontwikkelingen op het gebied van optisch uitleesbare plaatsystemen nemen kunststoffen een belangrijke positie in.
Dit artikel geeft een overzicht van de principes en mogelijkheden van optisch uitleesbare plaatsystemen met de nadruk op de (toekomstige) rol van de kunststoffen daarin.

Principe van uitlezen
Figuur 1 toont de belangrijkste aspecten van optisch uitleesbare plaatsystemen. De signaaluitlezing is gebaseerd op interferentieverschijnselen, veroorzaakt door zeer kleine putjes in de plaat. Het spiraalvormige putjesspoor wordt uitgelezen met laserlicht dat gefocusseerd wordt tot een zeer kleine lichtvlek, de 'spot'. Een reflecterende metaallaag zorgt voor terugkaatsing van het licht (figuur 1a).

Figuur 1a. Principe van de laseroptiek en typerende waarden voor laagdikten. Bij het passeren van een putje vindt uitdoving plaats.

De putjes hebben een diepte van een kwart van de golflengte λ van het laserlicht in kunststof, dat wil zeggen bij $\lambda = 0{,}8$ μm en n (brekingsindex) kunststof is 1,55 is de diepte $0{,}25\ \lambda/n = 0{,}13$ μm. Licht, dat vanuit de putjes wordt teruggekaatst, loopt dus een halve golflengte achter t.o.v. licht dat tussen de putjes valt. Er vindt gedeeltelijk uitdoving plaats wanneer zich een putje in de laserfocus bevindt (figuur 1b). Bij een bewegend putjesspoor zal de hoeveelheid licht, die teruggekaatst wordt, variëren (figuur 1c). Een fotodiode zet dit lichtsignaal om in een elektrisch signaal en daarmee in beeld, geluid of data.

Figuur 1b. Geometrie van informatiespoor en laservlek.

Toepassingen
Men onderscheidt 3 categorieën optisch uitleesbare plaatsystemen (2-8, tabel 1, figuur 2).
1. Read Only Memory: de gebruiker kan informatie uitlezen, maar niet zelf inschrijven.
2. Write Once: de plaat is voorzien van (geleide) groeven (pregrooved) en de gebruiker kan eenmalig zijn informatie inschrijven en naar wens uitlezen. Het systeem is gebaseerd op bijvoorbeeld het smelten tot een gat of verandering in de textuur van de metaallegering m.b.v. de laser.
3. Erasable: veelvuldig wissen en inschrijven via reversibele kristallijn-amorf overgangen (phase change) of magneto-optisch (Kerr effect).

CD en LV zijn reeds een aantal jaren op de markt en hebben hun bestaansrecht en daarmee dat van optisch uitleesbare plaatsystemen bewezen.
LV is tweezijdig afspeelbaar, vanwege de speelduur van films en de vochtopname van polymethylmethacrylaat (PMMA) (dit leidt tot kromtrekken van een enkelvoudige plaat).
Vanwege de minder strenge eis aan dubbele breking komt voor CD polycarbonaat (PC) in aanmerking (zie ook tabel 3).
Digital Optical Recording (DOR, Write Once voor archivering en computertoepassingen) is reeds op de markt met als substraat glas, dat separaat voorzien is van een laklaag met groeven. Een fraaie toepassing is het Megadoc systeem voor het archiveren van informatie in hoeveelheden, die het voorstellingsvermogen bijna te boven gaan [2].
Met behulp van een juke-box systeem met 64 platen is informatie uit 30 miljoen A4 documenten in seconden terugvindbaar.
Vanwege prijs en gewicht wil men in DOR het glassubstraat vervangen door kunststof, hetgeen in mini-DOR, dat binnenkort op de markt komt, reeds gerealiseerd is met PC.

Figuur 1c. Uitgangssignaal van de fotodiode is evenredig aan de lengte van de nokken en dammen.

Figuur 1d. Electronenmicroscoop opname van een compact disc (maatstreep is 1μm).

De marktintroductie van erasable systemen laat nog enige tijd op zich wachten en zal o.a. vanwege de bijzondere eisen, die aan de kunststof gesteld worden, nog veel ontwikkeling vergen.

Bijzondere kenmerken
De contactloze uitlezing van de plaat en het feit dat de informatiedichtheid direct gerelateerd is aan de golflengte van het laserlicht leiden tot een aantal bijzonder kenmerken [2].

1. Extreem hoge gegevensopslagcapaciteit, nl. 3 tot 5.10^5 bits/mm^2 m.a.w. tot 500.000 A4 pagina's op een plaat van ∅300 mm.
2. Geen slijtage en daardoor een hoge en constante kwaliteit van beeld, geluid en data.
3. Levensduur minimaal 10 jaar. (Magneetbanden max. 3 jaar).
4. Kwaliteit van de uitlezing wordt niet beïnvloed door stofdeeltjes en beschadigingen aan het

Tabel 1. Toepassingen van optisch uitleesbare plaatsystemen.

	Plaatsysteem	Diameter (mm)	Kenmerken
Read Only Memory			
CD	Compact Disc	120	Audio
CD-ROM	Compact Disc	120	Tekst en data voor computertoepassingen
CD-I	Compact Disc Interactief	120	Combinatie van audio, video en computertoepassingen
LV	LaserVision	300	Video
Write Once			
DOR	Digital Optical Recording	300	Eenmalig inschrijfbaar voor o.a. archiveringen en computertoepassingen
Mini-DOR	Digital Optical Recording	130	Eenmalig inschrijfbaar voor o.a. archiveringen en computertoepassingen
CD-PROM	Compact Disc Programmable Read Only Memory	120	Eenmalig inschrijfbaar voor o.a. archiveringen en computertoepassingen
Erasable			
E-DOR	Erasable Digital Optical Recording	130	Meervoudig bruikbaar voor o.a. archiveringen en computertoepassingen

oppervlak < 0,5 mm, omdat de diameter van het laserlicht op het plaatoppervlak 0,8 mm is.
5. Korte toegangstijd (< 0,5 s) tot de gewenste informatie, ondanks de grote totale hoeveelheid informatie.

Vervaardiging van de platen

De eerste stap in het plaatproduktieproces is de 'mastering', het maken van de 'master'plaat [2]. Men gaat uit van een glasplaat, die bedekt is met een lichtgevoelige laklaag, waarvan de dikte overeenkomt met de uiteindelijke diepte van de putjes.
De laklaag wordt op de draaiende plaat belicht met een gefocusseerde laserbundel waarvan de intensiteit door een elektrisch signaal wordt gemoduleerd. Bij eenmalig inschrijfbare- en bij wisbare systemen wordt een groevenpatroon aangebracht voor het geleiden van de laser bij het, in een later stadium, inschrijven van de informatie. Tijdens het ontwikkelen wordt de lak op de belichte plaatsen opgelost tot op het glasoppervlak. De plaat wordt voorzien van een zeer dun, geleidend zilverlaagje en langs elektrochemische weg worden via een aantal tussenstappen (vader, moeders) nikkelen, negatieve kopieën (zonen) verkregen. Deze kunnen in matrijzen gemonteerd worden, zodat het patroon daarmee in de kunststof gereproduceerd wordt.

Kunststofsubstraat
Bepalend voor de keuze van het proces voor het vervaardigen van platen is de zeer grote nauwkeurigheid, die bereikt moet worden (figuur 1a).

Figuur 2. Schematische weergave van optisch uitleesbare plaatsystemen.
A Compact Disc
B LaserVision
C Eenmalig inschrijfbaar (DOR: glas met laklaag: mini-DOR: PC zonder laklaag).
D Wisbaar

Hierdoor worden zeer strenge eisen gesteld aan het materiaal, het verwerkingsproces en de stofarme ruimte waarin de produktie moet plaatsvinden. Er zijn vijf verschillende technieken bekend.

1. Printen; de informatie wordt met een verwarmde matrijs in de koude kunststof geperst. Tot nu toe kunnen hiermee echter geen platen met voldoende vlakheid verkregen worden [7].
2. Replicaproces (2p-proces, photo polymerisation); de informatie wordt met een UV uithardbare lak op een 'blanco' plaat aangebracht [7]. Vroeger toegepast bij LV op PMMA, nu bij DOR ter verkrijging van groeven op glas.
3. Spuitgieten; LV met PMMA en CD met PC.
4. Spuitpersen; analoog aan het vervaardigen van grammofoonplaten toegepast bij CD met PC.
5. Thermoharderverwerking volgens diverse processen; thermoharders zijn in opkomst [9] voor plaatsystemen waaraan zeer hoge eisen aan de kunststof gesteld worden (bijvoorbeeld glasvervanging in DOR, figuur 2).

Metalliseren
Na een eventuele voorbehandeling wordt de plaat voorzien van een reflecterende metaallaag, in geval van CD via sputteren van aluminium en in geval van LV door nat verzilveren.
Bij eenmalig inschrijfbare systemen gebruikt men voornamelijk Telluur (Te) legeringen. In geval van wisbare systemen zijn aangepaste Te-legeringen en bijvoorbeeld het ferromagnetische GdTbFe in ontwikkeling. In alle gevallen wordt het metaal opgebracht via sputteren [2].

Belangrijke eigenschappen van kunststoffen voor optisch uitleesbare plaatsystemen

Optisch uitleesbare plaatsystemen stellen extreem hoge eisen aan kunststoffen, vanaf grondstof tot en met eindprodukt. Afhankelijk van de toepassing en de omstandigheden tijdens fabricage en gebruik worden bepaalde eisen gesteld aan mechanische, thermische, chemische en optische eigenschappen. In de literatuur zijn recent enige goede overzichten van de optische kunststoffen verschenen [5, 6, 10-13]. Hier gaan we slechts in op de vochtopname en op enkele optische eigenschappen.
Algemeen geldt dat de vochtopname laag, of, zoals in het geval van de dubbelzijdig uitgevoerde LV-plaat, gecontroleerd moet zijn. Te hoge vochtopname kan tot funeste gevolgen leiden door dimensieveranderingen, verlaging van de glasovergangstemperatuur Tg en verminderde hechting van de kunststof aan de metaallaag. In verband met dit laatste dient de kunststof bovendien zo weinig mogelijk laagmoleculaire verbindingen te bevatten zoals restmonomeer, stabilisatoren en lossingsmiddelen.
In tabel 3 worden de belangrijkste eigenschappen in PMMA en PC vermeld.

