

---

# **Kunststof- en polymeerchemie**

Dr. R. van der Laan

Derde druk, tweede oplage, 2007

**Syntax Media-Arnhem**

---

© 2005, Uitgeverij Syntax Media, Arnhem

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 enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Voorzover het maken van kopieën uit deze uitgave is toegestaan op grond van artikel 16b Auteurswet 1912 j<sup>o</sup> het Besluit van 20 juni 1974, Stb. 351, zoals gewijzigd bij Besluit van 23 augustus 1985, Stb. 471 en artikel 17 Auteurswet 1912, dient men de daarvoor wettelijk verschuldigde vergoedingen te voldoen aan de Stichting Reprorecht (Postbus 882, 1180 AW Amstelveen). Voor het overnemen van (een) gedeelte(n) uit deze uitgave in bloemlezingen, readers en andere compilatiewerken (artikel 16 Auteurswet 1912) dient men zich tot de uitgever te wenden.

ISBN 978 90 77423 05 9

[www.syntaxmedia.nl](http://www.syntaxmedia.nl)

Ontwerp omslag: Lapis Vivus grafisch ontwerp, Oosterbeek

## Voorwoord

Dit boek is geschreven voor behandeling van enkele aspecten van de polymere kunststofchemie in het hoger technisch en toegepast natuurwetenschappelijk onderwijs. Het behandelt de synthese en de chemie van de diverse polymere stoffen, de addities om kunststoffen te maken, de verwerking tot producten en de analyse en karakterisering van de kunststoffen.

Gezien het enorme belang van de polymere stoffen is een behandeling in het hoger beroeps onderwijs van een gedeelte uit de rijke chemie van deze stoffen zeer gewenst.

Enige voorkennis van organische chemie, biochemie, reactiekinetiek, chromatografie en spectrometrie is nodig voor de bestudering van dit boek. Voorkennis van de chemische thermodynamica is niet vereist. Het meest geschikte tijdstip voor behandeling van de leerstof lijkt dan ook de hoofdfase van het HBO.

De behandelde onderwerpen komen veelal voort uit de afstudeerscripties van de laatste vijftien jaar. Geprobeerd is om vooral de veel gebruikte begrippen te behandelen. Gezien de beperkte ruimte en tijd moest de diepgang echter beperkt worden.

Uit een rondvraag onder de gebruikers kwam dat er geen behoefte was aan nieuwe onderwerpen. Iedereen vond dat met de geboden leerstof de huidige HBO-studenten goed kunnen worden voorbereid op al het uitdagende werk te verrichten in de vele polymeer- en kunststoflaboratoria.

Er is geprobeerd om de hoofdstukken enigszins op zichzelfstaand te maken, zodat de docent (door tijdgebrek gedwongen) een keus kan maken uit de geboden leerstof. Verder kan zo per opleiding de juiste leerstof gekozen worden. Om het praktische belang van de vele kunststoffen te benadrukken is gekozen voor een globale indeling naar het gebruik (thermoplasten, schuimen, vezels, rubbers en thermoharders). De diverse polymere bindmiddelen (voor verven en lakken), kitten en lijmen worden verspreid behandeld in de hoofdstukken.

Met de meer dan vijftienhonderd vragen kan de student(e) zijn (haar) kennis toetsen en verder uitbreiden.

De behandeling van de geboden leerstof (ongeveer 8 ECTS-punten) vereist circa 40 contacturen (28 IZT sessies of 20 hoor/werkcolleges).

In de derde druk zijn de literatuurwijzigingen (voor verdieping én voor literatuurstudie) enigszins geactualiseerd en zijn er enkele correcties doorgevoerd.

Gaarne wil ik mijn vrouw Hana bedanken voor haar hulp met alles.  
Richard van der Laan, december 2004

# INHOUD KUNSTSTOF- en POLYMEERCHEMIE

Gebruikte afkortingen en eenheden . . . . . 8-10

## 1 INLEIDING

1.1	Introductie . . . . .	11
1.2	Polymeerbereiding . . . . .	14
1.3	De structuur van de monomeren . . . . .	17
1.4	Polymeernomenclatuur . . . . .	20
1.5	Stereochemie . . . . .	23
1.6	Surfactanten en flocculanten . . . . .	26
1.7	Opgaven . . . . .	32

