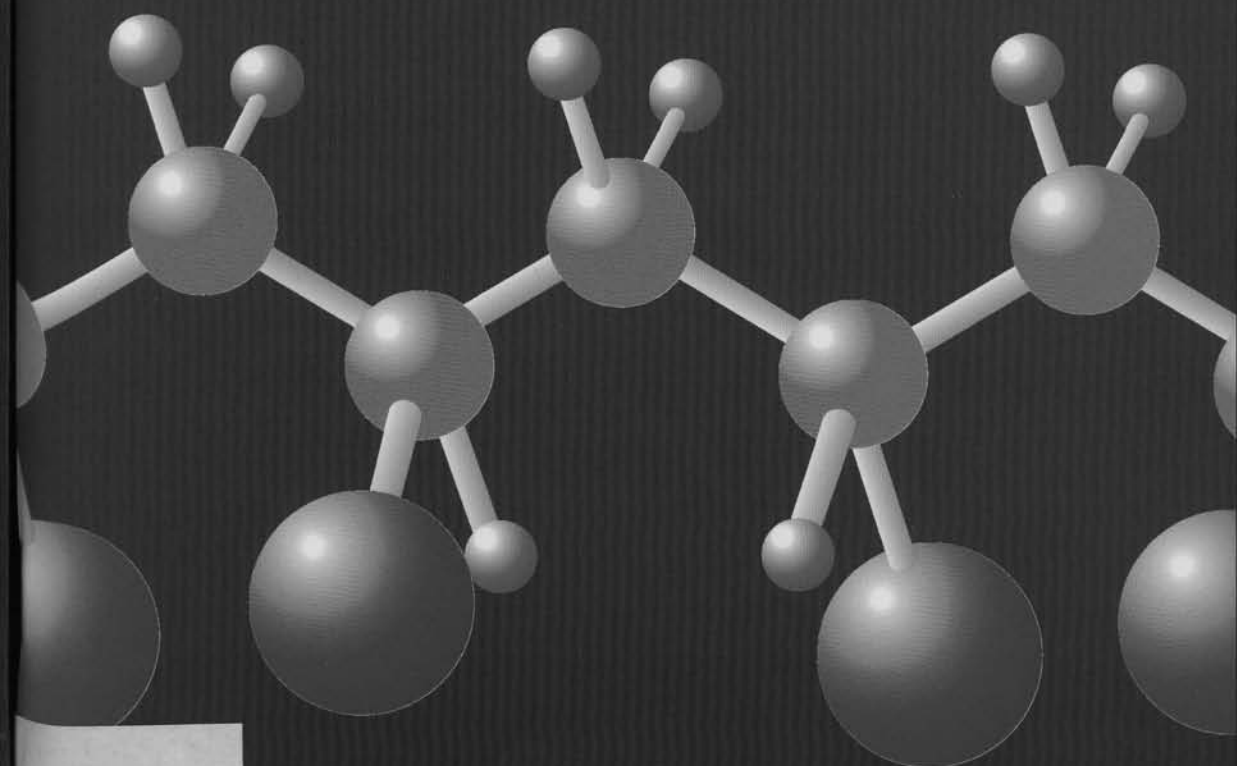


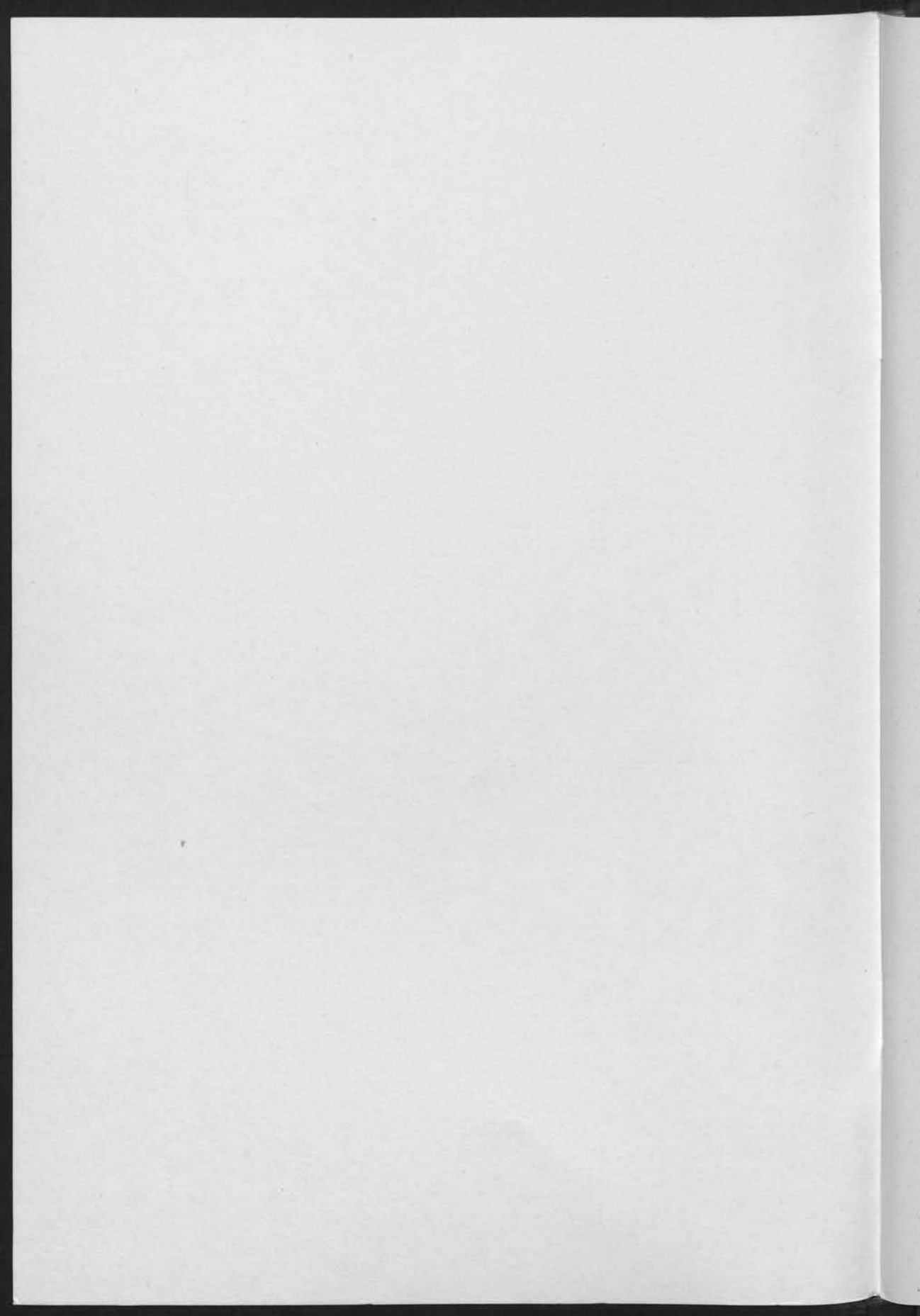
Vraagstukken **Polymeren**

behorend bij Polymeren,
van keten tot kunststof

A.K. van der Vegt



R
653
Delft University Press



1720
312204
12.05.1963

Vraagstukken polymeren

behorend bij
Polymeren
van keten tot kunststof

prof.dr.ir. A.K. van der Vegt



Delft University Press

Cip-gegevens Koninklijke Bibliotheek, Den Haag

Vegt, A.K. van der

Vraagstukken polymeren / A.K. van der Vegt. -

Delft : Delft University Press. - III.

Uitg. in opdracht van: Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft.

ISBN 90-407-1284-0

Trefw.: polymeren.

© VSSD

Eerste druk 1994

Tweede druk 1999

Uitgegeven door:

Delft University Press

Postbus 98, 2600 MG Delft

tel. 015 278 3254, telefax 015 278 1661, e-mail dup@dup.tudelft.nl

In opdracht van:

Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft

Poortlandplein 6, 2628 BM Delft

tel. 015 - 2782124, telefax 015 - 2787585, e-mail: vssd@tudelft.nl

internet: www.oli.tudelft.nl/vssd/hlf/handleidingen.html

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

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photo-copying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

ISBN 90 407 1284 0

Woord vooraf

Dit boek is een aanvulling op 'Polymeren, van Keten tot Kunststof' ('PKK'). Het is bedoeld als een handreiking voor zowel docenten als studenten. Docenten kunnen het gebruiken om ideeën op te doen voor toetsvragen en tentamens. Studenten kunnen er hun kennis mee toetsen en hun vaardigheden om de leerstof toe te passen.

De verzameling vragen is nogal divers:

- Er zijn vragen bij die de aandacht vestigen op essentiële begrippen en feiten, en waarvan de antwoorden direct in PKK zijn te vinden.
- Er zijn vragen die wat dieper inzicht in de leerstof vergen.
- Een aantal vragen vereisen de handigheid om de leerstof rekenenderwijs toe te passen.
- Sommige vragen en antwoorden behelzen enige uitbreiding van de leerstof.
- Af en toe bieden vragen de gelegenheid om fouten in PKK te redresseren.

De indeling in hoofdstukken volgt PKK op de voet (daarom ontbreekt ook hoofdstuk 10, dat in PKK uitsluitend materiaalgegevens bevat). Er zijn echter, evenals in PKK, talloze dwarsverbanden met andere hoofdstukken. Polymeerkunde en -technologie laten zich nu eenmaal niet strak indelen in los van elkaar staande gebieden!

Suggesties voor verbetering of aanvulling zijn van harte welkom!

Delft, mei 1994

A.K. van der Vegt

Bij de tweede druk

In deze tweede druk is een aantal correcties aangebracht, voor het grootste deel op aangeven van oplettende gebruikers. Hiervoor hartelijk dank.

De nummering van vragen en antwoorden is gelijk gebleven.

Als steeds zijn nieuwe suggesties van harte welkom!

Delft, januari 1999

A.K. van der Vegt

Inhoud

WOORD VOORAF	3
1. INLEIDING	5
2. MOLECULAIRE OPBOUW	7
3. GLASTOESTAND EN GLAS-RUBBEROVERGANG	13
4. KRISTALLIJNE POLYMEREN	15
5. RUBBERTOESTAND EN VLOEIBARE TOESTAND	19
6. VISCO-ELASTICITEIT	23
7. MECHANISCHE EIGENSCHAPPEN	26
8. OVERIGE EIGENSCHAPPEN	30
9. SAMENGESTELDE KUNSTSTOFFEN	32
11. VORMGEVING	36
ANTWOORDEN	41
1. Inleiding	41
2. Moleculaire opbouw	44
3. Glastoestand en glas-rubberovergang	53
4. Kristallijne polymeren	56
5. Rubbertoestand en vloeibare toestand	64
6. Visco-elasticiteit	69
7. Mechanische eigenschappen	74
8. Overige eigenschappen	80
9. Samengestelde kunststoffen	83
11. Vormgeving	88

1

Inleiding

- 1.1. Noem een twintigtal hoogmoleculaire stoffen van natuurlijke (zowel plantaardige als dierlijke) oorsprong, die als zodanig als technische materialen gebruikt worden.
- 1.2. Noem een tiental technisch gebruikte materialen op basis van 'half-synthetische' polymeren, en verklaar de toevoeging 'half' bij elk ervan.
- 1.3. Waarom zijn de koolwaterstoffen, verkregen uit een kraakproces, bij uitstek geschikt voor het maken van synthetische polymeren?
- 1.4. Waarom zijn polymeren, opgebouwd uit diënen, in het bijzonder geschikt om als technische rubbers te worden toegepast?
- 1.5. Welke soorten ketenstructuur kunnen ontstaan bij polymerisatie van butadiëen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)?
- 1.6. Waarom kunnen etheen-propeen copolymeren en polyisobuteen niet op de gebruikelijke manier ge vulcaniseerd worden? Hoe worden ze gemodificeerd om ze toch voor dit doel geschikt te maken?
- 1.7. Hoe kunnen polymeren gevormd worden vanuit verzadigde monomeren?
- 1.8. Op welke twee manieren kan een driedimensionaal netwerk gevormd worden?
- 1.9. Wat betekent de naam 'thermoharders'? Waarom kan deze benaming tot misverstanden aanleiding geven?
- 1.10. Wat is het verschil tussen thermoplasten enerzijds en thermoharders en rubbers anderzijds?
- 1.11. Wat is het verschil tussen thermoharders en technische rubbers?
- 1.12. Wat is het verschil tussen thermoplastische rubbers en gewone rubbers?
- 1.13. Wat is het verschil tussen thermoplastische rubbers en thermoplasten?
- 1.14. Noem de verreweg het meest gebruikte thermoplasten, thermoharders en synthetische rubbers.
- 1.15. Noem de drie hoofdtypen van PE. Waarin verschillen deze?

1.16. Noem een aantal polymeren (zowel thermoplasten, thermoharders als rubbers), waarin styreen een rol speelt.

1.17. Noem een polymeer dat niet in een normaal vormgevingsproces tot een eindprodukt gevormd kan worden. Hoe vindt vormgeving dan plaats? Welke soortgelijke polymeren zijn beter geschikt voor verwerkingsprocessen?

1.18. Noem een polymeer met een extreem hoge temperatuurbestandheid, en enkele leden van dezelfde familie.

1.19. Noem een aantal samengestelde kunststoffen.

1.20. Wanneer en voor welk doel worden de volgende stoffen aan een polymeer toegevoegd?

- | | | |
|----------------------|------------------------------|--------------------|
| a. fijn roet | b. krijt | c. glasvezels |
| d. weekmaker | e. mica | f. versnellers |
| g. glijmiddelen | h. zwavel | i. pentaan |
| j. houtmeel | k. antioxidanten | l. siliciumcarbide |
| m. UV-stabilisatoren | n. antistatische hulpstoffen | o. rubberdeeltjes |

2

Moleculaire opbouw

- 2.1.** In welke opzichten kunnen de hoofdketens van polymeren verschillen?
- 2.2.** *a.* Noem vier polymeren waarbij de zijgroepen uitsluitend waterstofatomen zijn.
b. Noem enkele vinylpolymeren van het type $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$.
c. Noem enkele vinylideenpolymeren, $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$.
- 2.3.** Van drie polymeren, PE, PS en PA-12, bedraagt de polymerisatiegraad 500.
 – Bereken hun molmassa's.
 – Bereken voor elk de lengte van de gestrekte keten ('contour length').
 – Voor welke soorten PE en PS kan de vorige vraag zonder meer beantwoord worden?
- 2.4.** Als we een keten met een molmassa ('molgewicht') van 80.000 g/mol leggen naast een keten met 120.000 g/mol, waarom is de 'gewichtsgemiddelde' molmassa dan niet 100.000 g/mol? Wat stelt de waarde 100.000 dan wel voor, en hoe groot is het gewichtsgemiddelde, \bar{M}_w ?
- 2.5.** Definieer n_i , w_i , z_i , en \bar{M}_n , \bar{M}_w en \bar{M}_z . Hoe groot zijn $\sum n_i$, $\sum w_i$ en $\sum z_i$?
- 2.6.** Toon aan dat \bar{M}_n uit de gewichtsfracties w_i berekend kan worden volgens:
 $1/\bar{M}_n = \sum (w_i/M_i)$.
- 2.7.** Toon aan dat $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i^2$.
- 2.8.** Toon aan dat $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_z = \sum w_i \cdot M_i^2$.
- 2.9.** *a.* Wat is een monodispers polymeer?
b. Hoe is de dispersiegraad D gedefinieerd?
- 2.10.** Hoe zou een (aanvankelijk zeer smalle) molmassaverdeling veranderen als het polymeer, b.v. onder invloed van zuurstof, geleidelijk wordt afgebroken?
- 2.11.** We mengen twee polydisperse polymeren, A en B, die resp. de volgende gemiddelde molmassa's hebben: A: $(\bar{M}_n)_A$, $(\bar{M}_w)_A$ en $(\bar{M}_z)_A$; B: $(\bar{M}_n)_B$, $(\bar{M}_w)_B$ en $(\bar{M}_z)_B$. De massafracties van A en B bedragen resp. w_A en w_B . Geef een formule waaruit de \bar{M}_w het mengsel berekend kan worden.

2.12. We hebben drie partijen, A, B en C van een polymeer, elk met een \bar{M}_w van 60.000 g/mol, terwijl de dispersiegraden ($D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$) respectievelijk 6, 3 en 2 bedragen. Men mengt 10 kg van A met 10 kg van B. Hoeveel kg van C moet men bijmengen om een mengsel met een D van 4 te krijgen?

2.13. Twee polydisperse polymeren met \bar{M}_n resp. 15.000 en 10.000, \bar{M}_w resp. 50.000 en 60.000, en \bar{M}_z resp. 100.000 en 200.000 g/mol, worden in gelijke gewichtshoeveelheden gemengd. Bereken \bar{M}_n , \bar{M}_w en \bar{M}_z van het mengsel.

2.14. Men heeft drie monodisperse polystyreen fracties, A, B en C, waarvan de molmassa's bedragen 76.000, 250.000 en 850.000 g/mol. De intrinsieke viscositeiten $[\eta]$, zoals bepaald in toluen, zijn resp. 0,382, 0,91 en 2,21 dl/g. Bepaal uit deze gegevens de constanten k en a in de Mark-Houwink vergelijking.

2.15. Men mengt 37 gram van A, 18 g van B en 45 g van C met elkaar. Bereken \bar{M}_w en \bar{M}_n van dit mengsel.

2.16. Van het mengsel worden oplossingen in toluen gemaakt met concentraties van 0, 0,1, 0,2, 0,3 en 0,4 g/dl. Deze vloeistoffen hebben in een Ubbelohde viscosimeter doorlooptijden van resp. 95,0, 107,7, 121,4, 136,3 en 152,8 sec. Bepaal de intrinsieke viscositeit van het mengsel en daaruit de gemiddelde molmassa en vergelijk deze met de in de vorige vraag berekende waarden.

2.17. Bereken, ook zonder de bepaling van $[\eta]$, de \bar{M}_v van het mengsel.

2.18. Men mengt een achttal PS fracties met zeer smalle molmassa-verdelingen met elkaar.

fractie nr	1	2	3	4	5	6	7	8
massa (g)	10	18	25	17	12	8	6	4
M (kg/mol)	15	27	39	56	78	104	120	153

- Met welke der fracties komt het mengsel qua smeltviscositeit het meest overeen?
- Hoe verschilt het spuitgietsgedrag van deze fractie t.o.v. dat van het mengsel?
- Welke fractie zou qua slagsterkte het meest met het mengsel overeenkomen?
- Met welk der fracties komt de 'die-swell' het meest overeen?
- Idem voor de elasticiteitsmodulus in vaste toestand.

2.19. Men neemt 50 kg van een monodispers polymeer met $M = 60.000$ g/mol en mengt dit met een bepaalde hoeveelheid van een soortgelijk, eveneens monodispers polymeer met $M = 600.000$ g/mol.

- Hoeveel kg moet men van dit laatste nemen om een aantal gemiddelde molmassa van 100.000 te krijgen?
- Hoe groot zijn dan de gewichtsgemiddelde en z-gemiddelde molmassa's?

2.20. Van een PS met $M = 1.000.000$ g/mol geldt voor de eindpuntsafstand in een kluwen: $(\langle r_0^2 \rangle)^{1/2} = 73,5$ nm. Bereken de 'dichtheid' van een ketenkluwen en vergelijk deze met de dichtheid van PS : 1,05 kg/l.

2.21. We beschouwen nu een PS met $M = 10.000$ g/mol. Bereken ook hiervoor de 'verdunningsgraad'.

2.22. Wat zijn de consequenties van boven gevonden resultaten voor het begrip 'verdunde oplossing' (d.w.z. een oplossing waarin de ketenkluwens elkaar niet wederzijds penetreren)?

2.23. Hoe zou dit tot uiting komen bij een bepaling van de intrinsieke viscositeit?

2.24. Twee partijen PE, A en B, met resp. $\bar{M}_w = 200.000$ en 30.000 g/mol, worden met elkaar gemengd met het doel een \bar{M}_w van 81.000 te krijgen. Beide partijen hebben dezelfde vorm van de molmassaverdeling, met $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n = 5$, en $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 3$.

Bereken het benodigde aantal kilogrammen van elk der componenten om 1000 kg van het gewenste mengsel te maken. Bereken \bar{M}_n en \bar{M}_z van het mengsel, en ga na in hoeverre de eigenschappen zullen verschillen van die van een direct vervaardigde partij, met $M_w = 81.000$ g/mol en met dezelfde soort verdeling als A en B.

2.25. De intrinsieke viscositeit is aan de molmassa gerelateerd volgens de Mark-Houwink-vergelijking, $[\eta] = k \cdot M^a$.

a. In welk gebied ligt de exponent a meestal?

b. Hoe ligt, bij een polydispers polymeer, het uit de M-H-vergelijking bepaalde gemiddelde, \bar{M}_v , ten opzichte van gewichts- en aantalgemiddelde molmassa?

c. In welke gevallen kan \bar{M}_v hoger zijn dan \bar{M}_w ?

2.26. Naast elkaar liggen twee witte blokjes; het ene is een polymeer, het andere een laag-moleculaire stof. Beide zijn oplosbaar in hetzelfde oplosmiddel. Noem een paar eenvoudige manieren om in het laboratorium vast te stellen welke van beide blokjes uit een polymeer bestaat.

2.27. Verklaar waarom de polydispersiteitsparameter $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ bij een ideaal polycondensatieproces ongeveer gelijk is aan 2.

2.28. Men voegt gelijke molaire eenheden 1,2 ethaandiol en benzeen-1,4 dicarbonzuur bij elkaar om deze te laten reageren tot een polymeer.

a. Hoe groot is de massaverhouding der componenten?

b. Geef de reactie tussen de componenten weer. Hoe heet het gevormde polymeer?

c. Wat betekenen de letters in de formule $P = 1/(1 - p)$?

d. Welke omzettingsgraad is vereist om een aantalgemiddelde molmassa van

40.000 g/mol te bereiken? Hoe groot is dan de gewichtsgemiddelde molmassa?
 e. Door welke omstandigheden zou het bereiken van deze omzettingsgraad verhindert kunnen worden?

2.29. Bij welk soort polymerisatieproces kan een polymeer met D dicht bij 1 verkregen worden?

2.30. Noem enkele bepalingsmethoden voor \bar{M}_n , voor \bar{M}_w en voor \bar{M}_z , en beschrijf de principes waarop deze methodes berusten.

2.31. Van een polymeer in oplossing wordt in een viscosimeter gevonden:

looptijd oplosmiddel		100	sec
looptijd oplossing	0,05 g/dl	106,25	sec
	0,1 g/dl	115	sec
	0,15 g/dl	126,25	sec
	0,2 g/dl	140	sec

Hoe groot is de intrinsieke viscositeit $[\eta]$?

2.32. Als $[\eta]$ voor eenzelfde soort polymeer met $M = 5 \cdot 10^4$ en $M = 8 \cdot 10^5$ respectievelijk de waarden 0,5 en 2 dl/g heeft, hoe groot is dan M van het onderzochte monster?

2.33. Bepaal de constanten in de Mark-Houwink vergelijking voor deze combinatie van polymeer en oplosmiddel.

2.34. a. Een monodispers polymeer met $M = 2 \cdot 10^4$ is verontreinigd met 2 gew.% polymeer met $M = 200$. Bereken \bar{M}_n , \bar{M}_w en \bar{M}_z .

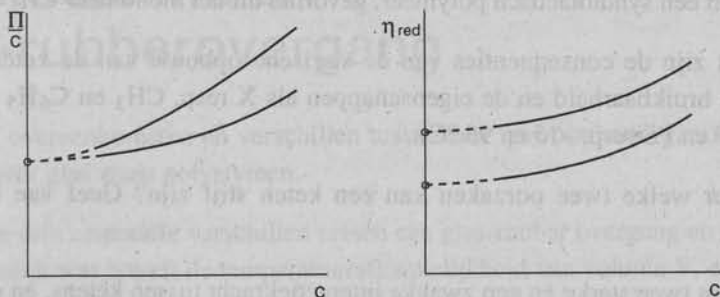
b. Nu bevat het polymeer met $M = 2 \cdot 10^4$, 2 gew.% ketens met $M = 2.000.000$. Bereken ook hiervoor \bar{M}_n , \bar{M}_w en \bar{M}_z .

2.35. Men meet bij 25 °C osmotische drukken van een polymeer in oplossing bij verschillende concentraties c en vindt de volgende vloeistofhoogten:

c (g/dl)	h (mm)
0,12	6,50
0,18	9,94
0,25	14,05
0,33	18,8
0,45	26,6

Bepaal uit deze resultaten \bar{M}_n . De dichtheid van het oplosmiddel is 0,903 g/cm³, $R = 8,314$ J/K·mol, $g = 9,81$ m/s².

2.36. De twee grafiekjes geven (verzonnen) meetresultaten weer van osmosemetingen (Π/c tegen c) en metingen van de oplossingsviscositeit (η_{red} tegen c), elk met twee oplosmiddelen (A en B). Verklaar waarom in het eerste geval extrapolatie tot dezelfde waarde leidt en in het tweede geval tot verschillende waarden.



Figuur 2.1. Figuur bij vraagstuk 2.36

2.37. Waarom neemt de gevoeligheid van de bepaling van de intrinsieke viscositeit toe met toenemende molmassa, doch af bij de bepaling van de osmotische druk?

2.38. Nylon-6.6 wordt twee maal door een ideaal polycondensatieproces gemaakt uit adipinezuur $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ en hexamethyleendiamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$. In het eerste geval (A) bedraagt de omzettingsgraad $p = 0,99$, in het tweede geval (B) is $p = 0,995$. Bereken \bar{M}_n en \bar{M}_w voor beide gevallen.

2.39. Men mengt 30 gew.% van A met 70 gew.% van B. Bereken \bar{M}_n en \bar{M}_w van het mengsel.

2.40. Hoe kan men zonder veel rompslomp van het meten van oplossingsviscositeiten bij verschillende concentraties, toch een eenvoudige vergelijkende maat vinden voor de gemiddelde molmassa?

2.41. Voor PVC gebruikt men k-waarden, zoals $k = 55$, $k = 70$ etc. Wat is de betekenis van deze waarden, zowel moleculair als technologisch?

2.42. Waarom is de smeltindex, zoals b.v. gebruikt voor PE, PP en ABS, een nuttige en functionele maat voor de molmassa?

2.43. Twee typen, A en B, van hetzelfde polymeer geven bij een lichtverstrooiingsmeting dezelfde waarde voor M . De intrinsieke viscositeit van A is echter hoger dan die van B. Hoe liggen de osmotische drukken van A en B ten opzichte van elkaar?

2.44. Op welk principe berust GPC (gel-permeation chromatography of SEC, size-exclusion chromatography)? Hoe kan men uit het resultaat van zo'n bepaling de diverse gemiddelde molmassa's zoals \bar{M}_n , \bar{M}_w en \bar{M}_z bepalen?

2.45. In welke opzichten kan een polymeerketen onregelmatig zijn opgebouwd? Geef van elk voorbeelden.

2.46. Geef schematisch het verschil in opbouw weer van een isotactisch, een atactisch en een syndiotactisch polymeer, gevormd uit het monomeer $\text{CH}_2=\text{CHX}$.

2.47. Wat zijn de consequenties van de sterische opbouw van de keten voor de praktische bruikbaarheid en de eigenschappen als X resp. CH_3 en C_6H_5 voorstelt? (T_g van PP en PS resp. -15 en 95 °C).

2.48. Door welke twee oorzaken kan een keten stijf zijn? Geef van beide een voorbeeld.

2.49. Noem twee sterke en een zwakke interactiekracht tussen ketens, en geef voorbeelden van polymeren waarbij deze optreden.

2.50. Wat verstaat men onder de vernettingsdichtheid? Noem nog een ander maat om de vernettingsgraad te karakteriseren. Hoe kunnen deze grootheden bepaald worden?

2.51. Wat is het verschil tussen chemische en fysische vernetting? Geef voorbeelden van beide. Hoe komt het verschil tot uiting in de eigenschappen van het netwerk?

3

Glastoestand en glas-rubberovergang

- 3.1.** Geef overeenkomsten en verschillen tussen een 'gewoon' anorganisch glas en een polymeer glas zoals polystyreen.
- 3.2.** Noem drie essentiële verschillen tussen een glas-rubber overgang en een smelt-punt, namelijk wat betreft de temperatuurafhankelijkheid van volume V , enthalpie H en entropie S rondom deze overgangstemperaturen.
- 3.3.** Waarom kunnen, even boven T_g , nog geen hele ketens ten opzichte van elkaar bewegen? Wanneer is dit wèl het geval?
- 3.4.** Noem enkele voorbeelden waarbij afstandsvergroting tussen de ketens leidt tot een lagere T_g .
- 3.5.** Waarom is het niet mogelijk om de glas-rubber overgang te beschouwen als een thermodynamisch tweede-orde overgangspunt?
- 3.6.** Polyhexeen-1 en polymethylpenteen hebben beide een C_4H_9 -zijgroep aan de hoofdketen. Hun T_g 's zijn resp. -50 en $+30$ °C. Verklaar dit verschil.
- 3.7.** Kijkend naar de reeks:

PE	($-CH_2-CH_2-$)	$T_g = -120$ °C
PP	($-CH_2-CH-CH_3-$)	= -15 °C
PVC	($-CH_2-CH-Cl-$)	= 90 °C

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

Daarnaast beschouwen we een soortgelijke reeks:

BR	($-CH_2-CH=CH-CH_2-$)	$T_g = -90$ °C
IR	($-CH_2-C-CH_3=CH-CH_2-$)	= -73 °C
CR	($-CH_2-C-Cl=CH-CH_2-$)	= -50 °C

Verklaar waarom de verschillen in T_g nu aanzienlijk kleiner zijn.

3.8. We vergelijken de T_g van PMMA (110 °C) eerst met die van polymethylacrylaat (5 °C) en daarna met die van poly(n-butylmethacrylaat) (25 °C) en van poly(n-octylmethacrylaat) (-20 °C). Hoe kunnen de verschillen verklaard worden?

3.9. Een amorfe kunststof vertoont soms twee overgangen, binnen of vanuit de glastoestand. Noem drie mogelijke oorzaken voor dit verschijnsel.

3.10. De T_g van een SBR is -65 °C. Waardoor wordt deze bepaald?

Bij SBS vinden we twee glas-rubber overgangen, namelijk bij -90 en +85 °C. Verklaar deze waarden, als de T_g van PS 95 °C is.

3.11. Welke analogie bestaat er, wat betreft glas-rubber overgangen, tussen copolymeren en polymeermengsels?

2.12. Duidt de aanwezigheid van een enkele glas-rubber overgang noodzakelijkerwijs op volledige menging op moleculaire schaal?

3.13. Waarom wordt de ligging van T_g beïnvloed door vernetting?

3.14. Een polybutadiëenrubber (BR) met molmassa 200.000 g/mol wordt zodanig ge vulcaniseerd met zwavel dat elke keten gemiddeld op vier plaatsen met een andere keten verbonden is. Verklaar waarom de T_g van deze ge vulcaniseerde rubber nauwelijks verschilt van die in onvernette toestand.

3.15. Waarom is de T_g van een polyamide variabel?

4

Kristallijne polymeren

4.1. Noem een reden dat sommige polymeren met regelmatige ketens, zoals PC, PPE, PIB, cis-polyisopreen, cis-polybutadien, niet kristalliseren.

4.2. Waarom zou kristallisatie voor deze polymeren ongewenst zijn?

4.3. Men streeft bij het maken van IR en BR naar het hoogst mogelijke cis-gehalte, dus naar een maximale ketenregelmaat, hoewel (vraag 2) kristallisatie ongewenst is! Waarom?

4.4. Geef de thermodynamische formule van het smeltpunt en beschrijf de daarin optredende grootheden. Geef aan met welke keteneigenschappen deze grootheden samenhangen.

4.5. Schat het smeltpunt van PVC (uiteraard met een regelmatige keten), als het glaspoint $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ bedraagt. Zou een stereospecifiek PVC een bruikbare thermoplast kunnen zijn?

4.6. Voor een aantal leden van de reeks der alkanen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (onvertakt), vindt men de volgende smeltpunten ($^{\circ}\text{C}$):

$$n = 8: -56,8 \quad n = 10: -29,7 \quad n = 15: 10,0 \quad n = 20: 36,66 \quad n = 32: 69,7$$

Schat uit deze gegevens het smeltpunt van PE met behulp van de formule:

$$\frac{1}{T_m} = a + \frac{b}{M}$$

Bespreek de vraag of in de praktijk het smeltpunt van PE noemenswaardig van de ketenlengte afhangt.

4.7. Waarom kunnen polymeren over het algemeen niet volledig kristallijn zijn? Noem een (technisch) voorbeeld waarbij, bij uitzondering, vrijwel volledige kristallisatie bereikt wordt. Hoe wordt dit gerealiseerd?

4.8. Twee monsters PP uit dezelfde partij vertonen smeltpunten van resp. 161 en $165\text{ }^{\circ}\text{C}$. Waaraan is dit verschil toe te schrijven?

4.9. Hoe zou voor de twee monsters uit de vorige vraag de breedte van het smelt-traject verschillen?

4.10. De smeltpunten van PETP en PBTP zijn resp. 260 en 210 °C. Wat is de oorzaak van dit verschil? Waarom wordt, in een aantal toepassingen zoals spuitgietprodukten, toch dikwijls aan PBTP de voorkeur gegeven boven PETP?