Optische eigenschappen
Voor de optische werking van de plaat zijn vooral de lichtdoorlaatbaarheid, de optische homogeniteit (helderheid) en afwezigheid van dubbele breking van belang.

Tabel 2. Spannings optische coëfficiënten.

polymeer		T > Tg (°C)	T < Tg (°C)	S.O.C. (10^{-12} m^2/N)	Ref.
polyetheen	PE	150		2000	18
polypropeen	PP	210		900	18
polystryreen	PS	153		– 4250	19
		126-146		– 4700	20
			27	10	21
polybutadieen	PB	27		2220	22
polymethyl-	PMMA	120		– 90	23
methacrylaat		140		– 110	23
			27	– 3,8	21
			– 120 → 75	– 3,9 → – 8,0	24
polycyclohexyl- methacrylaat	PCHMA		27	5,9	20
polyvinylchloride	PVC	100		300	23
		210		420	18
polycarbonaat	PC	215, 234, 255		3000	15
			25	80	15

– Lichtdoorlaatbaarheid. Omdat het laserlicht zowel bij het inschrijven als bij het uitlezen het substraat doorloopt moet het materiaal doorlaatbaar zijn voor de golflengtes van het laserlicht. Bij de gekozen laser moet de transmissie minstens 85% bedragen.

– Optische homogeniteit. Geldeeltjes, luchtbellen, ingesloten stofdeeltjes, plaatselijke ontmenging in meerfase systemen en kristallieten kunnen leiden tot storingen bij de detektie en zijn derhalve ongewenst.

– Dubbele breking. Door anisotropie in de brekingsindex wordt het in de laseroptiek gebruikte lineair gepolariseerde licht omgezet in licht dat, vrijwel altijd, elliptisch gepolariseerd is. Hierdoor treden afwijkingen in de detektie op. De dubbele breking in een plaat is altijd de som van twee bijdragen [14]:
1. Spannings dubbele breking. Bij het verwerken vanuit de smelt vindt een niet homogene afkoeling plaats van de kunststof in een matrijs waardoor er krimpbelemmering optreedt en er spanningen, dubbele breking, in het materiaal geïntroduceerd worden (voornamelijk een randeffect, te beïnvloeden door o.a. variatie in matrijs-temperatuur).
2. Oriëntatie dubbele breking. Oefenen we een kracht uit op een polymeer boven Tg, dan zullen de polymeerketens zich in de richting van de aangelegde kracht gaan oriënteren. Een stromende polymere smelt in een matrijs beweegt in een krachtenveld en wordt dan ook sterk georiënteerd. Ten gevolge van het snelle afkoelen zullen de oriëntaties niet kunnen relaxeren en worden ze ingevroren. Door variaties in massatemperatuur en spuitgietdruk kan de mate van de oriëntatie worden beïnvloed. Uit zorgvuldige analyse van de dubbele brekingsverdeling in een CD-plaat is aangetoond dat deze oriëntatiebijdrage aan de dubbele breking de belangrijkste is [15].

Spannings optische coëfficiënt
Experimenteel blijkt er een evenredigheid te bestaan tussen de dubbele breking Δn en de aangelegde spanning $\Delta\sigma$ nl. $\Delta n = C.\Delta\sigma$. De evenredigheidsfaktor C wordt de spannings optische coëfficiënt (S.O.C.) genoemd. De S.O.C. is een materiaalconstante die voor elk polymeer de gevoeligheid van de dubbele breking voor een aangelegde spanning aangeeft. De waarde van de S.O.C. beneden Tg geeft informatie over de gevoeligheid van een kunststof voor spannings dubbele breking. De S.O.C. boven Tg zegt iets over de oriëntatie dubbele breking. Materialen met een lage S.O.C. kunnen dus een behoorlijke spanning 'verdragen' zonder dat dit hoge waarden voor de dubbele breking tot gevolg heeft. Een bijzonder interessante manier om de S.O.C. boven Tg te bepalen is meting van de stromings dubbele breking in de smelt [16, 17]. Enkele waarden voor de S.O.C. zijn weergegeven in tabel 2. Opvallend is het grote verschil in absolute waarde tussen bijvoorbeeld enerzijds PMMA en anderzijds PS en PC.

Ontwikkelingen op het gebied van kunststoffen voor optisch uitleesbare plaatsystemen

Het onderzoek richt zich zowel op het verwerkingsproces als op het ontwikkelen van nieuwe materialen. Door optimalisatie van processen is het mogelijk met bestaande materialen betere platen te maken. Door bijvoorbeeld sneller en beter spuitgieten zijn polycarbonaat-platen gemaakt met lagere waarden voor de dubbele breking [25]. Ontwikkelingen op het gebied van materialen betreffen voornamelijk verlaging van de dubbele breking en vochtopname en een betere temperatuurbestendigheid. In bijvoorbeeld magneto-optische systemen, waarin zich een corrosiegevoelige metaallaag bevindt, wordt in tegenwoordige ontwikkelingen vaak glas gebruikt. PMMA is vanwege de vochtopname minder geschikt voor dit systeem en door de stringente eisen aan de dubbele breking wordt ook het gebruik van polycarbonaat een probleem. Er bestaat dus een duidelijke behoefte aan nieuwe materialen.

Homopolymeren
In de loop der tijd zijn enige alternatieven voor PMMA en PC zonder veel succes op hun toepasbaarheid getest. PS geeft aanleiding tot hoge waarden voor de dubbele breking (tabel 2) en is bovendien zeer bros. PVC heeft, naast een te lage Tg, het bezwaar dat er altijd kans op HCl-vorming is, hetgeen corrosie van de metaallaag kan veroorzaken.

TPX (poly(4-methyl 1-penteen)) vertoont kristallisatieneiging en is daarom minder geschikt. Het feit dat tot nu toe geen thermostabiele, goed te verwerken homopolymeren met een lage S.O.C. ontwikkeld zijn, verklaart mede de belangstelling voor mengsels van polymeren en voor copolymeren.

Tabel 3. Eigenschappen van polymethylmethacrylaat en polycarbonaat.

Eigenschap	PMMA	PC
Tg (°C)	98	146
brekingsindex n_D^{25}	1,491	1,585
S.O.C. ($10^{-12}m^2/N$)	– 100	3000
transmissie (600 nm, %)	92	90
dubbele breking (nm)[1])	10-20[2])	30-50[3])
waterabsorptie (23°C in water; gew. %)	2,0	0,4
dichtheid (kg/m^3)	1190	1200
lineaire uitzettings-coëfficiënt (10^{-6} m/m/°C)	63	70
E modulus (N/mm^2)	3000	2400
Rockwell hardheid (M schaal)	90	75
cyclustijd (s)[4])	15	12
temperatuur van de smelt bij verwerking (°C)	260	340

1) waarden na verwerking tot plaat
2) LV, 300 mm (eis: < 20 nm)
3) CD, 120 mm (eis: < 50 nm)
4) voor de vervaardiging van de resp. platen

Mengsels van polymeren (blends)
Door combinatie van een polymeer met een positieve S.O.C. en een polymeer met een negatieve S.O.C. kan men in principe een materiaal verkrijgen met een lage inherente optische anisotropie. Dit 'zero birefringence' principe is onlangs in de literatuur beschreven voor de PMMA/PVDF (polyvinylideendifluoride) blend [26]. Folies met een gewichtspercentage van 18% PVDF kan men (boven Tg) oriënteren zonder dat het materiaal dubbelbrekend wordt. Door het introduceren van PVDF wordt de Tg echter belangrijk verlaagd en dat maakt deze blend minder geschikt voor toepassingen. Ook in de blends van PMMA/PVC hebben de beide homopolymeren een tegengestelde keten-anisotropie [27]. Bovendien zal PVC de vocht-opname van PMMA behoorlijk kunnen terug-dringen. Echter, ook hier wordt de Tg verlaagd en wel door de aanwezigheid van PVC.
Omdat het PMMA homopolymeer al een lage waarde voor de S.O.C. heeft lijkt het interessanter dit principe toe te passen op polymeren met een hogere oriëntatie S.O.C. Een voorbeeld hiervan is de blend van PPO (polyfenyleenoxyde) en PS die bij ongeveer 27 % PPO een optimale compensatie zal geven [28]. De toevoeging van een niet mengbare rubber, die noodzakelijk is vanwege mechanische eigenschappen, zorgt voor een niet volledig helder systeem. Om redenen van bijvoorbeeld compensatie van dubbele breking zullen blends in betekenis toenemen, op voor-waarde dat men in staat is een aanvaardbare Tg te bereiken en irreversibele fasescheiding bij hogere (verwerkings) temperatuur kan voorkomen.

Copolymeren
Het is mogelijk de vochtopname van PMMA terug te dringen door copolymerisatie. Een eerste voorbeeld hiervan is het MMA-S-systeem waarbij de maximale vochtopname sneller dan lineair afneemt bij toename van de styreen-concentratie [10]. Hoeveel styreen ingebouwd mag worden voordat de dubbele breking een probleem wordt zal hierbij nog onderzocht moeten worden. Een tweede manier die in de literatuur staat beschreven is copolymerisatie met cyclohexylmethacrylaat [29]. Volgens de auteurs is in een 1/1 copolymeer de vochtopname al tot een derde teruggebracht. Beperkend kan echter de afname van slagvastheid zijn.
Het compensatieëffect in dubbele breking is ook reeds aangetoond bij copolymeren. Een styreen-butadieen copolymeer heeft nl. bij ongeveer 43% styreen een S.O.C. met waarde nul [22].
Copolymeren hebben t.o.v. blends het voordeel dat men, uitgaande van random copolymeer-structuren, minder snel tegen het probleem fasescheiding zal oplopen. Nadeel is dat lang niet alle monomeren zich laten copolymeriseren. Bovendien dient rekening gehouden te worden met de verschillende reactiviteit van de monomeren.