## 2 DE SYNTHESE VAN POLYMEREN

2.1	Inleiding . . . . .	35
2.2	Polymeriseerbaarheid . . . . .	35
2.3	Kettingreacties . . . . .	38
2.3.1	Radicaalpolymerisatie . . . . .	40
2.3.2	Kationische polymerisatie . . . . .	44
2.3.3	Anionische polymerisatie . . . . .	47
2.3.3.1	Anionische polymerisatie in protische oplosmiddelen . . . . .	47
2.3.3.2	Anionische polymerisatie in aprotische oplosmiddelen . . . . .	48
2.3.4	Metaalcoördinatie polymerisatie . . . . .	50
2.3.4.1	Heterogene katalyse . . . . .	50
2.3.4.2	Homogene katalyse . . . . .	52
2.3.5	Groepsoverdracht polymerisatie . . . . .	55
2.3.6	De kenmerken van de kettingreacties . . . . .	56
2.4	Ringopeningpolymerisatie . . . . .	59
2.4.1	Kationische ringopening . . . . .	59
2.4.2	Anionische ringopening . . . . .	60
2.4.3	Metathese-polymerisatie . . . . .	64
2.5	Ringvormingpolymerisatie . . . . .	65
2.6	Polymerisatietechnieken . . . . .	65
2.6.1	Bulkpolymerisatie . . . . .	67
2.6.2	Oplossingpolymerisatie en grensvlakpolymerisatie . . . . .	67
2.6.3	Suspensiepolymerisatie en vaste-stof-polymerisatie . . . . .	67
2.6.4	Emulsiepolymerisatie . . . . .	68
2.7	Enige synthesevoorbeelden . . . . .	71
2.7.1	De emulsiepolymerisatie van styreen en butadien . . . . .	71
2.7.2	De kationische polymerisatie van isobuteen . . . . .	72
2.7.3	De anionische polymerisatie van styreen en $\alpha$ -methylstyreen . . . . .	73
2.7.4	De anionische polymerisatie van formaldehyd . . . . .	74
2.8	Opgaven . . . . .	75

### 3 POLYMERISATIEKINETIEK EN MOLECUULMASSA

3.1 Inleiding	77
3.2 Radicaalpolymerisatiekinetiek	77
3.2.1 Homogene radicaalpolymerisatiekinetiek	77
3.2.2 Afwijkingen van de theoretische polymerisatiesnelheid	81
3.2.3 Emulsiepolymerisatiekinetiek	85
3.3 Kationische polymerisatiekinetiek	89
3.4 Anionische polymerisatiekinetiek	90
3.5 Ziegler-Natta polymerisatiekinetiek	92
3.6 Kettingcopolymerisatie	92
3.6.1 De copolymerisatievergelijking	92
3.6.2 Het $Q, e$ -schema	97
3.7 Stapsgewijze polymerisaties	99
3.7.1 Reactiekinetiek	99
3.7.2 Aantalgemiddelde polymerisatiegraad	100
3.7.3 Ketenlengteverdeling	101
3.7.4 Molecuulmassaverdeling	102
3.7.5 Stapsgewijze copolymerisatie	104
3.8 Experimentele bepaling van de parameters	104
3.8.1 Bepaling van de reactiesnelheidsparameters	104
3.8.2 Bepaling van de reactiviteitsverhoudingen	105
3.8.3 Bepaling van de polymerisatiegraad	107
3.9 Opgaven	108

### 4 ELASTICITEITSMODULUS, FASEN EN FASE-OVERGANGEN

4.1 Inleiding	111
4.2 De elasticiteitsmodulus	112
4.3 Het fasegedrag van amorfe polymeren	112
4.3.1 De glastoestand	114
4.3.2 De glas-rubber overgang	114
4.3.3 De rubbertoestand	116
4.3.4 De vloeibare toestand	117
4.3.5 Het $E, T$ -diagram van enkele amorfe polymeren	120
4.3.6 De invloed van de tijd	120
4.4 Het fasegedrag van kristallijne polymeren	121
4.4.1 De kristallisatie	121
4.4.2 Het smeltpunt	123
4.4.3 De invloed van de kristallisatie op de polymeereigenschappen	124
4.5 Vloeibaar-kristallijne polymeren	127
4.6 Het fasegedrag van polymeermengsels en van copolymeren	128
4.7 Opgaven	132

## **5 KUNSTSTOFEIGENSCHAPPEN**

5.1 Mechanische eigenschappen	133
5.2 Elektrische en optische eigenschappen	140
5.3 Thermische eigenschappen	144
5.4 Diffusie en permeabiliteit	145
5.5 Aantasting van kunststoffen	146
5.5.1 Chemische resistentie	146
5.5.2 Biologische resistentie	147
5.5.3 Ontleding en veroudering	148
5.6 Brandbaarheid	156
5.7 Milieubeïnvloeding	158
5.8 Opgaven	161

## **6 DE VERWERKING VAN KUNSTSTOFFEN**

6.1 Inleiding	163
6.2 Tweedimensionale vormgeving	164
6.2.1 Coatingtechnieken	164
6.2.2 Las- en lijmtchnieken	167
6.2.3 Extrusie	172
6.2.4 Kalanderen	176
6.3 Driedimensionale vormgeving	177
6.4 Opgaven	183