4.11. Hoe zou men, in spuitgietprodukten, uit PETP toch semi-kristallijne produkten kunnen maken?

4.12. In welke processen kan PETP op een andere manier tot snelle kristallisatie gebracht worden?

4.13. Wat de vorige vraag betreft, welke analogie vinden we bij rubbers?

4.14. Wat is de kritische kiemgrootte r_k ? Door welke, elkaar tegenwerkende, verschijnselen wordt deze grootte bepaald? Welke grootte speelt in de formule voor r_k de belangrijkste rol? Hoe komt deze grootte in de formule voor?

4.15. Voor een polymeer wordt voor de maximale kristallisatiesnelheid gevonden: met $M = 87.000$: $v_{kr} = 98 \mu\text{m}/\text{min}$ en met $M = 143.000$: $v_{kr} = 23 \mu\text{m}/\text{min}$. Verklaar dit verschil kwantitatief.

4.16. Polyamiden (nylons) behoren te kristalliseren. Waarom? Er zijn, bij uitzondering, ook amorphe polyamiden. Aan welke eisen moeten de ketens van deze polymeren voldoen?

4.17. Waarom nemen de T_g 's en de T_m 's van polyamiden (PA-n) af met toenemende n? Waarom vertoont de curve van T_m tegen n een zig-zag vorm?

4.18. Een niet-kristalliserend polymeer wordt:

A. langzaam afgekoeld van $T_1 = T_g + 50 \text{ K}$ naar $T_2 = T_g - 50 \text{ K}$,

B. daarna langzaam opgewarmd naar T_1 ,

C. daarna snel afgekoeld naar T_2 ,

D. vervolgens langdurig op T_2 gehouden.

– Geef in een schematische grafiek (volume - temperatuur) aan hoe het volume bij A, B, C en D achtereenvolgens verandert.

– Doe hetzelfde voor een kristalliseerbaar polymeer, waarbij nu $T_1 = T_m + 50 \text{ K}$ en $T_2 = T_m - 50 \text{ K}$.

4.19. Polyetheentereftalaat wordt vanuit de smelt *achtereenvolgens* als volgt behandeld:

A. snel gekoeld tot kamertemperatuur; het blijkt nu amorf te zijn en bij deze temperatuur voor onbepaalde tijd amorf te blijven,

B. naar een hogere temperatuur gebracht, b.v. 80 °C, en daar geruime tijd op te blijven; het kristalliseert nu gedeeltelijk.

- C. afgekoeld naar 20 °C,
 D. opgewarmd tot boven het smeltpunt.
- Wat volgt uit de waarnemingen omtrent de ligging van T_g ?
 - Schat in welk temperatuurgebied T_m zou kunnen liggen.
 - Verklaar de waarneming onder B.
 - Verklaar waarom bij een bepaalde temperatuur de kristallisatie maximaal snel verloopt. Hoe ligt die temperatuur t.o.v. de karakteristieke overgangspunten van het polymeer?
 - Schets in een volume-temperatuur diagram het volumeverloop tijdens A, B, C en D.
 - Schets in een log E-T diagram schematisch hoe de elasticiteitsmodulus van de temperatuur afhangt voor de toestanden bereikt na A resp. C.
 - Noem enkele technologische consequenties van het bovengeschetste gedrag van PETP.

4.20. De afmetingen van de orthorhombische eenheidscel van kristallijn PE zijn: 0,740, 0,493 en 0,253 nm. Bereken hieruit de dichtheid van kristallijn PE.

4.21. Verklaar de formule voor de kristallijne volume fractie:

$$\varphi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a}$$

Hoe luidt de formule voor de kristallijne massafractie?

4.22. Een hoeveelheid van 0,1 gram PP (smeltpunt 165 °C) wordt in een dilatometer gesmolten en vervolgens snel gekoeld tot 150 °C. Bij 150 °C worden voor het volume als functie van de tijd de volgende waarden gevonden:

tijd (sec)	0	500	1000	1500	2000	2500
vol (mm ³)	120,00	119,16	114,97	110,94	110,04	110,00

- onderzoek of dit gedrag beschreven kan worden met de vergelijking van Avrami: $\Delta V = (\Delta V)_\infty [1 - \exp(-c \cdot t^\alpha)]$, en bepaal de waarden van c en α .
- Welke conclusies kunnen uit de waarde van α getrokken worden?
- Hoe zouden c en α veranderen als de proef bij 155 °C zou zijn uitgevoerd?
- Bepaal de kristallisatiegraad in de eindtoestand, aannemend dat kristallijn PP bij 150 °C een dichtheid van 937 kg/m³ heeft.

4.23. Bereken de kristallijne volumefracties voor een LDPE met $\rho = 0,91$ g/cm³ en voor een HDPE met $\rho = 0,965$ g/cm³. ($\rho_{am} = 0,855$, $\rho_{kr} = 1,00$ g/cm³)

4.24. Uit het antwoord op de vorige vraag blijkt dat de HDPE een twee maal zo grote kristallijne volumefractie heeft. Je zou dus misschien verwachten dat de stijfheid ook twee maal zo hoog is (de stijfheid van de amorfe fase, in de rubbertoestand, is verwaarloosbaar klein). We vinden echter dat de HDPE een meer dan 10 maal zo hoge elasticiteitsmodulus heeft als de LDPE. Wat kan daarvan de oorzaak zijn?

4.25. Waarom is een semi-kristallijn polymeer meestal niet transparant? Wanneer kan het wel transparant zijn?

4.26. Waarom neemt men, om een supersterke polyetheen vezel te maken, een PE met een zo hoog mogelijke molmassa?

4.27. Wanneer gaat de bewering dat semi-kristallijne polymeren meer kruip vertonen dan amorfe, wèl op en wanneer niet?

4.28. Wat is het verschil tussen lyotrope en thermotrope LCP's (vloeibaar-kristallijne polymeren)? In welke gevallen is het essentieel noodzakelijk om òf de ene òf de andere soort te gebruiken?

4.29. In hoeverre zijn de drie 'karakteristieke' temperaturen van een polymeer, T_g , T_m en T_v te beschouwen als materiaalconstanten? Indien dit niet het geval is, door welke oorzaken kunnen ze dan veranderen?

4.30. Noem een soort polymeren waarbij zowel T_g , T_m als T_v van belang zijn.

4.31. Idem (twee gevallen) waarbij slechts twee overgangen optreden.

4.32. Idem (twee gevallen) met slechts één overgang.

4.33. Waarom is een semi-kristallijn polymeer tussen T_g en T_m slagvast?

5

Rubbertoestand en vloeibare toestand

5.1. De vrije energie van een gerekt polymeerstaafje wordt gegeven door $F = U - T \cdot S$. Geef de betekenis van de gebruikte symbolen.

5.2. Hoe verandert F bij rekken van het staafje? Geef aan hoe dF/dl er uit ziet bij een polymeer in de glastoestand en één in de rubbertoestand. Verklaar het verschil.

5.3. Waarom is dS/dl onafhankelijk van de temperatuur?

5.4. Een polyisopreen rubber IR wordt ge vulcaniseerd met 0,5 gew.% zwavel ($S = 32$, $C = 12$, $H = 1$ g/mol). Alle zwavel wordt gebruikt en de brugketens bevatten elk 8 S-atomen.

- Hoeveel monomeereenheden bevinden zich gemiddeld tussen twee cross-links?
- Toon aan dat de elasticiteitsmodulus, E , bij 25 °C, volgens de formule $E = 3\rho RT/M_c$, 264 kPa zou moeten bedragen ($\rho = 0,91$ g/cm³, $R = 8,31$ J/molK, en denk om de eenheden!).
- Als in werkelijkheid voor het vulcanisaat $E = 1,5$ MPa gevonden wordt, hoe kunt u dan het verschil met de onder b berekende waarde verklaren?
- Geef een globale argumentatie voor de plaatsing van T en van M_c in de formule.

5.5. Een *ongevulcaniseerde* butadienrubber vertoont bij 20 °C in een snelle trekproef een elasticiteitsmodulus van 2,2 MPa. De soortelijke massa is 0,91 g/cm³.

- Bereken M_c uit de formule $E = 3\rho RT/M_c$ ($R = 8,314$ J/molK). Wat stelt M_c in dit geval voor?
- Hoe groot zou, volgens de formule, E zijn bij 100 °C? Waarom vindt men in werkelijkheid een waarde die aanzienlijk lager is, zelfs dan die bij 20 °C?

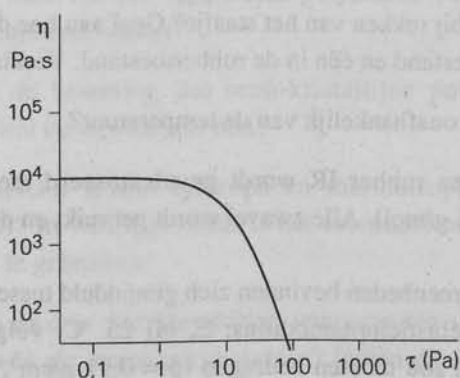
5.6. Schets het verloop van $\log E$ tegen T voor:

- een ongevulcaniseerde rubber,
- voor dezelfde rubber, maar nu licht ge vulcaniseerd,
- idem, nu sterk vernet.
- Besprek de verschillen in T_g tussen de drie gevallen.
- Idem tussen de verschillen in het E -niveau boven T_g .
- Wat is bij b en c de vorm van de curve boven T_g ?

5.7. Een rubberballonnetje (ideaal vulcanisat, ideaal rubbergedrag, niet lek) wordt opgeblazen en dan langdurig op een koude plaats ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) bewaard. Het heeft nu een diameter van 20 cm. Men brengt het daarna over naar een warme kamer ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Wat gebeurt er met de diameter?

5.8. Waarom is de vloeitemperatuur niet een 'echte', voor een bepaald polymeer karakteristieke, overgang van de rubbertoestand naar de vloeibare toestand?

5.9. In de figuur is voor een bepaald polymeer de schijnbare viscositeit, η , uitgezet tegen de schuifspanning, τ , beide op een logarithmische schaal.



Figuur 5.1. Figuur bij vraagstuk 5.9.

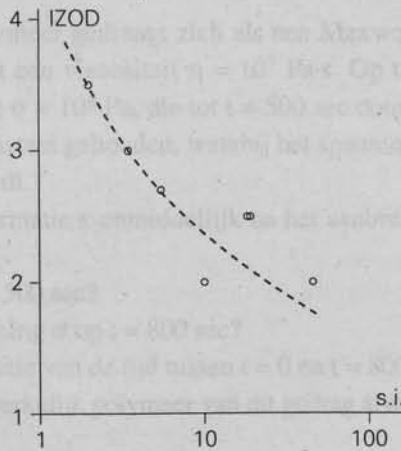
- Schets schematisch hoe de curve er uit ziet voor eenzelfde polymeer, doch met een tweemaal zo grote molmassa. Welk gemiddelde is hierbij de bepalende grootte? Hoeveel verschuift de curve ongeveer?
- Doe hetzelfde voor een type met dezelfde molmassa als in de oorspronkelijk getekende curve, doch nu met een bredere molmassaverdeling.
- Men gebruikt dikwijls de 'power-law' om het niet-Newtons gedrag te karakteriseren: $\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$. Op welk gedeelte van de oorspronkelijk getekende curve is deze benadering van toepassing en hoe groot is dan de helling van dat deel van de curve als $n = 0,5$?
- Noem enkele consequenties van de breedte der molmassa distributie voor het verwerkingsgedrag. Onderscheid daarbij verschillende typen proces.

5.10. Waarom is het plotten van $\log \eta$ tegen $\log \tau$ nuttiger dan $\log \eta$ tegen $\log \dot{\gamma}$?

- Welke beperking heeft de waarde van de smeltindex voor het voorspellen van het verwerkingsgedrag van een polymeer?
- Hoe kan men de condities bij het bepalen van de s.i. veranderen om een betere uitspraak te krijgen?

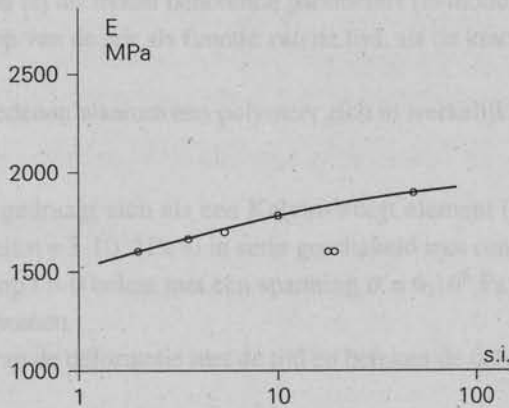
c. Wat zegt de verhouding van de aldus op twee manieren gemeten s.i. waarden over de ketenstructuur van het polymeer?

5.12. Figuur 5.2 geeft gepubliceerde waarden voor de slagsterkte van een aantal PP's (homopolymeren), uitgezet tegen de smeltindex. Er blijkt een duidelijke trend te zijn van een afname van de slagsterkte bij toenemende smeltindex, (afgezien van twee soorten die, volgens opgave, een smallere molmassaverdeling hebben). Verklaar deze gegevens.



Figuur 5.2. Figuur bij vraagstuk 5.12

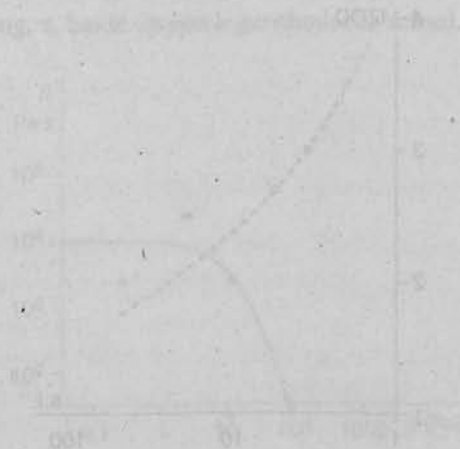
5.13. Uit dezelfde bron als bij vraag 5.12 komt de buigingsmodulus als functie van de smeltindex (zie figuur 5.3). Ook hier is een trend zichtbaar, namelijk: toenemende E bij toenemende s.i., waarbij de twee typen met smalle MMV een lagere stijfheid hebben. Verklaar deze waarnemingen.



Figuur 5.3. Figuur bij vraagstuk 5.13

5.14. Kunnen dit soort trends, namelijk een veranderende slagsterkte en van stijfheid bij veranderende molmassa, ook verwacht worden bij PE?

5.15. Noem vier effecten van het elastisch gedrag van vloeibare polymeren op het verwerkingsgedrag c.q. de eigenschappen van het eindproduct.



Figuur 5.1. Relatie tussen M_w en mechanische eigenschappen.

Figuur 5.2. Relatie tussen M_w en mechanische eigenschappen.

5.13. In de afbeelding hieronder is de relatie tussen de molmassa en de mechanische eigenschappen van een aantal polymeren afgebeeld. De x- en y-assen zijn logaritmisch schaalde. De y-assen zijn de modulus (E) en de slagsterkte (K). De x-assen zijn de molmassa (M_w). De afbeelding toont twee sets van gegevens. De eerste set (links) betreft een polymerenreeks met M_w waarden van 10⁴ tot 10⁶. De tweede set (rechts) betreft een polymerenreeks met M_w waarden van 10⁵ tot 10⁷. In beide gevallen neemt de modulus (E) met de molmassa toe, terwijl de slagsterkte (K) eerst toeneemt en daarna afneemt.

5.14. Het is bekend dat de modulus (E) van een polymeer toeneemt met de molmassa. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de modulus. De slagsterkte (K) daarentegen neemt eerst toe en daarna af. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de slagsterkte. De afname van de slagsterkte bij hoge molmassa kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een afname van de slagsterkte.

5.15. De elastische eigenschappen van vloeibare polymeren hebben een invloed op het verwerkingsgedrag van deze polymeren. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de modulus. De slagsterkte (K) daarentegen neemt eerst toe en daarna af. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de slagsterkte. De afname van de slagsterkte bij hoge molmassa kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een afname van de slagsterkte.

5.16. Wanneer de molmassa van een polymeer toeneemt, neemt de modulus (E) toe en de slagsterkte (K) af. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de modulus. De slagsterkte (K) daarentegen neemt eerst toe en daarna af. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de slagsterkte. De afname van de slagsterkte bij hoge molmassa kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een afname van de slagsterkte.

5.17. De modulus (E) van een polymeer neemt toe met de molmassa. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de modulus. De slagsterkte (K) daarentegen neemt eerst toe en daarna af. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de slagsterkte. De afname van de slagsterkte bij hoge molmassa kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een afname van de slagsterkte.

5.18. De modulus (E) van een polymeer neemt toe met de molmassa. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de modulus. De slagsterkte (K) daarentegen neemt eerst toe en daarna af. Dit kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een toename van de slagsterkte. De afname van de slagsterkte bij hoge molmassa kan worden verklaard door het feit dat de ketenkettingen langer worden en daardoor beter kunnen worden uitgelijnd. Dit leidt tot een afname van de slagsterkte.

Figuur 5.3. Relatie tussen M_w en mechanische eigenschappen.

6

Visco-elasticiteit

6.1. In hoeverre kan een Maxwell-element (veer en demper in serie) model staan voor het werkelijke gedrag van een polymeer?

6.2. Een vloeibaar polymeer gedraagt zich als een Maxwell-element: een veer met $E = 10^5$ Pa in serie met een viscositeit $\eta = 10^7$ Pa·s. Op $t = 0$ wordt het materiaal belast met een spanning $\sigma = 10^4$ Pa, die tot $t = 500$ sec constant blijft. Vanaf $t = 500$ wordt de deformatie constant gehouden, waarbij het spanningsverloop als functie van de tijd geregistreerd wordt.

- Hoe groot is de deformatie ϵ onmiddellijk na het aanbrengen van de belasting op $t = 0$?
- Hoe groot is ϵ op $t = 500$ sec?
- Hoe groot is de spanning σ op $t = 800$ sec?
- Schets σ en ϵ als functie van de tijd tussen $t = 0$ en $t = 800$ sec.
- In hoeverre zal een werkelijk polymeer van dit gedrag afwijken?

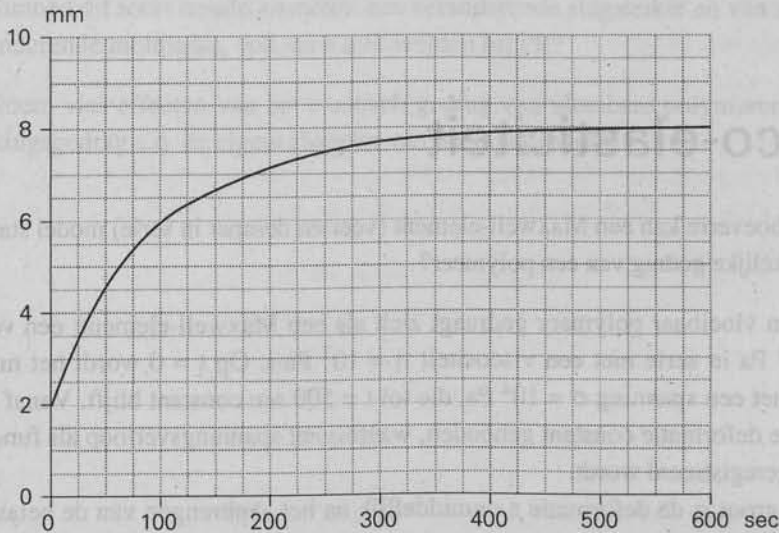
6.3. In hoeverre kan een Kelvin-Voigt element (veer en demper parallel) model staan voor het gedrag van een polymeer?

6.4. Een kunststof staafje, 10 cm lang, 1 cm breed, 1 mm dik, wordt in lengterichting belast met een kracht van 600 N. Onder invloed van die kracht vertoont het een rek als functie van de tijd zoals weergegeven in figuur 6.1.

- Bedenk een veren-demper model dat dit gedrag zou kunnen beschrijven.
- Bepaal of schat de bij dit model behorende parameters (E-moduli en viscositeit).
- Schets het verloop van de rek als functie van de tijd, als de kracht na 250 sec wordt weggenomen.
- Noem een paar redenen waarom een polymeer zich in werkelijkheid niet volgens dit patroon gedraagt.

6.5. Een polymeer gedraagt zich als een Kelvin-Voigt element (veer $E_1 = 3 \cdot 10^8$ Pa, parallel aan viscositeit $\eta = 3 \cdot 10^{14}$ Pa·s) in serie geschakeld met een veer $E_2 = 3 \cdot 10^9$ Pa. Het systeem wordt op $t = 0$ belast met een spanning $\sigma = 6 \cdot 10^6$ Pa; na $3 \cdot 10^6$ sec wordt de spanning weggenomen.

Schets het verloop van de deformatie met de tijd en bereken de deformatie (%)



Figuur 6.1. Figuur bij vraagstuk 6.4.

- a. vlak na belasten,
- b. vlak voor ontlasten,
- c. vlak na ontlasten,
- d. $3 \cdot 10^6$ sec na ontlasten.

6.6. In het vorige vraagstuk wordt verondersteld dat de rek na het opheffen van de spanning verloopt volgens $\epsilon = \epsilon_0 \exp(-t/\tau)$. Bewijs dat dit waar is op grond van het superpositiebeginsel.

6.7. Een 20 cm lang staafje van een polymeer met een doorsnede van 1 cm^2 wordt belast met een kracht van 10.000 N. Na $1\frac{1}{2}$ uur is het 25 cm lang geworden. Als de kracht dan wordt weggenomen, kan de rek worden weergegeven door: $\Delta l = 4 \cdot \exp(-2t)$ cm, met t in uren vanaf het opheffen van de kracht. Verzin een veren - demper model dat dit gedrag kan weergeven.

6.8. Dezelfde vraag als 7, maar nu is de rek na het wegnemen van de kracht gegeven door: $\Delta l = 4 \cdot \exp(-2t) + 0,5$ cm.

6.9. Een Maxwell-element (veer E met demper η in serie) wordt onderworpen aan een trekproef met constante reksnelheid. Hoe ziet het spannings - rek diagram eruit?

6.10. Dezelfde vraag als 9, maar nu voor een Kelvin-Voigt element (veer E en viscositeit η parallel).

6.11. Een visco-elastisch systeem wordt onderworpen aan een instantane deformatie van 100%. De hiervoor benodigde spanning bedraagt 2 MPa. De spanning neemt daarna als functie van de tijd af volgens onderstaande tabel.

t (sec)	0,01	0,10	0,20	0,50	1	2	5	10	20	50	100
σ (MPa)	1,99	1,90	1,82	1,61	1,37	1,14	1,01	1,00	1,00	1,00	0,99
t (sec)	200	500	1.000	2.000	5.000	10.000	20.000	50.000			
σ (MPa)	0,98	0,95	0,90	0,82	0,61	0,37	0,14	0,00			

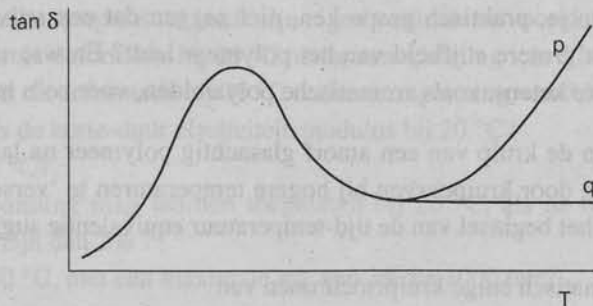
Bedenk een model dat dit gedrag vertoont.

6.12. (De elasticiteitsmodulus van een polymeer wordt dikwijls voorgesteld door een complexe grootheid: $E^* = E_1 + i \cdot E_2$.)

- Wat is de betekenis van E_1 en E_2 in deze formule?
- Hoe kunnen beide grootheden in beginsel gemeten worden, b.v. rondom 1 Hertz?
- Hoe hangt de dempingsfactor, $\tan \delta$, af van deze grootheden?
- Noem enkele gevallen waarin $\tan \delta$ praktisch-technologische betekenis heeft.

6.13. In figuur 6.2 is de dempingsfactor, $\tan \delta$ uitgezet als functie van de temperatuur voor twee gevallen (p en q).

- Voor welke twee soorten polymeren gelden p en q?
- Waar ligt het eerste maximum van beide curven?
- Tot hoever loopt de curve van p door bij verdere temperatuurverhoging?
- Verklaar waarom de curve van q niet tot nul, maar tot een eindige waarde nadert.



Figuur 6.2. Figuur bij vraagstuk 6.13

7

Mechanische eigenschappen

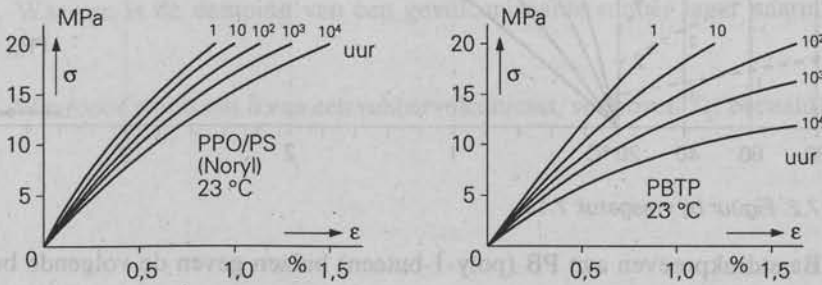
- 7.1.** Een kunststofstaafje, 1 cm breed, 1 mm dik en 10 cm lang, wordt 2 mm uitgerekt. De benodigde kracht is 600 N. Hoe groot is de elasticiteitsmodulus E ?
- 7.2.** Als we over het algemeen een waarde voor de elasticiteitsmodulus E van harde, amorfe, polymeren in de glastoestand rond 3 GPa vinden, waarom is E van polycarbonaat dan slechts 2,1 GPa?
- 7.3.** Waarom verschillen semi-kristallijne polymeren zozeer in stijfheid? Voorbeeld: PEEK: $E = 4$ GPa; PP: $E = 1,3$ GPa, LDPE zelfs tot 0,15 GPa.
- 7.4.** Op welke twee manieren kan de stijfheid van een polymeer vergroot worden?
- 7.5.** Naast elkaar liggen twee gelijk gevormde staafjes; het ene is gewoon PP, het andere bevat een geringe hoeveelheid copolymeer (ter verhoging van de slagsterkte). Hoe kun je op z'n eenvoudigst bepalen welk staafje welk materiaal is, en zelfs een schatting maken van de hoeveelheid gedispergeerde rubber?
- 7.6.** Waarom zijn vezels stijver dan de polymeren waar ze uit vervaardigd zijn? Hoeveel kan de stijfheidsvergroting zijn? Noem ook een paar extreme voorbeelden.
- 7.7.** Waarom kun je, praktisch gesproken, niet zeggen dat een stijvere polymeerketen ook tot een grotere stijfheid van het polymeer leidt? En waarom zorgen dan uitgesproken stijve ketens, zoals aromatische polyamiden, voor zo'n hoge stijfheid?
- 7.8.** Waarom kan de kruip van een amorf glasachtig polymeer na lange tijden niet voorspeld worden door kruipcurven bij hogere temperaturen te 'verschuiven' langs de log t as, zoals het beginsel van de tijd-temperatuur equivalentie suggereert?
- 7.9.** Teken schematisch enige kruipisochronen van
- een polymeer met een hoge korte-duur elasticiteitsmodulus en veel kruip;
 - een polymeer met dezelfde korte-duur E als a , doch met weinig kruip;
 - een polymeer met een drie maal zo kleine korte-duur E en met veel kruip.
- Voor wat voor soorten thermoplastische polymeren zouden de gevallen a , b en c kunnen gelden?

7.10. De kruipformule van Kohlrausch: $D(t) = D_0 \cdot \exp(t/t_0)^{1/3}$ blijkt verrassend goed te werken voor de kruip van een groot aantal materialen, inclusief polymeren. Wat betekent D_0 in de formule? Waarom kan deze formule niet voor het praktisch gedrag van kunststoffen worden gebruikt?

7.11. Een glasachtig polymeer kan 'fysische veroudering' vertonen.

- Wat is de wezenlijke oorzaak van dit verschijnsel?
- Wat is de invloed ervan op het kruipgedrag?
- Schets isochronenbundels met en zonder fysische veroudering.

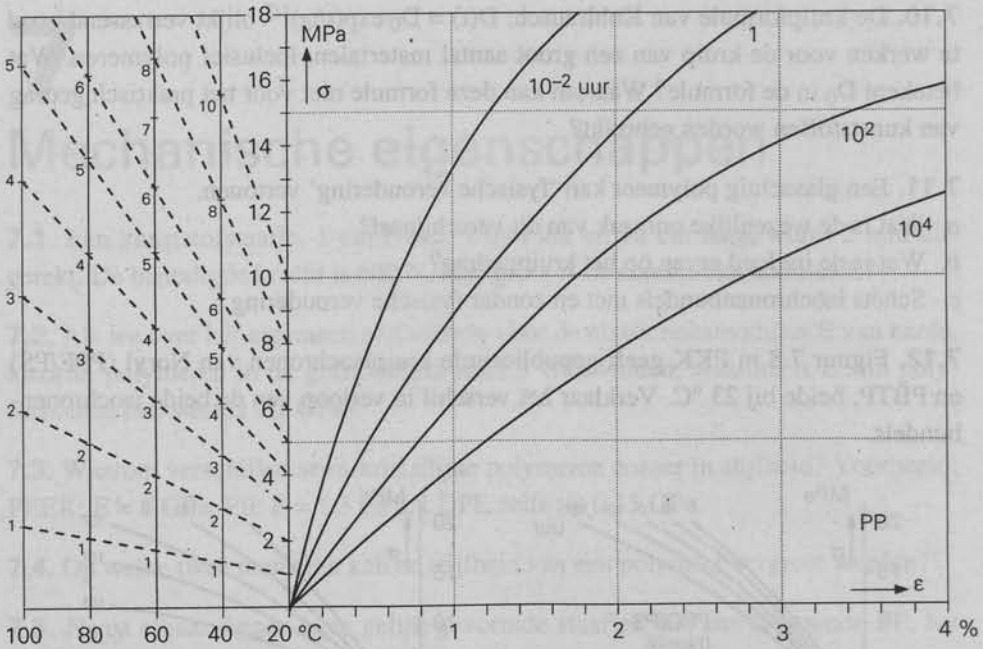
7.12. Figuur 7.8 in PKK geeft gepubliceerde kruipisochronen van Noryl (PPE/PS) en PBTP, beide bij 23 °C. Verklaar het verschil in verloop van de beide isochronenbundels.



Figuur 7.1. Figuur bij vraagstuk 7.12.

7.13. In de figuur zijn kruipisochronen van PP weergegeven bij vijf verschillende temperaturen; elke temperatuur heeft zijn eigen verticale as voor de spanning.

- Hoe groot is de deformatie bij 20 °C onder een spanning van 8 MPa na 100 uur?
- Hoe groot is de deformatie bij 70 °C onder een spanning van 5 MPa na 10 uur?
- Hoe groot is de korte-duur elasticiteitsmodulus bij 20 °C?
- Idem bij 80 °C?
- Hoeveel spanning mag worden toegelaten bij 20 °C, als de rek na 1 jaar niet groter mag zijn dan 2%?
- Idem bij 100 °C, met een maximale rek van 3% na 1000 uur?



Figuur 7.2. Figuur bij vraagstuk 7.13.

7.14. Barstdrukproeven aan PB (poly-1-buteen) buizen geven de volgende breuk-tijden t_b bij diverse wandspanningen σ en temperaturen T:

σ (MPa)	189	183	180	175	163	157	151	135	128	123	119	107	105
T (°C)	20	20	20	20	40	40	40	60	60	60	60	80	80
t_b (uur)	0,02	1,1	12,9	850	0,15	40	3000	0,3	95	2000	8100	0,2	3

σ	100	80	80	77	72	60	43	58	53	42	26,7	20
T	80	80	100	100	100	100	100	110	110	110	110	110
t_b	600	12000	0,01	20	1100	3800	9800	0,03	20	2000	5000	7500

Schat uit deze gegevens de veilige wandspanning voor 10 jaar gebruik bij 80 °C.

7.15. a. Waarom is de 'veilige' wandspanning, zoals in de vorige vraag bepaald, voor sommige toepassingen niet voldoende 'veilig'?

b. Welke gegevens zijn nodig om zodanig te construeren dat er nooit een irreversibele materiaalbeschadiging kan optreden?

7.16. Waarom wordt een standaardbepaling van de slagsterkte meestal uitgevoerd aan gekerfde proefstukken ?

- 7.17.** *a.* Hoe kan men een polymeer met lage slagsterkte in dit opzicht verbeteren?
b. Welke mechanismen spelen bij deze verbetering een rol?
c. Op welke eigenschap moet je 'inleveren' bij deze verbetering?
d. Noem een paar voorbeelden van dit principe.
- 7.18.** Waarom kan de slagsterkte van een polymeer niet als 'materiaalconstante' beschouwd worden?
- 7.19.** *a.* Waarom is er een vrij goede correlatie tussen de Shore-D hardheid van polymeren en hun elasticiteitsmodulus?
b. Waarom kan deze correlatie niet perfect zijn?
c. Waarom karakteriseert men dikwijls polymeren (zoals TPE's) door hun hardheid (Shore-D) op te geven i.p.v. hun elasticiteitsmodulus?
- 7.20.** Waarom is de demping van een ge vulcaniseerde rubber lager naarmate T_g lager is?
- 7.21.** Waardoor wordt $\tan \delta$ van een rubbervulcanisat, ver boven T_g , bepaald?

8

Overige eigenschappen

8.1. Waar zou de brosheidstemperatuur ongeveer liggen:

- bij een amorf thermoplast,
- bij een semi-kristallijne thermoplast,
- bij een rubber-gemodificeerde thermoplast?

8.2. Waarom is het verwekingsgedrag van een amorf thermoplast verschillend van dat van een semi-kristallijne thermoplast?