Thermoharders
Het grote voordeel van thermoharders is het ontbreken van oriëntatie dubbele breking. De reden hiervan is dat de matrijs gevuld wordt met een laag visceuze vloeistof waarin stromings-oriëntatie snel relaxeert. Bovendien is, vergeleken met thermoplasten, een hogere temperatuur-bestendigheid haalbaar. Hoewel epoxyplaten in de literatuur zijn beschreven [9] zullen nog veel inspanningen nodig zijn om braamvrije produkten te verkrijgen in een acceptabele cyclustijd.

Konklusies en toekomstverwachting

Kunststoffen spelen een essentiële rol in optisch uitleesbare plaatsystemen. Vooral in nieuwe toepassingen echter vormt de vochtopname van PMMA, de hoge dubbele breking van PC na verwerking en de beperkte temperatuur-bestendigheid van vooral PMMA een probleem. Zowel voor wat betreft materiaal als verwerking ligt hier een grote uitdaging voor leveranciers, verwerkers en gebruikers van thermoplasten en thermoharders.

Literatuur

1. A. Korpel, Laser Applications Vol. 4, Academic, New York, 1980, 71.
2. G. Bouwhuis, J. Braat, A. Huijser, J. Pasman, G. van Rosmalen, K. Schouhamer Immink, Principles of Optical Disc Systems, Adam Hilger Ltd., Bristol/Boston, 1985.
3. Compact Disc Digital Audio, speciale uitgave van het Philips Technisch Tijdschrift *40 (9)*. (1981/82).
4. E.S. Rothchild, SPIE Vol. 529 Optical Mass Data Storage, 217 (1985).
5. J. Hennig, te publiceren in Angew. Makromol. Chem.
6. R. G. Gossink, te publiceren in Angew. Makromol. Chem.
7. H.C. Haverkorn van Rijsewijk, P. E. J. Legierse, G. E. Thomas, Philips Technisch Tijdschrift *40*, 297 (1981/82).
8. M. Hartmann, B. A. J. Jacobs, J. J. M. Braat, Philips Technisch Tijdschrift, *42 (2)*, 41 (1985); L. Vriens en B. A. J. Jacobs, idem *41 (11/12)*, 325 (1983).
9. M. Tsuge, S. Suzuki, S. Nakayama, Y. Sakamoto, K. Morishita, Eur. Pat. 0144705 (19.06.85), S. Ohsawa, M. Tsuge, A. Takatsu, T. Okunishi, J. Tanaka, S. Mikami, Proc. 1985 Topical Meeting on Optical Data Storage, Washington, Th CC 4-1.
10. J. Hennig, Kunststoffe *75*, 425 (1985).
11. S. Musikant, Optical materials, Optical Engineering vol. 6, M. Dekker Inc., New York, 1985, 148.
12. G. J. M. Lippits en G. P. Melis, Integration of Fundamental Polymer Science and Technology, (L. A. Kleintjens en P. J. Lemtra eds.), Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985, 663.
13. I. D. Torbin en Y. F. Daminov, Sov. J. Opt. Technol. *41*, 492 (1974).
14. J. Javornicki, Photoplasticity, Elsevier, Amsterdam 1974, hoofdstuk 5.
15. R. Wimberger-Friedl en H. Janeschitz-Kriegl, te publiceren resultaten.
16. H. Janeschitz-Kriegl, Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence, Polymers/Properties and Applications vol. 6, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
17. F. H. Gortemaker, M. G. Hansen, B. de Cindio, H. Janeschitz-Kriegl, Rheol. Acta *15*, 242 (1976).
18. J. L. S. Wales, The Application of Flow Birefringence to Rheological Studies of Polymer Melts, Delft University Press 1975.
19. F. H. Gortemaker, H. Janeschitz-Kriegl, K. te Nijenhuis, Rheol. Acta *15*, 487 (1976).
20. R. Muller en D. Froelich, Polymer *26*, 1477 (1985).
21. J. F. Rudd en R. D. Andrews, J. Appl. Phys. *31*, 818 (1960).
22. J. Furukawa, T. Kotani, S. Yamashita, J. Appl. Polym. Sci. *13*, 2541 (1969).
23. W. Retting, Coll. & Polym. Sci. *257*, 689 (1979).
24. S. D. Hong, S. Y. Chung, R. F. Fedors, J. Moacanin, J. Polym. Sci. Phys. Ed. *21*, 1647 (1983).
25. S. Tokuhara, Y. Onisawa, S. Iyoshi, H. Toba, Proc. OSA meeting on Optical Data Storage, Monterey, 1984, FC-A5-1.
26. B. R. Hahn en J. H. Wendorff, Polymer *26*, 1619 (1985).
27. J. Hennig, Coll. & Polym. Sci. *259*, 80 (1981).
28. D. Lefebvre, B. Jasse, L. Monnerie, Polymer *23*, 706 (1982).
29. S. Kawakami, S. Matsunaga, H. Murata, T. Kiriki, Eur. Pat. 0090558 (05.10.83).

J. H. M. Albers, Prof. dr. C. A. Smolders***

Membranen voor gasscheiding

Met kennis uit de materiaalkunde en met 'chemical engineering' is een grote verscheidenheid aan kunststoffen ontwikkeld waarvoor talloze toepassingen zijn gevonden.
Van wezenlijk belang voor een doorbraak naar hoogwaardige produkten zijn de bijdragen tot structuuropheldering van physici en physicochemici geweest. Op deze kennis en dat inzicht moest worden gewacht om de specifieke mogelijkheden van kunststoffen te benutten en hun intrinsieke eigenschappen uit te buiten.
Een goed voorbeeld hiervan is de ontwikkeling van de membraantechnologie [1].

Membraantechnologie

Het begon met cellulose; Schönbein maakte als eerste in 1846 de semi-kunststof cellulosenitraat. Nog geen tien jaar later (1855) verscheen het boek van Fick: 'Über Diffusion' waarin het transport van laagmoleculaire verbindingen door cellulosenitraat wordt beschreven en waarin de bekende wetten van Fick zijn geformuleerd. Van hetzelfde materiaal maakte in 1860 Schumacher al een tubulair membraan, dat met enige goede wil als het eerste synthetische holle vezel membraan kan worden beschouwd.
Daarna is het een eeuw lang betrekkelijk stil gebleven totdat in 1960 Loeb en Sourirajan voor een doorbraak zorgden door een cellulose-acetaat membraan te ontwikkelen met goede scheidingskwaliteiten en een hoge doorlaatbaarheid.
Hun membraanconcept, dat later nog aan de orde komt, is met het pathos waarvan sommige Amerikaanse auteurs zich vrijmoedig bedienen, vergeleken met de evolutionaire overgang van de ongewervelde dieren tot de vissen. [2]
De vergelijking kwam ook daarom goed uit omdat voor de Loeb-membranen én voor vissen geldt, dat ze voor hun behoud onder water moeten blijven.
Misschien wat voorbarig wordt de periode van 1960-1980 wel de gouden eeuw van de membraantechnologie genoemd. De grote belangstelling en de opmerkelijke resultaten in die periode zijn te danken aan de stimulerende wisselwerking tussen vraag en aanbod.
Vanuit de vraagkant is dit de behoefte aan energievriendelijke scheidingstechnieken, vooral in de procesindustrie en in de biotechnologie.
Vanuit de aanbodkant is het toegenomen inzicht in de moleculaire structuur van polymeren van grote betekenis geweest, zeker ook voor de membraantechnologie, omdat hier op een zeer directe manier de intrinsieke eigenschappen van polymeren worden benut.

Door het beschikbaar komen van geavanceerde meetapparatuur, zoals het electronenmicroscoop, is de theorievorming bevorderd; toch moet de nu bestaande kennis vooral empirische kennis worden genoemd.
Er bestaat geen goed model van de permeatie van een stof op grond van de sterische en chemische weerstanden in een membraan; zeker niet als er specifieke interacties zijn tussen de permeërende componenten en het membraanmateriaal. [3]
De membraantechnologie met een geschatte omzet van 2,5 miljard gulden in 1984 en een veelbelovende toekomst is momenteel voor driekwart geconcentreerd in een tiental bedrijven in de Verenigde Staten. Japan is echter sterk in opkomst, gestimuleerd door een uitgebreid researchprogramma dat met 100 miljoen gulden overheidssteun door de industrie en universiteiten wordt uitgevoerd.
In Nederland is het membraanonderzoek vooral geconcentreerd in de universiteiten en hogescholen van Leiden, Wageningen en Twente en bij enkele TNO-instituten.
Een stimulans in Nederland voor dit onderzoek is het door de overheid gesubsidieerde Innovatiegerichte Onderzoek Programma Membranen.

Het onderzoek omvat de volgende onderwerpen:
- Het transportmechanisme in membranen
- Het vormingsmechanisme van membranen
- Het karakteriseren van membranen
- De fabricage van membranen en modulen
- Het lange-duur-gedrag van membranen

* *Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)*
** *Technische Hogeschool Twente*

– Vervuiling van en concentratie-polarisatie aan membranen
– Proces simulatie en cascade modellen.

In volgorde van de deeltjesgrootte waarvoor het membraan een selectieve barrière is, kan de volgende indeling worden gemaakt:
Microfiltratie:
(afscheiding van pigmentdeeltjes of bacteriën)
Ultrafiltratie:
(afscheiding van macromoleculen zoals eiwitten)
Hyperfiltratie:
(afscheiding van laagmoleculaire stoffen; ontzouting van zeewater)
Gasscheiding:
(verwijdering, resp. verrijking van gassen).
Overigens vraagt ieder toepassingsgebied zijn eigen membranen en is het bereikte ontwikkelingsstadium voor iedere toepassing verschillend [4] (zie fig. 1).