## **7 BIOPOLYMEREN EN HALF-SYNTHETISCHE POLYMEREN**

7.1 Biopolymeren	185
7.1.1 Polysacchariden	185
7.1.2 Biotechnologische polymeren	191
7.2 Half-synthetische polymeren	192
7.2.1 Cellulose-esters	192
7.2.2 Cellulose-ethers	193
7.3 Opgaven	195

## 8 THERMOPLASTEN I (additiepolymeren)

8.1 De polyalkenen (polyolefinen)	197
8.1.1 Polyetheen	197
8.1.2 Polypropeen	200
8.1.3 Poly(1-buteen)	201
8.1.4 Polyisobuteen	201
8.1.5 Poly(4-methyl-1-penteen)	202
8.1.6 Polystyreen	202
8.1.7 Poly( <i>p</i> -xylyleen)	205
8.1.8 Polyolefinen uit aardoliefracties (coumaron-indeenharsen)	206
8.2 Vinylpolymeren	207
8.2.1 Polyvinylchloride	207
8.2.2 Polyvinylacetaat	209
8.2.3 Polyvinylalcohol	210
8.2.4 Polyvinylacetalen	211
8.2.5 Polyvinylideenchloride	211
8.2.6 Acrylpolymeren	212
8.2.7 Fluorhoudende vinylpolymeren	215
8.2.8 Enkele andere vinylthermoplasten	217
8.3 Opgaven	218

## 9 THERMOPLASTEN II (condensatiepolymeren)

9.1 Polyamiden	221
9.2 Polyesters	223
9.2.1 Verzadigde polyesters	223
9.2.2 Polyalkyleentereftalaten	224
9.2.3 Polyarylaten	226
9.2.4 Vloeibaar-kristallijne polyesters	227
9.3 Polycarbonaat	227
9.4 Polyethers	228
9.5 Polyfenyleenoxide	230
9.6 Poly( <i>p</i> -fenyleensulfide)	231
9.7 Thermostabiele thermoplasten	232
9.7.1 Polysulfonen	232
9.7.2 Polyaryletherketonen en polyetheretherketonen	233
9.7.3 Polyimiden	234
9.7.4 Polybenzimidazol	239
9.8 Polyethyleenimine	239
9.9 Polyaniline	240
9.10 Opgaven	241

## 10 SCHUIMEN (CELLULAIRE KUNSTSTOFFEN)

10.1 Inleiding . . . . .	243
10.2 Schuimvormingstechnieken . . . . .	243
10.3 Polyurethaanschuimen . . . . .	245
10.4 Polystyreenschuimen . . . . .	251
10.5 Methacrylimideschuim . . . . .	252
10.6 Opgaven . . . . .	253

## 11 VEZELS EN GARENS

11.1 Inleiding . . . . .	255
11.2 Het spinproces . . . . .	255
11.3 De wapening van kunststoffen . . . . .	258
11.4 Natuurlijke vezels . . . . .	259
11.5 Geregenereerd cellulose en cellulose-acetaten . . . . .	260
11.6 Polyamiden . . . . .	261
11.7 Polyacrylonitril . . . . .	262
11.8 Polyester . . . . .	264
11.9 Polyalkeen- en polyvinylvezels . . . . .	265
11.10 Elastische vezels . . . . .	266
11.11 Temperatuurreistente vezels . . . . .	267
11.12 Opgaven . . . . .	268

## 12 RUBBERS (ELASTOMEREN)

12.1 Inleiding . . . . .	269
12.2 Polyalkeenrubbers . . . . .	271
12.2.1 Etheen-propeenrubbers . . . . .	271
12.2.2 Butylrubber en chloorbutylrubber . . . . .	273
12.2.3 Polyalkenameren . . . . .	274
12.3 Polydieenrubbers . . . . .	275
12.3.1 Butadieenrubber . . . . .	275
12.3.2 Styreen-butadieenrubber . . . . .	276
12.3.3 Natuurrubber en isopreenrubber . . . . .	276
12.3.4 Chloropreenrubber . . . . .	277
12.4 Overige speciale rubbers . . . . .	278
12.4.1 Siliconenrubbers . . . . .	278
12.4.2 Acrylaatrubbers . . . . .	282
12.4.3 Chloorhydrinrubbers . . . . .	282
12.4.4 Urethaanrubbers . . . . .	283
12.4.5 Sulfiderubbers . . . . .	285
12.4.6 Fluorhoudende rubbers . . . . .	286
12.4.7 Polyfosfazeenrubbers . . . . .	287
12.5 Thermoplastische elastomeren . . . . .	287
12.6 Opgaven . . . . .	290



## 13 THERMOHARDERS

13.1	Inleiding	291
13.2	Fenol-formaldehyd-harsen	292
13.3	Aminoformaldehyd-harsen	297
13.4	Polyesterharsen	299
13.4.1	Alkydharsen	299
13.4.2	Onverzadigde polyesters	301
13.5	Polyurethaanharsen	305
13.6	Maleïmide-harsen	306
13.7	Epoxy-harsen	307
13.8	Acrylharsen	314
13.9	Polyamide-harsen	315
13.10	Siliconenharsen	315
13.11	Opgaven	316