8.3. Raadpleeg de gegevens voor Vicat B en ISO/A (PKK 10.1). Neem aan dat de karakteristieke E-moduli voor deze bepalingen resp. 200 en 1000 MPa zijn. Probeer deze waarden te verifiëren voor PBTP, PTFE, PP, PMMA, PA 6.6, POM en HDPE vanuit de E(T) curven (PKK, eind hoofdstuk 10). Waaraan zouden de gevonden verschillen zijn toe te schrijven?

8.4. Als twee verschillende verwekingstemperaturen bij twee verschillende polymeren schijnbare tegenspraak vertonen, zoals (°C):

	ISO/A	Vicat B
ABS	95	100
PBTP	60	180

- a. Wat is de oorzaak van deze tegenspraak?
- b. Welke verwekingstemperatuur moet je in de praktijk gebruiken?

8.5. Fabrikanten van semi-kristallijne polymeren claimen soms dat de toevoeging van korte glasvezels niet alleen een verhoging van de stijfheid teweegbrengt, maar ook een aanzienlijke verhoging van de verwekingstemperatuur. Is dit een bijzondere extra verrichting of ligt dit in de aard der dingen?

8.6. Welke nadelen heeft de relatief hoge uitzettingscoëfficiënt van polymeren?

8.7. Noem voor- en nadelen van de lage warmtegeleiding van polymeren.

8.8. De warmtegeleidingscoëfficiënt λ van een kunststofschuim is samengesteld uit vier componenten.

- a. Welke zijn die componenten?
- b. Geef op basis van bovenstaande aan, hoe λ verandert met de celgrootte bij constante dichtheid.

- c. Idem hoe λ verandert met de schuimdichtheid.
- d. idem met het type gas.
- e. Waardoor wordt de uiterst mogelijke isolatiewaarde van een schuim bepaald?
- 8.9.** Waarom geeft een hoge verwekingstemperatuur van een polymeer niet voldoende garantie dat het polymeer ook praktisch bij hoge temperaturen gebruikt kan worden?
- 8.10.** a. Wat verstaat men onder 'spanningscorrosie'?
- b. Waarom is deze benaming over het algemeen onjuist?
- c. Wanneer is de benaming correct?
- d. Noem enkele voorbeelden.
- 8.11.** Waarom zou men de voortreffelijk hoge elektrische weerstand van een polymeer willen verlagen? Op welke manieren kan men dit doen?
- 8.12.** Welke materiaaleigenschap beïnvloedt de neiging tot elektrostatische oplaading? Hoe is deze neiging te onderdrukken? Wat is in dit opzicht het belang van de tijdschaal?
- 8.13.** Wat zijn de voordelen en wat zijn de nadelen van de extreem lage diëlektrische verliezen van PE?
- 8.14.** a. Waarom zijn polymeren niet of minder geschikt voor fijnoptiek?
- b. Polymeren worden veelvuldig gebruikt voor brillleglazen. Wat zijn hierbij de voor- en de nadelen?
- 8.15.** Waarom zou men voor compact discs een zo laag mogelijke molmassa van PC kiezen?
- 8.16.** De stikstof-permeabiliteit is voor HDPE, PP en IIR ongeveer even groot. Toch beschouwt men IIR als zeer gasdicht, doch PP en PE als tamelijk 'lek'. Hoe komt dat?
- 8.17.** Waarom is de permeabiliteit van LDPE groter dan die van HDPE?

9

Samengestelde kunststoffen

9.1. De formule van Flory-Huggins luidt:

$$\frac{\Delta G_m}{V} = kT \left[\frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \frac{\chi}{V_s} \phi_1 \phi_2 \right]$$

Toon uit deze formule aan dat de mengbaarheid van twee polymeren afneemt naarmate hun molmassa's toenemen.

9.2. Welke rol speelt de interactieparameter χ voor de mengbaarheid?

9.3. Vereenvoudig de Flory-Huggins vergelijking voor een 50/50 (vol) mengsel van even grote macromoleculen, en leid voor dit geval een eenvoudige voorwaarde af voor het teken van de vrije mengenthalpie.

9.4. Toon aan dat uit de formule volgt dat, onafhankelijk van de parameters, er altijd waarden van ϕ_1 en ϕ_2 zijn waarbij de vrije enthalpie van mengen negatief is.

9.5. Als na het mengen in de smelt een homogeen mengsel verkregen wordt, kan dit bij afkoelen tot in de vaste toestand ontmengen. Wanneer kan dit het geval zijn?

9.6. Ook omgekeerd: Men heeft gemengd bij een niet al te hoge temperatuur en verkrijgt, na afkoeling, korrels die uit een homogeen mengsel bestaan. Bij verwerking van deze korrels in een spuitgietproces treedt echter ontmenging op, zodat het eindprodukt een dispersie is. Verklaar wanneer dit kan gebeuren.

9.7. Waarom is de ligging van de ΔG - ϕ curve niet altijd een goede garantie dat er ook inderdaad een homogeen mengsel ontstaat in een mengproces?

9.8. Hoe kun je op een eenvoudige manier verklaren dat segregatie in een blok-copolymer des te perfecter wordt naarmate de blokken langer zijn?

9.9. Door welke grootheden wordt, in een mengproces, de minimale druppelgrootte bepaald?

9.10. Waarom wordt in werkelijkheid een vele malen ruwere dispersie gevonden?

9.11. Welke twee verschillende processen dragen bij tot het verkleinen van de druppelgrootte in een mengproces?

9.12. Waarom kunnen de eigenschappen van een dispersie niet eenvoudig bepaald worden uit een mengregel die volgt uit een serie- of parallelschakeling?

9.13. Terugkomend op vraag 4.24, kijken we naar de buigingsmodulus E van een polyetheen met dichtheid 0,935. De kristallisatiegraad, ϕ (volume-fractie), kan berekend worden volgens:

$$\phi = \frac{d - d_m}{d_{cr} - d_{am}}$$

met $d_{cr} = 1,00$ en $d_{am} = 0,955$ (zie PKK 4.4.1), en is dus $\phi = 0,552$. De E -modulus bedraagt 660 MPa.

Kunnen we uit deze gegevens bepalen hoe de morfologie van deze PE er uit ziet (of amorf gedispergeerd in kristallijn of omgekeerd of co-continu)? Gebruik daarbij de formule van Kerner:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1 + \phi A \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}{1 - \phi \frac{\alpha - 1}{\alpha + A}}$$

waarin ϕ is de volumefractie; α is de verhouding van de elasticiteitsmoduli; A is, volgens PKK 9.1.6, hetzij 1,14 hetzij 1,5 etc. Gebruik ook de formule van Nielsen voor co-continue structuren:

$$E^n = (1 - \phi)E_1^n + \phi E_2^n \quad \text{met } n = 0,2$$

9.14. Een drieblok-copolymeer SBS is opgebouwd uit een polybutadieen middenstuk van 2000 butadieen eenheden $-(CH_2-CH=CH-CH_2)-$ met twee polystyreen eindstukken, elk van 150 styreen eenheden $-(CH_2-CH-C_6H_5)-$. Er treedt volledige segregatie op; de PS domeinen zijn bolvormig met een diameter van 25 nm.

- Hoe groot is de massafractie van polystyreen?
- Hoeveel PS ketens zitten er in een domein (neem $\rho = 1,05 \text{ g/cm}^3$ en $N_A = 6 \cdot 10^{23}$).
- Waarom verliest SBS zijn eigenschappen reeds ca 10°C beneden het glaspoint van PS?
- Schat met behulp van de formule van Kerner (zie vraagstuk 9.13) de E -modulus van SBS, aannemend dat de E -moduli van polybutadieen en polystyreen respectievelijk 3 MPa en 3 GPa bedragen, en de dichtheid van BR $0,91 \text{ g/cm}^3$.

9.15. Drie schuimen van een glasachtig thermoplastisch polymeer, elk met een dichtheid van $0,5 \text{ g/cm}^3$ (dichtheid massief polymeer is 1 g/cm^3 , E -modulus 3200 MPa), vertonen E -moduli van resp. 1100, 300 en 100 MPa. Welke conclusies kunnen uit deze gegevens getrokken worden over de structuur van deze schuimen?

9.16. Toon aan dat de stijfheid van een 'zwaar' schuim (geringe opschuiming), ruw benaderd, evenredig is met zijn dichtheid.

9.17. Waarom is de uitdrukking 'versterkende vulstoffen' over het algemeen minder juist? Hoe zou men ze wèl moeten noemen?

9.18. Waarom is roet wèl bij uitstek een versterkende vulstof en waarom is een technisch SBR vulcanisaat niet mogelijk zonder roetversterking en een natuurrubber-vulcanisaat wèl?

9.19. Noem enkele gevallen waarin het voor de eigenschappen van een heterogeen mengsel hoogst gewenst en zelfs essentieel is dat de kleinste fase continu is.

9.20. Men mengt polymeren A en B in een tweetal mengverhoudingen tot M1 en M2 en vindt voor de ISO verwekingstemperaturen van A, M1, M2 en B resp. 50, 80, 110 en 140 °C, doch voor alle vier ongeveer dezelfde Vicat verwekingstemperatuur namelijk rond 145 °C. Geef een schematische schets van log E tegen T voor de vier materialen. In welk opzicht verschillen A en B?

9.21. Men mengt nu twee polymeren, C en D, tot M3 en M4, en vindt voor de ISO-temperaturen van C, M3, M4 en D resp. 90, 130, 170 en 210 °C, en voor Vicat resp. 95, 135, 180 en 220 °C. Geef ook hiervan een schematische log E-T schets. Wat is de aard van de polymeren C en D en wat is te zeggen van hun mengbaarheid?

9.22. Toevoeging van glasvezeltjes aan een polymeer verhoogt de slagsterkte van sommige polymeren (namelijk de brosse), doch verlaagt die van andere (de taaie) (zie PKK fig. 9.1.7). Hoe kunnen deze tegenstrijdige waarnemingen verklaard worden?

9.23. Men wil een glasachtige thermoplast ($E = 3 \text{ GPa}$, $\rho_p = 1,4 \text{ g/cm}^3$) slagvaster maken door toevoeging van een gedispergeerde rubberfase (met $E = 2 \text{ MPa}$, $\rho_r = 0,9 \text{ g/cm}^3$), doch wil niet meer dan 20% op de stijfheid inleveren. Hoeveel gewichts % rubber mag men toevoegen? Het Poisson-getal van de matrix is $\nu = 0,33$.

9.24. Het in het vorige vraagstuk gemaakte mengsel wil men met glasvezels ($E = 75 \text{ GPa}$, $\rho_g = 2,4 \text{ g/cm}^3$) terugbrengen tot de oorspronkelijke stijfheid. Hoeveel gewichts % glasvezels moet men innemen?

9.25. Waarom is de geluidssnelheid in een composiet belangrijk?

9.26. In een bepaald composiet liggen glasvezeltjes keurig evenwijdig gedispergeerd in het polymeer. Hun volume-fractie bedraagt 0,25. We denken ons een aantal gevallen in waarbij de glasvezeltjes steeds langer worden. Bereken (zonder de formule van Kerner te gebruiken), tot welke limiet de E-modulus van het composiet in de richting van de glasvezels nadert. (de E-moduli van het polymeer en van glas zijn resp. 3 en 75 GPa).

9.27. Maak een schatting van de E-modulus in dwarsrichting met behulp van de Einstein-formule. Waarom mag deze hier gelden?

9.28. Schat, zonder al te diepe berekeningen, de E-modulus van een soortgelijk composiet waarin nu de glasvezels chaotisch zijn gedispergeerd.

9.29. Aan een semi-kristallijne thermoplast worden korte glasvezeltjes en in een ander geval rubberdeeltjes toegevoegd. Hoe en waarom verandert in beide gevallen elk van de volgende eigenschappen?

- glas-rubber overgangstemperatuur
- Vicat verwekingstemperatuur
- smeltpunt
- ISO-HDT
- elasticiteitsmodulus
- treksterkte
- warmtegeleiding
- slagsterkte



11

Vormgeving

11.1. Noem vier verschillende principes om een kunststof in een vormgevingsproces te verwarmen. Geef van elk een voorbeeld. Welke materiaaleigenschappen zijn bij elk van deze principes van belang?

11.2. Noem enkele voorbeelden van thermoharders en thermoplasten waarbij vormgeving door gieten mogelijk is.

11.3. Welke vormgevingsmethoden zijn niet of minder geschikt voor semi-kristallijne polymeren? Waarom?

11.4. Waarom is persen voor rubbers en thermoharders een meer aantrekkelijke vormgevingstechniek dan voor thermoplasten?

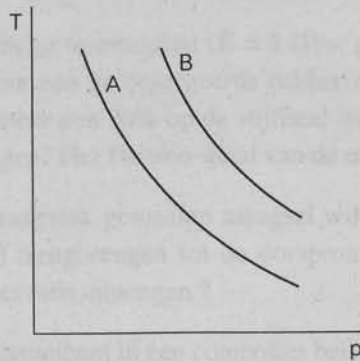
11.5. a. Geef twee verschillende routes om vanuit de grondstof PS (of TPS) bekertjes te maken.

b. Hoe zijn deze twee bekertjes, non-destructief, van elkaar te onderscheiden?

c. Hoe verschilt hun gedrag bij verwarming?

d. Welke factoren bepalen de keuze van de vormgevingstechniek?

11.6. Figuur 11.1 geeft, schematisch, twee 'short-shot' lijnen voor een spuitgietproces.



Figuur 11.1. Figuur bij vraagstuk 11.6.

a. Verklaar de vorm van deze curven.

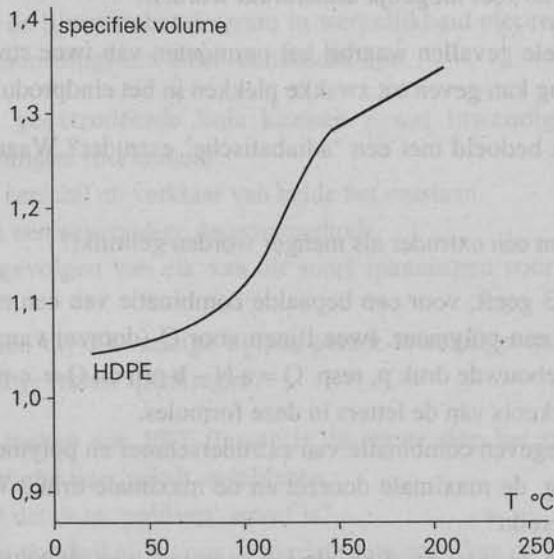
b. Als A en B gelden voor dezelfde spuitgietmachine en hetzelfde polymeer, doch voor verschillende matrijzen, waarin verschillen de matrijzen dan?

- c. Als A en B nu gelden voor dezelfde matrijs, doch voor verschillende typen van hetzelfde polymeer, wat is dan de meest voor de hand liggende conclusie betreffende het verschil tussen A en B?
- d. Als de conclusie uit de vorige vraag net andersom blijkt te zijn, wat is dan de volgende conclusie wat betreft het verschil tussen A en B?
- e. Wat kan er gebeuren als, bij een bepaalde temperatuur, de druk p veel hoger wordt ingesteld?
- f. Idem bij een bepaalde p de temperatuur T sterk verhoogd wordt?
- g. Idem als T sterk verlaagd wordt?

11.7. In een spuitgietproces wordt een HDPE plaatje van $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 3\text{ mm}$ vervaardigd. De aanspuitdruk is 800 bar, de temperatuur van de smelt $220\text{ }^\circ\text{C}$.

- a. Wat is de minimaal benodigde sluitkracht op de matrijs?
- b. Hoeveel gram polymeer bevat de matrijs onmiddellijk na het vullen?
- c. Wat zouden de afmetingen van het eindproduct zijn als het inspuitskanaal op dat ogenblik gesloten zou worden?
- d. Hoe kan men voorkomen dat het eindproduct te klein uitvalt?

De compressibiliteit van gesmolten HDPE bedraagt $7,5 \cdot 10^{-5}/\text{bar}$. De volumetemperatuur afhankelijkheid bij atmosferische druk is gegeven in figuur 11.2.



Figuur 11.2. Figuur bij vraagstuk 11.7.

11.8. Waarom is de matrijskrimping voor PE, PP en PA groter dan die voor PS, PVC en PC?

11.9. Waarom is de dichtheid binnen een gegoten, geperst of gespuitsgiet blok kleiner dan aan de buitenkant?

11.10. Beschrijf de competitie tussen vloeï en uitharding bij poederharsen die gebruikt worden als moffellakken (b.v. bij fietsframes).

11.11. Waarom bestaat bij een kalenderproces het gevaar van ongelijke dikte over de breedte van het gevormde produkt? Wat kan hieraan gedaan worden?

11.12. Noem enkele vormgevingstechnieken waarbij het elastisch gedrag van het 'gesmolten' polymeer een wezenlijke rol speelt. Vanwaar de aanhalingstekens om het woord 'gesmolten'?

11.13. In welke twee opzichten is een brede molmassaverdeling, b.v. bij PE, van belang bij het maken van krimpfolies?

11.14. In welke twee opzichten is een smalle molmassaverdeling, b.v. bij PE, van belang bij het fabriceren van een olietank in een rotatieproces?

11.15. Bij het extruderen van draadisotatie rond een koperdraad is, vanwege de kleine doorzet, een hoge extrusiesnelheid van belang. Daarbij bestaat het gevaar van smeltbreuk, die resulteert in een ruw oppervlak van de draad. Door welke maatregel kan de smeltbreuk zo veel mogelijk onderdrukt worden?

11.16. Noem enkele gevallen waarbij het ontmoeten van twee stromen gesmolten polymeer aanleiding kan geven tot zwakke plekken in het eindprodukt.

11.17. Wat wordt bedoeld met een 'adiabatische' extruder? Waarom is dit aan te bevelen?

11.18. Waarom kan een extruder als meng'er worden gebruikt?

11.19. Figuur 11.3 geeft, voor een bepaalde combinatie van een extruder, een uitstroomopening en een polymeer, twee lijnen voor Q (doorzet van de extruder) als functie van de opgebouwde druk p , resp. $Q = a \cdot N - b \cdot p / \eta$ en $Q = c \cdot p / \eta$.

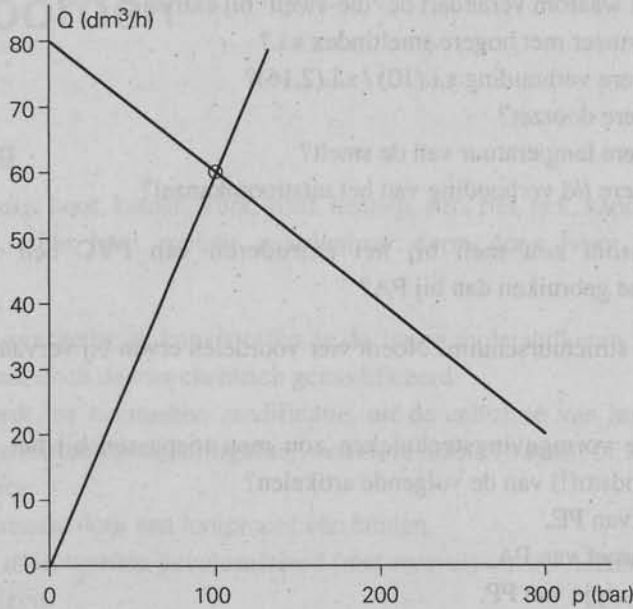
a. verklaar de betekenis van de letters in deze formules.

b. Wat is, bij de gegeven combinatie van extruderschroef en polymeer, afgezien van de vormopening, de maximale doorzet en de maximale druk? Wanneer worden deze maxima bereikt?

c. Hoe veranderen doorzet en druk als het toerental van de extruder gehalveerd wordt?

d. Schat de opbrengst en de druk bij een vormopening met de dubbele stromingsweerstand.

e. De temperatuur wordt verlaagd tot de viscositeit verdrievoudigt. Hoe veranderen doorzet en druk?



Figuur 11.3. Figuur bij vraagstuk 11.18.

Licht de punten b. t/m e. toe met extra lijnen in het diagram.

f. Waarom zijn de lijnen in het diagram in werkelijkheid niet recht? Schets (alleen voor een vormopening) een meer realistische lijn.

11.20. In een geëxtrudeerde buis kunnen zowel inwendige spanningen als ingevroren spanningen voorkomen.

- Beschrijf het verschil en verklaar van beide het ontstaan.
- Geef voor elk een eenvoudige detectiemethode.
- Wat zijn de gevolgen van elk van dit soort spanningen voor de gebruikseigenschappen?
- Waarom treden bij dikwandige buizen eerder inwendige spanningen op en bij dunwandige ingevroren spanningen?

11.21. Bij het maken van PET-flessen is de eerste stap het spuitgieten van een amorfe 'preform', die later wordt opgeblazen.

- Hoe komt het dat deze 'preform' amorf is?
- Waarom is dit noodzakelijk voor de verdere fabricage van de fles?
- Wat gebeurt er bij het opblazen nog meer?
- Waarom moet de uiteindelijke fles wél (semi)-kristallijn zijn?
- Waarom kristalliseert het materiaal tijdens het vormen van de fles wél?
- Waarom is de fles toch mooi transparant?
- Welke analogie is er met het vervaardigen van PETP ('polyester') vezels?

11.22. Hoe en waarom verandert de 'die-swell' bij extrusie:

- a. bij een polymeer met hogere smeltindex s.i.?
- b. bij een grotere verhouding s.i.(10) / s.i.(2,16)?
- c. bij een hogere doorzet?
- d. bij een hogere temperatuur van de smelt?
- e. bij een grotere l/d verhouding van het uitstroomkanaal?

11.23. Waarom zou men bij het extruderen van PVC een veel langere compressiezone gebruiken dan bij PA?

11.24. Wat is structuurschuim? Noem vier voordelen ervan bij vervaardiging en bij gebruik.

11.25. Welke vormgevingstechnieken zou men toepassen bij het vervaardigen (vanuit de grondstof!) van de volgende artikelen?

- a. 2-liter fles van PE,
- b. scheepsschroef van PA,
- c. margarinekuipje van PP,
- d. flessenkrat van PP,
- e. vloertegels van PVC-compound,
- f. rubber bal,
- g. brede folie van PVC,
- h. loopvlak autoband van SBR,
- i. vuilniszak van LDPE,
- j. verpakkingsdoos van PS schuim,
- k. rubber O-ring,
- l. rubber schoenzool,
- m. kleine roeiboot van PVC,
- n. dikke platen van PMMA,
- o. draadisolatie van PVC,
- p. rioolbuis van PVC,
- q. rioolbuis van epoxy/glas,
- r. 10 m^3 vat van PE,
- s. schakelaarhuis van UF,
- t. lichtkap van PMMA,
- u. tandwiel van PA,
- v. dunwandige PP buis van 3 m doorsnede,
- w. isolatie opslagtank van PU,
- x. roeiboot van UP/glas,
- y. PET-fles
- z. dunne vlakke schaaltes van PS schuim ?

Antwoorden

1. Inleiding

1.1. Plantaardig: hout, katoen, kurk, sisal, hennep, stro, riet, pek, kapok, rotan, etc.

Dierlijk: wol, zijde, bont, mohair, paardenhaar, darm, dons, ivoor, hoorn, spons, bijenwas etc.

1.2. Bij half-synthetische kunststoffen is de lange molecuulketen in de levende natuur gevormd, doch daarna chemisch gemodificeerd.

Cellofaan wordt, na chemische modificatie, uit de cellulose van hout gewonnen, evenals papier (uit cellulose en lignine), cellulosevezels ('rayon' of kunstzijde), en celluloseplastics.

Leer wordt gemaakt door een looiproces van huiden.

Natuurrubber moet worden ge vulcaniseerd (met zwavel) om een technisch bruikbaar produkt te krijgen.

Eboniet wordt ook uit natuurrubber gemaakt, doch nu met een veel hoger percentage zwavel; het komt daarmee in de categorie van de thermoharders.

Linnen wordt via een chemische omzetting ('rotten') uit vlas verkregen.

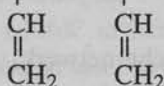
De grens met geheel natuurlijke polymeren is overigens niet altijd scherp te trekken.

1.3. Bij het kraken van lange, verzadigde, koolwaterstofmoleculen die in de aardolie voorkomen, ontstaan, bij gebrek aan waterstofatomen, dubbele bindingen ($-C=C-$), die de polymeriseerbaarheid leveren.

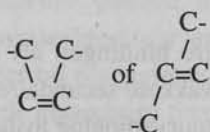
1.4. Polymerisatie van een dieen, $C=C-C=C$, levert, na polymerisatie waarbij slechts één van de twee dubbele bindingen 'verbruikt' wordt, een onverzadigde keten, $-C-C=C-C-$, die aanknopingspunten biedt voor een vulcanisatieproces met zwavel.

1.5. a. 1.4-polybutadieen, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$

b. 1.2- of 3.4-polybutadieen, $-CH-CH_2-CH-CH_2-$



waarbij onder *a* nog verschil kan worden gemaakt tussen de cis- en de transstructuur:



1.6. Etheen-propreen copolymeren en ook polyisobuteen zijn rubbers met verzadigde ketens, zodat ze niet zonder meer met zwavel kunnen worden ge vulcaniseerd. Ze worden daarom gecopolymeriseerd met een beetje dieen, bij EP met een dieen in een zijgroep (b.v. dicyclopentadien), bij PIB met isopreen (IIR = isobuteen-isopreen rubber = butylrubber).

1.7. a. Polycondensatie is mogelijk met verzadigde monomeren, b.v. een diol met een di-carbonzuur, dus door estervorming aan twee kanten. Bij de reactie komt een klein molecuul vrij (b.v. water).

b. Na ringopening van verzadigde monomeren kunnen deze ook polymeriseren (b.v. caprolactam tot PA-6)

1.8. a. Door tweewaardige met driewaardige componenten te laten reageren, zoals bij het vormen van fenol-formaldehyde of een polyurethaan uit glycerol en een di-isocyaan.

b. Door polymeerketens die dubbele bindingen bevatten, met elkaar te verbinden: bij rubbers met behulp van een kleine hoeveelheid zwavel, bij polyesters met behulp van (poly)styreen.

1.9. 'Thermoharders' harden uit tot netwerken bij temperatuurverhoging vanuit kleine moleculen of onvernette ketens.

De naam zou kunnen suggereren dat thermoharders harder worden bij temperatuurverhoging; ze worden echter, net als alle polymeren, zachter als ze hun T_g passeren, hoewel hun stijfheid lang niet zo laag wordt als bij een rubber.

Verder: uitharding vindt niet altijd plaats bij hogere temperatuur; ook 'koudhardende' harsen bestaan (denk b.v. aan twee-componenten lijm of aan een groot scheepsdek!).

1.10. Bij thermoplasten zijn de ketendelen alle door (zwakke) secundaire bindingskrachten aan elkaar verbonden, die bij temperatuurverhoging loslaten: bij thermoharders en ge vulcaniseerde rubbers liggen de ketens ten opzichte van elkaar verankerd door primaire chemische bindingen, die, ook bij temperatuurverhoging, geen vloeel toelaten.

1.11. Thermoharders hebben een dicht netwerk, bij rubbers is het netwerk wijdmazig: de 'cross-links' zijn net voldoende om alle ketens op enkele punten aan elkaar te verknopen.

1.12. Thermoplastische rubbers hebben geen primaire bindingen als cross-links zoals een met zwavel ge vulcaniseerde rubber, doch zwakkere secundaire bindingen (b.v. binnen een PS domeintje in SBS), die bij temperatuurverhoging loslaten.

1.13. Thermoplastische rubbers (TPE's) vertonen bij omgevingstemperatuur rubberachtig gedrag omdat het rubbergedeelte de hoofdrol speelt; bij thermoplasten overheerst het gedrag van de glastoestand of van de kristallijne fase.

1.14. – Thermoplasten: PE, PS, PVC, PP.

– Thermoharders: PF, UP.

– Rubbers: SBR.

1.15. LDPE, HDPE en LLDPE. Ze verschillen in dichtheid: LDPE tussen 0,91 en 0,92, HDPE tussen 0,94 en 0,96, en LLDPE tussen 0,92 en 0,95 g/cm³. Daarmee verschillen ze ook aanzienlijk in stijfheid, zowel tussen de soorten als daarbinnen.

1.16. – Thermoplasten: PS, TPS, SAN, ABS en ASA.

– Thermoharders: UP (wordt vernet met styreen).

– Rubbers : SBR en SBS.

1.17. PTFE met zijn zeer hoge smeltpunt (327 °C) kan alleen in een sinterproces als poeder tot een eindprodukt worden gevormd; bij de in andere verwerkingsprocessen benodigde hoge temperaturen zou het ontleiden. Andere fluoropolymeren zoals FEP, PVDF en EFTE zijn geschikt voor de gebruikelijke vormgevingsprocessen.

1.18. PI, polyimide, kan voor korte tijd tot 500 °C gebruikt worden. Afgeleiden zijn: polyetherimiden, polyesterimiden en polyamidimiden.

1.19. a. Mengsels van polymeren

b. Deeltjes- en vezeltjes-versterkte polymeren

c. Gewapende kunststoffen

d. Schuimen

1.20. a. Roet wordt aan thermoplasten toegevoegd om de elektrische weerstand te verminderen, voornamelijk om elektrostatische oplading te voorkomen, en ook om het polymeer af te schermen tegen licht, en zodoende ultraviolet-degradatie te vermijden. Roet wordt aan rubbers toegevoegd om de treksterkte en de weerstand tegen slijtage te verhogen.

b. Krijt is een 'versterkende vulstof' in thermoplasten en thermoharders

c. Glasvezels worden toegevoegd aan thermoplasten en thermoharders om de stijfheid en de sterkte te verhogen, meer dan dit met deeltjes mogelijk is.

d. Weekmakers worden aan een polymeer toegevoegd om de glas-rubber overgangstemperatuur aanzienlijk te verlagen (zoals bij PVC), waarmee het polymeer bij omgevingstemperatuur zich als een rubber gedraagt in plaats van een harde glasachtige thermoplast.

e. Mica is een versterkende vulstof, die door zijn plaatjes-structuur de stijfheid meer verhoogt dan bolvormige deeltjes.

- f. Versnellers worden aan thermoharders en rubbers toegevoegd om het uithardings- resp. vulcanisatieproces te versnellen, resp. zodanig bij te sturen dat een eindprodukt onder optimale condities gevormd kan worden.
- g. Glijmiddelen zijn soms nodig om de wrijvingsweerstand in een vormgevingsproces te verlagen.
- h. Zwavel is essentieel in de gebruikelijke verwerkingstechnologie van rubbers; het bewerkstelligt het vormen van 'cross-links', die de noodzakelijke vormvastheid leveren.
- i. Pentaan is een blaasmiddel, toegepast in o.a. PS, om schuim te vormen.
- j. Houtmeel is een goedkope vulstof die enige verstijving van het polymeer teweegbrengt (b.v. in PVC), en die duidelijk prijsverlagend werkt.
- k. Antioxidanten kunnen ten eerste een polymeer beschermen tegen degradatie tijdens de bij verwerking optredende hoge temperaturen; ten tweede kunnen ze (meestal andere typen) ketenafbraak voorkomen bij langdurig gebruik bij hoge temperaturen.
- l. SiC is een zeer harde vulstof, die voornamelijk dienst doet om de slijtageweerstand van een polymeer te verhogen.
- m. UV-stabilisatoren beschermen een polymeer tegen ketenafbraak onder invloed van de ultraviolette componenten in het daglicht, dikwijls in combinatie met pigmenten (zoals bij PP).
- n. Antistatische hulpstoffen zorgen voor een superdun laagje van een geleidende (hydrofiële) stof aan het oppervlak van het produkt, dat de gevormde ladingen bij contact of wrijving snel laat afvloeien.
- o. Rubberdeeltjes worden ingemengd om de slagsterkte van een te bros polymeer te verhogen, b.v. butadieenrubber in PS ('TPS', toughened polystyrene, ook genoemd 'HIPS', high-impact PS, of SB, styreen-butadieen), CPE (chlorinated polyethylene) in PVC, etc.

2. Moleculaire opbouw

2.1. – alleen C-atomen of ook andere zoals N, O, S of Si,

- verzadigde of onverzadigde ketens,
- enkelvoudige ketens of ketens met zesringen zelfs met samengestelde ringen, (zie voorbeelden PKK 2.1.1)

2.2. a. PE $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 BR $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$
 polyacetyleen $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$
 POM $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$

b. PP, PVC, PS, PB, PAN.

c. PIB, PVDC, PVDF (zie PKK 2.1.2).

2.3. PE, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, monomeermassa = $2\text{C} + 4\text{H} = 2 \times 12 + 4 \times 1 = 28 \text{ g/mol}$,
 PS, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, monomeermassa = $8\text{C} + 8\text{H} = 8 \times 12 + 8 \times 1 = 104 \text{ g/mol}$;
 PA-12, $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-\text{NH}-$, monomeermassa = $12\text{C} + \text{O} + \text{N} + 23\text{H} =$
 $12 \times 12 + 1 \times 16 + 1 \times 14 + 23 \times 1 = 197 \text{ g/mol}$.

$M(\text{PE}) = 500 \times 28 = 14.000 \text{ g/mol}$,

$M(\text{PS}) = 500 \times 104 = 52.000 \text{ g/mol}$

$M(\text{PA-12}) = 500 \times 197 = 98.500 \text{ g/mol}$.

-C-C-C-C-C- ketens liggen in zig-zag vorm, met C-C afstanden van 0,154 nm en met een hoek tussen de bindingen van $109,5^\circ$. De bijdrage van een C-C schakel tot de contourlengte bedraagt dus $0,154 \times \sin 54,2^\circ = 0,126 \text{ nm}$.