Gasscheiding

In het kader van deze bijdrage zal op de membranen voor gasscheiding nader worden ingegaan.
Gasscheiding door membranen is een nieuwe techniek die in veel gevallen een aantrekkelijk alternatief vormt voor de gangbare scheidingsmethoden.
Dit wordt verduidelijkt met het schema van figuur 2.
1. Cryogene destillatie van gecondenseerde gassen is een veel gebruikte techniek, bijvoorbeeld voor de bulkproduktie van zuurstof en stikstof.
2. Absorptie van gassen in vloeistoffen is ook geschikt voor grootschalige toepassingen. De verwijdering van SO_2 uit rookgassen wordt veelal zo uitgevoerd.
3. Een derde methode berust op selectieve adsorptie van gassen aan actieve oppervlakken. Actieve kool voor het afvangen van organische dampen is daarvan een bekend voorbeeld maar steeds vaker worden voor dit doel ook natuurlijke en synthetische zeolieten gebruikt, omdat hiermee een zeer effectieve scheiding mogelijk is. Zeolieten worden ook gebruikt in de zogenaamde 'pressure swing adsorption' apparatuur. Met deze methode is een continu werkend systeem verkregen door twee vaten met zeolieten zo te schakelen, dat terwijl in het ene vat de adsorptie plaatsvindt, in het andere vat geregenereerd wordt.
4. In vergelijking met bovengenoemde methoden is het scheiden van gassen met behulp van membranen nieuw. Men maakt een onderscheid tussen pervaporatie en permeatie.
5. Onder pervaporatie wordt een scheidingsmethode verstaan waarbij het te scheiden mengsel zich in de vloeibare fase bevindt en het permeaat in de gasvormige fase. De methode heeft praktische

Figuur 1. Ontwikkelingsfasen van membraantechnologie.

Figuur 2. Schema van alternatieve methoden voor gasscheiding.

bezwaren en is energetisch ongunstig omdat tijdens het proces de verdampingsenergie moet worden opgebracht.
Toch is in bepaalde gevallen, bijvoorbeeld voor de scheiding van een azeotropisch mengsel, de methode veelbelovend.
6. Bij gasscheiding door permeatie zijn de voedings- en de permeaatstroom gasvormig. De drijvende kracht wordt door het partiële drukverschil opgebracht. Permeatie membranen kunnen worden onderscheiden in anorganische en organische (polymere) membranen.
7. Met anorganische membranen kunnen hoge scheidingsfactoren worden bereikt en de temperatuur bestendigheid van het materiaal kan een groot voordeel zijn. Een probleem is echter de lage opbrengsten met deze membranen. Anorganische membranen worden al gebruikt om uranium isotopen te scheiden.
8. Organische membranen bestaan in het algemeen uit polymeren. Uitgebreid onderzocht zijn o.a. polysulfon, polyacrylnitril, polymethyleenoxide, cellulose-acetaat, cellulose, polyesters en polyamiden.
9. Voor gasscheiding zijn polymere membranen met poriën nauwelijks interessant, omdat het scheidingsvermogen meestal te gering is. Alleen gassen met een groot verschil in viscositeit of in molecuulgrootte (Knudsen-effect) zijn met deze membranen nog enigszins te scheiden.
10. De permeatie van een gas door een dicht polymeer membraan kan niet met een eenvoudig zeefmodel worden beschreven, daarvoor speelt de interactie tussen het gas en het membraanmateriaal een te grote rol.
De permeatie is het produkt van de oplosbaarheid en de diffusiesnelheid van het gas in het membraan. De verhouding tussen de permeatiesnelheid van twee gassen – mits onder gelijke condities bepaald – wordt de scheidings-coëfficiënt genoemd.
Met deze coëfficiënt kan de scheiding van een gasmengsel worden berekend voor gassen die het membraan niet doen zwellen. Is dit wel het geval dan is de scheiding afhankelijk van de concentratie van het 'zwellende' gas. Een voorbeeld van dit verschijnsel is het permeatiegedrag van SO_2 en N_2 door een polysulfonmembraan. [5] De scheidings-coëfficiënt berekend uit de afzonderlijk gemeten permeatie van SO_2 en N_2 is ruim tienmaal zo hoog als uit de scheiding van een gasmengsel met een lage SO_2 concentratie blijkt.
Voor de selectie van een praktisch bruikbaar membraan moeten de eigenschappen van het polymeer goed bekend zijn, immers zij bepalen de scheidingscoëfficiënt, de stabiliteit van het membraan (chemisch en mechanisch) en de absolute grootte van de permeatie (de flux). Stabiliteit en flux worden echter niet alleen bepaald door de stofeigenschappen van het membraan, maar ook door de dimensies van het membraan. Hoe dunner het membraan des te hoger de flux, maar dit gaat ten koste van de mechanische sterkte.
11. Er zijn verschillende concepten voor membranen waarmee een optimale scheidings-stabiliteit en flux worden beoogd. De meeste hiervan zijn nog in het ontwikkelingsstadium. Daarom worden deze later genoemd waar de toekomstige ontwikkelingen ter sprake zullen komen.
12. Een belangrijke stap naar het ideale membraan is de ontwikkeling van het membraan met de asymmetrische structuur. Een dergelijk membraan is samengesteld uit een (relatief) dikke, poreuze laag die nauwelijks weerstand biedt aan de gas-

permeatie, maar het geheel wel mechanische sterkte geeft en een dunne dichte toplaag waarin de gasscheiding plaatsvindt.
In principe kan zo'n structuur op twee manieren worden verkregen.
13. Een bestaande poreuze polymeerlaag wordt voorzien van een dunne dichte toplaag door middel van coaten, plasmapolymerisatie of grensvlak polymerisatie van reactieve monomeren. Een dergelijk membraan wordt een composiet membraan genoemd.

Asymmetrische membranen

Om een asymmetrische membraanstructuur met een poreuze onderlaag en een dichte toplaag van hetzelfde polymeer te verkrijgen (zie foto 1 en 2) bestaat een methode die naar de ontdekkers het Loeb-Sourirajan procédé wordt genoemd.
De methode berust op een coagulatieproces. Een oplossing, bestaande uit een polymeer en een oplosmiddel, wordt in een niet-oplosmiddel gedompeld. Afhankelijk van concentraties en coagulatiecondities kunnen er dan twee processen plaatsvinden. Ten eerste door de uitwisseling van oplosmiddel en niet-oplosmiddel ontstaat een vloeistof-vloeistof fasescheiding. Uit de polymeerrijke fase wordt steeds meer oplosmiddel onttrokken en het polymeer wordt al dan niet kristalliserend verdicht tot een vaste fase (gelering door entanglement). De polymeerarme fase vormt na drogen de holten van de poreuze structuur.
Het tweede proces dat kan plaatsvinden is een directe legering zonder fasescheiding. Dit leidt tot een dichte structuur.
De kunst van het vervaardigen van een membraan met een asymmetrische structuur bestaat uit het kiezen van die voorwaarden dat tijdens de membraanvorming overwegend het eerste proces plaatsvindt en uitsluitend aan het oppervlak, het tweede proces.
Het mechanisme van de membraanvorming, gebaseerd op dit principe is aan de THT en bij TNO uitvoerig bestudeerd. Sinds 1977 is van de werkgroep Membraanfiltratie van de THT een reeks publikaties over dit onderwerp verschenen.
Broens, Koenhen en Smolders [6] publiceerden als eersten een artikel over het vormingsmechanisme van asymmetrische membranen gemaakt uit oplossingen van poly (2,6-dimethyl-1, 4-phenyleenoxide) PPO in mengsels van trichloorethyleen/alcohol.
Altena [7] deed een onderzoek naar de thermodynamica en de kinetiek van het ontmengingsproces en de samenhang met de structuur van het membraan.
Ook gaf hij een verklaring voor de vorming van de peervormige holten die in asymmetrische membranen dikwijls voorkomen.
Mulder [8] onderzocht het vormingsmechanisme meer speciaal van pervaporatie membranen en het geleren zoals dit optreedt bij de vorming van de toplaag als ook in de geconcentreerde polymeer fase die ontstaat na de vloeistof-vloeistofscheiding.
Wijmans [9] toonde aan dat tijdens de gelering kristallisatie van PPO wel een rol kan spelen maar dat bij een snel verlopend vormingsproces het membraanpolymeer overwegend amorf blijft.

Foto 1. REM-opnamen van de vezelwand van een cellulose-acetaat holle vezel met detailvergroting van de buitenkant met de toplaag.

Foto 2. REM-opnamen van de vezelwand van een cellulose-acetaat holle vezel met detailvergroting van de binnenkant.

Holle Vezels

Er zijn duidelijke voordelen om voor gasscheiding

membranen in de vorm van holle vezels te gebruiken omdat:
- in tegenstelling tot vlakke membranen holle vezels geen ondersteuning nodig hebben
- het spinproces een eenvoudige en reproduceerbare werkwijze is
- met holle vezels een zeer groot membraanoppervlak per volume kan worden bereikt.

Bij het KRI-TNO is een methode ontwikkeld om een gesponnen holle vezel met een asymmetrische structuur te optimaliseren naar een zo dun mogelijke dichte toplaag [10]. De methode kan duidelijk gemaakt worden met behulp van fasediagrammen.

In fig. 3a is schematisch het fasediagram van het ternaire systeem weergegeven: polymeer, oplosmiddel en niet-oplosmiddel. Het gearceerde gebied geeft de samenstelling weer van een homogene oplossing.
De andere twee gebieden geven respectievelijk de samenstelling waarbij gelering en een vloeistof/vloeistof fase scheiding optreedt.
De polymeerconcentratie waarmee een gelijkmatige vezel kan worden gesponnen heeft een onder- en een bovengrens. De absolute waarde van deze grenzen is afhankelijk van een aantal spinparameters zoals: de diameter van het spingat, de oppervlaktespanning van de spinoplossing en de snelheid waarmee gesponnen wordt. Het 'spinbare' gebied is door arcering aangegeven in fig. 3b.
De holle vezel, zoals die de spinkop verlaat bestaat

Figuur 3. Ternair fasediagram met polymeer (P) oplosmiddel (S) niet-oplosmiddel (NS) met gearceerde gebieden a. homogene oplossing b. spinbaar c. snel coaguleerbaar d. optimaal gebied.