## 14 KUNSTSTOF- EN POLYMEERKARAKTERISERING

14.1	Inleiding	319
14.2	Het gedrag van polymeren in oplossing	322
14.3	Molecuulmassa-bepalingen	325
14.3.1	De aantalgemiddelde molecuulmassa	325
14.3.2	De massagemiddelde molecuulmassa	328
14.3.3	De viscositeitsgemiddelde molecuulmassa	329
14.3.4	De molecuulmassaverdeling	332
14.4	Gelpermeatiechromatografie	334
14.5	Thermische analyse	341
14.5.1	Inleiding	341
14.5.2	Differentiële calorimetrie	342
14.5.2.1	Glas-rubber overgangstemperatuur	345
14.5.2.2	Smelttemperatuur en kristallisatiegraad	346
14.5.2.3	Chemische reacties	347
14.5.3	Thermogravimetrie	349
14.5.4	Thermomechanische analyse	352
14.5.5	Dynamisch-mechanische thermische analyse	353
14.6	Overige scheidingsmethoden	356
14.6.1	Hoge prestatie vloeistofchromatografie	356
14.6.2	Dunnelaag chromatografie	357
14.6.3	Gaschromatografie	358
14.6.4	Overige polymerscheidingsmethoden	360
14.7	Microscopie	363
14.7.1	Elektronenmicroscopie	365
14.7.2	Raster elektronenmicroscopie	366
14.7.3	Scanning probe microscopie	368
14.8	Oppervlakte analyse	369
14.9	Deeltjesgrootte bepaling	373

14.10 Overige analysemethoden .....	373
14.11 Kunststofkarakterisering .....	374
14.12 Opgaven .....	377

## 15 CHEMISCHE STRUCTUUR BEPALING

15.1 Structuuropheldering .....	379
15.2 Infraroodspectrometrie .....	379
15.2.1 Monstervoorbereiding .....	381
15.2.2 Spectruminterpretatie .....	385
15.3 Nabije infrarood spectrometrie .....	389
15.4 Ramanspectrometrie .....	389
15.5 Kernspinresonantie .....	392
15.6 Elektronspinresonantie .....	398
15.7 UV/VIS-, fluorescentie- en chemoluminescentie-spectrometrie .....	404
15.8 Massaspectrometrie .....	406
15.9 Röntgendiffractie .....	412
15.10 Opgaven .....	413

## 16 LITERATUURVERWIJZINGEN .....

417

### Appendix I Polymeeraanduidingen

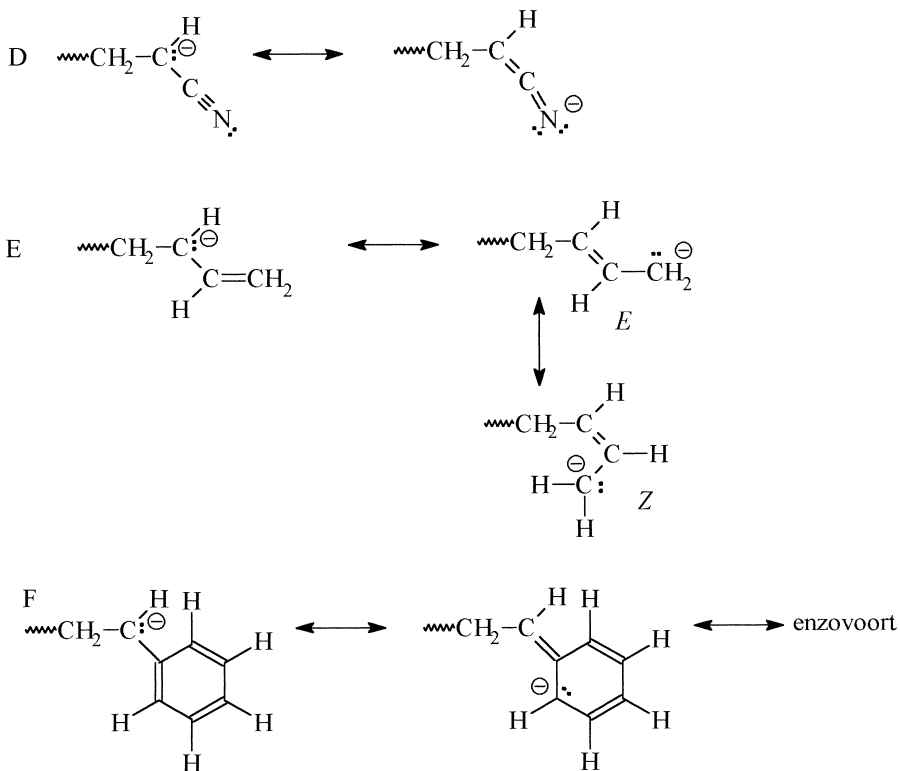
Afkortingenlijst met de Engelse namen van enkele veelgebruikte polymeren en copolymeren (volgens IUPAC en ISO) .....	425
--	-----

### Appendix II Enige oplosmiddelen voor polymeren .....

426

## REGISTER .....

427



Opgave 4: Men wil ethylpropenoaat (ethylacrylaat) polymeriseren.