- Voor PE is de gestrekte lengte dus $1000 \times 0,126 \text{ nm} = 126 \text{ nm}$ (want het monomeer bevat twee C-atomen),
- Voor PS eveneens 126 nm,
- Voor PA-12: 13 schakels (voor het gemak de CO-NH- even lang nemend), dus $500 \times 13 \times 0,126 \text{ nm} = 820 \text{ nm}$.

De berekening geldt alleen voor volkomen lineair PE, dus zonder vertakkingen. Wat PS betreft, uitsluitend voor de syndiotactische structuur, want anders zullen naburige fenylingen de gestrekte ligging onmogelijk maken (zie PKK 2.5).

2.4. In dit geval worden gelijke aantallen (beide 1) gemengd. De aantalfracties zijn dan elk $\frac{1}{2}$ en het aantalgemiddelde is $\frac{1}{2} \times 80.000 + \frac{1}{2} \times 120.000 = 100.000$. De gewichtsfracties zijn resp. $80/200$ en $120/200$ of 0,4 en 0,6, zodat het gewichtsgemiddelde is: $0,4 \times 80.000 + 0,6 \times 120.000 = 104.000$.

2.5. $n_i = N_i / \sum N_i =$ aantal van de soort i gedeeld door totaal aantal = aantalfractie,
 $w_i = n_i \cdot M_i / \sum n_i \cdot M_i =$ gewichtsfractie, $z_i = w_i \cdot M_i / \sum w_i \cdot M_i =$ z-fractie $\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i$, $\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i$, $\bar{M}_z = \sum z_i \cdot M_i$, $\sum n_i = \sum w_i = \sum z_i = 1$ (alle genormeerd).

2.6. $\bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i$; $n_i = (w_i / M_i) / \sum (w_i / M_i)$,
 $\bar{M}_n = \sum ((w_i / M_i) \cdot M_i) / \sum (w_i / M_i) = \sum w_i / \sum (w_i / M_i) = 1 / \sum (w_i / M_i)$

2.7. $\bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i$; $w_i = (n_i \cdot M_i) / \sum (n_i \cdot M_i) = n_i \cdot M_i / \bar{M}_n$; $M_w = (\sum n_i \cdot M_i^2) / \bar{M}_n$;
 $\bar{M}_w \cdot \bar{M}_n = \sum n_i \cdot M_i^2$.

2.8. $M_z = \sum z_i \cdot M_i$; $z_i = (w_i \cdot M_i) / \sum (w_i \cdot M_i) = w_i \cdot M_i / \bar{M}_w$; $\bar{M}_z = (\sum w_i \cdot M_i^2) / \bar{M}_w$;
 $\bar{M}_z \cdot \bar{M}_w = \sum w_i \cdot M_i^2$.

2.9. a. In een monodispers polymeer zijn alle ketens even lang (uitzondering). Dan is $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ etc..

b. De dispersiegraad D is gedefinieerd als \bar{M}_w / \bar{M}_n , en is dus $D = 1$ voor een monodispers polymeer.

2.10. De ketens breken statistisch, waardoor kortere worden gevormd; de molmassaverdeling wordt breder naar de laag-moleculaire kant.

2.11. In het mengsel wordt iedere $(w_i)_A$ vervangen door: $w_A \cdot (w_i)_A$ en elke $(w_i)_B$ door: $w_B \cdot (w_i)_B$. Dus \bar{M}_w van het mengsel is:

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \sum(w_A \cdot (w_i)_A \cdot (M_i)_A) + \sum(w_B \cdot (w_i)_B \cdot (M_i)_B) \\ &= w_A \cdot \sum(w_i)_A \cdot (M_i)_A + w_B \cdot \sum(w_i)_B \cdot (M_i)_B = w_A \cdot (\bar{M}_w)_A + w_B \cdot (\bar{M}_w)_B\end{aligned}$$

2.12. Het aantal ketens in een gram polymeer is N/\bar{M}_n ($N =$ Avogadro getal). In 1 gram mengsel zit w_A gram van A, w_B gram van B en w_C gram van C, dus:

$$N/\bar{M}_n = w_A \cdot N/(\bar{M}_n)_A + w_B \cdot N/(\bar{M}_n)_B + w_C \cdot N/(\bar{M}_n)_C$$

$$\text{of } 1/\bar{M}_n = w_A/(\bar{M}_n)_A + w_B/(\bar{M}_n)_B + w_C/(\bar{M}_n)_C.$$

De \bar{M}_n waarden van A, B en C zijn respectievelijk 10, 20 en 30 kg/mol; $w_A = w_B = 10/(20 + x)$, $w_C = x/(20 + x)$, $\bar{M}_n = 15$ kg/mol, dus:

$$1/15 = 10/(20 + x) \cdot 10 + 10/(20 + x) \cdot 20 + x/(20 + x) \cdot 30, \text{ waaruit volgt: } x = 5.$$

2.13. Alles in kg/mol: $1/\bar{M}_n = 0,5/15 + 0,5/10$ (volgens de hierboven in 2.12 afgeleide formule), dus $\bar{M}_n = 12$. $\bar{M}_w = 0,5 \cdot 50 + 0,5 \cdot 60 = 55$.

$\bar{M}_z = \sum w_i M_i^2 / \sum w_i M_i$ of $\sum w_i M_i^2 / \bar{M}_w$. De uitwerking is analoog als onder 2.11 en resulteert in: $\bar{M}_z \cdot \bar{M}_w = w_1 \cdot (\bar{M}_z)_1 \cdot (\bar{M}_w)_1 + w_2 \cdot (\bar{M}_z)_2 \cdot (\bar{M}_w)_2$. Hieruit: $\bar{M}_z = 154,5$ kg/mol.

2.14. $0,382 = k \cdot (76.000)^a$; $0,91 = k \cdot (250.000)^a$; $2,21 = k \cdot (850.000)^a$; we kunnen $\log[\eta]$ tegen $\log M$ plotten om de helling a te bepalen; we kunnen ook verhoudingen van $[\eta]$ bekijken: $0,91/0,382 = (250/76)^a$; $a = 0,729$; $2,21/0,91 = (850/250)^a$; $a = 0,725$; $2,21/0,382 = (850/76)^a$; $a = 0,727$; gemiddeld $a = 0,727$. Met $0,91 = k \cdot 250.000^{0,727}$ vinden we: $k = 10,8 \cdot 10^{-5}$.

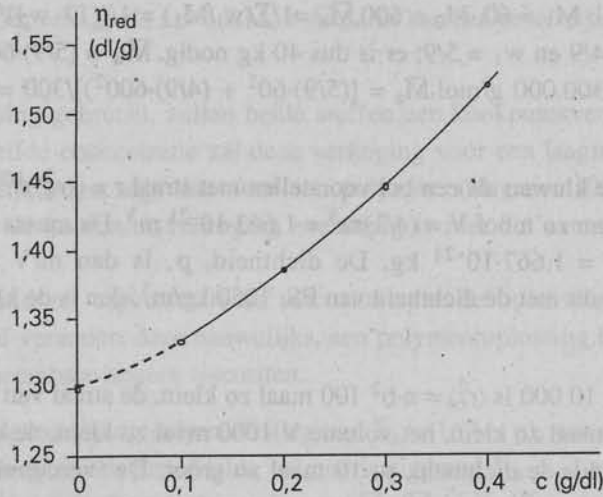
2.15. $w_A = 0,37$; $w_B = 0,18$; $w_C = 0,45$. \bar{M}_w (in kg/mol) = $0,37 \cdot 76 + 0,18 \cdot 250 + 0,45 \cdot 850 = 455,62 = 455,620$ g/mol.

$$1/\bar{M}_n = 0,37/76 + 0,18/250 + 0,45/850; \bar{M}_n = 163,457 = 163,457 \text{ g/mol.}$$

2.16.

c	t	$t - t_0$	$(t - t_0)/t_0$	$(t - t_0)t_0 c = \eta_{red}$
0	95,0	0		
0,1	107,7	12,7	0,1337	1,337
0,2	121,4	26,4	0,2779	1,390
0,3	136,3	41,3	0,4347	1,449
0,4	152,8	57,8	0,6084	1,521

Als we η_{red} tegen c plotten, is het duidelijk dat de tot $c = 0$ geëxtrapoleerde waarde van η_{red} , gelijk is aan 1,30 dl/g, dus $[\eta] = 1,30$ dl/g. Uit Mark-Houwink volgt (zie vraag 14): $1,30 = 10,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,727}$, waaruit $\bar{M}_v = 410.000$ g/mol, inderdaad een eindje onder \bar{M}_w .



Figuur A.1. Figuur bij het antwoord op vraag 2.16.

2.17. Met $\bar{M}_v = (\sum w_i M_i^3)^{1/3}$:

$$\bar{M}_v = (0,37 \cdot 76.000^{0,727} + 0,18 \cdot 250.000^{0,727} + 0,45 \cdot 850.000^{0,727})^{1/0,727} = 409.340,$$

dicht genoeg bij het antwoord van vraag 2.16.

2.18. Eerst de diverse gemiddelden uitrekenen:

$$w_1 = 0,10, w_2 = 0,18, w_3 = 0,25, w_4 = 0,17,$$

$$w_5 = 0,12, w_6 = 0,08, w_7 = 0,06, w_8 = 0,04.$$

$$M_1 = 15, M_2 = 27, M_3 = 39, M_4 = 56, M_5 = 78, M_6 = 104, M_7 = 120, M_8 = 153.$$

$$\bar{M}_n = 1/\sum(w_i/M_i) = 1/(0,10/15 + 0,18/27 + \dots) = 38,7 \text{ kg/mol.}$$

$$\bar{M}_w = \sum(w_i M_i) = 0,10 \cdot 15 + 0,18 \cdot 27 + \dots = 56,6 \text{ kg/mol.}$$

$$\bar{M}_z = \sum(w_i M_i^2)/\bar{M}_w = (0,10 \cdot 15^2 + 0,18 \cdot 27^2 + \dots)/56,6 = 78,8 \text{ kg/mol.}$$

$$\bar{M}_{z+1} = \sum(w_i M_i^3)/\bar{M}_z \bar{M}_w = (0,10 \cdot 15^3 + 0,18 \cdot 27^3 + \dots)/(78,8 \cdot 56,6) = 99,2 \text{ kg/mol.}$$

- De smeltviscositeit ('zero-shear') wordt beheerst door \bar{M}_w , dus wat dit betreft komt het mengsel het meest overeen met fractie 4.
- Het mengsel heeft een bredere molmassaverdeling; het gedraagt zich dus sterker niet-Newtons (zie PKK 5.3.2) en heeft dus een betere vloeï bij hoge afschuif-snelheden.
- De slagsterkte is voornamelijk afhankelijk van \bar{M}_n , dus het mengsel komt het meest overeen met fractie 3.
- De die-swell is een gevolg van het elastisch gedrag van de smelt, dat beheerst wordt door hogere gemiddelden zoals \bar{M}_z en \bar{M}_{z+1} ; hierbij zijn dus de fracties 5 en 6 van belang.
- De elasticiteitsmodulus in de glastoestand is onafhankelijk van M .

2.19. In kg/mol: $M_1 = 60$, $M_2 = 600$, $\bar{M}_n = 1/\sum(w_i/M_i) = 1/((1-w_2)/60 + w_2/600) = 100$, dus $w_2 = 4/9$ en $w_1 = 5/9$; er is dus 40 kg nodig. $\bar{M}_w = (5/9) \cdot 60 + (4/9) \cdot 600 = 300$ kg/mol = 300.000 g/mol. $\bar{M}_z = [(5/9) \cdot 60^2 + (4/9) \cdot 600^2]/300 = 540$ kg/mol = 540.000 g/mol.

2.20. Als we de kluiten als een bol voorstellen met straal $r = ((r_0^2))^{1/2} = 73,5$ nm dan is het volume van zo'n bol $V = (4/3)\pi r^3 = 1,663 \cdot 10^{-21}$ m³. De massa m van de keten is $1000/6 \cdot 10^{23} = 1,667 \cdot 10^{-21}$ kg. De dichtheid, ρ , is dan $m/V = 1,00$ kg/m³. Vergelijken we dit met de dichtheid van PS, 1050 kg/m³, dan is de kluiten dus 1050 maal 'verdund'.

2.21. Met $M = 10.000$ is $\langle r_0^2 \rangle = n \cdot b^2$ 100 maal zo klein, de straal van de bolvormige kluiten dus 10 maal zo klein, het volume V 1000 maal zo klein, de ketenmassa 100 maal zo klein, dus de dichtheid, ρ , 10 maal zo groot. De 'verdunding' is dan 105 maal.

2.22. In een dichtste bolstapeling is de volumefractie ongeveer 0,65; als we, voor alle zekerheid, een maximale volumefractie van 0,3 nemen om de interacties uit te sluiten, vinden we in het eerste geval ($M = 100.000$) een maximale concentratie van $0,3/1050 = 0,29$ g/l = 0,028 g/dl (de dichtheden van oplosmiddel en polymeer voor het gemak even gelijkstellend), en in het tweede geval 10 maal zo groot dus 0,28 g/dl.

2.23. De helling van η_{sp} tegen c is groter naarmate M hoger is (eerder last van verstrengelingen).

2.24. Voor het gemak even in kg/mol : $w_A \cdot 200 + (1 - w_A) \cdot 30 = 81$; $w_A = 0,3$; $w_B = 0,7$, dus 300 kg van A en 700 kg van B.

$(\bar{M}_n)_A = 40$, $(\bar{M}_n)_B = 6$, $(\bar{M}_z)_A = 600$, $(\bar{M}_z)_B = 90$ kg/mol.

$1/\bar{M}_n = w_A/(\bar{M}_n)_A + w_B/(\bar{M}_n)_B = 0,3/40 + 0,7/6$; $\bar{M}_n = 8,054 = 8054$ g/mol.

$\bar{M}_z = [w_A \cdot (\bar{M}_z)_A \cdot (\bar{M}_w)_A + w_B \cdot (\bar{M}_z)_B \cdot (\bar{M}_w)_B]/\bar{M}_w = (0,3 \cdot 600 \cdot 200 + 0,7 \cdot 90 \cdot 30)/81 = 467,8 = 467.800$ g/mol.

Voor een direct gemaakte partij zou gelden: $\bar{M}_n = 81/5 = 16,2 = 16.200$ g/mol, en $\bar{M}_z = 3 \cdot 81 = 243 = 243.000$ g/mol. Het mengsel, hoewel 'on-spec' wat betreft zijn \bar{M}_w , heeft dus een twee maal zo lage \bar{M}_n en een twee maal zo hoge \bar{M}_z als een gebruiker zou verwachten. Een geblazen fles is dus minder bestand tegen spanningscorrosie en tegen slag of stoot in de kou. Als gevolg van het sterker uitgesproken elastisch gedrag van de smelt is de 'die-swell' groter, dus de fles is te dik en het proces vereist meer materiaal!

2.25. a. a ligt meestal tussen 0,5 en 1,0

b. \bar{M}_v ligt meestal tussen \bar{M}_n en \bar{M}_w , doch wat dichter bij \bar{M}_w naarmate a dichter tot $a = 1$ nadert.

c. Als $a = 1$ is $\bar{M}_v = \bar{M}_w$; als $a > 1$ is $\bar{M}_v > \bar{M}_w$ (dit kan het geval zijn bij zeer stijve ketens).

2.26. In oplossing gebracht, zullen beide stoffen een kookpuntsverhoging veroorzaken. Bij dezelfde concentratie zal deze verhoging voor een laagmoleculaire stof echter aanzienlijk hoger zijn dan voor een polymeer (al gauw 100 of 1000 keer groter), omdat de kookpuntsverhoging evenredig is met het aantal moleculen in oplossing.

Een nog eenvoudiger criterium is de viscositeit van de oplossing: bij een laagmoleculaire stof verandert deze nauwelijks, een polymeeroplossing heeft echter een duidelijk waarneembare hogere viscositeit.

2.27. De aantalgemiddelde polymerisatiegraad $\bar{P}_n = 1/(1 - p)$, waarin p de omzettingsgraad is. De gewichtsgemiddelde polymerisatiegraad $\bar{P}_w = (1 + p)/(1 - p)$ (zie afleiding in PKK 2.2.2). Dus de dispersiegraad $\bar{M}_w/\bar{M}_n = \bar{P}_w/\bar{P}_n = 1 + p$, dus bijna 2.

2.28. a. $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-OH} = 62$; $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} = 166$; de massaverhouding is $62:166 = 1:2,68$.

b. $\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-OH} + \text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH} = \text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-} + 2\text{H}_2\text{O}$; het gevormde polymeer is polyetheentereftalaat (PETP).

c. $P =$ aantalgemiddelde polymerisatiegraad, $p =$ omzettingsgraad.

d. de molmassa van een eenheid is 192 (= $166 + 62 - 2 \cdot 18$), dus $40.000/192 = 1/(1 - p)$ en $p = 0,9952$. \bar{M}_w is $192 \cdot (1 + p)/(1 - p) = 79.800$ g/mol, bijna 2 maal \bar{M}_n .

e. Er kan ringsluiting optreden; kleine zure of basische verontreinigingen kunnen ketens termineren etc.

2.29. Met anionische polymerisatie ('living polymers') starten alle ketens tegelijk en groeien met dezelfde snelheid tot het monomeer op is; ze worden dus alle even lang.

2.30. \bar{M}_n : ebulliometrie (kookpuntsverhoging), eindgroepconcentratie-bepaling (beide voor relatief lage molmassa's); osmometrie voor hogere, doch niet al te hoge molmassa's.

\bar{M}_w : lichtverstrooiing.

\bar{M}_z : sedimentatie in oplossing m.b.v. ultracentrifuge.

Zie verder PKK 2.2.3.

2.31.

c (g/dl)	t (sec)	$(t - t_0)t_0$	$(t - t_0)/t_0 c$ (dl/g)
0	100		
0,05	106,25	0,0625	1,25
0,1	115	0,15	1,5
0,15	126,25	0,2625	1,75
0,2	140	0,40	2,0

In dit overgesimplificeerde geval kan, zonder een grafiekje te maken, de limiet voor $c = 0$ gemakkelijk bepaald worden: $[\eta] = 1,0$ dl/g.

$$2.32. [\eta] = k \cdot M^a, \text{ dus: } 0,5 = k \cdot (5 \cdot 10^4)^a \quad (1)$$

$$2 = k \cdot (8 \cdot 10^5)^a \quad (2)$$

$$1 = k \cdot (x)^a \quad (3)$$

Uit (1) en (2) volgt, na deling: $4 = 16^a$, dus $a = 0,5$, en uit (3) en (1), na deling: $(x/5 \cdot 10^4)^{0,5} = 2$ dus $x = 200.000$.

2.33. a weten we al ($a = 0,5$); k volgt b.v. uit: $0,5 = k \cdot (5 \cdot 10^4)^{0,5}$,
dus $k = 22,36 \cdot 10^{-4}$.

$$2.34. a. \bar{M}_n = 1/(0,98/20.000 + 0,02/200) = 6.711$$

$$\bar{M}_w = 0,98 \cdot 20.000 + 0,02 \cdot 200 = 19.604$$

$$\bar{M}_z = (0,98 \cdot 20.000^2 + 0,02 \cdot 200^2)/19.604 = 19.996$$

dus: zeer sterke invloed op \bar{M}_n , weinig op \bar{M}_w , en vrijwel geen invloed op \bar{M}_z .

b. Ditmaal gaat het gemakkelijker in kg/mol:

$$\bar{M}_n = 1/(0,98/20 + 0,02/2000) = 20,4 = 20.400 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = 0,98 \cdot 20 + 0,02 \cdot 2000 = 59,6 = 59.600 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_z = (0,98 \cdot 20^2 + 0,02 \cdot 2000^2)/59,6 = 138.490 = 1.384.900 \text{ g/mol}$$

dus: vrijwel geen invloed op \bar{M}_n , flinke invloed op \bar{M}_w , zeer grote invloed op \bar{M}_z .

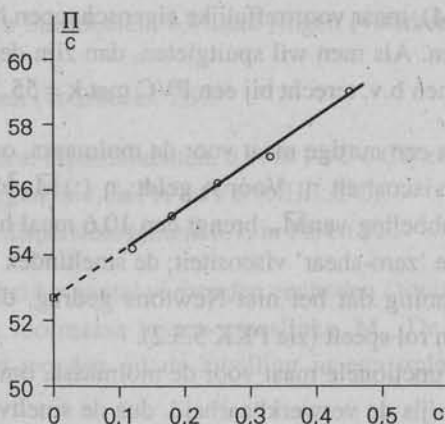
2.35. We berekenen Π/c , voorlopig in mm/(g/dl):

c (g/dl)	Π (mm)	Π/c
0,12	6,50	54,2
0,18	9,94	55,2
0,25	14,05	56,2
0,33	18,8	57,0
0,45	26,6	59,1

en plotten Π/c tegen c . Extrapolatie naar $c = 0$ levert $52,8$ mm/(g/dl).

1mm vloeistofdruk = $\rho gh = 903 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/sec}^2 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 467,7 \text{ Pa}$ en
1 g/dl = 10 kg/m^3 . Hieruit volgt: $\Pi/c = 46,77 \text{ m}^2/\text{sec}^2$. Dit is gelijk aan $RT\bar{M}_n = 8,314 \cdot 298/\bar{M}_n$, dus $\bar{M}_n = 52,97 \text{ kg/mol}$ of 52.970 g/mol .

2.36. Osmosemetingen resulteren in een absolute bepaling (zonder ijking) van de aantalgemiddelde molmassa. Dit is onafhankelijk van het type oplosmiddel; voor elk oplosmiddel levert de extrapolatie naar concentratie $c = 0$ dezelfde waarde: $\Pi/c = RT/\bar{M}_n$. Bij viscosimetrie is de bepaling van M niet absoluut; afhankelijk van oplosmiddel en temperatuur vindt men een waarde voor de intrinsieke viscositeit. $[\eta]$, die niet uniek is, maar geijkt moet worden.



Figuur A.2. Figuur bij het antwoord op vraag 2.35.

2.37. De viscositeitsvergroting bij een bepaalde concentratie neemt toe met toenemende M (zie Mark-Houwink), doch de osmotische druk is omgekeerd evenredig met de molmassa.

2.38. Met $p = 0,99$ is $\bar{P}_n = 1/(1-p) = 100$, met $p = 0,995$ is $\bar{P}_n = 200$. De massa van de eenheidsschakel is $(-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-) = 12 \cdot 12 + 2 \cdot 14 + 2 \cdot 16 + 22 \cdot 1 = 226$ g/mol. Voor A geldt dus: $\bar{M}_n = 100 \cdot 226 = 22.600$ g/mol, voor B: $\bar{M}_n = 200 \cdot 226 = 45.200$ mol. De gewichtsgemiddelde polymerisatiegraad is $\bar{P}_w = (1+p)/(1-p) = 199$ voor A en 399 voor B. De gewichtsgemiddelde molmassa's bedragen dus resp. $199 \cdot 226 = 44.970$ (voor A) en $399 \cdot 226 = 90.170$ (voor B). (Voor het gemak is afgezien van eindgroepen).

2.39. $w_A = 0,3$; $w_B = 0,7$; $(\bar{M}_w)_A = 44.970$; $(\bar{M}_w)_B = 90.170$;
 $\bar{M}_n = 1/(0,3/22.600 + 0,7/45.200) = 34.770$ g/mol (zie 2.12),
 $\bar{M}_w = 0,3 \cdot 44.970 + 0,7 \cdot 90.170 = 76.610$ g/mol,

2.40. Men kan $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$ of $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ meten bij een enkele concentratie c (uit de doorlooptijden t_0 en t), en daaruit $\eta_{red} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ bepalen. η_{rel} of η_{sp} zijn op zichzelf al gemakkelijke getallen om eenzelfde soort polymeren met elkaar te vergelijken qua molmassa. Wil men toch naar een schatting van $[\eta]$ toe, dan kunnen deze waarden, uit bekend algemeen verloop van η_{red} met c , alsnog gecorrigeerd worden.

2.41. Op bovenstaand principe berust de k -waarde, die b.v. bij PVC gebruikt wordt. Een meting van de doorlooptijd in een viscosimeter bij een vaste concentratie, vergeleken met de doorlooptijd van het zuivere oplosmiddel, geeft, na een gestandaardiseerde omrekening, de k -waarde, die voor dat soort polymeer een eenvoudige index is van de molmassa. Technologisch gezien, weet men dan dat een PVC met $k = 70$

moeilijk vloeit (hoge M), maar voortreffelijke eigenschappen heeft, b.v. in het lange-duur gedrag van buizen. Als men wil spuitgieten, dan zijn de eisen voor een goede vloeï hoger, en komt men b.v. terecht bij een PVC met $k = 55$.

2.42. De smeltindex is een nuttige maat voor de molmassa, omdat hij een reciproke maat is voor de smeltviscositeit η . Voor η geldt: $\eta \propto \bar{M}_w^{3,4}$, dus een zeer sterke afhankelijkheid (verdubbeling van \bar{M}_w brengt een 10,6 maal hogere η teweeg!). Dit geldt overigens voor de 'zero-shear' viscositeit; de smeltindex wordt gemeten bij een zodanige afschuifspanning dat het niet-Newtons gedrag, dus de breedte van de molmassaverdeling een rol speelt (zie PKK 5.3.2).

De smeltindex is een functionele maat voor de molmassa, omdat voor een fabrikant van eindartikelen dikwijls de verwerkbaarheid, dus de smeltviscositeit, van primair belang is.

2.43. Uit het gelijke resultaat bij de bepaling van lichtverstrooiing volgt dat A en B dezelfde \bar{M}_w hebben. Het viscositeitsgemiddelde, \bar{M}_v , is voor A hoger dan voor B, en ligt dus dichter bij \bar{M}_w . A heeft dus een smallere molmassadistributie en een hogere \bar{M}_n . De osmotische druk Π is dus lager.

2.44. Grote kluwens diffunderen door de poreuze gel via de breedste kanalen, dus volgen de kortste weg en arriveren het eerst aan het eind. Kleine kluwens kunnen ook alle zij- en dwarspaadjes volgen en zijn dus veel langer onderweg.

Het resultaat van een GPC-bepaling is een curve van w_i tegen M_i en levert na berekening \bar{M}_w . Conversie naar w_i/M_i tegen M_i , en naar $w_i \cdot M_i$ tegen M_i geeft de mogelijkheid om ook resp. \bar{M}_n en \bar{M}_z te berekenen.

2.45. – Kop-kop en kop-staart polymerisatie in onregelmatige opvolging (schaars).

- Atactische in plaats van iso- of syndiotactische opbouw (voorbeeld: PP).
- Onregelmatige vertakkingen (voorbeeld: PE).
- Bij onverzadigde ketens: cis-, trans- en 1.2 configuraties die elkaar onregelmatig opvolgen (voorbeelden: BR en IR).
- Bij copolymeren: toevalsrangschikking der bouwstenen (voorbeelden: SBR en E/P).

2.46. Isotactisch: alle R-groepen aan één kant van de hoofdketen; syndiotactisch om en om; atactisch willekeurig geplaatst. Dit alles uiteraard ruimtelijk bekeken in verband met de tetraëdrische opbouw rondom een C-atoom (zie PKK 2.3).

2.47. Een atactische structuur is in beide gevallen niet kristalliseerbaar. Atactisch PP is, i.v.m. zijn glas-rubber overgangstemperatuur ($T_g = -15$ °C) rubberachtig en technisch van geen waarde. Isotactisch PP kan kristalliseren en is daardoor technisch bruikbaar. PS mag rustig atactisch zijn; het houdt zijn eigenschappen als glasachtige thermoplast tot tegen zijn T_g (95 °C).

2.48. – Door een stijve hoofdketen, b.v. met ringen (voorbeeld: aromatische polyamiden).

– Door grote zijgroepen (voorbeeld: PS).

2.49. – Sterke interacties: dipoolkrachten, b.v. in PVC (-Cl) en PMMA (-COOCH₃).
idem: waterstofbruggen, b.v. in PA en PU (NH...OC).

– zwakke interacties: dispersiekrachten, b.v. in PE en PP.

2.50. vernettingsdichtheid = aantal verbonden eenheden / totaal aantal eenheden.

Een ander maat is de molmassa tussen crosslinks, M_c . De vernettingsgraad kan experimenteel bepaald worden uit de zwelling in een oplosmiddel of uit de E-modulus.

2.51. Chemische vernetting is verknoping tussen ketens met primaire chemische bindingen zoals zwavelbruggen (rubbers) of polystyreenbruggen (UP), beide tussen onverzadigde ketens. Ook: na radicaalvorming door bestraling of peroxyden.

Fysische vernetting berust op secundaire bindingen (zoals in de domeintjes van thermoplastische rubbers) of verstrengelingen.

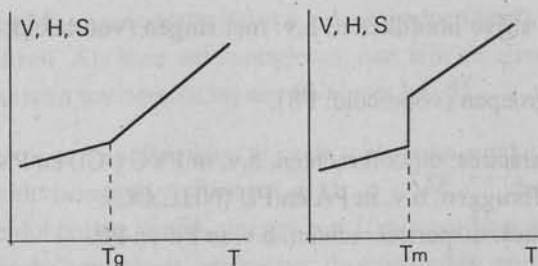
Bij hogere temperaturen laten fysische bruggen los, in tegenstelling tot chemische cross-links.

3. Glastoestand en glas-rubberovergang

3.1. Overeenkomsten: Beide zijn niet in staat om te kristalliseren als gevolg van hun onregelmatige molecuulbouw. Beide zullen dus bij afkoelen vanuit de vloeibare toestand terecht komen in een onderkoelde, amorfe, glasachtige toestand.

Verschillen: Bij verwarming vanuit de vaste glasachtige toestand zal een anorganisch, laag-moleculair glas bij het glaspunt T_g direct (hoewel wat geleidelijker dan bij een echt smeltpunt) overgaan in een vloeistof. Een polymeer glas komt, daarentegen, bij verwarming tot en boven T_g , eerst terecht in een rubberachtige toestand als gevolg van de ketenverstrengelingen, en gaat pas bij een hogere temperatuur (T_v) heel geleidelijk over in een vloeistof.

3.2. In alle drie gevallen vertoont de betreffende grootheid (V, H en S) een sprong naar boven bij toenemende temperatuur op T_m , (afgezien van 'pathologische' vloeistoffen zoals water wat betreft V). Bij T_g is er echter geen sprong, dus $\Delta V = 0$, $\Delta H = 0$ en $\Delta S = 0$, doch een knik, ofwel een sprong in de eerste afgeleide naar de temperatuur. Voor V, H en S betekent dit respectievelijk sprongen in de uitzettingscoëfficiënt α , in de soortelijke warmte c en in de compressibiliteit κ .



Figuur A.3. Figuur bij antwoord op vraag 3.2.

3.3. Door de vele verknopingspunten zit een lange keten nog op een groot aantal plaatsen vast, zodat alleen ketendelen (van de orde 50 tot 100 schakels) vrij kunnen bewegen. Bij verdere temperatuurverhoging laten ook deze verknopingen los, zodat het polymeer kan gaan vloeien (T_v gebied).

3.4. – Grote zijgroepen vergroten de afstand tussen de ketens en verlagen daardoor de interactiekrachten, dus de T_g ; voorbeeld: polyhexeen-1 (zie ook vraag 3.6).

– Weekmakers, in voldoende hoeveelheid toegevoegd, brengen de ketens ook verder van elkaar. Voorbeeld: PVC met b.v. di-octylftalaat, waarbij de polaire aantrekkingskrachten sterk verlaagd zijn en T_g meer dan $100\text{ }^\circ\text{C}$ kan dalen.

3.5. Een thermodynamisch gedefinieerde overgang is een overgang tussen twee evenwichtstoestanden. De glastoestand is echter nooit in thermodynamisch evenwicht; er blijft volume-retardatie (herschikking van ketensegmenten) optreden tot onvoorstelbaar lange tijden. De glas-rubber overgang is daarom te karakteriseren als een kinetisch bepaald invriesverschijnsel.

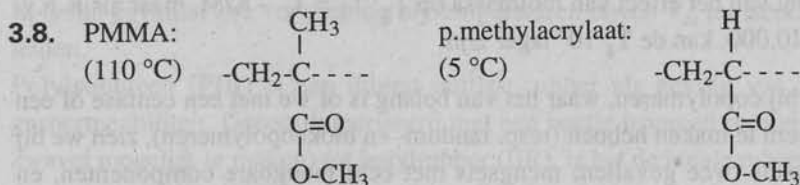
3.6. De zijgroep in polyhexeen-1 is een rechte en flexibele C_4 keten; die in PMP is daarentegen vertakt en star. Beide zijgroepen werken afstandsvergroterend tussen de ketens en tenderen dus tot een lagere T_g , doch bij PMP wordt dit effect overgecompenseerd door de ketenverstijving als gevolg van de starre zijgroep.

3.7. Het verschil tussen de T_g 's van PP en PE wordt veroorzaakt door de veel grotere ketenstijfheid van PP als gevolg van de verhinderde rotaties om C-C bindingen in de hoofdketen; de CH_3 -groepen zitten in de weg.