Figuur 4. Schema van spinopstelling.

uit een polymeeroplossing en is gemakkelijk vervormbaar.
Om vervorming van de holle vezel te voorkomen is het soms noodzakelijk de coagulatie te versnellen, door aan de spinoplossing een hoeveelheid niet-oplosmiddel toe te voegen (fig. 3c). Om een poreuze holle vezel met een dunne dichte toplaag te krijgen is gebleken dat de samenstelling van de spinoplossing in het in fig. 3d aangegeven gebied moet liggen.

Figuur 5. Ternair diagram met beginsamenstelling en coagulatiepad.

Dit kan worden verklaard aan de hand van fig. 4 en 5.
Fig. 4 geeft een schema van de spinopstelling. De holte in de vezel wordt gevormd met behulp van een injectievloeistof. Op de criteria die de keuze van het polymeer, het oplosmiddel, de coagulatie- en de injectievloeistof bepalen zal hier niet worden ingegaan.
De gesponnen vezel passeert eerst een luchtspleet alvorens het coagulatiegebied te bereiken.
Stel, dat een oplossing met de samenstelling 1 wordt gesponnen (zie fig. 5). In de luchtspleet zal aan het oppervlak van de vezel enige verdamping

Figuur 6. Ternair diagram met beginsamenstelling voor optimalisatie van holle vezels.

plaatsvinden; de concentratie van het polymeer wordt daar iets hoger en krijgt de samenstelling 1a. Na onderdompeling in het coagulatiemiddel verandert de samenstelling overeenkomstig de aangegeven pijlen (het zogenaamde coagulatiepad). Er treedt ontmenging op en de vezel krijgt een poreuse structuur waarbij de poriën tot aan het oppervlak doorlopen. Experimenteel is bevestigd dat op deze wijze microporeuze membranen worden verkregen. Voor geval 2-2a geldt hetzelfde. Maar als de luchtspleet wordt vergroot en het vezeloppervlak dientengevolge de samenstelling 2b krijgt, zal het oppervlak geleren en wordt een dichte toplaag gevormd.
In geval 3-3b wordt een holle vezel met een compacte vezelwand verkregen. Volgens dezelfde redenering mag worden verwacht dat in geval 4-4b een vezel met een dunne toplaag ontstaat. Om dit te bewijzen zijn spinexperimenten uitgevoerd met spinoplossingen waarvan de samenstelling is weergegeven in fig. 6.
De punten in deze figuur geven aan dat de polymeerconcentratie (nagenoeg) constant is, en dat de verhouding oplosmiddel/niet-oplosmiddel van links naar rechts afneemt.
De spinoplossingen bevatten 21% PPO; 62-79% trichloorethyleen en 0-17% ethylhexanol. De luchtspleet was in alle gevallen 10cm. De resultaten zijn weergegeven in fig. 7. De scheidingscoëfficiënt was in alle gevallen 4.5-5, terwijl de zuurstof flux twee decaden doorloopt. In fig. 7 staat tevens de uit de flux berekende dikte van de toplaag (d) weergegeven. De daarbij gebruikte waarde voor de permeabiliteit is P_{O_2} = 1,6 10^{-9} ml/cm^2 sec. cm Hg.

Figuur 7. Zuurstofflux en dikte van de toplaag als functie van niet-oplosmiddelgehalte.

Modules voor gasscheiding

Volgens het recept voor vezels met een dikte van de toplaag van 2 µm zijn bundels van 1000 vezels gemonteerd in testmodules (zie fig. 8).
In fig. 9 zijn de resultaten voor zuurstof verrijking, en in fig. 10 die voor het drogen van perslucht weergegeven.
Uit de resultaten blijkt, dat gasscheiding resp. gasverrijking met membranen een aantrekkelijk alternatief is voor bestaande methoden, zeker voor kleinschalige toepassing.

Figuur 8. Schematische weergave van testmodule.

In de voorstudie voor het IOP membraan [11] worden nog de volgende voordelen genoemd:
- de scheiding kan onder milde procescondities worden uitgevoerd, vaak zelfs bij kamertemperatuur en atmosferische druk
- voor gasscheiding met membranen is de energiebehoefte gering t.o.v. andere methoden als bijv. het cryogene proces, hoewel in sommige gevallen meerdere compressoren worden vereist
- de ruimte-behoefte is gering en de apparatuur

Figuur 9. Zuurstofpercentage in permeaat als functie van voedingsdruk en de retentaat permeaatverhouding.

weegt slechts weinig, hetgeen van belang is op boorplatforms, in ruimtecapsules en in onderzeeboten
– de techniek is toepasbaar bij kleine en grote capaciteiten door modulaire opbouw, dit in tegenstelling tot conventionele technieken
– de kapitaalinvestering is in het algemeen laag.
Naast deze voordelen heeft de techniek ook enige duidelijke nadelen:
– de methode is niet geschikt om zeer zuivere gassen te verkrijgen, omdat dit een te groot aantal scheidingstrappen zou eisen met te hoge compressiekosten
– de methode is nog niet concurrerend voor grote hoeveelheden.

Toekomstige ontwikkelingen

Sinds gasscheiding met behulp van membranen technisch haalbaar is en daarmee commercieel interessant, wordt de open literatuur minder open. Van veel membranen worden slecht nietszeggende coderingen gegeven.
Toch zijn er wel enige richtingen aan te geven waarop in de komende jaren het membraanonderzoek zal verlopen.

Smelt-gesponnen holle vezels
De strijd tussen smelt-gesponnen holle vezels en droog/nat gesponnen asymmetrische vezels is nog niet gestreden. Smelt-gesponnen vezels hebben het voordeel van een goedkope produktie (hoge produktiesnelheid, geen oplosmiddelen) en zijn in zeer kleine diameters te vervaardigen).
Daar tegenover staat dat de vezelwand compact is (lage flux) en dat de drukval in de vezel snel te hoog wordt.

Composietvezels
Algemeen wordt verwacht dat met composietvezels een hoge flux gecombineerd met een hoge scheiding kan worden bereikt, omdat
– een zeer dunne toplaag kan worden gemaakt
– de toplaag kan worden vervaardigd van een polymeer met goede permeatie-eigenschappen die niet geschikt is om er holle vezels van te spinnen.

'Vloeibare' membranen
Met 'vloeibare' membranen zijn opmerkelijke resultaten bereikt. In de vloeistof die in deze membranen is opgesloten bevinden zich 'carriers' die voor het selectieve transport van gassen zorgen.
Is de scheidingscoëfficiënt van de beste 'conventionele' polymeren voor $O_2/N_2 \sim 5$, Baker c.s. [12] maakten een vloeibaar membraan met een scheidingscoëfficiënt van ca 30 voor dezelfde gassen.
Ook voor CO_2 bestaan er efficiënte carriers. Het probleem bij vloeibare membranen is de stabiliteit,

Figuur 10. Dauwpunt (Tdp) bij een voedingsdruk van 8 bar als functie van de permeaatdruk en de (droge lucht) produktie.

ofwel hoe het uitdrogen van het membraan kan worden voorkomen.

Koolstof membranen

Tenslotte kan de ontwikkeling van gasscheidende membranen worden genoemd, waarbij het scheidend vermogen op een 'molecular sieve'-principe berust.

Het is bekend dat zeolieten zeer selectief gassen kunnen scheiden, maar om deze in membranen te krijgen lijkt vooralsnog een zeer moeilijke opgave. Een mogelijk alternatief is de poreuze holle koolstofvezel [13].

Door pyrolyse van een daartoe geschikt polymeer wordt een holle koolstofvezel verkregen die na een activeringsstap een open structuur krijgt met een zeer smalle verdeling van de poriëngrootte, hetgeen de mogelijkheid biedt van een zeer grote scheidingscoëfficiënt.

Literatuur

1. Robert E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley & Sons, New York (1985)
2. S. Sourirajan, Reverse Osmosis and Synthetic Membranes, National Research Counsel Canada (1977)
3. A. J. Staverman, Chem. Mag. 137 (maart 1982)
4. Membraan Technologie in Japan, Rapport van de rapporteurs Missie Membranen van het Ministerie van Economische Zaken (oktober 1982)
5. D. Pals, Spinnen van holle vezelmembranen, Intern rapport KRI 159 (1983)
6. L. Broens, D. M. Koenhen and C. A. Smolders, Desalination, 22,205-219 (1977)
7. F. W. Altena, Phase Separation Phenomena in Cellulose Acetate Solutions in Relation to Asymmetric Membrane Formation, Diss. TH Twente (1982)
8. M. H. V. Mulder, Pervaporation Separation of Ethanol-Water and Isomeric Xylenes, Diss. TH Twente (1984)
9. J. G. Wijmans, Synthetic Membranes, Diss. TH Twente (1984)
10. J. H. M. Albers and P. J. Greidanus, Formation of Hollow Fibres with Membrane Characteristics, Europe-Japan Congress on Membranes and Membrane Processes, Stresa (1984)
11. D. Bargeman, Innovatieve Onderzoek Programma's Voorstudie Membranen TH Twente, (1982)
12. R. W. Baker c.s., Liquid Membranes for the Production of Oxygen Enriched Air, Proc. ET 82, Energy Tech. Conf. Inc. Rochville (1982)
13. J. H. M. Albers, De ontwikkeling van holle koolstofvezels met gasscheidingseigenschappen, Projectvoorstel IOP-Membranen (1986).

Dr. Ir. J. Olijslager – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft) en Prof. Dr. J. Feijen – TH Twente.

GEREGULEERDE AFGIFTE VAN BIOACTIEVE STOFFEN

De gereguleerde afgifte van bioactieve verbindingen is de laatste decennia sterk tot ontwikkeling gekomen. Dit is mede mogelijk geworden door de toepassing van polymeren. Ook nu nog wordt voor de toediening van farmaca aan patiënten veelvuldig gebruik gemaakt van pillen, poeders, drankjes, zetpillen en injecties. Bij deze toedieningsvormen neemt de concentratie van deze actieve verbindingen in bijvoorbeeld het bloed tijdelijk toe, bereikt een maximum en neemt vervolgens weer af. Een effectieve concentratie van het farmacon in het lichaam wordt hierdoor slechts gedurende een beperkte tijd gehandhaafd (figuur 1). Deze tijd kan verlengd worden door het toedienen van een grotere dosis van het farmacon, waardoor de concentratie de toxiciteitsgrens kan overschrijden, of door het frequent toedienen van het farmacon, hetgeen vaak op praktische bezwaren stuit. Het kan dus grote voordelen bieden om het farmacon op een zodanige wijze toe te dienen (gereguleerde afgifte) dat de concentratie in het lichaam gedurende langere tijd binnen de grenzen van het effectieve gebied wordt gehouden (figuur 1). Bovendien is het in een aantal gevallen gewenst dat de actieve verbinding doelgericht wordt afgegeven aan een bepaald orgaan of lichaamscompartiment.