- Hoe moet men dit uitvoeren?
- Vermeld de structuur van het intermediaire radicaal of ion.

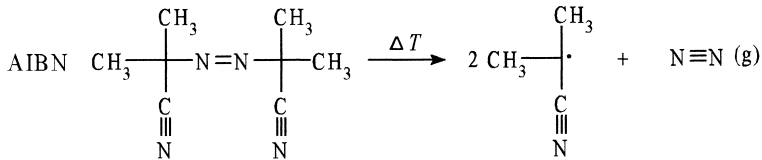
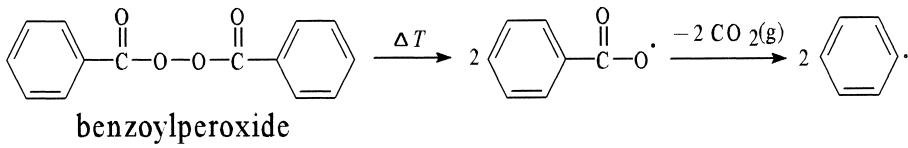
### 2.3.1 Radicaalpolymerisatie

Bij de vorming van een polymeer via radicaalpolymerisatie spelen achtereenvolgens een aantal reacties een rol: 1. radicaalvorming → 2. initiatie → 3. propagatie → 4. terminatie.

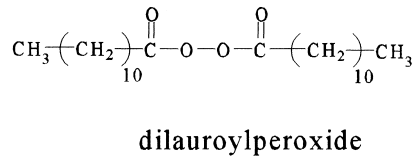
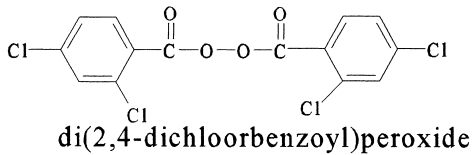
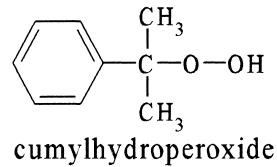
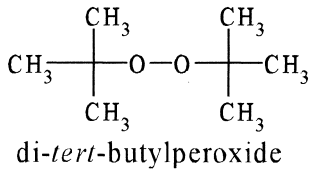
#### 1. Radicaalvorming

De vorming van vrije radicalen kan op een groot aantal manieren plaatsvinden (lit.28.b, p.549). De meest-gebruikte methoden verlopen via verwarming (thermische ontleding; lit.4, p.212) of via bestraling. Dit laatste wordt wel *foto-initiatie* genoemd, bijvoorbeeld met UV-straling (lit.4, p.222; lit.42) of met hoog-energetische straling (*electron-beam*, röntgen-,  $\alpha$ -,  $\beta$ - of  $\gamma$ -straling; lit.4, p.229). Andere manieren maken gebruik van redoxsystemen (lit.4, p.219) of van elektrische stroom. We zullen enkele veel-voorkomende radicaalproductie-systemen bespreken.

Benzoylperoxide en azobisisobutyronitril (AIBN) zijn voorbeelden van initiatoren die thermisch kunnen ontleden. Deze ontledingsreacties verlopen als volgt:



Men kan vele andere peroxiden gebruiken, zodat men de radicaalvormingssnelheid kan kiezen, bijvoorbeeld:

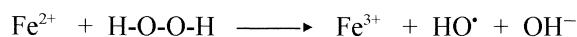


Andere voorbeelden zijn dicumylperoxide, diacetylperoxide en vele hydroperoxiden.

*Opgave 5:* Vermeld de structuur van dicumylperoxide en diacetylperoxide.

We kunnen de *ontledingssnelheid* van de peroxiden bij lage temperatuur verhogen door toevoeging van een reductiemiddel.

Een voorbeeld is het gebruik van Fentons reagens:



Andere metaalkationen die gebruikt kunnen worden zijn:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ .

### 3.9 Opgaven

32. Zal de  $k_d$  van een acylperoxide groter zijn dan die van een alkylperoxide?
33. Vermeld de snelheidsvergelijking voor de initiatiestap van een homogene radicaalpolymerisatie. Waarom vinden we de initiatiesnelheidsconstante ( $k_i$ ) niet terug in de polymerisatiesnelheid?
34. Gaat een radicaalpolymerisatie altijd sneller bij temperatuurverhoging?
35. De terminatiesnelheidsconstante is soms groter dan die voor de propagatie. Waarom wordt er toch polymeer gevormd?
36. Een  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$  monomeer-oplossing wordt met een peroxide-initiator ( $c(I) = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ) bij  $60^\circ\text{C}$  gepolymeriseerd. Hoe lang duurt het om alle monomeer om te zetten? Gegeven:  $k_p = 1,4 \cdot 10^2 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $k_t = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en de halfwaardetijd van het peroxide bedraagt bij  $60^\circ\text{C}$  44 uur.
37. a) Welke soorten radicaalinitiatoren kan men voor een homogene radicaalpolymerisatie gebruiken?  
b) Een deel van de gevormde initiatorradicalen start geen polymeerketen. Stel de dissociatiesnelheid daarom voor als  $R_d = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]$ ,  $f$  wordt de *initiatorefficiëntie* genoemd (lit.4, p.232).  
Leid hiermee een formule af voor de polymerisatiesnelheid.  
c) Bij *langzame* initiatie kan de initiatiesnelheid beschreven worden door:  
 $R_i = k_i \cdot [I] \cdot [M]$ . Leid hiermee een vergelijking af voor de polymerisatiesnelheid.  
d) De snelheid van het initiatieproces bij de thermische polymerisatie van styreen kan als volgt beschreven worden:  $R_i = k_i \cdot [M]^2$ .  
Leid hiermee een vergelijking af voor de polymerisatiesnelheid.
38. Hoe zou men kunnen bepalen op welke manier de ketens bij een radicaalpolymerisatie termineren?
39. Uit een radicaalpolymerisatie met bimoleculaire terminatie verkrijgt men een polymeer met gemiddeld 1,3 initiator delen per polymeermolecuul. Bereken hoeveel disproportionering en hoeveel combinatie er is opgetreden, als er geen ketenoverdracht heeft plaatsgevonden.
40. Beredeneer waarom de aantalgemiddelde polymerisatiegraad bij een emulsiopolymerisatie toeneemt met de emulgatorconcentratie.
41. Is de copolymeersamenstelling (de microstructuur) onafhankelijk van de polymerisatiesnelheid en de initiatorconcentratie?

42. a) Teken in een  $y,x$ -diagram de samenstellingscurve voor een ideale copolymerisatie met  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ .  
 b) Hoe noemt men het gevormde bipolymeer?
43. Soms gebruikt men een copolymerisatiemodel voor twee monomeren, waarbij men de invloed van de op één na eindstandige monomere eenheid meeneemt (het zogenaamde *penultimale* model; lit.4, p.503). Hoeveel reactiviteitsverhoudingen moet men in dit model gebruiken?
44. a) Bereken met de  $Q$ - en  $e$ -waarden uit tabel 3.3 de reactiviteitsverhoudingen voor het systeem styreen/acrylonitril.  
 b) Wat voor een soort copolymeer ontstaat bij deze copolymerisatie?
45. Is de vaak optredende polymerisatiekrimp nadelig voor de verwerking van polymeren?
46. Indien er een Poissonverdeling optreedt bij een polymerisatie, dan geldt het volgende:

$$\bar{X}_w/\bar{X}_n = 1 + (1/\bar{X}_n) - (1/\bar{X}_n)^2$$

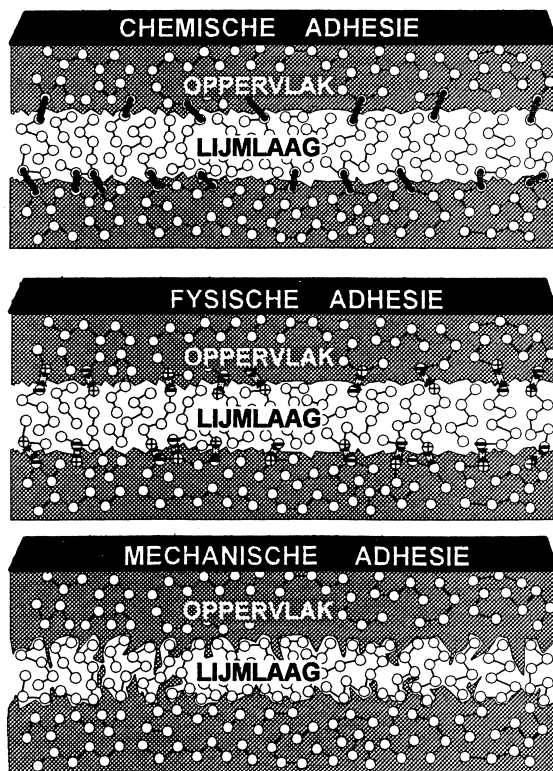
- a) Wat zijn de voorwaarden voor het optreden van een Poissonverdeling?  
 b) Bereken de polydispersiegraad als voor het Poissonverdeelde polymeermonster een aantalgemiddelde polymerisatiegraad van 100 bepaald is.
47. Bij een stapsgewijze polymerisatie (met  $M_0 = 326$ ) wordt een omzettingsgraad van 0,98 behaald.  
 Bereken: a) de aantalgemiddelde polymerisatiegraad;  
 b) de massagemiddelde polymerisatiegraad;  
 c) de aantalgemiddelde molecuulmassa;  
 d) de massagemiddelde molecuulmassa;  
 e) de polydispersiegraad.
48. Ga na dat er bij een *levende* polymerisatie geldt:

$$\bar{M}_w = \frac{\text{aantal gram monomeer}}{\text{aantal mol initiator}}$$

49. Bij een ringopeningpolymerisatie ontstaat meestal een polymeer met een hogere molecuulmassa dan wanneer het polymeer gemaakt wordt via een polycondensatie.  
 Vermeld een voorbeeld voor beide reacties en verklaar het waargenomen verschil in molecuulmassa.

tuurverhoging.

In lijmen worden vele polymeren verwerkt (lit.124). De meeste lijmen bezitten bij kamertemperatuur de benodigde *kleefkracht (tack)*. Deze lijmen worden *drukgevoelige of drukafhankelijke lijmen (pressure-sensitive adhesives)* genoemd. Andere lijmen vereisen een langdurig samendrukken van de te lijmen onderdelen tijdens het uithardproces. Een lijm dient uiteraard een goede *hechting* (dit is de kracht die nodig is om gelijmde voorwerpen uit elkaar te trekken, ook wel *lijmkracht* genoemd) te bezitten. Hierbij zijn kruip en vloeigedrag van de lijm belangrijk. Tevens dient de lijm de scheurgroei te dempen. Daarom worden er veelal visco-elastische rubbers in de lijmen gebruikt. Elastisch dus de uitgeharde lijm kan spanning opnemen (§ 5.1) en viskeus, dus demping (voorkomen van spannings-concentraties) en stroming om haarscheurtjes te herstellen (§ 5.1 en 14.5.5). De meeste lijmen op polymeerbasis bevatten flexibele polaire structuren, waardoor er een goede *adhesie* op kan treden met het te verlijmen oppervlak (fig.6.1).

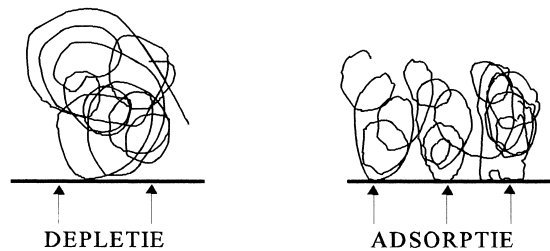


*Figuur 6.1 De drie verschillende soorten adhesie die kunnen optreden bij een lijmverbinding.*

Er kunnen bij een lijmverbinding theoretisch drie verschillende soorten adhesie (fig.6.1) optreden:

- *mechanische adhesie*. De lijm zit vast in de openingen van het te lijmen materiaal;
- *fysische adhesie*. Er treedt wisselwerking op (dipool-dipool, dipool-geïnduceerd dipool en Van der Waals-interactie) tussen de moleculen van de lijm en het te lijmen materiaal;
- *chemische adhesie*. Er worden chemische bindingen gevormd tussen de lijmoleculen en de materiaalmoleculen.

De energetisch gunstige adsorptie van bepaalde chemische structuren in het polymeer-molecuul wordt tegengewerkt door de entropisch gunstige kluwenvorming van de polymeer-moleculen (fig. 6.2, § 14.2). Bij de formulering van de lijm (keuze polymeer en oplosmiddel, temperatuur, bevochtigings-middel, vloeimiddel) moet men ervoor zorgen dat de polymeer-moleculen adsorptie aan het te lijmen oppervlak kunnen vertonen.



*Figuur 6.2 Het optreden van lege ruimtes (depletie) bij de hechting van polymeermoleculen aan een oppervlak (links). Rechts treedt er wel een goede adhesie op tussen polymeer en oppervlak.*

Een lijm bevat zodoende dezelfde soort additieven als een blanke verf (§ 6.2.1) met als extra additief soms een *tackifying agent* (vaak een kleefhars § 8.1.8) om de kleverigheid (plakkerigheid) te bevorderen.

Het indelen van lijmen kan op verschillende manieren gebeuren. Men kan lijmen indelen naar toepassingsgebied (rubberlijm, papierlijm etc.), eindeigenschappen (bestand tegen hitte, warmtegeleidend, elektrisch geleidend, flexibel), verschijningsvorm (pasta, film, vloeibaar, vast) en naar bindmiddel (epoxy, siliconen, acrylaten etc.).