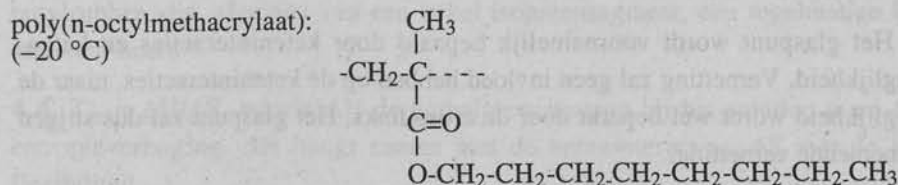
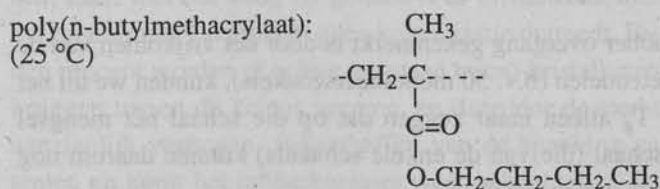
Bij PVC treedt een soortgelijke hindering op (de chlooratomen zijn ongeveer even groot als de methylgroepen). De Cl-atomen, aan de hoofdketen verbonden, zijn sterke elektrische dipolen en oefenen veel grotere aantrekkingskrachten op elkaar uit dan de methylgroepen in PP die alleen de veel zwakkere dispersiekrachten onderhouden.

Precies dezelfde overwegingen gelden voor de reeks BR, IR, CR. Ook daarin zien we een toenemende T_g . Nu zijn de methyl- en Cl-groepen echter in geringere mate

aanwezig, namelijk één op de vier C-atomen, in plaats van één op de twee in de eerste reeks. Het effect van de dubbele binding speelt, wat dit betreft, geen rol; die komt in alle drie op dezelfde wijze voor.



Dit verschil in T_g is een gevolg van de enorme invloed van de methylgroep aan de hoofdketen op de ketenflexibiliteit.



Toename van de lengte van de (flexibele) zijgroep vergroot de afstand tussen de ketens en verlaagt T_g . Tevens wordt de polariteit van de zijgroep kleiner, met hetzelfde effect op T_g .

3.9. – Er kan in het polymeer een secundaire overgang in het glasegebied optreden ten gevolge van kleine bewegingen van een deel van de hoofdketen of van zijgroepen (voorbeeld: PC).

- Ook een mengsel van onmengbare polymeren vertoont twee overgangen: de T_g 's van elk der componenten (voorbeeld: TPS, slagvast PS, PS + BR).
- Een blokkopolymeer neigt tot segregatie; er zijn dan twee fasen aanwezig, die ieder hun eigen T_g hebben (voorbeeld: SBS).

3.10. SBR is een random copolymeer van styreen en butadien, en heeft dus een T_g tussen die van polybutadien ($-90\text{ }^{\circ}\text{C}$) en polystyreen ($+95\text{ }^{\circ}\text{C}$). De ligging is afhankelijk van de S/B verhouding, die zo gekozen is dat het polymeer optimaal functioneren kan als technische rubber.

SBS is een drie-blok copolymeer van styreen en butadien. Onderlinge onmengbaarheid van PS en polybutadien (BR) veroorzaakt segregatie van de ketendelen: het

wordt een twee-fasen systeem waarin PS en BR elk hun eigen individualiteit hebben, dus hun eigen T_g . Dat de hoogste T_g lager is dan de T_g van normaal PS, is een gevolg van de relatief lage molmassa van de PS keteneinden. Over het algemeen merk je niet veel van het effect van molmassa op T_g : $T_g = T_g^\infty - K/M$, maar als K b.v. 10^5 is en $M = 10.000$, kan de T_g 10° lager zijn.

3.11. Evenals bij copolymeren, waar het van belang is of we met een eenfase of een tweefasensysteem te maken hebben (resp. random- en blokcopolymeren), zien we bij polymeermengsels twee gevallen: mengsels met echt mengbare componenten, en dispersies van onderling onmengbare polymeren. In het eerste geval, wat slechts sporadisch voorkomt (b.v. PPE en PS), vinden we een enkele glas-rubber overgang. In het tweede geval zijn er twee T_g 's, namelijk die der beide componenten.

3.12. Aangezien de glas-rubber overgang gekenmerkt is door het vrijkomen van de beweeglijkheid van grote ketendelen (b.v. 50 monomeerschakels), kunnen we uit het feit van een enkelvoudige T_g alleen maar zeggen dat op die schaal het mengsel homogeen is; op kleinere schaal (die van de enkele schakels) kunnen daarom nog wel ontmengde gebiedjes voorkomen.

3.13. Het glaspunt wordt voornamelijk bepaald door keteninteracties en ketenbeweeglijkheid. Vernetting zal geen invloed hebben op de keteninteracties, maar de beweeglijkheid wordt wel beperkt door de cross-links. Het glaspunt zal dus stijgen bij toenemende vernetting.

3.14. Als een keten met $M = 200.000$ g/mol op vier plaatsen een brug met een andere keten heeft, zal de gemiddelde molmassa tussen crosslinks, M_c , 40.000 bedragen. De massa van een schakel is $4 \times 12 + 6 \times 1 = 54$ g/mol; tussen cross-links zitten dus ongeveer 740 monomeerschakels. Bij de glas-rubber overgang komen geen hele ketens in een toestand van vrije beweeglijkheid, als gevolg van de verknoppingen, doch slechts ketendelen met een lengte van 25 tot 50 monomeereenheden. De chemische cross-links dragen dus niet of nauwelijks bij aan de beperking in ketenbeweeglijkheid, en de T_g zal dus niet stijgen.

3.15. Polyamiden (nylons) kunnen tot enkele procenten water opnemen; dit werkt als weekmaker (afstandsvergroting tussen de ketens), en verlaagt T_g . De T_g is dus afhankelijk van de omgevingscondities (droge lucht, vochtige lucht, water). Tussen de uitersten kan een verschil in T_g optreden van ettelijke tientallen graden.

4. Kristallijne polymeren

4.1. Al zijn de ketens regelmatig, dus in principe kristalliseerbaar, toch kan de kristallisatie te langzaam zijn om onder normale omstandigheden tot een merkbare kristalliniteit te leiden; het is dus een kwestie van kinetiek.

4.2. PC en PPE (T_g resp. 150 en 215 °C) zouden smeltpunten hebben van resp.:

$3/2(150 + 273) - 273 = 361$ °C (asymmetrische keten) en

$2(215 + 273) - 273 = 703$ °C (symmetrische keten).

In beide gevallen zou verwerking bij temperaturen boven T_m tot sterke ketenafbraak leiden.

Polyisobuteen (PIB) is een uiterst nuttige rubber als gevolg van zijn zeer lage gaspermeabiliteit. Gecopolymeriseerd met een beetje isopreen (om vulcanisatie met zwavel mogelijk te maken) tot butylrubber (IIR), is het de ideale rubber voor binnenbanden. Als PIB redelijk snel zou kristalliseren, zou er van gebruik als technische rubber geen sprake zijn! Hetzelfde geldt voor de rubbers BR en IR.

4.3. Zelfs met een hoog cis-gehalte is de kristallisatiesnelheid van BR en IR zo laag, dat er, normaal gesproken, geen kristallisatie optreedt. Bij rekken van enkele honderden procent worden er echter spontaan micro-kristallieten gevormd, die extra dwarsbruggen tussen de ketens vormen, en daardoor de sterkte van het vulcanisaat zeer aanzienlijk verhogen. Bij opheffen van de spanning gaan deze kristallieten weer teniet, en komt het rubberkarakter weer geheel terug. Dit geldt overigens ook voor butylrubber, die, afgezien van een enkel isopreensegment, een regelmatige ketenstructuur heeft.

4.4. $T_m = \Delta H/\Delta S$, waarin ΔH de enthalpieverhoging bij het smelten is en ΔS de entropieverhoging. ΔH hangt samen met de keteninteracties, ΔS met de ketenflexibiliteit.

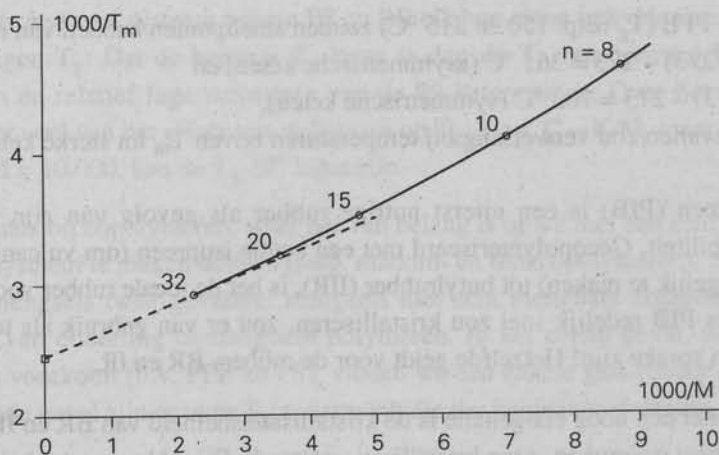
4.5. T_m zou ongeveer $3/2$ maal T_g zijn, dus $(3/2) \cdot (273 + 85) - 273 = 264$ °C. Verwerking van semi-kristallijn PVC zou ruim boven T_m moeten plaatsvinden; het polymeer is echter niet bestand tegen zo'n hoge temperatuur.

4.6.	n	M	T_m (°C)	T_m (K)	1000/ M	1000/ T_m
	8	114	-56,8	216,4	8,77	4,62
	10	142	-29,7	243,5	7,04	4,11
	15	212	10,0	283,2	4,72	3,53
	20	282	36,8	310,0	3,55	3,23
	32	450	69,7	342,9	2,22	2,92

Plotten van $1000/T_m$ tegen $1000/M$, extrapolatie van de iets gekromde lijn en bepaling van de beginhelling levert: $1000/T_m = 2,44 + 220/M$.

Het smeltpunt van PE is dus $1000/2,44 = 410$ K of 137 °C.

Bij invullen van $T_m = 409$ vinden we $M = 37.000$. Bij deze lage molmassa is het smeltpunt dus slechts 1° lager dan het maximale; voor praktische typen is het dus een kwestie van tienden van een graad.



Figuur A.4. Figuur bij het antwoord op vraag 4.6

4.7. De kluwenstructuur met verstrengelingen laat geen volledige kristallisatie toe. Vanuit sterk verdunde oplossingen kunnen perfecte kristallieten bereikt worden, vooral als de ketenmoleculen optimaal gestrekt en georiënteerd liggen. Technisch voorbeeld: hoog-versterkte PE-vezel: 'Dyneema'.

4.8. Het verschil in T_m moet aan de voorgeschiedenis liggen. Het eerste monster is vanuit de smelt zeer snel gekoeld, en is dus gekristalliseerd bij een lage temperatuur, b.v. 130 °C. De kristallieten zijn daardoor kleiner (meer kiemen bij een lagere temperatuur) en minder perfect dan in het tweede monster, dat langzaam is gekoeld, en dat gekristalliseerd is bij b.v. 145 °C.

4.9. Hoe lager de kristallisatietemperatuur, des te lager is het smeltpunt van het beste kristal, maar ook: des te meer slechtere en nog slechtere kristallieten ontstaan. Het smeltraject van het monster met $T_m = 161$ °C is dus breder.

4.10. PBTP heeft ongeveer dezelfde ketenstructuur als PETP, doch heeft in de hoofdketen vier opeenvolgende CH_2 -groepen i.p.v. twee bij PETP. De keten is daardoor flexibeler, hetgeen resulteert in een lager smeltpunt.

PBTP kristalliseert aanzienlijk sneller dan PETP. In een spuitgietproces, waarbij het aankomt op korte cyclustijden dus snelle kristallisatie bij het snelle koelen in de matrix, kan PBTP daarom de voorkeur verdienen. PETP zou amorf kunnen blijven, en daarom niet meer bruikbaar tot even beneden zijn glaspoint (69 °C).

4.11. Men kan kiemvormers aan het polymeer toevoegen, zodat de kristallisatie aanzienlijk versneld wordt.

Men kan ook het amorfe produkt uit de matrix halen en het daarna een eindje boven T_g verwarmen, zodat het, in een oven, alsnog kristalliseert tot een aanvaardbaar eindprodukt.

4.12. Ketenoriëntatie, hetzij eenassig of tweeassig, bevordert snelle kristallisatie, omdat ieder plekje waar een paar ketens evenwijdig liggen, een kiem vormt, Dit is het geval bij vezelspinnen, bij het maken van folie en bij het blazen van flessen.

4.13. In een (stereospecifieke) rubber kan, onder rek, spontane kristallisatie optreden; ook hier vormen kleine gebiedjes waarin de ketens evenwijdig liggen, kiemen. Deze kiemen, die de sterkte aanzienlijk verhogen, groeien echter niet uit tot een kristallijn continuüm; ze verdwijnen weer als de spanning wordt opgeheven.

4.14. Kiemen met een straal kleiner dan r_k verdwijnen weer door de thermische beweging; kiemen groter dan r_k zijn stabiel en kunnen uitgroeien. r_k wordt bepaald door de competitie tussen de vorming van nieuw oppervlak (grensvlakenergie moet worden geleverd) en het vrijkomen van kristallisatiewarmte. In de formule van r_k staat $(T_m - T)$ in de noemer, hetgeen er op wijst dat bij sterkere onderkoeling een kiem gemakkelijker kan uitgroeien.

4.15. De verhouding van de kristallisatiesnelheden is $98/23 = 4,26$, die van de molmassa's is $143/87 = 1,64$. De smeltviscositeiten (die de kristalgroei beheersen) verhouden zich als $1,64^{3,4} : 1 = 5,38$. Kennelijk wordt de kristallisatiesnelheid dus ongeveer (naast de kiemvormingssnelheid) beheerst door de smeltviscositeit.

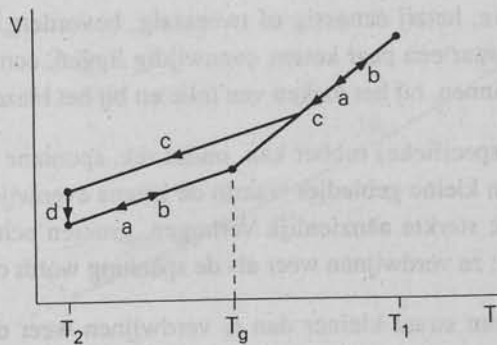
4.16. De T_g 's van de meeste polyamiden lopen van 50°C (PA-6 en PA -6.6) tot 82°C (PA-4.6) (in omgevingsatmosfeer enkele tientallen graden lager t.g.v. vochtabsorptie). Ze verliezen hun vormvastheid dus al snel bij enige temperatuurverhoging. Kristallisatie is daarom essentieel voor technische toepassingen.

Amorfe polyamiden moeten een hogere T_g hebben (b.v. Gelon A 100 van General Electric met $T_g = 130^\circ\text{C}$) door de aanwezigheid van aromatische ringen in de hoofdketen, en bovendien een onregelmatige ketenopbouw (verhindering van kristallisatie), door het invoeren van zijgroepen.

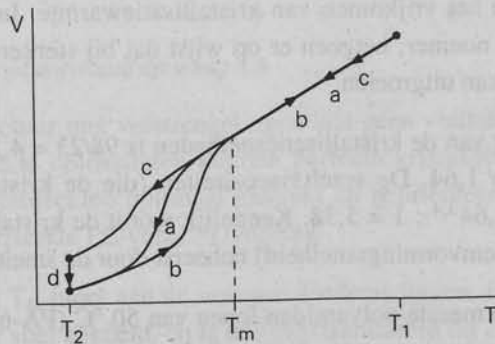
4.17. Bij toenemende n wordt de $-\text{CO}-\text{NH}-$ groep in de hoofdketen steeds meer 'verdund' in de CH_2 -groepen; hun effect wordt dus kleiner en smeltpunt en glaspunt naderen steeds meer tot die van PE. Het 'zig-zag' effect is een kwestie van pariteit: de waterstofbruggen moeten elkaar kunnen treffen.

4.18. Toelichting:

- voor niet-kristalliseerbaar polymeer (zie figuur A.5):
 - a. en b. gelijk
 - c. stolt eerder
 - d. volume-retardatie



Figuur A.5. Figuur bij het eerste deel van het antwoord op vraag 4.18.



Figuur A.6. Figuur bij het tweede deel van het antwoord op vraag 4.18.

– voor kristalliseerbaar polymeer (zie figuur A.6):

- a. onderkoeling
- b. smelttraject
- c. meer onderkoeling
- d. nakristallisatie.

4.19. a. T_g moet tussen $20\text{ }^\circ\text{C}$ en $80\text{ }^\circ\text{C}$ liggen; zeg tussen 30 en $70\text{ }^\circ\text{C}$.

b. PETP heeft een asymmetrische keten, dus $T_m = (3/2)T_g$, dus tussen $(3/2)(273 + 30) - 273 = 182\text{ }^\circ\text{C}$ en $(3/2)(273 + 70) - 273 = 241\text{ }^\circ\text{C}$.

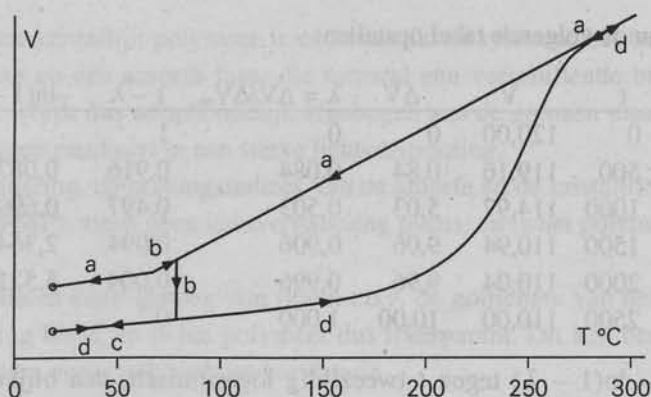
c. Boven T_g kan kristallisatie optreden in de 'opgaande tak' van het kristallisatiesnelheid - temperatuur diagram.

d. Bij T_m is de kiemvormingssnelheid = 0, bij T_g (en bij T_m) is de kristalgroei-snelheid = 0; daartussen ligt een maximum (zie PKK 4.3.2).

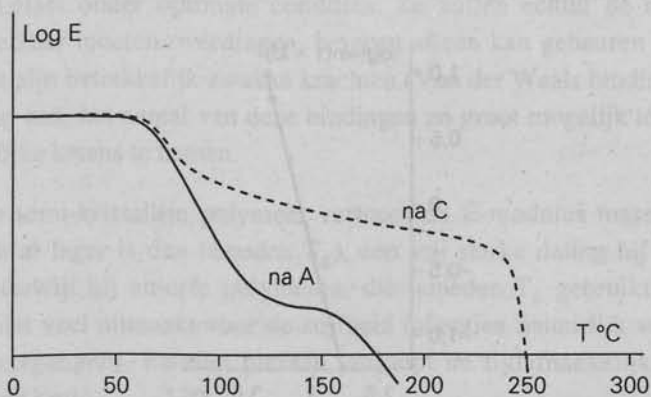
e. Zie figuur A.7.

f. Zie figuur A.8.

g. In een spuitgietmatrijs is de kristallisatie te langzaam, dus hulp nodig van kiemvormers of achteraf 'annealen'. Zie verder vraag 4.10, 4.11 en 4.12.



Figuur A.7. Figuur bij antwoord op vraag 4.19e.



Figuur A.8. Figuur bij antwoord op vraag 4.19f.

4.20. Het volume van de eenheidscel is $0,740 \cdot 0,493 \cdot 0,253 \text{ nm}^3 = 9,230 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$. Stellen we het aantal CH_2 -groepen in zo'n cel op n , dan is de in de cel aanwezige massa: $m = n \cdot 14 \text{ g/mol}$, dus $n \cdot 14 / 6 \cdot 10^{23} \text{ gram} = 14n / 6 \cdot 10^{26} \text{ kg}$. De dichtheid is dus: $\rho = (14n \cdot 10^{29}) / (6 \cdot 10^{26} \cdot 9,23) = 253 \cdot n \text{ kg/m}^3$. n moet een geheel getal zijn en ρ moet een beetje groter zijn dan de dichtheid van een bijna-lineair PE (960 kg/m^3). Alleen $n = 4$ komt dus in aanmerking; $\rho = 253 \cdot 4 = 1012 \text{ kg/m}^3$, en de eenheidscel bevat vier CH_2 -groepen (vergelijk dit met figuur 4.12 in PKK).

4.21. 1 cm^3 van het polymeer heeft een massa van ρ gram. Het bevat $\phi \text{ cm}^3$ kristallijn polymeer met massa $\phi \cdot \rho_k$ gram en $(1 - \phi) \text{ cm}^3$ amorf met massa $(1 - \phi) \cdot \rho_a$ gram. De totale massa is $\rho = \phi \cdot \rho_k + (1 - \phi) \cdot \rho_a$, waaruit volgt: $\phi = (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a)$. 1 gram van het polymeer heeft een volume $1/\rho \text{ cm}^3$ en bevat $(1/\rho) \cdot \phi \cdot \rho_k$ gram kristallijn, dus de kristallijne massafractie is $\psi = \phi \cdot (\rho_k / \rho) = (\rho_k / \rho) \cdot (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a)$.

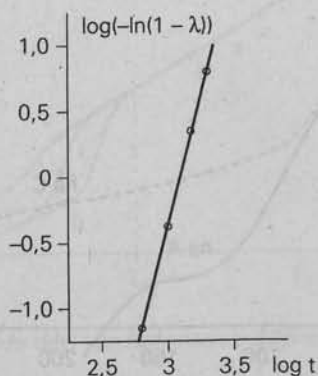
4.22. De Avrami vergelijking kan worden getransformeerd tot:

$$\log [-\ln(1 - \Delta V / \Delta V_\infty)] = \log c + \alpha \cdot \log t.$$

We kunnen nu de volgende tabel opstellen:

t	V	ΔV	$\lambda = \Delta V / \Delta V_\infty$	$1 - \lambda$	$-\ln(1 - \lambda)$
0	120,00	0	0	1	
500	119,16	0,84	0,084	0,916	0,0877
1000	114,97	5,03	0,503	0,497	0,6992
1500	110,94	9,06	0,906	0,094	2,364
2000	110,04	9,96	0,996	0,004	5,521
2500	110,00	10,00	1,000	0	

Plotten we $-\ln(1 - \lambda)$ tegen t tweezijdig logaritmisches, dan blijken de punten inderdaad op een rechte lijn te liggen met helling 3, dus $\alpha = 3$. c kan b.v. bepaald worden bij $t = 1000$: $c = 7 \cdot 10^{-10}$.



Figuur A.9. Figuur bij het antwoord op vraag 4.22.

- b.* $\alpha = 3$ kan betekenen: driedimensionale kristalgroei met heterogene nucleatie of tweedimensionale groei met homogene nucleatie.
- c.* Bij 155 °C zal er aan de exponent α niet veel veranderen. c wordt echter aanzienlijk kleiner als gevolg van veel langzamer kristallisatie.
- d.* Het volume van het amorphe polymeer is 120 mm³; de amorphe dichtheid is dus $\rho_a = 100/120$ g/cm³. De dichtheid van het uitgekristalliseerde monster is $\rho = 100/110$ g/cm³. Met $\rho_k = 0,937$ g/cm³ kan de volumefractie kristallijn berekend worden met: $\phi_k = (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a) = 0,73$.

4.23. Uit $\phi_k = (\rho - \rho_a) / (\rho_k - \rho_a)$ volgt voor LDPE: $\phi_k = 0,38$
en voor HDPE: $\phi_k = 0,76$.

4.24. De oorzaak moet gezocht worden in de morfologie van het polymeer. De vraag is: is de amorphe fase continu of de kristallijne fase of allebei? Behandeling van deze vraag volgt in hoofdstuk 9.

4.25. Een semi-kristallijn polymeer is een twee-fasen systeem; het bestaat uit een kristallijne fase en een amorfe fase, die meestal een verschillende brekingsindex hebben. Licht wordt dus onophoudelijk afgebogen aan de grenzen tussen kristallijn en amorf, hetgeen resulteert in een sterke lichtverstrooiing.

Als, bij uitzondering, de brekingsindices van de amorfe en de kristallijne fase gelijk zijn (zoals in PMP), vindt geen lichtverstrooiing plaats, en is het polymeer dus goed transparant.

Als de kristallieten klein genoeg zijn (klein t.o.v. de golflengte van het licht), is de lichtverstrooiing klein, en is het polymeer dus transparant. Dit kan bereikt worden met kiemvormers, maar ook met ketenoriëntatie.

4.26. In een supersterke PE vezel liggen de ketens nagenoeg geheel gestrekt, en worden dus belast onder optimale condities. Ze zullen echter de mechanische spanning op elkaar moeten overdragen, hetgeen alleen kan gebeuren door dwarsbindingen. Dit zijn betrekkelijk zwakke krachten (Van der Waals bindingen), en het komt er dus op aan, het aantal van deze bindingen zo groot mogelijk te maken, dus zo lang mogelijke ketens te nemen.

4.27. Bij een semi-kristallijn polymeer vertoont de E-modulus tussen T_g en T_m (waar hij toch al lager is dan beneden T_g), een vrij sterke daling bij toenemende temperatuur, terwijl bij amorfe polymeren, die beneden T_g gebruikt worden, de temperatuur niet veel uitmaakt voor de stijfheid (afgezien natuurlijk van eventuele secundaire overgangen). Parallel hieraan verloopt de tijdafhankelijkheid van de modulus, dus de kruip.

Dit geldt uiteraard niet voor semi-kristallijne polymeren ver beneden T_g (sterk voorbeeld: PEEK). 'Ver' moet hier wel bij gezegd worden, want kruip treedt nog steeds op na zeer lange belastingstijden, en dan krijgen we te maken met een lagere T_g ; het polymeer kan dus a.h.w. naar zijn T_g toekruipen!

4.28. Lyotrope LCP's worden verwerkt vanuit een oplossing, thermotrope vanuit de smelt. In beide gevallen zorgt het stromingspatroon voor de noodzakelijke oriëntatie van de stijve ketens.

Het werken vanuit een oplossing is noodzakelijk voor polymeren die boven hun smeltpunt zouden degraderen (voorbeeld: aromatische polyamide vezels zoals Kevlar en Twaron). Voor vezels is het verwijderen van het oplosmiddel geen al te groot probleem.

In b.v. spuitgiet-toepassingen is het uiteraard onmogelijk om een oplosmiddel mee te nemen in de matrix; hier moeten dus thermotrope LCP's gebruikt worden. Omdat deze zouden degraderen boven hun smeltpunt, worden ze 'verdund' door copolymerisatie (voorbeeld: polyhydroxybezoëzuur - co- PETP).

4.29. De glas-rubber overgang bestrijkt een vrij breed temperatuurgebied; T_g is dus afhankelijk van de gekozen meetmethode en van de definitie van het overgangspunt. Bovendien is T_g afhankelijk van de tijdschaal van bepaling.

Het smeltpunt T_m is weliswaar een goed gedefinieerde grootheid voor een ideaal kristal, maar door de verscheidenheid in kristalperfectie die over het algemeen optreedt, voltrekt het smelten zich over een breed temperatuurtraject. Het hoogste smeltpunt dat gemeten wordt is afhankelijk van de kwaliteit van het 'beste' kristal, en die hangt af van de regelmaat van de ketenstructuur (vergelijk HDPE en LDPE) en van de snelheid waarmee het polymeer gekristalliseerd is (dus van de kristallisatietemperatuur).

De vloeitemperatuur is het minst een materiaalconstante; de overgang van rubber naar vloeistof voltrekt zich over een zeer breed T-traject, waarvan de ligging sterk afhangt van de ketenlengte en van de tijdschaal.

4.30. Alle drie overgangen worden getoond door een semi-kristallijne thermoplast met een ketenlengte die voldoende groot is om het rubbertraject zich nog tot voorbij het smeltpunt te laten uitstrekken.

4.31. Alleen T_g en T_v zijn aanwezig bij een amorfe thermoplast en bij een onge vulcaniseerde rubber.

Een semi-kristallijne thermoplast met korte ketens vertoont alleen T_g en T_m . In een (zeer schaars!) volledig kristallijn polymeer ontbreekt T_g .

4.32. Voor ge vulcaniseerde rubbers en voor thermoharders is T_g de enige overgang.

4.33. Tussen T_g en T_m bestaat het polymeer uit een kristallijne fase en een amorfe, rubberachtige fase. De rubberfase zorgt voor een hoge slagsterkte.

5. Rubbertoestand en vloeibare toestand

5.1. F is de vrije energie en is 'familie' van de Gibbs vrije enthalpie G , via $G = U + pV - TS = F + pV$. Bij gebruik van F i.p.v. G wordt de arbeid op de omgeving verricht door volumeverandering dus verwaarloosd. U is de inwendige energie, die toeneemt als er arbeid moet worden verricht om interactiekrachten te overwinnen. T is de temperatuur in Kelvin. S is de entropie van het systeem, en is een maat voor de waarschijnlijkheid van de toestand, ofwel het aantal manieren (conformaties) waarop de toestand gerealiseerd kan worden.

5.2. Bij toename van de lengte l geldt voor de benodigde kracht:

$$K = \frac{dF}{dl} = \frac{dU}{dl} - T \frac{dS}{dl}$$

In de glastoestand moeten, bij deformatie, interactiekrachten overwonnen worden,

dus dU/dl is belangrijk. De entropie verandert echter niet of nauwelijks, want de ketenconformatie verandert niet bij een kleine deformatie. De kracht is dus: $K = dU/dl$.

In de rubbertoestand, daarentegen, zijn de keteninteracties niet of nauwelijks meer actief: ze zijn vanaf T_g overwonnen door de thermische beweging. De entropie, S , verandert echter sterk bij deformatie, dus nu is de kracht gegeven door $K = -T \cdot dS/dl$.

5.3. De verandering van de entropie met de rek is een kwestie van conformaties, dus puur topologisch, en wordt niet beïnvloed door de temperatuur.

5.4. a. De molmassa van de isopreeneenheid ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$) is 68 g/mol, van een halve cross-link: $4 \cdot 32 = 128$ g/mol. De massafractie S is 0,005. Als er n isopreeneenheden tussen crosslinks zitten, is $128 = 0,005 \cdot n \cdot 68$, dus $n = 376$, dus $M_c = 376 \cdot 68 = 25.600$ g/mol.

b. Invullen: $\rho = 910$ kg/m³, $R = 8,31$ J/K·mol, $T = 298$ K, $M_c = 25,6$ kg/mol: $E = 264.000$ Pa.

c. E blijkt meer dan 5 maal zo hoog. Kristallisatie onder rek is hiervoor geen verklaring want we meten de E bij heel kleine rekken. Afwijking van ideaal rubbergedrag door een beetje energie-elasticiteit geeft maar een heel klein effect. De verklaring ligt in de fysische warpunten, die veelvuldiger zijn dan de S -bruggen (zonder vulcanisatie meet je ook bijna 1,5 MPa!)

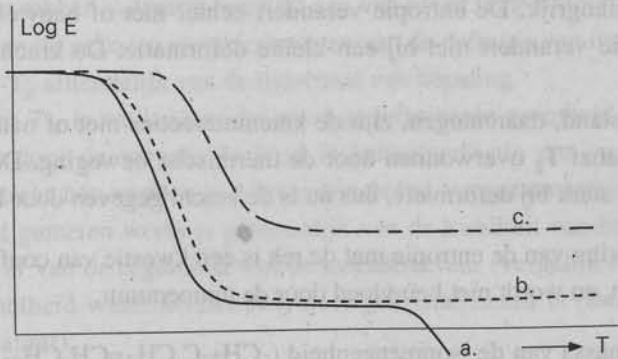
d. Het bekende verhaal: entropie-elasticiteit: het is $T \cdot dS/dl$ die het hem doet. S is een orde/wanorde kwestie: aantal realiseringsmogelijkheden, dus je mag niet zeggen dat S toeneemt met T . Het verschil tussen conformatie-mogelijkheden in gerekte en ongerekte toestand wordt des te groter naarmate het vrij kronkelende stuk langer is, vandaar M_c in de noemer.

5.5. a. $M_c = 3\rho T/E = 3 \cdot 910 \cdot 8,31 \cdot 293 / 2,2 \cdot 10^6 = 3,02$ kg/mol = 3020 g/mol. Dit komt neer op $3020/54 = 56$ monomeerschakels. Het gebruik van goede eenheden is erg belangrijk! 'In dit geval', d.w.z. voor ongevulcaniseerde rubber: $M_c =$ molmassa tussen fysische, tijdelijke verstrengelingen. *Niet* de hele keten!

b. $E(100) = E(20) \cdot 373/293 = 2,8$ MPa, doch: verstrengelingen laten los; er is een geleidelijke overgang naar vloeï, dus M_c neemt toe en E daalt. De drie in PKK 5.1 genoemde afwijkingen van ideaal rubbergedrag zijn hier, bij onverniet rubber, van veel minder belang.

5.6. a., b., c. Zie figuur A.10.

d. Bij lichte vernetting neemt T_g niet of nauwelijks toe, omdat de chemische crosslinks op veel grotere afstand van elkaar liggen dan de fysische verknopingspunten. Bij hogere vernettingsgraad is dat niet meer het geval, zodat de ketenbeweeglijkheid gehinderd wordt door de aanwezigheid van de vele dwarsbruggen, en T_g dus hoger wordt.



Figuur A.10. Figuur bij het antwoord van vraag 5.6.

- e. Dezelfde redenering als boven leidt ertoe dat, in de formule $E = 3\rho RT/M_c$, de afstand tussen knooppunten (uitgedrukt in molmassa M_c) bij lichte vulcanisatie voornamelijk bepaald wordt door de afstand tussen fysische crosslinks (verknoppingen), waarbij het relatief geringere aantal chemische crosslinks slechts een ondergeschikte rol speelt. Bij hogere vernettingsgraden gaat de afnemende M_c tussen chemische crosslinks een grotere rol spelen, zodat E toeneemt.
- f. Voor een ideaal netwerk staat T in de teller van de formule voor E , zodat E evenredig met de absolute temperatuur toeneemt. De $\log E - T$ curve vertoont dus een positieve helling (geen rechte lijn vanwege de $\log E$ schaal, maar iets naar bovenopgekruld). In werkelijkheid is daarvan, door de afwijkingen van ideaal rubber-elastisch gedrag, niet altijd zoveel te merken.