Figuur 1. Verandering van de concentratie van een farmacon in bloed als functie van de tijd voor een enkele dosis (a), een dubbele dosis (b) en voor gereguleerde afgifte (c).

Op soortgelijke wijze worden in de land- en tuinbouw meststoffen en pesticiden over het gewas verspreid door strooien of sproeien. Veelal gaan hierbij aanzienlijke hoeveelheden van deze stoffen verloren doordat de verbindingen relatief snel verstuiven of door regenwater worden weggespoeld. Ook in dit geval wordt er naar gestreefd de effectieve concentratie van een bioactieve verbinding gedurende langere tijd te handhaven op die plaatsen waar deze verbinding zijn werking moet uitoefenen.

De voordelen van een doelgerichte en gereguleerde afgifte van actieve verbindingen zijn als volgt samen te vatten:

1. Mogelijkheid tot het in stand houden van een gewenst concentratieniveau, waarbij te hoge en te lage concentraties kunnen worden vermeden,
2. Langdurige afgifte van actieve verbindingen is mogelijk, waardoor herhaalde toediening kan worden vermeden.
3. Door de afgifte van een actieve verbinding op een bepaalde plaats kan met een kleinere hoeveelheid worden volstaan. Dit heeft als bijkomend voordeel dat er minder bijwerkingen optreden (farmaca) en er een geringere belasting voor het milieu ontstaat (landbouwchemicaliën).
4. Instabiele en vluchtige verbindingen zoals feromonen en repellentia en zeer actieve verbindingen, die in geringe hoeveelheden gedurende langere tijd moeten worden toegediend, zoals peptiden en eiwitten, kunnen nu effectief worden toegepast.

Gereguleerde afgiftesystemen worden hoofdzakelijk toegepast voor de toediening van farmaca bij mens en dier en voor de applicatie van actieve verbindingen in de land- en tuinbouw. In de medische wereld wordt veel aandacht besteed aan het ontwikkelen van langwerkende anticonceptie systemen [1]. Voor veterinaire toepassingen wordt gedacht aan middelen, waarmee de vruchtbaarheid kan worden gesynchroniseerd, zodat kunstmatige inseminatie bij meerdere dieren gelijktijdig kan plaatsvinden [2].
Momenteel wordt gewerkt aan nieuwe

formuleringen voor de gereguleerde toediening van onder andere antagonisten tegen morfine en derivaten van deze stof [3], cytostatica (4), middelen tegen hartritme stoornissen [5] en antidepressiva [6]. De actieve verbindingen kunnen afhankelijk van de eigenschappen via verschillende wegen worden toegediend. Hierbij onderscheiden we toediening via een afgiftesysteem, dat onder de huid geïmplanteerd wordt, toediening via een der slijmvliezen (neus, rectum, vagina, mond), toediening door de huid of toediening via het oog. Implantaten zijn veelal bedoeld voor langdurige afgifte van farmaca.
In de land- en tuinbouw zijn de meeste toepassingen gericht op pest-controle zoals de bestrijding van onkruiden [7], algen [8], insecten zoals vliegen [9], rupsen [10] en kakkerlakken [11], slakken [12], etc. Er wordt ook gewerkt aan bijvoorbeeld de gereguleerde afgifte van meststoffen en groeistoffen [13]. Eveneens wordt aandacht besteed aan de ontwikkeling van anti-fouling verven voor zeeschepen en off-shore installaties [14].
Gereguleerde afgifte systemen met een diversiteit zoals hierboven aangegeven zijn met name mogelijk geworden door het gebruik van polymeren. In dit hoofdstuk worden de principes toegelicht die aan de meeste gereguleerde afgifte systemen ten grondslag liggen. Vervolgens worden enkele specifieke voorbeelden gegeven.

Principes van gereguleerde afgifte

De gereguleerde afgifte van actieve verbindingen kan worden bereikt door het gebruik van pompjes (mechanisch [15] of osmotisch [16]) en door het gebruik van polymere systemen, waaruit de verbinding of via diffusie door het polymeer of via degradatie van het polymeer vrijkomt.

Permeabiliteit
De permeabiliteit P van een actieve verbinding in een homogeen polymeer wordt bepaald door de diffusiecoëfficiënt D en de verzadigingsconcentratie c_s' van deze verbinding in dit polymeer.

$$P = D \cdot c_s' \qquad (1)$$

De diffusiestroom (of flux) J door een polymeer is voor een niet- zwellend polymeer, in een dimensie x, alleen afhankelijk van de heersende concentratiegradient:

$$J = -D \frac{dc'}{dx} \qquad (2)$$

Voor het eenvoudige geval van een microcapsule, dat wil zeggen een kern van een actieve verbinding omgeven door een dun polymeer membraan, kan dit als volgt worden verduidelijkt. Indien de oplossing van de actieve verbinding in de kern (reservoir) als verzadigd kan worden beschouwd, de concentratie aan de buitenzijde verwaarloosbaar klein is (goed geroerd meetsysteem) en bovendien de dikte d van het membraan klein is ten opzichte van de diameter van het deeltje, dan wordt vergelijking 1 [17]:

$$J = -\frac{D \cdot c_s'}{d} = -\frac{P}{d} \qquad (3)$$

De permeabiliteit van een actieve verbinding in een polymeer wordt bepaald door de diffusiecoëfficiënt en de oplosbaarheid (vergelijking 1). De diffusie van een verbinding door een polymeer wordt geacht plaats te vinden door het vrije volume van het polymeer. Aangezien het vrije volume in de kristallijne fase van een vaste stof zeer klein is zal transport in de praktijk alleen door de amorfe fase kunnen plaatsvinden. De diffusie van een verbinding door de amorfe polymeerfase is afhankelijk van de beweeglijkheid van de polymeerketens. Die beweeglijkheid wordt onder andere beïnvloed door de temperatuur (boven of onder de glas-rubber overgang), keten-keten interactie en vernettingsgraad (18). De diffusie wordt echter tevens beïnvloed door de aanwezigheid van onregelmatigheden in de polymeerstructuur (domeinstructuren, gedispergeerde deeltjes, microporiën en scheurtjes) die voor een belangrijk deel samenhangen met de produktiewijze en -omstandigheden.
De oplosbaarheid van een actieve stof in een polymeermatrix is met name afhankelijk van de interactie tussen polymeer en actieve stof. Deze kan onder andere worden geschat met de Hildebrand oplosbaarheids parameters [19] en is in mindere mate afhankelijk van het moleculair gewicht van de actieve verbinding.
De permeabiliteit van een actieve verbinding in een polymeer kan worden gevarieerd door de polymeer keuze, toevoeging van vaste deeltjes, weekmakers en vernetters, en de verwerkingsomstandigheden. Zeer permeabele materialen zijn rubbers zoals siliconen rubber; slecht permeabel zijn materialen als polystyreen en poly(methyl methacrylaat). Een grote variatie in permeabiliteit is mogelijk door het gebruik van meer-component materialen zoals copolymeren en blends. Veel toegepaste copolymeren in de medisch/farmaceutische wereld zijn polyurethanen

Figuur 2. Concentratie gradiënt over een polymeer membraan.

en poly(ethyleen vinylacetaat) [20]. Een voorbeeld van een polymere blend, die momenteel hoofdzakelijk voor landbouwkundige toepassingen wordt onderzocht, is het hydrofiele materiaal Aqualloy.

Reservoir systemen

Aangezien de lokale concentratie van de actieve stof in het membraan moeilijk te bepalen is wordt, indien er geen sprake is van een verzadigde oplossing in het reservoir, meestal de volgende relatie gebruikt (figuur 2):

$$J = \frac{D \cdot K_{P/S}}{d}(c_r - c_o) \qquad (4)$$

met: $K_{P/S} = c_o' / c_o$ verdelings coefficient
c_r = concentratie binnenzijde capsule
c_o = concentratie buitenzijde capsule

De afgiftesnelheid dM/dt van een actieve verbinding uit een microcapsule met oppervlak A is:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{A \cdot D \cdot K_{P/S}}{d}(c_r - c_o) \qquad (5)$$

De afgiftesnelheid voor een verbinding vanuit een reservoirsysteem, zoals bijvoorbeeld een microcapsule, is dus tijdsonafhankelijk.
Een tijdsonafhankelijke afgifte is voor veel toepassingen gewenst, maar is vaak moeilijk te verwezenlijken. Eenvoudiger is de vervaardiging van systemen waarin de actieve verbinding is opgelost of gedispergeerd, bijvoorbeeld in de vorm van microdeeltjes (figuur 3). Naarmate meer actieve stof is afgegeven wordt de concentratiegradient kleiner doordat de door diffusie af te leggen weg groter wordt. De afgiftesnelheid uit een dergelijk systeem is dus tijdsafhankelijk. Bijvoorbeeld, de oplossing voor de afgifte van een actieve verbinding, die is opgelost in een polymeer microdeeltje, wordt meestal gegeven in de vorm van een benadering voor het begin en een benadering voor het laatste deel van de afgifte (21):

$$\text{voor } M/M_o < 0{,}4 \quad \frac{dM/M_o}{dt} = 3\left(\frac{D}{\pi r^2 t}\right)^{1/2} - \frac{3D}{r_2}$$

$$\text{voor } M/M_o < 0{,}4 \quad \frac{dM/M_o}{dt} = \frac{6Dt}{r_2}\exp - \frac{\pi Dt}{r_2} \qquad (6)$$

Uit vergelijking 6 blijkt dat de afgiftesnelheid afneemt met de tijd (figuur 3). Voor een actieve verbinding die is gedispergeerd in een polymeer microdeeltje kan een soortgelijk verband worden afgeleid [22].

Figuur 3. Afgifte-snelheid van een actieve stof als functie van de tijd voor een microcapsule (a) en voor een microdeeltje (b).

Hydrogelen
Een andere manier om een constante afgiftesnelheid in de tijd te verkrijgen is gebruik te maken van een initieel droge hydrogel. Het zwelmiddel (water) dringt met een scherp front het polymeer materiaal binnen. De permeabiliteit van hydrofielere verbindingen is in het gezwollen materiaal enkele ordes groter dan in het niet-gezwollen materiaal zodat een dergelijke verbinding niet of zeer langzaam permeëert door het niet-gezwollen materiaal maar zeer snel door het gezwollen deel. De afgifte-snelheid van de actieve verbinding is daardoor evenredig met de snelheid waarmee het zwelfront zich verplaatst in het polymeer. Bij een juiste vormgeving zal dit tevens een constante afgiftesnelheid opleveren [23].

Microporeuse systemen
Bij een actieve stof met een relatief hoog moleculair gewicht (MW >500) is de permeatie door een homogeen polymeer meestal onvoldoende. Daarom wordt er voor deze stoffen gebruik gemaakt van microporeuse polymeren. De diffusie van actieve stoffen vindt plaats in de met vloeistof gevulde microporiën van het polymeer. Veelal worden deze systemen op soortgelijke wijze beschreven als homogene polymeer systemen, maar met een gedefinieerde effectieve diffusie coëfficiënt [24]. Deze effectieve diffusie coëfficient is vanzelfsprekend afhankelijk van de diffusiecoëfficiënt in de vloeistof en van de poriënstructuur in het membraan.
Een voorbeeld van een microporeus gereguleerd afgifte systeem is gepubliceerd door Verhoeven en Junginger [25] van de Rijks Universiteit Leiden. Hiervoor wordt een actieve stof gemengd met microporeuse polymeer-deeltjes (Accurel®). Dit materiaal wordt in een tabletteer machine onder een gecontroleerde druk tot tabletten geperst. De afgifte-snelheid van dit systeem is grotendeels afhankelijk van de aangebrachte persdruk. Op soortgelijke wijze kunnen deze tabletten van een microporeus membraan worden voorzien. Momenteel wordt met name aan orale toepassingen gewerkt.

Biodegradeerbare systemen
In deze systemen wordt een actieve stof opgelost of gedispergeerd in een polymeer dat door hydrolytische of enzymatische processen zal degraderen. De afgifte snelheid van een actieve verbinding wordt hierbij bepaald door de diffusie in de nog niet aangetaste matrix, door de afbraaksnelheid van de matrix of beide. Door de keuze van een geschikt polymeer, waarbij de degradatie alleen aan het oppervlak en met de juiste snelheid plaatsvindt, en een geschikte geometrie, waarbij het degraderend oppervlak niet of nauwelijks varieert, kan een constante afgiftesnelheid worden verkregen. Dit is mogelijk met de zogeheten poly-(ortho esters) [26]. De meeste andere biodegradeerbare materialen vertonen hydrolyse gelijktijdig in de gehele matrix. Voorbeelden van deze laatste materialen zijn homo- of copolymeren van glycolzuur, melkzuur en E-caprolacton. De afbraakprodukten van deze polymeren, die ontstaan door hydrolytische afbraak van de hoofdketen, worden door het lichaam opgenomen en/of uitgescheiden zonder aantoonbare toxische effecten. In ontwikkeling zijn polymeren, waaronder polyaminozuren, die tevens door enzymatische processen worden afgebroken [26].

Figuur 4. Raster electronen microscoop-opname van de polymelkzuur holle vezel; overzicht en detail van een breukvlak.

Polymeer gebonden actieve stoffen
Het afgifte systeem, waarbij de actieve stof via een degradeerbare binding aan de hoofdketen van een polymeer is gebonden [27] verschilt sterk van de tot nu toe besproken systemen. Door aan deze polymeren specifieke groepen te binden, waaronder ook antilichamen, kunnen deze systemen worden toegepast voor een doelgericht transport van actieve verbindingen. Een voorbeeld van een dergelijk systeem voor medisch toepassingen is een 'hoog moleculaire prodrug', waarbij het cytostaticum adriamycine via een spacer is gebonden aan het afbreekbare poly(-L-glutaminezuur) [28]. Na opname door de tumorcel wordt het systeem afgebroken door lysosomale enzymen, waardoor adriamycine in de cel vrijkomt.

Een nieuwe ontwikkeling: de polymelkzuur holle vezel

In de laboratoria van de twee auteurs is een afgiftesysteem ontwikkeld, waarin meerdere van de

hierboven genoemde principes in zijn verwerkt. Uitgaande van een biodegradeerbaar polymeer, bijvoorbeeld polymelkzuur, wordt vanuit oplossing en door middel van coagulatie technieken een holle vezel gesponnen (zie elders in dit boek). De binnenzijde van de holle vezel fungeert als reservoir, de wand als het regulerend membraan. Voorwaarde voor deze toepassing is dat degradatie van het polymeer niet merkbaar heeft plaatsgevonden voordat de actieve stof volledig is afgegeven.
De coagulatie-spintechniek heeft als groot voordeel dat, uitgaande van een polymeer, de doorlaatbaarheid van de vezelwand zodanig kan worden gevarieerd dat voor bijna elke actieve stof de gewenste afgifte-snelheid kan worden bereikt. Voor het hormoon Levonorgestrel is zowel in vitro als in vivo aangetoond dat de polymelkzuur holle vezel een constante afgifte geeft gedurende 3 tot 6 maanden.

Toekomstverwachtingen

Er kan worden geconcludeerd dat er een stormachtige ontwikkeling heeft plaats gevonden op het gebied van de gereguleerde afgifte van biologisch actieve verbindingen voor de medische, veterinaire en landbouwkundige toepassingen. Hierbij spelen polymeren een belangrijke rol. Onderwerpen die momenteel sterk in de belangstelling staan zijn: Ontwikkeling van biodegradeerbare polymeren, waarbij de afbraaksnelheid kan worden gevarieerd; de langdurige afgifte van zeer actieve of instabiele verbindingen, zoals peptiden, feromonen, eiwitten en insecten virussen; de ontwikkeling van systemen voor de doelgerichte afgifte van actieve verbindingen (targeting) en de toediening van farmaca via alternatieve wegen zoals door de huid en het slijmvlies van de neus.

Literatuur

1. A. C. Sharon, D. L. Wise and J. F. Hows, In: Biopolymeric Controlled Release I, ed. D. L. Wise, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1984.
2. Y. W. Chien, In: Controlled Release Polymeric Formulations, eds. D R. Paul en F. W. Harris, ACS Symposium Series 33, Washington, 1976.
3. C. Thies, In: Controlled Release Polymeric Formulations, eds. D. R. Paul en F. W. Harris, ACS Symposium Series 33, Washington, 1976.
4. T. Kato, In: Controlled Drug Delivery II, ed. S. D. Bruck, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1983.
5. Y. W. Chien, P. R. Keshary, K. Tojo en Y. C. Huang, In: Controlled Release of Bioactive Materials 11, eds. W. E. Meyers en R. L. Dunn, Controlled Release Society, Lincolnshire, 1984.
6. A. F. Kydonieus, I. K. Smith en M. Beroza, In: Controlled Release Polymeric Formulations, eds. D. R. Paul en F. W. Harris, ACS Symposium Series 33, Washington, 1976.
7. D. L. Wise, In: Biopolymeric Controlled Release I, ed. D. L. Wise, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1984.
8. G. Zweig, In: Controlled Release Pesticides ed. H. B. Scher, ACS Symposium Series 53, Washington, 1977
9. F. W. Knapp en C. Noutapan, In: Controlled Release of Bioactive Materials, ed. R. Baker, Academic Press, New York, 1980.
10. G. E. Daterman, C. Sartwell en L. L. Sower, In: Controlled Release of Bioactive Materials, ed. R. Baker, Academic Press, New York, 1980.
11. A. F. Kydonieus, A. R. Quisumbing en S. Hyman, In: Controlled Release Polymeric Formulations, eds. D. R. Paul en F. W. Harris, ACS Symposium Series 33, Washington, 1976.
12. N. F. Cardarelli, In: Controlled Release Technologies, ed. A. F. Kydonieus, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1980.
13. R. M. Wilkins, In: Controlled Release of Bioactive Materials, ed. R. Baker, Academic Press, New York, 1980.
14. M. L. Good, D. S. Dundee en G. Swindler, In: Controlled Release of Bioactive Materials, ed. R. Baker, Academic Press, New York, 1980.
15. P. J. Blackshear en T. D. Rohde, In: Controlled Drug Delivery II, ed. S. D. Bruck, CRC Press, Inc. Boca Raton, 1983.
16. F. Theeuwes en B. Eckenhoff, In: Controlled Release of Bioactive Materials, ed. R. Baker, Academic Press, New York, 1980.
17. A. Peterlin, In: Controlled Drug Delivery II, ed. S. D. Bruck, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1983.
18. P. B. Deasy, Microencapsulation and Related Drug Processes, Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
19. J. Brandrup en E. H. Immergut, Polymer Handbook 2end ed., Wiley and Sons, New York, 1975.
20. E. K. L. Lee, H. K. Lonsdale, R. W. Baker, E. Drioli en P. A. Bresnaham, J. Membrane Sci. 24, 125, 1985.
21. J. H. Richards, In: Polymer Permeability, ed. J. Comyn, Elsevier Applied Science Publishers, London, 1985.
22. R. W. Baker en H. K. Lonsdale, In: Controlled Release of Bioactive Agents, eds. A. C. Tanquari en R. E. Lacey, Plenum, New York, 1974.
23. T. J. Roseman en W. I. Higuchi, J. Pharmaceutical Sci., 59, 353, 1970.
24. R. Gurny, E. Doelker en N. A. Peppas, Biomaterials 3, 27, 1982.
25. J. Verhoeven en H. E. Junginger, In: Controlled Release of Bioactive Materials 12, eds. N. A. Peppas en R. J. Haluska, Controlled Release Society, Inc., Lincolnshire, 1985.
26. C. G. Pitt and A. Schindler, In: Controlled Drug Delivery II, ed. S. D. Bruck, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1983.
27. F. W. Harris, In: Controlled Release Technologies II, ed. A. F. Kydonieus, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1980.
28. W. A. R. van Heeswijk, C. J. T. Hoes, T. Stoffer, M. J. D. Eenink, W. Potman en J. Feijen, J. Controlled Release 1, 301, 1985.