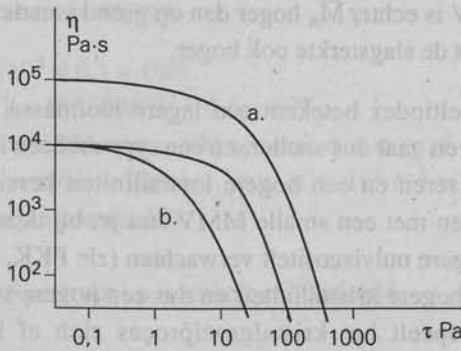
5.7. Bij opwarmen vanaf 253 K tot 298 K wordt de E -modulus $298/253 = 1,18$ maal zo hoog. De wandspanning in het rubbervlies wordt dus 18% groter en de diameter zal afnemen tot $20/1,18 = 17$ cm. Geleidelijk zal echter ook de lucht in het ballonnetje opwarmen, waarbij de druk ook evenredig met de absolute temperatuur toeneemt. Uiteindelijk wordt dus weer een diameter van 20 cm bereikt!

5.8. Ten eerste: Ook in de rubbertoestand treedt vloeï op, en ook in de vloeibare toestand is de smelt elastisch.

Ten tweede: de overgang van rubbergedrag naar vloeï is sterk afhankelijk van de molmassa: het is immers een proces van het ontwarren van ketenverknoppingen, die bij langere ketens aanzienlijk veelvuldiger zijn dan bij korte.

Ten derde: hoe langer je de tijd neemt om de ketenkluwens te ontrafelen, des te gemakkelijker gaat het. De tijdschaal speelt dus ook een grote rol! Bij korte tijden kan een polymeer zich als een rubber gedragen, terwijl het bij langere tijden goed vloeït (denk b.v. aan 'silly puttee').

- 5.9. a. en b.:** zie figuur A.11. Een tweemaal zo hoge molmassa geeft een $2^{3,4} = 10,6$ maal zo hoge nulviscositeit, waarbij het relevante gemiddelde M_w is ($\eta(\cdot) \propto M_w^{3,4}$). De hele curve wordt dus een factor 10 (een eenheid op de log schaal) omhoog geschoven. Verbreding van de distributie schuift de curve naar links; de nulviscositeit verandert niet.



Figuur A.11. Figuur bij het antwoord van vraag 5.9.

- c. De 'power-law' geldt voor het rechter deel van de curve, dat nog wel eens ongeveer een rechte lijn wil zijn. Uit $\tau = k \cdot (\dot{\gamma})^n$ volgt, met $\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta$: $\eta(\cdot) \propto \tau^{(1-1/n)}$. Als $n = \frac{1}{2}$ is $\eta(\cdot) \propto \tau^{-1}$, dus op de log-log schaal is de helling -1 (45° naar links).
- d. Hier gelden de bekende verhalen over spuitgieten, met hoge τ , en hoe fijn het is om dan een brede verdeling te hebben, maar hoezeer je dan last kunt krijgen van oriëntaties etc. (\bar{M}_z). Voorts dat je bij roteren met heel kleine waarden van τ te maken hebt; een smalle distributie kan dan nuttig zijn, ook al voor een hogere \bar{M}_n voor de slagsterkte en zo. Of ook voor dunne folies extruderen, inclusief de consequenties voor scheursterkte, krimpfolie enz.

5.10. Bij een plot van $\log \eta$ tegen $\log \tau$ verschuiven de curven precies verticaal bij een verandering van M of van T (zie PKK figuur 5.12). In zo'n plot kan ook de smeltindex gemakkelijk worden aangegeven; die wordt immers bepaald bij een bepaalde kracht op de plunjer, dus, bij voorgeschreven geometrie, een bepaalde druk, en een bepaalde schuifspanning τ .

- 5.11. a.** De smeltindex wordt gemeten bij een schuifspanning die aanzienlijk kan verschillen van de in een verwerkingsproces heersende. Vooral bij spuitgieten is de laatste aanzienlijk hoger dan de eerste.
- b. Een hogere waarde van de schuifspanning, dus een groter gewicht op de plunjer, kan voor een betere voorspelling zorgen, b.v. in plaats van 2,16 kg: 5 of 10 of zelfs 21,6 kg.
- c. Bij b.v. 10 kg is de verhouding van de smeltindices (de doorgestroomde hoeveel-

heden) groter dan 10/2,16, en wel des te meer naarmate de molmassaverdeling breder is (niet-Newtons gedrag of 'shear-thinning').

5.12. Toenemende smeltindex betekent afnemende molmassa; bij polymeren die in hetzelfde proces vervaardigd zijn worden zowel \bar{M}_w als \bar{M}_n lager. Aangezien \bar{M}_n verantwoordelijk is voor de slagsterkte, neemt met toenemende s.i. de slagsterkte af. Bij een smallere MMV is echter \bar{M}_n hoger dan op grond van de smeltindex verwacht zou worden; daarom is de slagsterkte ook hoger.

5.13. Een hogere smeltindex betekent een lagere molmassa en een lagere smeltviscositeit. Kristalliseren gaat dus sneller, en een type met een hogere smeltindex zal beter kunnen kristalliseren en een hogere kristalliniteit bereiken, dus een hogere stijfheid. Voor de typen met een smalle MMV zou je, bij dezelfde smeltindex, een lagere \bar{M}_w , dus een lagere nulviscositeit verwachten (zie PKK, figuur 5.14), hetgeen zou resulteren in een hogere kristalliniteit en dus een hogere stijfheid. Het is echter andersom. Wellicht speelt het kristalgroeiproces zich af bij hogere afschuifspanningen en -snelheden dan de smeltindex-conditions, wellicht zijn hier nog andere, dieperliggende oorzaken in het geding.

5.14. Polyetheen kristalliseert aanzienlijk sneller dan polypropreen; bij 'normale' afkoelcondities zal PE altijd op zijn maximaal bereikbare kristalliniteit terecht komen, onafhankelijk van zijn ketenlengte. Dit in tegenstelling tot PP. Een uitzondering vormt het ultra-hoog-moleculaire PE (UHMWPE), waarbij de ketens zó lang zijn ($M > 10^6$ g/mol) dat de viscositeit uitzonderlijk hoog is, en de kristalliniteit (en dus de dichtheid) iets lager. Vergis u overigens niet! De supersterke PE -vezel wordt vervaardigd uit de langst mogelijke PE ketens, maar de kristalliniteit is extreem hoog, als gevolg van de zeer goede uitlijning van de ketens!

5.15. a. 'Die-swell'. d.w.z. terugvering van de elastische deformatie van de smelt na het verlaten van de spuitopening in een extruder;

b. 'Smeltbreuk': de elastische rek kan zo groot zijn dat het materiaal bezwijkt; het uittredende product is vervormd;

c. Kristallisatie: bij een kristalliseerbaar polymeer (b.v. een stereospecifieke rubber) kan de elastische rek zo hoog worden dat er spontane oriëntatie-geïnduceerde kristallisatie optreedt, met alle gevolgen van dien voor het transportgedrag (zie PKK figuur 5.15).

d. Als de elastische deformaties (ketenoriëntaties) bij koeling worden ingevroren, ontstaat een anisotroop eindproduct, dat in verschillende richtingen verschillende stijfheid en sterkte bezit, maar ook optisch anisotroop kan zijn (brekingsindex afhankelijk van richting; van belang bij o.a. compact discs!).

6. Visco-elasticiteit

6.1. Een Maxwell element vertoont een instantane elastische deformatie en daarna onbeperkte vloeï. Voor een polymeer in vaste toestand is dit laatste niet realistisch. Voor een vloeibaar polymeer wel; de instantane elastische deformatie stemt ook overeen met het werkelijke gedrag: bij het opheffen van de spanning veert een polymere vloeïstof immers iets terug.

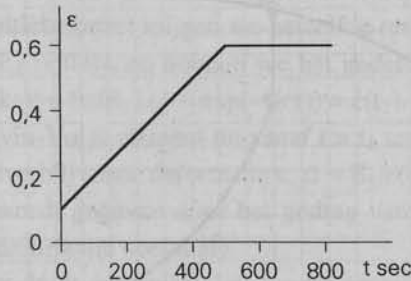
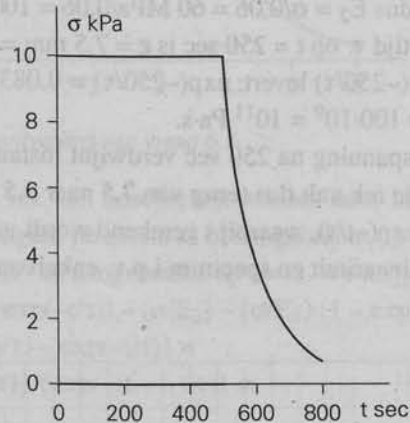
6.2. a. $\epsilon_0 = \sigma/E = 10^4/10^5 = 0,1 = 10\%$.

b. $\epsilon = \epsilon_0 + \sigma \cdot t/\eta = 0,1 + 10^4 \cdot 500/10^7 = 0,6 = 60\%$.

c. σ relaxeert tussen $t = 500$ en $t = 800$ sec met $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$, waarin $\sigma_0 = 10^4$, $t = 300$ sec en $\tau = \eta/E = 100$ sec, dus $\sigma = 10^4 \cdot e^{-3} = 500$ Pa (gemakkelijk hulpmiddel: e^3 is bijna precies 20).

d. Zie figuur A.12.

e. - Niet-lineariteit. - Spectrum i.p.v. enkele relaxatietijd.



Figuur A.12. Figuur bij het antwoord van vraag 6.2.

6.3. Het spreekt vanzelf dat een vloeibaar polymeer hier niet in aanmerking komt: de deformatie gaat in het model immers naar een limiet. Voor een polymeer in vaste toestand lijkt het model meer acceptabel, afgezien van twee bezwaren: er is wèl een

spontane elastische deformatie, en er is veelal ook een blijvende vloeï. Vandaar dat een combinatie van een Kelvin-Voigt element met een veer en met een demper in serie de beste kansen biedt.

6.4. Doorsnede van het staafje = $A = 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ m}^2$; de spanning $\sigma = K/A = 600 \text{ N} / 10^{-5} \text{ m}^2 = 60 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 60 \text{ MPa}$.

De rek van het staafje is $\Delta l (\text{mm}) / l (\text{mm}) = \Delta l (\text{mm}) / 100$, dus voor 1 mm rek is $\epsilon = 0,01$.

a. Het model vertoont instantane rek en vertraagde rek, en kan dus, in principe, worden weergegeven door een veer E_1 in serie met een Kelvin-Voigt element met E_2 en η .

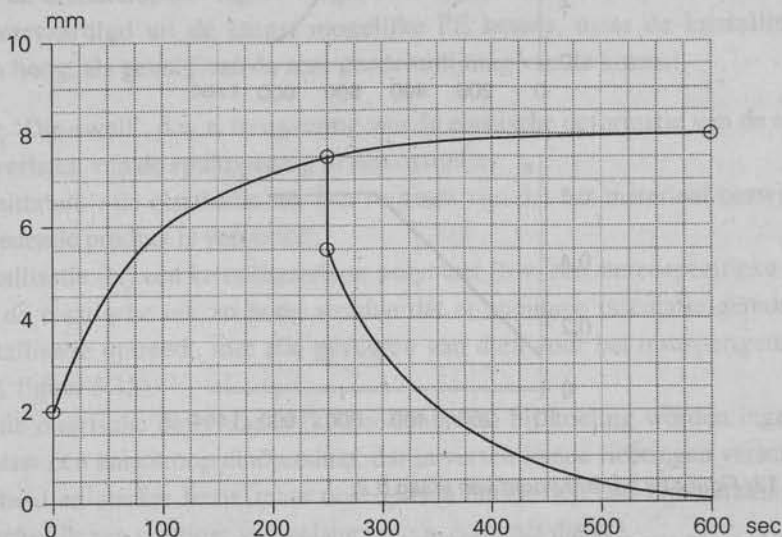
b. Uit de instantane rek (2 mm) volgt: $\epsilon = 0,02$. E_1 is dus: $E_1 = \sigma / \epsilon_0 = 60 / 0,02 = 3000 \text{ MPa}$.

De limiet van de rek is 8 mm, dus $\epsilon = 0,08$, waarvan het Kelvin-Voigt element $0,08 - 0,02 = 0,06$ voor zijn rekening neemt, dus in $\epsilon = \sigma / E_1 + (\sigma / E_2) \cdot (1 - \exp(-t / \tau))$ is $\sigma / E_2 = 0,06$, dus $E_2 = \sigma / 0,06 = 60 \text{ MPa} / 0,06 = 1000 \text{ MPa}$.

Nu nog de retardatietijd τ : op $t = 250 \text{ sec}$ is $\epsilon = 7,5 \text{ mm} = 0,075$. Invullen: $0,075 = 0,02 + 0,06 \cdot (1 - \exp(-250 / \tau))$ levert: $\exp(-250 / \tau) = 0,0833$; daaruit: $\tau = 100 \text{ sec} = \eta / E_2$, dus $\eta = \tau \cdot E_2 = 100 \cdot 10^9 = 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

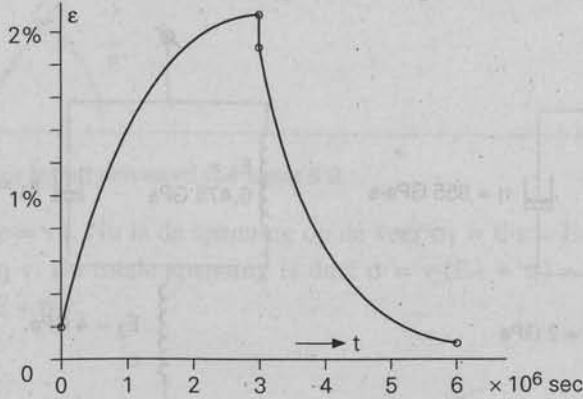
c. Bij opheffen van de spanning na 250 sec verdwijnt instantaan de rek die de serieveer E_2 onderging; de rek valt dus terug van 7,5 naar 5,5 mm. Daarna verloopt de rek volgens $\epsilon = 5,5 \cdot \exp(-t / \tau)$, waarbij t gerekend wordt vanaf 250 sec.

d. Zelfde punten: niet-lineariteit en spectrum i.p.v. enkelvoudige retardatietijd.



Figuur A.13. Figuur bij het antwoord van vraag 6.4.

- 6.5. a. $\varepsilon_0 = \sigma/E_2 = (6 \cdot 10^6)/(3 \cdot 10^9) = 0,002 = 0,2\%$ (alleen de veer in serie).
 b. $\varepsilon(3 \cdot 10^6) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 = 0,002 + (\sigma/E_1) \cdot (1 - e^{-t/\tau})$, ($\tau = \eta/E_1 = 10^6$ sec) $= 0,002 + (6 \cdot 10^6)/(3 \cdot 10^8) \cdot (1 - e^{-3}) = 0,002 + 0,02 \cdot 0,95 = 0,021 = 2,1\%$
 c. E_2 veert terug: $\varepsilon = 2,1 - 0,2 = 1,9\%$.
 d. Het Kelvin element veert terug volgens $\varepsilon = 0,019 \cdot \exp(-3 \cdot 10^6/10^6) = 0,019 \cdot 0,05 = 0,095\%$.



Figuur A.14. Figuur bij het antwoord van vraag 6.5.

6.6. Het verloop van de rek kan beschreven worden door het superponeren van de effecten van twee spanningen: de eerste is σ , aangebracht op $t = 0$, en gecontinueerd tot voorbij t_1 ; de tweede is $-\sigma$, aangebracht op $t = t_1$. We krijgen dan vanaf $t = t_1$:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (\sigma/E_2) + (\sigma/E_1) \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) - (\sigma/E_2) - (\sigma/E_1) \cdot (1 - \exp(-(t - t_1)/\tau)) = \\ &= (\sigma/E_1) \cdot \{ \exp(-(t - t_1)/\tau) - \exp(-t/\tau) \} = \\ &= (\sigma/E_1) \cdot \{ 1 - \exp(-t_1/\tau) \} \cdot \{ \exp(-(t - t_1)/\tau) \} = \\ &= \varepsilon(t_1) \cdot \exp(-(t - t_1)/\tau), \end{aligned}$$

waarin $\varepsilon(t_1)$ de rek op t_1 onmiddellijk na het wegnemen van de spanning is.

Ook zonder het superpositiebeginsel krijgen we hetzelfde resultaat: na opheffen van de spanning is de veer E_2 ontlast, en houden we het gedeformeerde Kelvin-Voigt element over, met een rek: $\varepsilon = (\sigma/E_1) \cdot (1 - \exp(-t_1/\tau)) = \varepsilon(t_1)$.

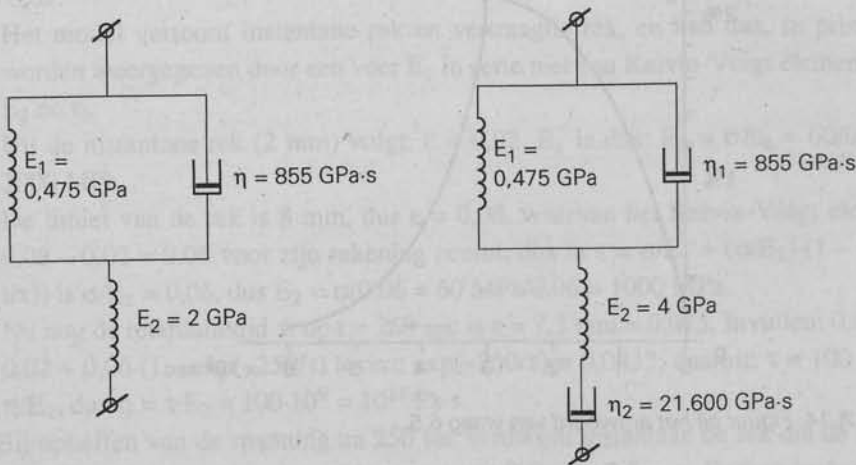
De veer E_1 trekt het Kelvin-Voigt element nu vanaf $t = t_1$ terug met een spanning σ die evenredig is met de overblijvende deformatie ε : $\sigma = E_1 \cdot \varepsilon(t - t_1)$.

De deformatiesnelheid wordt gegeven door het gedrag van de viscositeit: $d\varepsilon/dt = -\sigma/\eta$ (negatief, want de deformatie neemt af).

Dus $\sigma = E_1 \cdot \varepsilon(t - t_1) = -\eta \cdot d\varepsilon/dt$, waaruit volgt: $\varepsilon = \varepsilon(t_1) \cdot \exp(-(t - t_1)/\tau)$ met, alweer, $\tau = \eta/E_1$.

6.7. De rek na wegnemen van de spanning nadert tot 0, en er is tevens een elastische rek van 1 cm (terugvering van 5 naar 4 cm rek). Een mogelijk model is dus een Kelvin-Voigt element (met E_1 en η parallel), in serie met een veer E_2 . Uit de

onmiddellijke teruggang van de rek bij opheffen van de spanning ($\sigma = 10^4 \text{ N}/10^{-4} \text{ m}^2 = 10^8 \text{ Pa}$), volgt: $\epsilon_2 = 1/20 = 0,05 = \sigma/E_2 = 10^8/E_2$, dus $E_2 = 20 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 2000 \text{ MPa}$. Nu het K-V element: uit $\Delta l = 4 \cdot \exp(-2t)$ volgt $\tau = \frac{1}{2} \text{ uur} = 1800 \text{ sec} = \eta/E_1$. De rek gedurende de eerste 5400 sec kan dus worden voorgesteld door: $\epsilon = \epsilon_2 + (\sigma/E_1) \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) = 0,05 + (10^8/E_1) \cdot (1 - \exp(-3)) = 0,25$, waaruit (met $e^3 = 20$) volgt: $E_1 = 475 \text{ MPa}$. Met $\tau = 1800 \text{ sec}$ resulteert dit in: $\eta = 1800 \cdot 4,75 \cdot 10^8 = 855 \cdot 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Het model is afgebeeld in figuur A.15.



Figuur A.15. Figuur bij het antwoord van Figuur A.16. Figuur bij het antwoord van vraag 6.7.

6.8. Nu nadert de rek, na wegnemen van de spanning, tot 0,5 cm, hetgeen dus een blijvende rek $\epsilon_3 = 0,5/20 = 0,025$ is als gevolg van, in het model, een demper in serie. De viscositeit, η_2 , van deze demper wordt gegeven door: $\epsilon_3 = \sigma \cdot t / \eta_2$ of $0,025 = 10^8 \cdot 5400 / \eta_2$, dus $\eta_2 = 21,6 \cdot 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

De elastische deformatie is nu 0,5 cm of $\epsilon_1 = 0,025$, dus de veer in serie heeft de veerconstante $\sigma/\epsilon_1 = 10^8/0,025 = 40 \cdot 10^8 \text{ Pa} = 4000 \text{ MPa}$.

Voor het Kelvin-Voigt element blijft over:

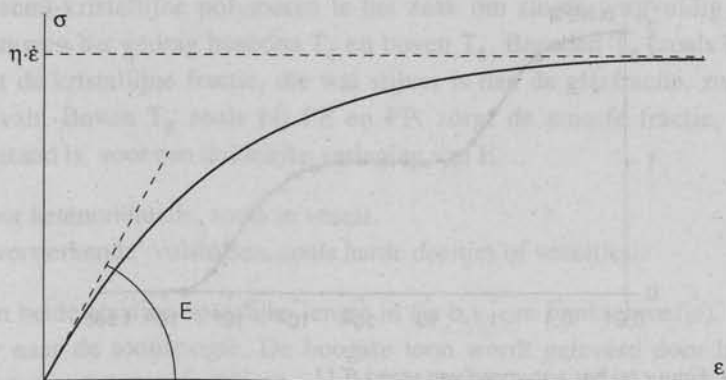
$\epsilon_2(5400 \text{ sec}) = (4 \text{ cm}) = 0,2 = 10^8/E_1 \cdot (1 - \exp(-5400/1800)) = 0,95 \cdot 10^8/E_1$, dus $E_1 = 475 \cdot 10^6 = 475 \text{ MPa}$. Omdat $\tau = 1800 \text{ sec}$, is $\eta_1 = 1800 \cdot 475 \cdot 10^6 = 855 \cdot 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Het model is afgebeeld in figuur A.16.

6.9. We noemen de deformatie van de veer E: ϵ_1 en die van de demper: ϵ_2 . Hun som, $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$ is gelijk aan $v \cdot t$, waarin v de constante deformatiesnelheid, $d\epsilon/dt$ is. De spanning wordt gegeven door: $\sigma = E \cdot \epsilon_1 = \eta \cdot (d\epsilon_2/dt)$.

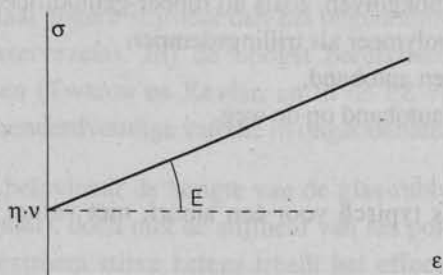
Met $(d\epsilon_2/dt) = v - (d\epsilon_1/dt)$ vinden we: $v = (E/\eta) \cdot \epsilon_1 + d\epsilon_1/dt$, waaruit, na oplossing, volgt: $\epsilon_1 = v \cdot \tau \cdot (1 - \exp(-t/\tau))$ met $\tau = \eta/E$.

Het $\sigma - \epsilon$ diagram (zie figuur A.17) ziet er dus uit als: $\sigma = E \cdot v \cdot \tau \cdot (1 - \exp(-t/\tau)) = \eta \cdot v \cdot (1 - \exp(-\epsilon/v(\tau)))$.



Figuur A.17. Figuur bij het antwoord van vraag 6.9.

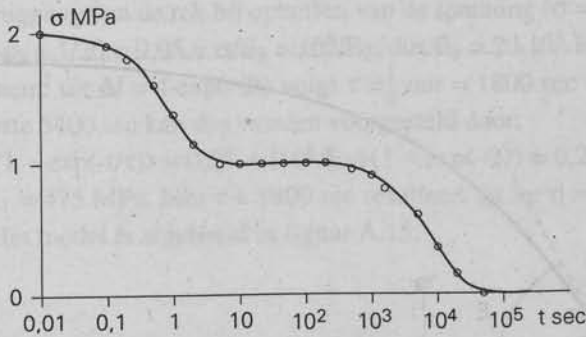
6.10. Alweer: $\varepsilon = v \cdot t$. Nu is de spanning op de veer $\sigma_1 = E \cdot \varepsilon = E \cdot v \cdot t$, en die op de demper: $\sigma_2 = \eta \cdot v$. De totale spanning is dus: $\sigma = v \cdot (E \cdot t + \eta) = (\varepsilon/t) \cdot (E \cdot t + \eta) = \varepsilon \cdot (E + \eta/t) = \varepsilon \cdot E + \eta \cdot v$.



Figuur A.18. Figuur bij het antwoord van vraag 6.10.

6.11. Kennelijk verloopt de spanningsrelaxatie in twee fasen, elk met een spanningsafname van 1 MPa bij een rek van $\varepsilon = 1$. Voor de hand ligt een parallelschakeling van twee Maxwell elementen, beide met een veerconstante $E = 1$ MPa, doch met relaxatietijden die een factor 10.000 verschillen. Inspectie van de spanningswaarden (met $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-t/\tau)$) levert vrij gemakkelijk: $\tau_1 = 1$ sec, $\tau_2 = 10.000$ sec. De bijbehorende viscositeiten zijn dus ($\eta = \tau \cdot E$): 10^6 en 10^{10} Pa·s.

- 6.12.** a. E_1 is de opslagmodulus, en geeft aan hoeveel reversibele arbeid in het materiaal is opgeslagen (zuiver elastisch). E_2 is de verliesmodulus; het is een maat voor de arbeid die bij deformerem verloren is gegaan, d.w.z. gedissipeerd in warmte; het stelt dus de bijdrage van het vloeistofkarakter van de stof voor.
- b. Trillingsproeven, b.v. met de torsieslinger, geven E_1 uit de trillingstijd en E_2 uit de uitdemping van de trilling (zie PKK 6.2).



Figuur A.19. Figuur bij het antwoord van vraag 6.11.

- c. De verhouding van deze twee grootheden, E_2/E_1 , is $\tan \delta$, die dus een maat is voor de positie van het materiaal in het visco-elastische gebied ($\delta = 0$: zuiver elastisch; $\delta = \frac{\pi}{2}$ (90°): puur visceus).
- d. – opwarming bij herhaalde belastingswisseling (b.v. bij vermoeiing),
 – uitdempen van schokgolven, zoals bij rubber-gemodificeerde polymeren,
 – gebruik van een polymeer als trillingsdemper,
 – opwarming van een autoband,
 – wrijving van een autoband op de weg.
 (zie PKK 7.3)

- 6.13.** a. De curve p is typisch voor een amorf, niet vernet polymeer; q voor een vernet polymeer.
- b. Voor beide curven ligt het maximum bij de glas-rubber overgangstemperatuur T_g .
- c. Voor p gaat het polymeer geleidelijk over in de vloeibare toestand; δ loopt dus op tot $\frac{\pi}{2}$ (90°) en $\tan \delta$ gaat naar oneindig.
- d. In een netwerk (q) dragen de losse keteneinden (niet opgesloten tussen twee crosslinks) bij tot het vloeistofkarakter, zodat, afhankelijk van de netwerkstructuur, $\tan \delta$ bij toenemende temperatuur tot een eindige waarde nadert.

7. Mechanische eigenschappen

7.1. De doorsnee van het staafje is $10^{-2} \cdot 10^{-3} = 10^{-5} \text{ m}^2$. De spanning is dus $\sigma = 600/10^{-5} = 60 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 60 \text{ MPa}$. De verlenging is $\epsilon = 2/100 = 0,02$. De elasticiteitsmodulus is $E = \sigma/\epsilon = 60/0,02 = 3000 \text{ MPa} = 3 \text{ GPa}$.

7.2. 3 MPa is de 'normale' waarde voor een amorf polymeer in de glastoestand, tenzij beneden T_g een sterke secundaire overgang plaats vindt, zoals bij PC, waardoor de modulus bij omgevingstemperatuur duidelijk verlaagd wordt.

7.3. Bij semi-kristallijne polymeren is het zaak om steeds zorgvuldig te onderscheiden tussen het gedrag beneden T_g en boven T_g . Beneden T_g (zoals bij PEEK) domineert de kristallijne fractie, die wat stijver is dan de glasfractie, zodat E wat hoger uitvalt. Boven T_g zoals bij PE en PP, zorgt de amorfe fractie, die in de rubbertoestand is, voor een duidelijke verlaging van E .

7.4. – Door ketenoriëntatie, zoals in vezels,
– door ‘versterkende’ vulstoffen, zoals harde deeltjes of vezeltjes.

7.5. Klem beide staafjes op gelijke lengte in (in b.v. een bankschroefje), tik ze aan en luister naar de toonhoogte. De hoogste toon wordt geleverd door het stijfste staafje; dat is dus het pure PP. Met een beetje muzikaal gehoor is het interval te schatten; als dit b.v. een hele toon is (12% in de frequentie), weten we dat de verhouding der E -moduli ongeveer $(1/1,12^2) = 0,8$ is. Met de formule van Kerner (hoofdstuk 9) kan daaruit het rubbergehalte geschat worden.

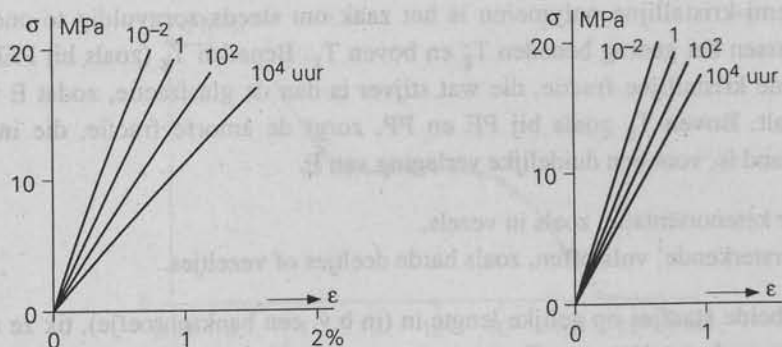
7.6. Vezels zijn, als gevolg van het spinproces, moleculair georiënteerd, en hebben daardoor een 2 tot 3 maal hogere stijfheid dan het ongeoriënteerde polymeer (zoals polyamide- en polyestervezels). Bij de hoogst bereikbare oriëntatie, zoals in aromatische polyamiden (Twaron en Kevlar, en in de PE-vezel Dynema) kan de stijfheid tot boven het honderdvoudige van die in ongeoriënteerde toestand oplopen!

7.7. De ketenstijfheid beïnvloedt de hoogte van de glas-rubber overgangstemperatuur (en van het smeltpunt), doch niet de stijfheid van het polymeer beneden T_g (in de glastoestand). Bij extreem stijve ketens treedt het effect van de vorming van LCP's (vloeibaar-kristallijne polymeren) op, waarmee zeer hoge stijfheden worden bereikt, doch alleen in de lengterichting van de oriëntatie.

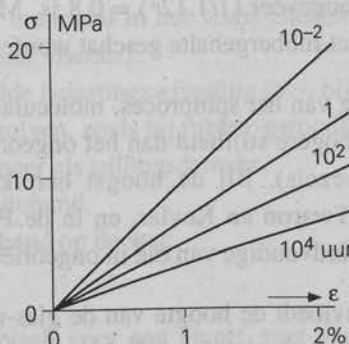
7.8. In principe zou een verschuivingswet toegepast kunnen worden, maar de volumeretardatie (fysische veroudering) zorgt ervoor dat het polymeer geleidelijk verandert in zijn weerstand tegen kruip, en wel zodanig dat de kruipsnelheid steeds verder afneemt. De geëxtrapoleerde kruipcurven bij b.v. 20 °C verlopen dus aanzienlijk minder steil, en de werkelijke kruip is dus (gelukkig!) aanzienlijk minder dan die uit T-log t verschuiving zou volgen (zie PKK 7.2.4).

7.9. Zie figuur A.20, A.21 en A.22.

- Zou kunnen gelden voor een semi-kristallijn polymeer met een T_g niet al te ver boven kamertemperatuur, zodat E (beneden T_g) nog hoog is; bij langere belastingstijden ‘kruipt het polymeer geleidelijk naar T_g toe’ (voorbeeld: PETP).
- Zou kunnen gelden voor een amorf glasachtig polymeer; E is, normaal, hoog (omstreeks 3 GPa), terwijl T_g hoog genoeg is om niet bij langere belastingstijden benaderd te worden (voorbeeld PMMA).



Figuur A.20. Figuur bij het antwoord van Figuur A.21. Figuur bij het antwoord van vraag 7.9.



Figuur A.22. Figuur bij het antwoord van vraag 7.9.

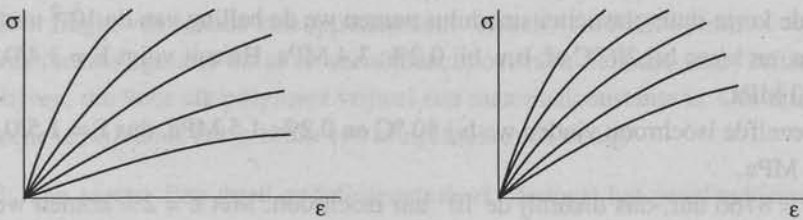
- c. De lage E-modulus kan duiden op een semi-kristallijn polymeer boven T_g zoals PP; de sterke kruip van een kristallijn - rubber twee-fase systeem stemt hier ook mee overeen.