Dr. A.H.A. Tinnemans – Kunststoffen en Rubber Instituut TNO (Delft)

HYDROFIELE POLYMEERLEGERINGEN

In het laatste decennium zijn vele superabsorberende polymeren ontwikkeld. Dit zijn polymeren die enkele honderden malen hun eigen gewicht aan water kunnen opnemen, en dus daarom tot de hydrogelen behoren. De eerste voorbeelden werden verkregen door zetmeel-acrylonitril graftpolymeren te hydrolyseren. De thans meest voorkomende typen zijn evenwel bereid door een zwakke 'crosslinking' van water-oplosbare polymeren zoals poly(acrylamide), poly(natriumacrylaat), poly(ethyleenoxide), poly(vinylalcohol) en poly(N-vinyl-2-pyrrolidon). Met het verzoek om een 'kunstaardappel' te ontwikkelen die zoveel water kon bevatten dat proefdieren ermee in hun waterbehoefte zouden kunnen voorzien, is op het Kunststoffen en Rubberinstituut TNO reeds in de jaren zeventig een ontwikkeling in gang gezet die heeft geleid tot een sterk waterabsorberend materiaal: een hydrofiele polymeerlegering.
Men spreekt van een legering omdat het een mengsel is van een hydrofiel maleïnezuuranhydride copolymeer zoals poly(styreen-co-maleïnezuur-anhydride) PSMA of poly(methylvinylether-co-maleïnezuuranhydride) PMVE-MA , en een relatief hydrofoob polymeer zoals poly(vinylacetaat) PVAc, cellulosetriacetaat, poly(methylmethacrylaat) of andere acrylaten en acetaten. De ketens van bijvoorbeeld PSMA en PVAc worden door diverse typen interacties bij elkaar gehouden en vormen een netwerk. In water zwelt de netwerk-structuur sterk op waarin de hydrofiele polymeerketens het water vasthouden, terwijl het hydrofobe PVAc de hydrofiele partner immobiliseert (verhindert in oplossing te gaan) via fysische interacties. Afhankelijk van de legerings-verhouding kan zwelling optreden in demi-water tot ca. 90 maal het eigen gewicht. Ook zijn compatibele mengsels bereid met zwelbaarheden van 400 maal. In deze mengsels is een gedeelte van de relatief hydrofobe polymeer vervangen door een geakyleerd lignine.
Het bijzondere van de polymeerlegering is dat het in droge vorm in principe thermoplastisch

Aqualloy polymeer: granulaat vóór en nà absorptie van water.

verwerkbaar is met bestaande technieken, zoals spinnen, spuitgieten en extruderen. De fysische eigenschappen van de legering resulteren uit de eigenschappen van de componenten die nog weer beïnvloed kunnen worden door toevoegingen zoals weekmakers en vulstoffen. De anhydride groepen spelen een belangrijke rol in deze polymeer-legeringen. Allereerst zijn zij essentieel voor de vorming van de polymeerlegeringen. Homogene menging, dat wil zeggen een negatieve Gibbs vrije mengenergie, wordt verkregen door specifieke intermoleculaire interacties (zoals waterstofbrugvorming) en/of door het 'copolymeer effect', dat kan optreden in blends waarvan één van de polymeren een random copolymeer is, waarbij grote repulsieve interacties bestaan tussen repeterende eenheden.
In het algemeen treedt bij mengbare polymeer-

Het drenken van proefdieren.

systemen een fasescheiding op bij verhoging van de temperatuur. De temperatuur waarbij dit gebeurt heet 'lower critical solution temperature' (LCST). Zo is in geval van een 50/50%w/w PSMA/PVAc-legering vastgesteld dat de LCST toeneemt van 40 tot 140 °C wanneer de hydrolysegraad van de anhydridegroepen toeneemt van 0 tot ca. 25%. Door deze toename van LCST is thermoplastische verwerking van het homogene mengsel mogelijk zonder dat fasescheiding optreedt.
Door een reactie van de anhydride groepen met water, amino- of alcoholverbindingen is het mogelijk de snelheid van wateropname door de polymeerlegering drastisch te verhogen. Van de verschillende stadia die we tijdens de wateropname kunnen onderscheiden, namelijk hydrolyse van de anhydride groepen (I), hydratatie van het hydrofiele copolymeer (II) en osmotische wateropname (III), blijkt fase I snelheidsbepalend voor het totale proces van wateropname. En omdat de oorspronkelijke hydrolysegraad de totale tijdsduur van fase I bepaalt, is het mogelijk de zwelgraad in te stellen.
Verder kunnen de anhydride groepen zodanig chemisch worden gemodificeerd (bijvoorbeeld met een amino- of alcoholverbinding met een lange vetzuurstaart) dat een matrix van de hydrofiele polymeerlegering voorzien wordt van een hydrofobe laag.
Vergelijking met andere hydrogelen heeft geleerd dat de legering minder hinder ondervindt van biologische aantasting dan hydrogelen die afkomstig zijn uit de zetmeelsfeer.
De polymere matrix kan gemakkelijk tot desintegratie worden gebracht door de pH van het medium te verhogen. Een maximale zwelling treedt dan op bij verlies van structuur.
De zwelsnelheid en opnamecapaciteit bij maximale zwelling zijn instelbaar en worden bepaald door typen en verhoudingen van de componenten in de legering. Vanwege hun thermoplasticiteit zijn zij in principe in bijna iedere denkbare vorm te fabriceren:
Garens: Samengesteld uit filament of stapelvezels al of niet gemengd met andere, commercieel verkrijgbare vezels.
Folies: Zowel blaas- als vlak-geëxtrudeerde folies en gegoten folies.
Schuim: In de vorm van korrels, band of vezels.
Non-wovens: Uit stapelvezels gekaarde en al of niet gekalanderde doeken.
De categorieën schuim en non-wovens vertonen de grootste absorptie- en zwelsnelheden.
De polymeerlegering kan op vele materialen worden toegepast. De volgende voorbeelden zullen dit demonstreren: Zoals gezegd is men er in geslaagd een kunststof samen te stellen die voor 95-99% uit water bestaat en als 'vast water' zeer nuttig is bij het verzorgen van proefdieren.
Ook kunnen uit de polymeerlegeringen folies worden bereid die kunnen dienen als worst-omhulsel. Hierin zijn de goede eigenschappen van de conventionele natuurlijke materialen zoals waterdamp-, rook- en luchtdoorlaatbaarheid gecombineerd met de voordelen van kunstmatige polymeren zoals gemak van verwerking en mechanische sterkte. Ook kunnen zij als coating worden aangebracht op bijv. hydrofoob PVDC, PVC en andere folies. Deze vinden onder meer toepassing als vleesomhulsel. De hydrofiliteit (=maat voor de mate van hechting van vlees aan folie) kan worden gevarieerd door eenvoudigweg de type legering en legeringsverhouding te wijzigen.

Fungicide release in houtconstructies, zoals raamkozijnen.

Een potentieel succesrijke toepassing ligt op het gebied van formuleringen ten behoeve van de gereguleerde afgifte van bioactieve materialen in de landbouw, zoals insecticiden, herbiciden en fungiciden. Vooral in de systemen waarin een matrix of membraan de afgiftesnelheid van actief materiaal reguleert, zijn hydrofiele polymeer-legeringen geschikte materialen. Een belangrijk voordeel is de mogelijkheid om de gewenste afgiftepatronen te verkrijgen door instelling van zwelbaarheid en zwelsnelheid, keuze van polymeercomponenten in de legering, aanbrengen van een flexibele diffusiebarrière, filmdikte etc. In het recente verleden zijn formuleringen ontwikkeld met een vertraagd afgiftemechanisme. In dit verband een tweetal voorbeelden: Er zijn formuleringen bereid van hydrofiele polymeerlegeringen met insecticiden die niet werkzaam zijn bij direct contact, maar wel wanneer zij opgenomen worden in de maag. Deze formuleringen zwellen niet onder pH condities die voorkomen op bladeren maar wel bij die pH's die optreden in de maag van rupsen. Deze formuleringen hebben als voordeel dat zij natuurlijke vijanden van de rupsen ontzien (rupsen eten de korrel op, de natuurlijke vijanden niet).
Een ander voorbeeld is een verbeterde bescherming tegen micro-organismen in houtconstructies. Een 'pil', die bestaat uit fungicide en polymeerlegering, wordt op die plaatsen aangebracht waar water kan penetreren. Indien water aanwezig is, vindt afgifte van fungicide plaats. In vergelijking met alternatieve, vloeibare beschermingsmiddelen is het aanbrengen van deze 'houtpil' gemakkelijker en veiliger.
Verder zijn ook toepassingen in ontwikkeling om vochtbarrière/natsterkte van papier te verbeteren, textielvezels te bedekken met een laagje hydrofiele polymeerlegering en te verwerken tot weefsels, die beter 'ademen'.
Zowel de werkwijze voor bereiden van legeringen, de legeringen zelf, alsmede enkele toepassingen zijn in de meeste landen geoctrooieerd. De exclusieve rechten hiervan zijn in bezit van een ontwikkelingsmaatschappij (Aqualloy B.V. te Drachten). Veel basiskennis van de legeringsmethode is verdiept, de fysische eigenschappen van vele verschijningsvormen van de legeringen zijn bepaald en verschillende verwerkingstechnieken zijn beproefd. Evenwel elke potentiële toepassing vereist additioneel onderzoek c.q. ontwikkelingswerk om tot een optimale benutting van deze unieke polymeerlegering te komen.