7.10. De Kohlrausch formule kan goed dienen om de kruip weer te geven bij kleine spanningen en deformaties. D_0 is daarbij de compliantie op $t = 0$, en is een reciproke maat voor de onmiddellijke elastische deformatie. De formule faalt echter als het krimpgedrag niet-lineair is; dit is over het algemeen het geval bij de in de praktijk optredende spanningen.

7.11. a. Na afkoeling tot beneden T_g blijft het volume van een glasachtig polymeer geleidelijk afnemen. (zie PKK 3.3), 'volume-retardatie'.

b. bij volume-retardatie neemt de weerstand tegen kruip aanzienlijk toe.

c. Zie figuur A.23.



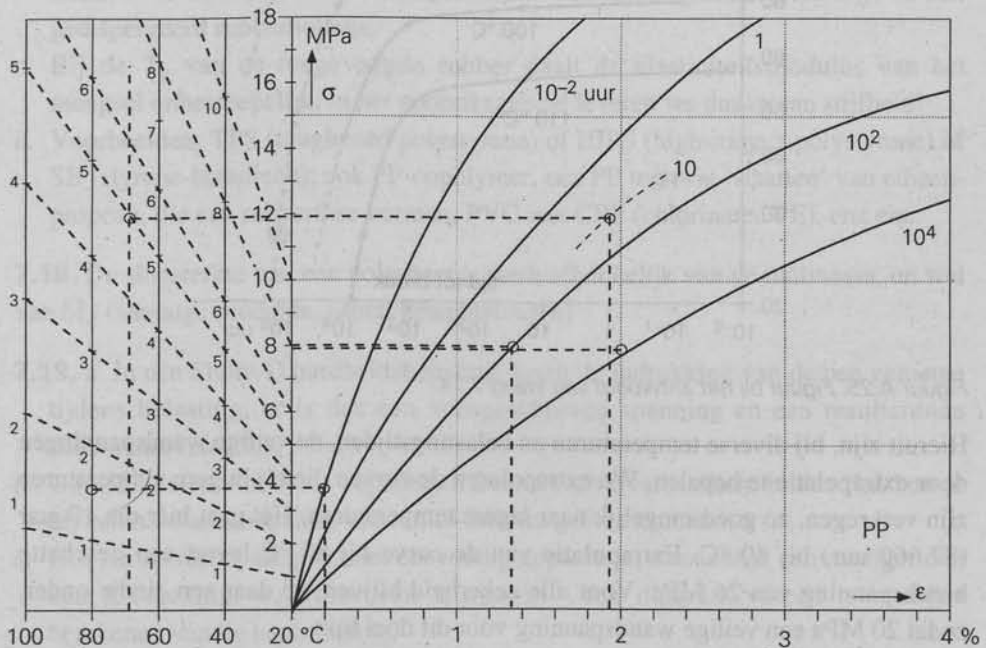
zonder

met fysische veroudering

Figuur A.23. Figuur bij het antwoord van vraag 7.11c.

7.12. Noryl (homogeen mengsel van PPE en PS) is een amorf polymeer in de glas-toestand. Het vertoont betrekkelijk weinig kruip; de isochronen liggen vrij dicht bij elkaar. Bij PBTP is de afstand tussen de isochronen groter; er is dus meer kruip. Dit hangt samen met de semi-kristallijne structuur van PBTP (in tegenstelling tot PPE/PS). Hoewel de glas-rubber overgangstemperatuur van PBTP, T_g , omstreeks $65\text{ }^\circ\text{C}$ bedraagt, laat de overgang zich bij lagere temperaturen al gelden bij langere tijden. Het polymeer komt daardoor terecht in de in PKK 4.5, figuur 4.20 beschreven categorie.

7.13. a. Direct af te lezen op de 10^2 uur isochroon bij 8 MPa: $\epsilon = 1,33\%$.

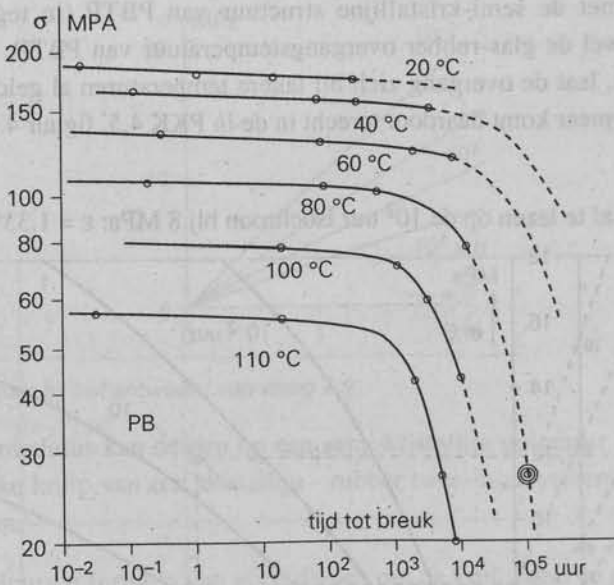


Figuur A.24. Figuur bij het antwoord van vraag 7.13.

b. Bij $70\text{ }^\circ\text{C}$ kiezen we de as halverwege tussen $60\text{ }^\circ\text{C}$ en $80\text{ }^\circ\text{C}$; voor 10 uur een isochroon halverwege tussen 1 en 100 uur, en vinden bij 5 MPa: $\epsilon = 1,94\%$.

- c. Voor de korte-duur elasticiteitsmodulus nemen we de helling van de 10^{-2} uur isochroon, en lezen bij 20°C af, b.v. bij 0,2%: 3,4 MPa. Hieruit volgt $E = 3,4/0,002 = 1700$ MPa.
- d. Met dezelfde isochroon vinden we bij 80°C en 0,2%: 1,5 MPa, dus $E = 1,5/0,002 = 750$ MPa.
- e. 1 jaar = 8766 uur, dus dichtbij de 10^4 uur isochroon. Met $\varepsilon = 2\%$ komen we bij 20°C op ongeveer 8 MPa toelaatbare spanning.
- f. Bij 100°C en 1000 uur (halverwege tussen de 10^2 en 10^4 isochronen), komen we voor 3% op ongeveer 3,7 MPa.

7.14. Plotten van breuktijden ($\log t$, horizontaal) tegen aangelegde spanning ($\log \sigma$, verticaal), beide op geschikte schalen, levert figuur A.25.



Figuur A.25. Figuur bij het antwoord van vraag 7.14.

Hieruit zijn, bij diverse temperaturen en belastingstijden, de veilige wandspanningen door extrapolatie te bepalen. We extrapoleren de curven die bij hogere temperaturen zijn verkregen, zo goed mogelijk naar lagere temperaturen. Het gaat hier om 10 jaar (87.660 uur) bij 80°C . Extrapolatie van de curve bij 80°C levert een geschatte breukspanning van 26 MPa. Voor alle zekerheid blijven we daar een eindje onder, zodat 20 MPa een veilige wandspanning voor dit doel lijkt.

- 7.15.** *a.* Begin van schade kan optreden door 'crazes' (zie PKK 7.4.2).
- b.* Om 'crazes' geheel en al te vermijden, moet men beneden een 'kritische rek' blijven, die voor elk polymeer vrijwel een materiaalconstante is. Om binnen deze grens te blijven is het gebruik van kruisochronen nodig.
- 7.16.** Ten eerste: Een goed gedefinieerde kerf 'dwingt' het proefstuk om daar ter plekke te breken vanwege de spanningsconcentratie, en niet op een toevallig krasje of een verontreiniging. De resultaten zijn dus beter reproduceerbaar.
- Ten tweede: Ter plaatse van de kerf is de deformatiesnelheid aanzienlijk hoger dan in de rest van het proefstuk. De hogere reksnelheid heeft hetzelfde effect als een temperatuursverlaging, zodat je dus a.h.w. bij een lagere temperatuur meet, met een aanzienlijk grotere kans op brosse breuk (en dat is immers voor praktijksituaties belangrijk!) (zie PKK 7.4.3).
- 7.17.** *a.* Verhoging van de slagsterkte kan bereikt worden door het invoegen van een (gedispergeerde) rubberfase.
- b.* De rubberfase zorgt voor een glas-rubber overgang bij de T_g van de rubber, en daarmee voor een bijbehorende dempingspiek, die schokenergie kan absorberen (analoog aan een secundaire overgang in het glasgebied, zoals bij PC). Verder kunnen we denken aan het 'neutraliseren' van een beginnend scheurtje in een gedispergeerd rubberbolletje.
- c.* Bij de T_g van de toegevoegde rubber daalt de elasticiteitsmodulus van het mengsel onherroepelijk; in het gebruiksgebied leveren we dus in aan stijfheid!
- d.* Voorbeelden: TPS (toughened polystyrene) of HIPS (high-impact polystyrene) of SB (styrene-butadiene); ook PP-copolymer, een PP met wat 'staarten' van etheenpropeen, die een rubberfase vormen, PVC met CPE (chlorinated PE), enz enz.
- 7.18.** De slagsterkte van een polymeer is sterk afhankelijk van de molmassa, en wel van \bar{M}_n (aantalgemiddelde, aantal ketenuiteinden)
- 7.19.** *a.* In een Shore-D hardheidsbepaling wordt de indrukking van de pen gemeten tijdens belasting; er is dus een voorgeschreven spanning en een resulterende deformatie (zie PKK 7.5.1).
- b.* De tijdschalen van beide bepalingen kunnen sterk verschillen; bovendien kun je bij een hardheidsbepaling in het niet-lineaire gebied komen.
- c.* Een hardheidsbepaling is, met eenvoudig apparaatje, aanzienlijk eenvoudiger dan een E-bepaling, waarvoor een spannings - rek diagram vereist is met het berekenen van de beginhelling.
- 7.20.** Hoe hoger de temperatuur boven T_g is, des te verder zijn we verwijderd van de dempingspiek, dus des te lager is $\tan \delta$.

7.21. $\tan \delta$ nadert met toenemende temperatuur tot een grenswaarde, die bepaald wordt door de perfectie van het netwerk, met name door het aantal losse keteneinden, die als het ware een vloeistofcomponent vertegenwoordigen.

8. Overige eigenschappen

8.1. Bij een amorf thermoplast ligt de brosheidstemperatuur omstreeks T_g , tenzij er een secundaire overgangstemperatuur T_{sec} in het glasgebied optreedt; dan kan de brosheidstemperatuur in de buurt van T_{sec} liggen.

- Bij een semikristallijn polymeer ligt de brosheidstemperatuur omstreeks T_g .
- Bij een rubber-gemodificeerde thermoplast ligt de brosheidstemperatuur omstreeks de T_g van de gedispergeerde rubber.

8.2. Bij een amorf thermoplast verweekt het polymeer over een vrij kort temperatuurtraject vanaf de glastoestand naar de rubbertoestand. Bij een semi-kristallijn polymeer vindt bij T_g een zekere mate van verweking plaats; bij verdere temperatuurverhoging neemt de stijfheid heel geleidelijk af tot aan het smeltpunt T_m .

8.3.	PBTP	PTFE	PP	PMMA	PA 6.6	POM	HDPE
ISO-A uit tabel	60	55	60	95	90	115	45
ISO-A geschat uit E(T)	40	25	50	80	90	115	65
Vicat B uit tabel	180	110	90	100	230	165	70
Vicat B geschat uit E(T)	150	130	140	90	240	180	110

De overeenkomst is redelijk, doch niet perfect. Verschillen zijn toe te schrijven aan:

- kleine verschillen tussen de genomen monsters,
- verschillen in de tijdschaal van bepaling
- niet-lineair gedrag (vooral bij de Vicat-bepaling)

8.4. a. De tegenspraak is een gevolg van de helling van de $\log E - T$ curven (zie PKK 8.1.2).

b. De ISO-A bepaling is op een hoger E-modulus niveau dan de Vicat meting, dus geeft meer uitsluitel voor toepassingen waarbij een hogere E vereist wordt, dus in belaste toestand.

8.5. Het inmengen van korte glasvezels resulteert in een verhoging van de E-modulus tot b.v. het drievoudige over het hele temperatuurgebied. Als de helling van de $\log E - T$ curve klein is, zoals bij semi-kristallijne polymeren tussen T_g en T_m , brengt een verticale verschuiving een aanzienlijke horizontale verschuiving teweeg (zie PKK 8.1.2), dus een sterke verhoging van de verwekingpunten, die van groot belang kan zijn in bepaalde toepassingen bij hogere temperaturen.

8.6. De hoge uitzettingscoëfficiënt kan problemen geven bij vormvastheid en maat-toleranties in precisie-artikelen. Bovendien leidt de hoge uitzetting tot een grote krimp bij afkoeling na een verwerkingsproces (zie b.v. PKK 11.3.2).

8.7. Voordelen: diverse toepassingen waarbij b.v. een handvat koel blijft; ook in schuimen voor thermische isolatie is het belangrijk dat de celwanden niet veel warmte geleiden.

Nadelen:

- bij herhaalde belastingswisselingen kan de gedissipeerde warmte moeilijk afvloeien, zodat het vormstuk in temperatuur stijgt en daardoor zijn goede eigenschappen verliest.
- in een vormgevingsproces is het opwarmen en daarna het afkoelen een moeizame zaak vanwege de slechte thermische geleiding. Bij opwarming kan nog gebruik gemaakt worden van wrijving, diëlektrische effecten etc. (zie PKK 11.1.1), doch bij afkoeling bepaalt de lage warmtegeleiding grotendeels de cyclustijd.

8.8. a. (zie PKK 8.1.4): $\lambda = \lambda_p + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_k$ (polymeergeleiding + gasgeleiding + straling + gasconvectie).

b. Grotere cellen: meer convectie; λ_k groter dus λ neemt toe.

c. Lagere dichtheid: lagere λ_p , maar hogere λ_r (straling 'slaat door celwanden heen'), dus een minimum in λ .

d. λ_g wordt bepaald door soort gas (zwaarder gas: lagere λ_g).

e. Het uiterste minimum is λ_g , de geleidingscoëfficiënt van het stilstaande gas.

8.9. Ten eerste: een hoge verwekingstemperatuur is wel mooi, maar je moet het polymeer ook nog kunnen verwerken, dus het moet, voor een amorf polymeer, een flink eind boven T_g en voor een kristallijn polymeer een eind boven T_m chemisch genoeg stabiel zijn om de temperaturen in een vormgevingsproces te kunnen overleven (daarom wordt PPE ook gemengd met PS).

Ten tweede: voor langere-duur toepassingen is niet alleen de verwekingstemperatuur van belang, maar ook het degradatiegedrag van het polymeer; het kan gebeuren dat, aanzienlijk beneden de verwekingstemperatuur, het polymeer op den duur bezwijkt door degradatie (zie PKK 8.1.5).

8.10. Onder spanningscorrosie verstaat men beschadiging (scheurvorming) onder gelijktijdige aanwezigheid van een mechanische spanning en een bepaalde omgeving, die op zichzelf geen van beide fataal zijn.

Het woord 'corrosie' suggereert dat er een chemische reactie bij betrokken is, doch bij veel soorten spanningscorrosie is er geen chemische afbraak in het geding, doch de oorzaak moet gezocht worden in b.v. de verlaging van de grensvlakspanning (zoals bij PE met een oppervlakte-actieve stof) of in zwelling door absorptie.

Een ander voorbeeld van 'fysische' spanningscorrosie is het effect van b.v. tetra-

chloormethaan op PC.

Als er werkelijk ketens worden gebroken is er sprake van echte spanningscorrosie, zoals bij de werking van ozon op een rubbervulcanisat.

8.11. – Men wil soms de ‘gevarezone’ voor elektrostatische oplading verkleinen; dit kan bereikt worden door antistatische hulpstoffen of door roet-toevoeging (zie PKK 8.2.1).

- Men wil soms polymeren gebruiken als afscherming van elektromagnetische velden; daarvoor kunnen metaalvezeltjes als vulmiddel dienen.
- In extreme gevallen kunnen geconjugeerde diënen met een adequate dotering een geleidingsvermogen in de buurt van die van metalen bereiken.

8.12. De elektrostatische oplading wordt voornamelijk bepaald door de soortelijke weerstand van het materiaal (soms ook door de oppervlakteweerstand). Vermindering van de neiging tot oplading kan dus bereikt worden door de soortelijke weerstand of de oppervlakteweerstand te verlagen, b.v. met roet- of metaalvezelvulling of door het toevoegen van antistatische hulpstoffen. De tijdschaal is belangrijk omdat elke toepassing zijn eigen eisen stelt wat betreft het afvloeien van de lading, b.v. ‘vonken trekken’ of het aantrekken van stof (zie PKK 8.2.1).

8.13. Voordelen: de lage $\tan \delta$ van PE bij zeer hoge frequenties maakte de toepassing van radar eind jaren '30 mogelijk.

Nadelen: PE kan in een hoogfrequent elektrisch veld niet worden opgewarmd om b.v. folies te lassen. Men moet dan speciale truukjes toepassen, zoals het aanbrengen van een dun laagje van een polymeer met een hogere $\tan \delta$.

8.14. a. Bij fijnoptiek luisteren de toleranties zéér nauw, zodat zelfs de geringste nawerking de precisie van beeldvorming ontoelaatbaar schaadt.

b. Grote voordelen bij brillenglazen zijn: het aanzienlijk lichtere gewicht en de hogere weerstand tegen slag en stoot. Nadelen zijn de mindere weerstand tegen krasvorming (die overigens door coatings verbeterd kan worden) en, op de lange duur, de maatvastheid.

8.15. Een van de grootste moeilijkheden bij een CD is de dubbelbreking; de laserstraal wordt gesplitst in twee componenten, waardoor het signaal wordt verminkt. Het is dus zaak om de dubbelbreking te minimaliseren; dit kan bereikt worden door de moleculaire oriëntaties gering te houden en dus een PC-type te kiezen met een lage M . Dit helpt bovendien in het gemak van de vormgeving; het gaat ten koste van de slagsterkte (M_n), maar die is, voor dit soort toepassing, toch al hoog genoeg!

8.16. IIR (butylrubber) wordt vergeleken met andere rubbers (SBR, NR) en heeft dan een 20 à 30 maal zo lage permeabiliteit (binnenbanden!).

PE en PP zijn veel meer permeabel dan de meeste andere plastics. Een en ander

hangt samen met het feit dat de diffusie in de rubbertoestand (groot vrij volume) aanzienlijk groter is dan in de glas- en, vooral, de kristaltoestand. PE en PP bevatten, naast een kristallijne fase, een continu doorlopende amorfe rubberfase.

8.17. Ten eerste is bij LDPE, als gevolg van de grotere amorfe fractie, de diffusiesnelheid hoger. Ten tweede is, om dezelfde reden, de oplosbaarheid groter (de oplosbaarheid in de kristallijne fase is uiterst gering).

9. Samengestelde kunststoffen

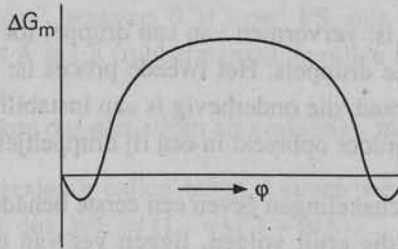
9.1. De molmassa's komen tot uiting in V_1 en V_2 (de volumina der moleculen). Toename van deze waarden doet de eerste twee termen (die negatief zijn) meer tot nul naderen, zodat de kans op een negatieve waarde van ΔG_m kleiner wordt.

9.2. χ hangt samen met de mengenthalpie, en is positief als er uitsluitend dispersiekrachten tussen de ketens heersen, waarmee, gezien de geringe bijdrage van de mengentropie (de eerste twee termen), ΔG_m meestal positief zal uitvallen. Bij sterke interacties is χ negatief, en daarmee ook ΔG_m .

9.3. Voor $\phi_1 = \phi_2 = 0,5$ en $V_2 = V_1$ wordt de formule:

$\Delta G_m/V = kT[-(\ln 2)/V_1 + \chi/4V_s]$. Dit is negatief als $\chi/4V_s < (\ln 2)/V_1$ of: $\chi < 2,77(V_s/V_1)$.

9.4. Bij zeer kleine waarden van ϕ_1 is $\ln \phi_1$ zó diep negatief dat ΔG_m negatief is, onafhankelijk van de waarden van V_1 , V_2 , χ etc. Hetzelfde geldt voor ϕ_2 . De curve voor ΔG_m als functie van ϕ loopt dus bij zijn uiteinden vanaf nul steil naar beneden, hoe het verdere verloop er ook uit ziet, bij voorbeeld zoals in het figuurtje aangegeven.



Figuur A.26. Figuur bij het antwoord van vraag 9.4.

9.5. Als er een UCST (upper critical solution temperature) is, is daarboven volledige mengbaarheid. Bij afkoelen tot beneden deze UCST kan een gebied van ontmenging bereikt worden, vooral bij niet al te sterk verschillende volumefracties (zie PKK figuur 9.3, onderste tekening, 'op z'n kop').

9.6. Nu betreft het een LCST (lower critical solution temperature, zie PKK figuur 9.3). Als beneden deze temperatuur gemengd wordt, kan een homogeen mengsel ontstaan. Latere verhitting tot boven de LCST kan in ontmenging resulteren; bij de snelle afkoeling in een spuitgietmachine is er geen tijd meer om dit ongedaan te maken.

9.7. Thermodynamisch kan het wel kloppen met de mengbaarheid, maar de laatste stap in een mengproces, als de druppeltjes voldoende verkleind zijn, is een diffusieproces; dit heeft voldoende tijd nodig, die in het mengproces niet altijd beschikbaar is (zo zou een 'multiphase' mengsel gevormd kunnen worden, zie PKK figuur 9.4d)

9.8. Bij zeer korte 'blokken', zoals in het random-copolymeer SBR, is er slechts een zeer klein entropieverschil tussen de gesegregerde en de homogene toestand: niet of nauwelijks entropieverandering bij segregatie. Naarmate de blok lengte toeneemt neemt dit verschil echter toe, zodat ΔG afneemt (zie PKK 9.1.4). Segregatie is daardoor minder volledig bij multiblok copolymeren (zoals polyethers - polyesters).

9.9. Enerzijds worden in een stromingsveld afschuifkrachten τ op een druppel uitgeoefend, die tot deformatie naar een ellipsoïde leiden, anderzijds wordt bij deze deformatie het oppervlak van de druppel vergroot zodat de grensvlakenergie σ/R toeneemt. Bij verkleining van de druppelstraal wordt het eerste effect steeds kleiner t.o.v. het tweede, zodat er een evenwicht ontstaat waarbij geen druppels meer worden opgebroken (uitgedrukt in het capillair getal $Ca = \tau/(\sigma/R)$, zie PKK 9.1.5).

9.10. De druppels kunnen wel tot hun minimale diameter worden opgebroken, maar in het stromingsveld ontmoeten ze elkaar, ze botsen en kunnen dan coaguleren tot grotere. Het mengproces is dus een voortdurende competitie tussen druppelsplitsing en coagulatie.

9.11. Het eerste proces is: vervormen van een druppel tot een ellipsoïde, totdat de druppel opbreekt in twee druppels. Het tweede proces is: een druppel wordt, zeer snel, uitgerekt tot een draad, die onderhevig is aan instabiliteiten (volgens Rayleigh en Tomatika), en die daardoor opbreekt in een rij druppeltjes (zie PKK 9.1.5).

9.12. Serie- en parallelschakelingen geven een eerste benadering van de eigenschappen; de eigenschappen die eruit volgen, liggen ver van elkaar. Combinaties van serie- en parallelschakelingen (Takayanagi) kunnen uitkomst bieden, doch ze vereisen een groot aantal parameters (zie PKK 9.1.6).

9.13. Als we op deze PE, met $\phi_{kr} = 0,552$, de formule van Kerner toepassen voor een continue kristallijne fase, waarin een amorfe fase is gedispergeerd, krijgen we $\phi = 0,448$, $A = 1,14$ (met $\nu = 0,33$), $E_0 = 6000$ MPa, $E_1 = 1$ MPa (beide voorlopig geschat), dus $\alpha = 1/6000$. E wordt dan:

$$E = 6000 \cdot \frac{1 + 0,448 \cdot 1,14 \cdot (1/6000 - 1)/(1/6000 + 1,14)}{1 - 0,448 \cdot (1/6000 - 1)/(1/6000 + 1,14)} = 2378 \text{ MPa}$$

Met de omgekeerde morfologie, dus kristallijn gedispergeerd in amorf, hebben we: $\phi = 0,552$, $E_0 = 1 \text{ MPa}$, $E_1 = 6000 \text{ MPa}$, dus $\alpha = 6000$, $A = 1,5$, en dan volgt uit Kerner:

$$E = 1 \cdot \frac{1 + 0,552 \cdot 1,5 \cdot (6000 - 1)/(6000 + 1,5)}{1 - 0,552 \cdot (6000 - 1)/(6000 + 1,5)} = 4,08 \text{ MPa}$$

Met de Nielsen formule vinden we: $E = [0,552 \cdot 6000^{0,2} + 0,448 \cdot 1^{0,2}]^5 = 598,5 \text{ MPa}$. Het blijkt dat het resultaat uit de Nielsen formule het meest lijkt op de waargenomen modulus. Met wat proberen blijken de waarden $E_{kr} = 6400 \text{ MPa}$ en $E_{am} = 1,5 \text{ MPa}$ de beste aanpassing te geven, namelijk $E = 667 \text{ MPa}$ t.o.v. de waargenomen 660 MPa . Conclusie: in PE zijn de kristallijne fase en de amorf fase beide continu en 'interwoven'.

9.14. a. $150S + 2000B + 150S = (\text{met } S = 104, B = 54) = 15 \cdot 600 + 208 \cdot 1000 + 15 \cdot 600 = 139.200 \text{ g/mol}$; de gewichtsfractie styreen $w(\text{PS}) = 31.200/139.200 = 22,4\%$.

b. De massa van een PS eindstuk is $15.600/6 \cdot 10^{23} \text{ g} = 2,60 \cdot 10^{-20} \text{ g}$. Volume van een PS domein = $(\pi/6) \cdot 25^3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 = 8,18 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$, de massa $V \cdot 0,91 = 8,59 \cdot 10^{-18} \text{ g}$. Delen: aantal PS ketens in een domein is 330.

c. Hoofdoorzaak: T_g is lager voor PS domeinen i.v.m. lage M , d.w.z. vergeleken met 'normaal' PS; dit kan 10°C schelen (zie PKK 3.4.3). Daardoor kan bij $T_g - 10^\circ \text{C}$ al verweking van de PS domeinen, dus loslaten van de fysische crosslinks optreden.

d. Eerst de volumefractie ϕ van PS berekenen: 1 gram SBS bevat $0,224 \text{ g PS}$, dus $0,224/1,05 = 0,213 \text{ cm}^3 \text{ PS}$, en $0,776 \text{ g BR}$ of $0,776/0,91 = 0,853 \text{ cm}^3 \text{ BR}$. Totaalvolume $1,066 \text{ cm}^3$, waarvan $0,213 \text{ cm}^3 \text{ PS}$, dus $\phi = 0,213/1,066 = 0,20$. Dit, met $\alpha = 1000$ en $A = 1,5$ (rubbermatrix), invullen in Kerner, levert: $E/E_0 = 1,62$ dus $E = 4,9 \text{ MPa}$.

De PS domeinen werken dus niet alleen als crosslinks, maar ook verstijvend.

9.15. Als een schuim gesloten cellen bevat, kunnen we de formule van Kerner toepassen, waarbij $\alpha = 0$, dus: $E/E_0 = (1 - \phi)/(1 + \phi/A)$.

Met $\phi = 0,5$, $E_0 = 3200 \text{ MPa}$ en $A = 1,14$ (voor $\nu = 0,33$) vinden we: $E = 1112 \text{ MPa}$. Een opencellig schuim is een co-continue structuur, zodat de formule van Nielsen kan worden toegepast: $E^n = \phi_1 E_1^n + \phi_2 E_2^n$ met $n = 0,2$, $\phi_1 = 0,5$, $E_1 = 3200$ en $E_2 = 0$ (gas!); dit geeft: $E = (\frac{1}{2})^{0,2} \cdot 3200 = 100 \text{ MPa}$.

De conclusie is dus dat het eerste schuim gesloten-cellig is, het derde geheel opencellig, en het tweede gedeeltelijk gesloten, gedeeltelijk open cellen bevat.

9.16. Voor een 'zwaar' schuim is de gasfractie ϕ klein, De Kerner formule voor een schuim met gesloten cellen: $E/E_0 = (1 - \phi)/(1 + \phi/A)$ kan dan benaderd worden door: $E/E_0 = 1 - \phi - \phi/A = 1 - (1 + 1/A)\phi$. Voor rubbers met $A = 1,5$ wordt dit: $E/E_0 = 1 - 1,7\phi$, voor glasachtige polymeren met $A = 1,14$: $E/E_0 = 1 - 1,9\phi$. Als we dit benaderen tot $1 - 2\phi$ of $(1 - \phi)^2$ (steeds voor kleine ϕ), en we realiseren ons dat $1 - \phi$ evenredig is met de schuimdichtheid d , dan volgt uit deze benadering, vooral voor harde thermoplasten, inderdaad: $E (\cdot) d^2$.

De benadering lijkt wat ruw, maar blijkt toch vrij aardig te kloppen.

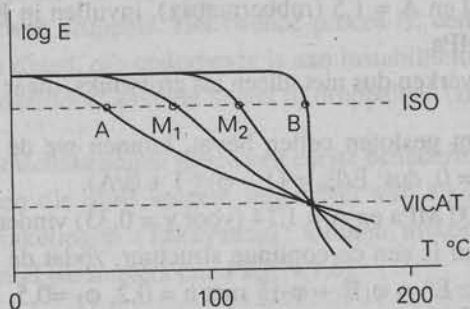
9.17. Bij het inbrengen van deeltjes in een polymeer neemt de stijfheid toe, doch de treksterkte en de slagsterkte niet of nauwelijks. Beter is het dus om te spreken van 'verstijvende vulstoffen'.

9.18. Roet brengt in een SBR vulcanisat een 10 tot 20-voudige vergroting teweeg van de treksterkte, die anders zeer laag zou zijn (evenals de weerstand tegen slijtage). Natuurrubber kan, vanwege zijn stereospecifieke (cis) ketenstructuur kristalliseren onder rek, en bereikt daardoor ook hoge waarden voor de treksterkte (voor een goede weerstand tegen slijtage is ook bij NR roet van belang).

9.19. Een continue fase vormt een doorlopend 'skelet' in het mengsel. Dit is belangrijk bij:

- een tweede fase met een aanzienlijk hogere verwekingstemperatuur: bij het verweken van de hoofdfase blijft het skelet zijn stijfheid behouden.
- een elektrisch geleidend polymeer als tweede fase zorgt voor de gewenste stroomgeleiding.
- een impermeabel polymeer als tweede fase maakt het mengsel alleen impermeabel als het een continu netwerk vormt.

9.20. Zie figuur A.27.



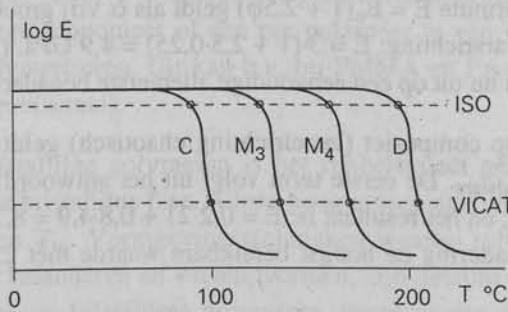
Figuur A.27. Figuur bij het antwoord van vraag 9.20.

Kennelijk snijden alle vier de curven elkaar in hetzelfde punt, namelijk bij de temperatuur waarbij A en B dezelfde E-modulus hebben. Elk mengsel heeft bij die

temperatuur ook die E-modulus! Dit geval kan zich voordoen als B een amorf glasachtige thermoplast is en A semi-kristallijn. Het gedrag van Xenoy (PC + PBTP) lijkt er een beetje op.

9.21. Zie figuur A.28.

De vier curven lijken op elkaar; ze zijn verschoven langs de T-as. C en D zijn typisch amorf polymeren. Ze zijn geheel mengbaar. Het patroon lijkt op dat van Noryl (PPE + PS).



Figuur A.28. Figuur bij het antwoord van vraag 9.21.

9.22. Kennelijk zijn hier twee tegenwerkende effecten in het geding: Enerzijds nemen de glasvezels een deel van de spanning over en ontlasten daarmee het polymeer gedeeltelijk. Anderzijds veroorzaken vezeltjes, vooral bij hun uiteinden, spanningsconcentraties, die de scheurvorming kunnen initiëren.

9.23. $E_0 = 3000$ MPa, $E_1 = 2$ MPa, dus $\alpha = 1/1500$, dus α kan veilig $= 0$ gesteld worden in de formule van Kerner. Uit $\nu = 0,33$ volg: $A = 1,14$. De gezochte waarde is $E = 2400$ MPa. Uit Kerner volgt nu: $0,8 = (1 - \varphi)/(1 + \varphi/1,14)$, dus $\varphi = 0,1175$. (gemakkelijke vuistregel: percentage modulusreductie is nagenoeg gelijk aan het twee maal het volumepercentage rubber, of ook gasbelletjes).

De massafractie is: $\psi = \varphi \cdot \rho_r / \rho_{pr}$ waarin ρ_{pr} de dichtheid is van het polymeer - rubber mengsel is: $\psi = \varphi \cdot \rho_r / [(1 - \varphi) \cdot \rho_p + \varphi \cdot \rho_r] = 0,1175 \cdot 0,9 / (0,8825 \cdot 1,4 + 0,1175 \cdot 0,9) = 0,106 / 1,34 = 0,079 = 7,9$ gew.%.

9.24. In het mengsel van de vorige vraag mengen we glasvezels. Nu is $E_0 = 2400$ MPa en $E_1 = 75.000$ MPa, dus $\alpha = 31,25$. E moet weer 3000 MPa worden, dus $E/E_0 = 1,25$. Vullen we dit in de Kerner vergelijking, alweer met $A = 1,14$ (niet helemaal correct want ν is wat hoger geworden door de inmenging van rubber), dan wordt de formule van Kerner:

$1,25 = [1 + \varphi \cdot (1,14 \cdot 30,25 / 32,29)] / [1 - \varphi \cdot (30,25 / 32,29)]$, waaruit volgt: $\varphi = 0,112$ of 11,2 %. De massafractie is nu, berekend op het polymeer-rubber mengsel ($\rho_{pr} = 1,34$): $\psi = 0,112 \cdot 2,4 / (0,888 \cdot 1,34 + 0,112 \cdot 2,4) = 0,184 = 18,4$ gew.%.

9.25. In een composiet streeft men naar een zo hoog mogelijke stijfheid E bij een zo laag mogelijke soortelijke massa ρ , dus naar een zo hoog mogelijke waarde van E/ρ , en dit is precies het kwadraat van de geluidssnelheid in het materiaal.

9.26. De limiet wordt bereikt als de glasvezels zo lang zijn dat ze als een continue fase kunnen worden beschouwd. We hebben dan een parallel-schakeling van polymeer en glas, met $\varphi_1 = 0,75$, $\varphi_2 = 0,25$, $E_1 = 3$ en $E_2 = 75$ GPa. De E-modulus van het composiet volgt dan uit: $E = 0,75 \cdot 3 + 0,25 \cdot 75 = 21$ GPa.

9.27. De Einstein formule $E = E_0(1 + 2,5\varphi)$ geldt als α vrij groot en φ vrij klein is, en geeft, voor de dwarsrichting: $E = 3 \cdot (1 + 2,5 \cdot 0,25) = 4,9$ GPa. (Beter gaat het met Kerner, maar we zijn nu uit op een eenvoudige allereerste benadering).

9.28. In een isotroop composiet (vezelrichting chaotisch) geldt voor de stijfheid: $E = 0,2 \cdot E_{\text{par}} + 0,8 \cdot E_{\text{dwars}}$. De eerste term volgt uit het antwoord op vraag 9.26, de tweede term uit 9.27, en het resultaat is: $E = 0,2 \cdot 21 + 0,8 \cdot 4,9 = 8,1$ GPa. Deze waarde geeft dus bij benadering de hoogst bereikbare waarde met 25 vol% glasvezels aan.

9.29.	glasvezels	rubberdeeltjes
a. T_g	geen verandering	geen verandering (er komt er wel een bij, namelijk van de rubberfase)
b. Vicat	wordt hoger (opschuivingseffect $E(T)$ curven, zie PKK 8.1.2)	wordt lager
c. T_m	geen verandering	geen verandering
d. ISO-HDT	wordt hoger (zie b.)	wordt lager
e. E-modulus	wordt hoger door harde insluitsels	wordt lager door zachte insluitsels
f. treksterkte	wordt, net als E, hoger	wordt, net als E, lager
g. therm. geleiding	neemt toe omdat glas beter geleidt	blijft nagenoeg gelijk
h. slagsterkte	soms beter, soms slechter (zie PKK 9.3)	aanzienlijke toename

11. Vormgeving

- 11.1. a.** Verwarmen van buitenaf (metaal of infrarood); bepaald door warmtegeleiding λ ;
- b.** Wrijving (tussen korrels, bepaald door wrijvingscoëfficiënt μ , of in vloeistof, bepaald door viscositeit η);

- c. Hoogfrequent diëlektrisch, bepaald door diëlektrische verliesfactor $\tan \delta$;
- d. Ultrasonoor geluid, bepaald door mechanische verliesfactor $\tan \delta$.

11.2. Gieten is uiteraard mogelijk als het uitgangsmateriaal vloeibaar genoeg is. Dit is het geval bij sommige thermoharders ('gietharsen'), die, samen met een tweede component, in een vorm gegoten kunnen worden en daarna, bij temperatuurverhoging, uitharden.

Bij thermoplasten is gieten, vanwege de hoge viscositeit van de smelt, over het algemeen niet mogelijk, behalve wanneer het polymerisatieproces nog moet plaats vinden; men kan een monomeer of een pre-polymeer in een vorm gieten om het daarna te laten polymeriseren. Dit kan b.v. bij PMMA en PA-6 (resp. uit methylmethacrylaat en caprolactam).

11.3. Bij semi-kristallijne polymeren is het rubbertraject geheel of grotendeels gemaskeerd door de kristallijne fase. Alleen hoogmoleculaire typen hebben nog enig rubbergedrag boven T_m . Vormgevingstechnieken waarbij rubberelastisch gedrag essentieel is, zoals kalenderen en vacuümvormen, zijn daarom minder geschikt om toegepast te worden op kristallijne polymeren, tenzij ze een zeer hoge molmassa hebben.

11.4. Bij het persen van thermoplasten moet de persmatrijs eerst verwarmd worden, en daarna, na de vormgeving, gekoeld, om het eindproduct te kunnen lossen. Dit vereist het periodiek aanbrengen van grote temperatuurverschillen in grote stukken metaal.

Bij thermoharders en rubbers mag de temperatuur na vormgeving hoog blijven; er moet immers uitharding of vulcanisatie plaats vinden, zodat geen grote temperatuurveranderingen van de matrijs nodig zijn.

11.5. a. Twee methoden komen in aanmerking:

- spuitgieten,
- vormen uit geëxtrudeerde plaat.

Beide kunnen economisch verantwoorde bekertjes leveren. Bij het gewone witte of bruine koffiebekertje heeft de tweede methode de competitie kennelijk gewonnen; deze bekertjes zijn gemaakt in een twee-traps proces: plaatextrusie en vacuümvormen. Transparante PS drinkbekertjes zijn meestal gespuutgiet.

- b. Aan de bodem is te zien of er al dan niet een aanspuitpunt zit; zo ja dan is het ding gespuutgiet, zo neen dan gevacuümvormd. Bovendien is na plaatvormen de wanddikte minder gelijkmatig dan na spuitgieten.
- c. Bij verwarming zal een gespuutgiet bekertje gelijkmatig overgaan in de vloeibare toestand, terwijl een gevacuümvormd exemplaar terugveert naar een vlak plaatje.
- d. De keus tussen de mogelijke processen wordt bepaald door de economie; dit is o.a. sterk afhankelijk van de seriegrootte (zie PKK 11.1.2).

- 11.6.** *a.* Bij een bepaalde injectiedruk p is er een minimale temperatuur T nodig om de viscositeit zodanig laag te maken dat de matrijs geheel gevuld kan worden. Een lagere T vereist een hogere p (hogere viscositeit).
- b.* De matrijs B vereist een hogere druk om gevuld te worden; hij heeft dus een grotere stromingsweerstand (smaller) of een grotere vloeiweg (l/d).
- c.* B vloeit slechter dan A (hogere viscositeit); het ligt voor de hand om te veronderstellen dat B een lagere smeltindex s.i. heeft.
- d.* Als echter de s.i. van B hoger dan die van A blijkt te zijn, dan heeft A een veel bredere molmassaverdeling; het is sterker niet-Newtons, zodat het bij de zeer hoge afschuifsnelheden in de machine ondanks zijn lagere s.i. toch beter vloeit.
- e.* Bij verdere toename van de druk kan de matrijsholte een beetje opengaan doordat de sluitdruk het begeeft ('flash' of braamvorming).
- f.* Een te hoge temperatuur kan leiden tot degradatie van het polymeer.
- g.* Bij een te lage temperatuur bestaat het risico dat het materiaal niet geheel homogeen gesmolten is.

- 11.7.** *a.* Als de druk in de matrijs 800 bar is ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N/m}^2$), oefent het polymeer op het oppervlak van 100 cm^2 een kracht uit van $800 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2} \text{ N} = 800 \text{ kN}$ ('80 ton'). Dit is dus de minimale sluitkracht.
- b.* Er bevindt zich in de matrijs een volume van $10 \cdot 10 \cdot 0,3 = 30 \text{ cm}^3$. Dit zou, bij atmosferische druk en bij $220 \text{ }^\circ\text{C}$, overeenkomen met $30/1,34 = 22,4 \text{ gram}$. Bij 800 bar is het specifiek volume echter een fractie $800 \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} = 0,06$ of 6% kleiner, de massa dus 6% groter ofwel $22,4 \cdot 1,06 = 23,7 \text{ g}$. Voor het eindproduct, bij 1 bar en $20 \text{ }^\circ\text{C}$ zou dit een volume betekenen van $23,7 \cdot 1,05 = 24,9 \text{ cm}^3$ ofwel $24,9/30 = 0,83$ maal het volume van de matrijs. Dit betekent een volumekrimp van 17% of een lineaire krimp van ruim 5%. De afmetingen zouden dus kleiner worden dan $9,5 \text{ cm} \times 9,5 \text{ cm} \times 2,85 \text{ mm}$.
- d.* Na het vullen van de matrijs komt er ruimte vrij door het afkoelen en stollen langs de wanden; aanhouden van de druk totdat ook de aanspuitopening gestold is kan dan zorgen voor diverse procenten extra toevoer (nadruk).

11.8. PE, PP en PA zijn semi-kristallijne polymeren; smelten en stollen gaan gepaard met een (hoewel geleidelijke) sprong in hun volume. PS, PVC en PC zijn amorfe thermoplasten; bij stolling treedt geen sprong in het volume op, doch slechts een knik in de V-T relatie.

11.9. De buitenkant koelt het eerst af en stolt; het binnenste blijft het langst vloeibaar; bij het uiteindelijk stollen wil het krimpen maar dan blijft er ruimte over. De dichtheid binnenin wordt dus lager dan die aan de buitenkant; het krimpproces gaat gepaard met het opbouwen van trekspanningen en er kunnen zelfs gaten ontstaan.

11.10. Poeder (mengsel van hars en harder) wordt vanuit een vloeibaar bed of electrostatisch neergeslagen op het metaal. Bij verwarming moet het gaan vloeien en tevens uitharden. Het viscositeitsverloop in een soortgelijke situatie is gegeven in PKK figuur 11.8. Nu echter betekent een te langzame uitharding het uitlopen van de vloeistof (vorming van 'zakkers'), terwijl een te snelle uitharding de vloeit voortijdig stagneert zodat het oppervlak niet glad wordt.

11.11. Tussen kalenderrollen worden enorm hoge drukken opgebouwd om het materiaal met een grote snelheid te transporteren en te vormen. Deze drukken veroorzaken doorbuiging van de kalenderrollen, hoe zwaar deze ook zijn uitgevoerd. Gevolg is een grotere dikte in het midden dan bij de uiteinden. 'Askruising' van de rollen kan dit grotendeels compenseren (zie PKK 11.4.1).

11.12. Bij kalanderen en ook bij vacuümvormen moet het polymeer in de rubberachtige toestand zijn; in het eerste geval moet het gevormde vel van de laatste rollen worden afgenomen onder een zekere spanning, en dat kan het alleen weerstaan in de rubbertoestand. Bij vacuümvormen wordt de verwarmde plaat op de matris geleegd; ook dat kan alleen als het nog voldoende samenhang en hanteerbaarheid heeft.

Het woord 'gesmolten' is dus in deze gevallen niet relevant!

Andere processen zoals blaasvormen en folie-extrusie maken ook gebruik van enige rubber-elasticiteit van de smelt. Hierbij voldoet een wat geringere rubberelastische responsie dan in de eerst genoemde voorbeelden.

11.13. Ten eerste: een brede molmassaverdeling helpt om bij hoge afschuifspanningen en snelheden de schijnbare viscositeit te verlagen, zodat dünnere folies bij dezelfde drukken kunnen worden geproduceerd.

Ten tweede: een bredere molmassaverdeling leidt tot een hogere waarde van \bar{M}_z , het gemiddelde dat voornamelijk verantwoordelijk is voor het elastisch gedrag in de smelt, en daarmee voor het terugveringsvermogen na deformatie en stolling. Deze ingevroren rubberelastische deformaties zijn het die een krimpfolie zijn werk laten doen.

11.14. Bij roteren zijn de afschuifspanningen en -snelheden uitermate laag; het polymeer vloeit samen tot een homogene wand onder invloed van uitsluitend zwaartekracht en oppervlaktetspanningen. De relevante viscositeit is dus de 'Newtonse' viscositeit, zonder complicaties als 'shear-thinning'. De breedte van de molmassaverdeling is dus niet van primair belang: we hebben alleen te maken met het gewichtsgemiddelde, \bar{M}_w . Wel betekent dit, dat voor een gegeven smeltindex de distributie smal moet zijn (zie PKK 5.4). Een smalle verdeling zorgt er bovendien voor dat \bar{M}_n , dichter bij \bar{M}_w , dus hoger ligt. Dit is belangrijk voor de weerstand tegen spanningscorrosie, die immers mede beheerst wordt door \bar{M}_n , hetgeen bij olietanks van belang is.

11.15. Het gaat bij smeltbreuk om een te grote rubberelastische deformatie. Deze wordt, behalve door het polymeergedrag, bepaald door de deformatiesnelheid. De deformatiesnelheid moet dus lager worden, hetgeen kan gebeuren door een lagere en daardoor onaantrekkelijke productiesnelheid. De tijdschaal van de elastische rek kan ook op een andere manier vergroot worden, namelijk door het conisch toevoerkanaal naar de uitstroomopening spitzer te maken; dezelfde rek wordt dan over een langere tijd uitgesmeerd. Dit kost natuurlijk wat extra druk, dus vermogen, want de stromingsweerstand van het uitstroomkanaal neemt daardoor toe.

11.16. Bij het extruderen van een buis moet het polymeer om de 'ophangpootjes' van de 'torpedo' heenstromen en daarna een perfecte aaneenvloeiing bereiken. Het risico is dat deze samenvloeiing niet geheel perfect is, zodat in de buis de zwakste plekken op de 'weld-lines' zitten. Bij spuitgieten komen deze 'weld-lines' ook veelvuldig voor. Bekendste voorbeeld: het hengseloog bij een emmer ('toevallig' ook de plek waar de krachten bij gebruik het grootst zijn!).

11.17. Adiabatisch: geen warmte-uitwisseling met de omgeving. Bij een extruder betekent dit dat je van buitenaf geen warmte hoeft toe te voeren, maar dat het smeltproces geheel geleverd wordt door de inwendige wrijving. Ideaal dus voor een gelijkmatige verwarming van het materiaal, zonder de ellende van de lage warmtegeleiding! Dit kan gerealiseerd worden bij grote doorsneden. Meestal is de opwarming een combinatie van wandverwarming en inwendige wrijving.

11.18. Langs de schroef van een extruder treedt zowel transportstroming (langs het kanaal) alsook dwarsstroming (loodrecht op het kanaal) op. Deze laatste zorgt voor een circulatiestroom die voor mengwerking zorgt en de homogeniteit bevordert.

11.19. a. Q is de doorzet in volume per tijdseenheid,

p is de druk vlak voor de vormopening,

N is het toerental van de schroef,

η is de viscositeit van de smelt,

a is een geometrische constante die met de schroefgeometrie samenhangt,

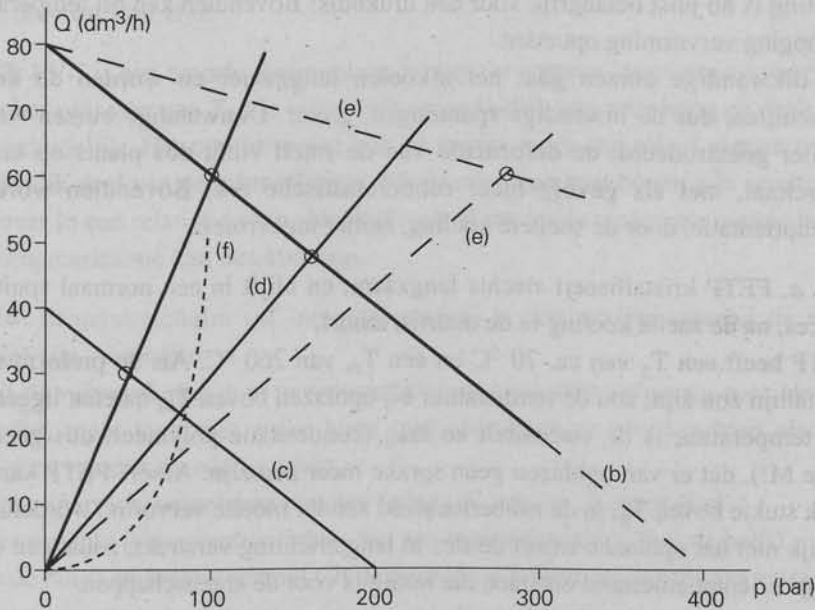
b idem,

c is een geometrische constante die door de dimensies van de vormopening bepaald wordt.

- b.* Maximale doorzet is $80 \text{ dm}^3/\text{uur}$; deze wordt bereikt als er geen stromingsweerstand van een vormopening aan het eind van de extruder is (alleen sleepstroom). De maximale druk (voor een bepaalde viscositeit van het polymeer!) is 400 bar (geëxtrapoleerd); deze wordt bereikt als de vormopening is afgesloten.
- c.* Bij halvering van het toerental verschuift de schroefkarakteristiek evenwijdig naar beneden en snijdt de verticale as dan bij $40 \text{ dm}^3/\text{uur}$. Opbrengst en druk

worden dan beide gehalveerd.

- d. Bij verdubbeling van de weerstand van de spuitmond wordt de helling van de lijn door de oorsprong gehalveerd. Uit de grafiek is dan af te leiden: de doorzet Q wordt verlaagd van 80 naar 48 dm^3/uur , de druk p wordt verhoogd van 100 naar 160 bar.
- e. Als de viscositeit 3 maal zo hoog wordt, zijn beide hellingen 3 maal zo klein; de doorzet Q blijft 60 dm^3/uur (volgt ook uit $Q = N \cdot a \cdot c / (b + c)$, waarin η en p niet voorkomen), doch de druk p wordt 3 maal zo hoog, dus 300 bar.
- f. Als gevolg van het niet-Newtons gedrag gelden de uitdrukkingen voor de beide drukstromen ($b \cdot p / \eta$ en $c \cdot p / \eta$) niet meer. De karakteristiek van de uitstroombopening wordt gekromd naar boven want de schijnbare viscositeit neemt af bij toenemende schuifspanning. De schroefkarakteristiek wordt ook anders van vorm.



Figuur A.29. Figuur bij het antwoord van vraag 11.19.

- 11.20. a.** Inwendige spanningen zijn fysisch aanwezige spanningen; ingevroren spanningen zijn ingevroren ketenoriëntaties. De eerste zijn een gevolg van ongelijkmatige koeling vanuit de smelt: stolling vindt het eerst plaats aan de gekoelde buitenwand; de binnenkant stolt veel langzamer en bouwt daarbij trekspanningen op. De spanning is, gemiddeld over de doorsnede, nul, maar er is een spanningsverdeling die is samengesteld uit druk- en trekspanningen. Ingevroren spanningen ontstaan vanuit het rubberelastisch gedrag van de smelt: de rubberelastische deformaties (ketenoriëntaties) worden bij afkoeling inge-

vroren en blijven als 'latente' spanningen aanwezig.

b. Inwendige spanningen (koel- of krimpspanningen) komen openbaar als uit een afgezaagd ringetje een klein segment wordt weggesneden; het ringetje zal zich dan verder sluiten omdat de trekspanningen voornamelijk aan de binnenkant zitten. Ingevroren spanningen kunnen worden aangetoond door een stuk buis te verwarmen tot boven T_g of T_m ; de rubberelastische spanningen krijgen dan de kans om het proefstuk te vervormen tot kortere en dikkere afmetingen.

c. Krimpspanningen dragen bij tot de totale spanning die op een volume element van de buis wordt uitgeoefend. In een drukbuis heerst een omtreksspanning, waarop, aan de binnenkant, de krimpspanning gesuperponeerd wordt. Dit kan de levensduur van de buis beperken.

Ingevroren oriëntaties treden op in de lengterichting van de buis en veroorzaken anisotropie: in de dwars- (omtreks-)richting is het materiaal zwakker, en die richting is nu juist belangrijk voor een drukbuis! Bovendien kan bij temperatuurverhoging vervorming optreden.

d. Bij dikwandige buizen gaat het afkoelen langzamer en worden de krimpsverschillen, dus de inwendige spanningen, groter. Dunwandige buizen worden sneller geëxtrudeerd; de deformatie van de smelt vindt dus plaats op kortere tijdschaal, met als gevolg meer rubberelastische rek. Bovendien wordt de ketenoriëntatie, door de snellere koeling, eerder ingevroren.

11.21. a. PETP kristalliseert slechts langzaam, en blijft in een normaal spuitgietproces, na de snelle koeling in de matrix, amorf.

b. PETP heeft een T_g van ca. 70 °C en een T_m van 260 °C. Als de preform semikristallijn zou zijn, zou de temperatuur bij opblazen boven T_m moeten liggen. Bij die temperatuur is de viscositeit zo laag (condensatie-polymeer, dus geen erg hoge $M!$), dat er van opblazen geen sprake meer zou zijn. Amorf PETP kan, een flink stukje boven T_g , in de rubbertoestand zonder moeite vervormd worden.

c. Gelijk met het opblazen wordt de fles in lengterichting verstrekt, zodat een twee-assige oriëntatietoestand ontstaat, die nuttig is voor de eigenschappen.

d. Een amorfe fles zou bij 70 °C al geheel verweken, dus slecht bruikbaar zijn.

e. Ketenoriëntatie, ook tweeassige, bevordert de snelle kiemvorming die nodig is om het polymeer op vrij korte tijdschalen nog genoeg te laten kristalliseren.

f. Door het zeer grote aantal kiemen dat bij ketenoriëntatie gevormd wordt, blijven de kristallieten klein genoeg om niet tot een noemenswaardige lichtverstrooiing te leiden.

g. Bij het spinnen van polyestervezels wordt een dermate hoge (eenassige) ketenoriëntatie teweeggebracht dat er spontane kristallisatie optreedt. Deze is natuurlijk essentieel voor een goede vezel.

- 11.22.** *a.* Hogere s.i.: lagere M , dus over het algemeen minder elastisch gedrag van de smelt, dus lagere die-swell.
- b.* Grotere verhouding s.i. bij 10 en bij 2,16 kg duidt op sterker uitgesproken niet-Newton's gedrag, dus op een bredere molmassaverdeling, dus op relatief meer lange ketens (hogere \bar{M}_z), dus sterkere elastische responsie van de smelt en hogere die-swell.
- c.* Bij een hogere doorzet is de deformatiesnelheid van de smelt groter, dus meer elastisch gedrag: hogere die-swell.
- d.* Bij een hogere temperatuur zijn de relaxatietijden korter, zodat er minder kans is op ketenoriëntatie bij het uitreden.
- e.* De meeste rubberelastische rek wordt teweeggebracht in het conische toevoerkanaal naar de spuitmond (rekstroming). Hoe langer de smelt in het laatste (rechte) kanaal blijft, hoe meer de oriëntaties kunnen relaxeren, dus des te lager de die-swell zal zijn.

11.23. PVC is een amorfe thermoplast; bij het verwarmen langs een extrusieschroef is, na het passeren van T_g , de viscositeit aanvankelijk nog zeer hoog en daalt slechts heel geleidelijk. Het comprimeren van de massa moet dus plaats vinden over een aanzienlijk deel van de schroeflengte. PA daarentegen gaat boven zijn smeltpunt T_m snel over in een relatief dunne vloeistof (ook al omdat de molmassa niet zo hoog is). De compressiezone kan dus kort zijn.

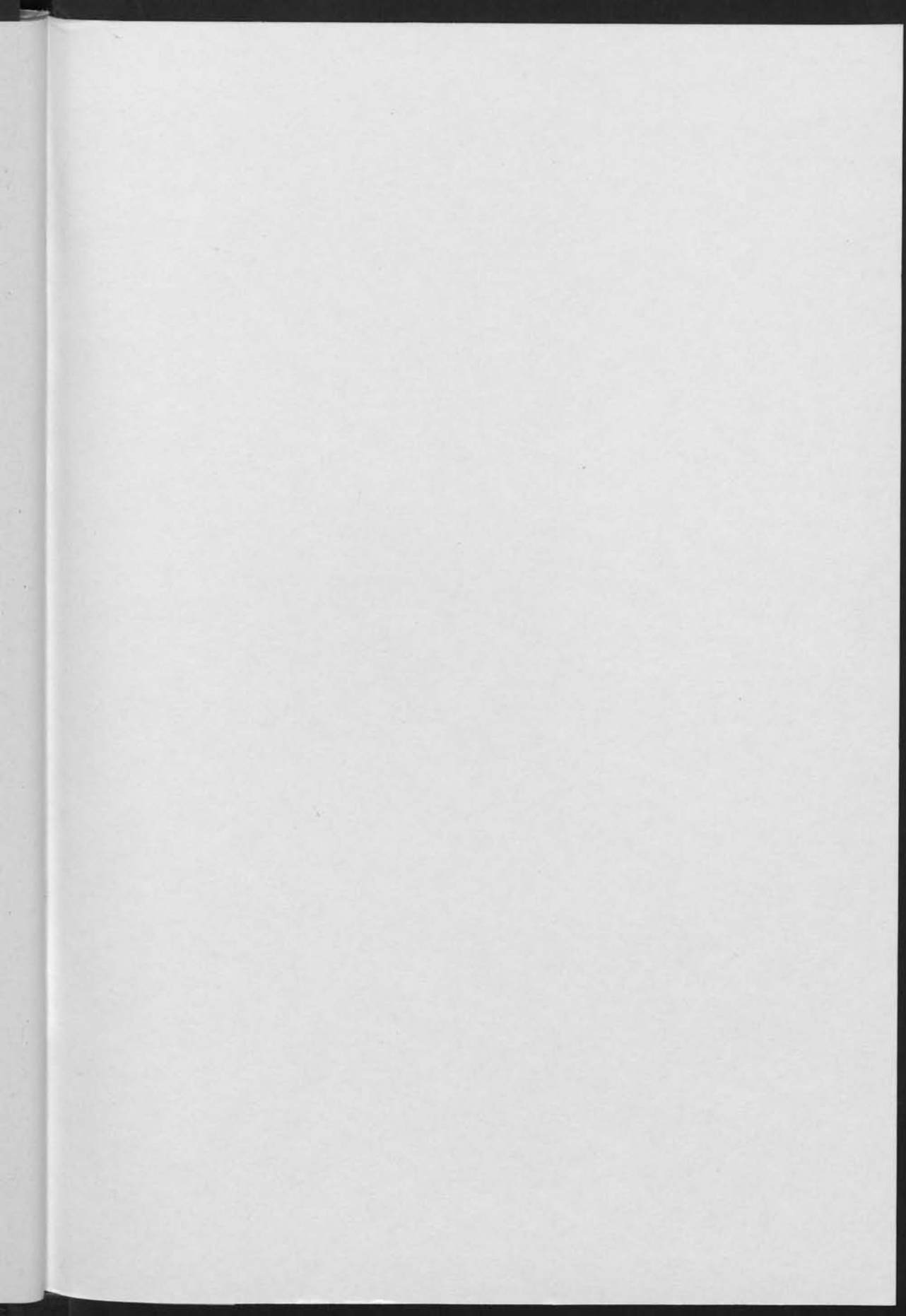
11.24. Structuurschuim (of integraalschuim) is een schuim waarbij de wanden massief zijn. Voordelen:

- Bij de vervaardiging, b.v. in een spuitgietmachine, zijn weliswaar speciale foefjes nodig, maar lang niet zulke hoge inspuitedrukken en sluitkrachten als bij het maken van een massief produkt.
- Het oppervlak, vergeleken met een 'gewoon' schuim, is mooi glad.
- Het produkt is aanzienlijk lichter dan een massief product (b.v. de helft).
- In de buig- en knikweerstand telt de huid als massieve buitenste laag extra mee.

11.25. *a.* blaasextrusie,

- b.* monomeer (caprolactam) gieten, in de vorm polymeriseren,
- c.* plaatextrusie, daarna vacuümvormen, of liever SPPF iets beneden T_m .
- d.* spuitgieten,
- e.* kalanderen en snijden,
- f.* centrifugaalgieten uit pasta, daarna vulcaniseren,
- g.* kalanderen,
- h.* compounderen, extruderen, in vorm persen, vulcaniseren,
- i.* folie-extrusie (ballon), afsnijden, lassen,
- j.* pentaan bevattende korrels voorschiumen, naschuimen in vorm,

- k. persen, vulcaniseren,
- l. persen en vulcaniseren, of: spuitgieten en vulcaniseren,
- m. plaatextrusie of kalanderen, daarna plaatvormen (vacuüm of met extra hulp),
- n. gieten vanuit monomeer, in vorm polymeriseren,
- o. draadmantelextrusie rondom koperdraad,
- p. extruderen,
- q. glasdraden impregneren met hars/harder mengsel, wikkelen om vorm, uitharden,
- r. rotatievormen vanuit poeder,
- s. poedercompound persen, uitharden,
- t. plaatextrusie, vacuümvormen,
- u. mechanisch bewerken van geperst blok of persen of spuitgieten (o.a. afhankelijk van de seriegrootte),
- v. plaatextrusie, buigen, lassen,
- w. twee componenten met blaasmiddel op de wand sproeien, laten opschuimen en uitharden,
- x. hars/harder mengsel op glasmat uitstrijken (hand-lay-up), uitharden,
- y. voorvorm spuitgieten, daarna opblazen met twee-assige verstrekking,
- z. plaatextrusie met pentaan-injectie, vacuümvormen.



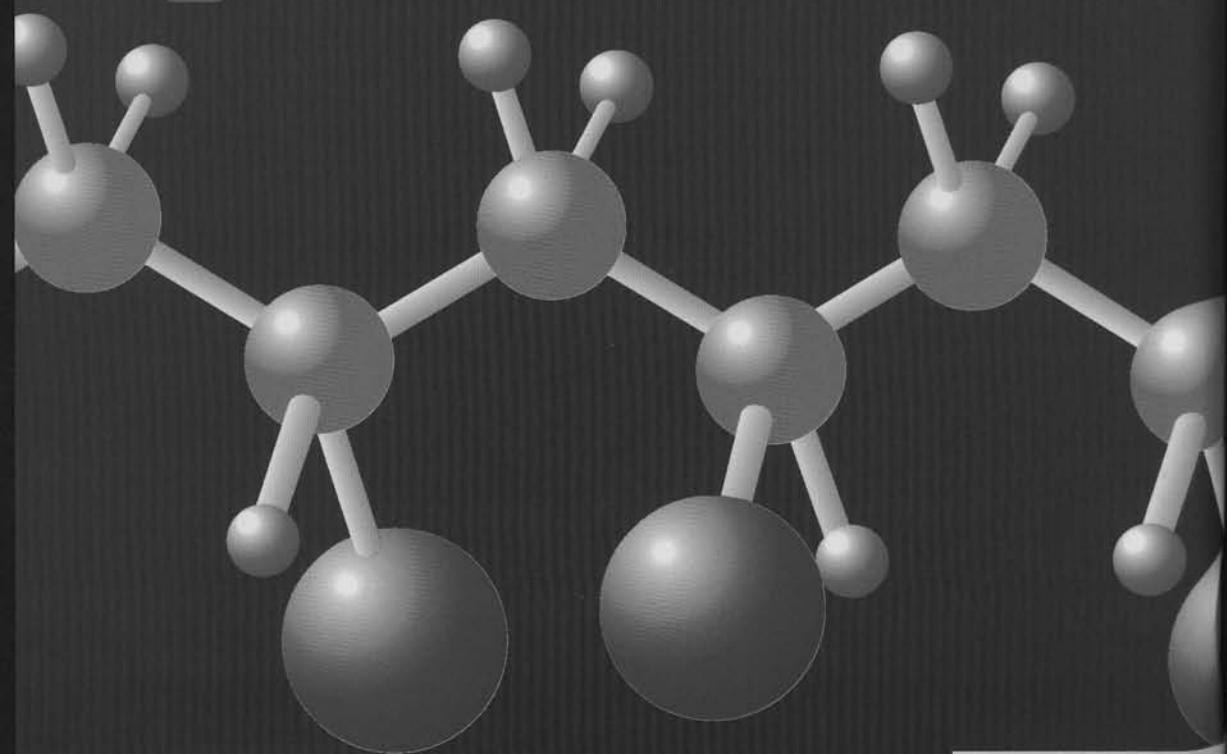
behorend bij Polymeren, van keten tot kunststof

Dit vraagstukkenboek biedt een rijke verzameling oefenmateriaal voor de bestudering van het theorieboek Polymeren, van keten tot kunststof (ISBN 90-407-1283-2). Het is bedoeld als een handreiking voor zowel docenten als studenten. Docenten kunnen het gebruiken om ideeën op te doen voor toetsvragen en tentamens; studenten kunnen er hun kennis en hun vaardigheden om de leerstof toe te passen mee toetsen.

De indeling in hoofdstukken volgt het theorieboek op de voet. Er zijn niettemin talloze dwarsverbanden met andere hoofdstukken. Polymeerkunde en -technologie laten zich nu eenmaal niet strak indelen in los van elkaar staande brokken! De opgaven zijn voorzien van uitgewerkte antwoorden.

Uitgegeven in opdracht van de Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft door Delft University Press

ISBN 90-407-1284-0



ISBN 90-407-1284-0



9 789040 712845

M009

309