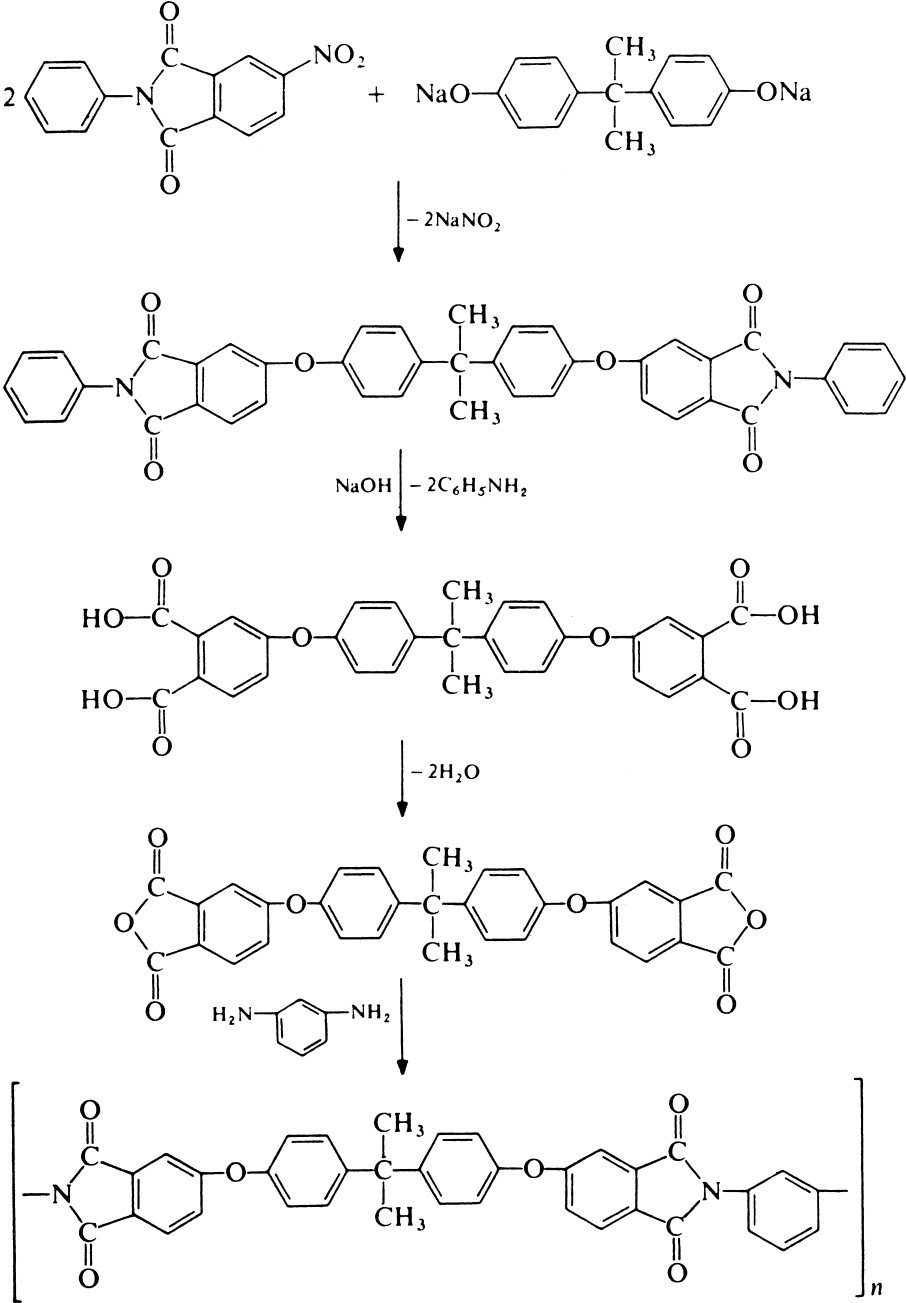
Een chemische indeling van lijmtypen is naar *uithardingsmechanisme* (zoals we al bij de verven zijn tegengekomen). Bij *fysisch-hardende lijmen* gebeurt de uitharding door verdampen van het oplosmiddel of disperseermiddel. Er treden geen chemische veranderingen op en de hechting wordt uitsluitend veroorzaakt door de fysische interacties (Van der Waals-interactie en allerlei dipoolinteracties) tussen de moleculen in de lijm en het substraat (*adhesie*).

De belangrijkste fysisch-hardende lijmen zijn oplosmiddelen, polymeren in oplosmiddelen (contactlijmen en emulsielijmen) en smeltlijmen.

Oplosmiddelen worden vooral toegepast bij thermoplasten. Deze lossen daarin vaak snel en goed op. Een voorwaarde is echter dat de lijmnaad klein genoeg is en de te lijmen delen goed passend zijn. De hechting wordt voornamelijk veroorzaakt door de diffusie van de polymeerketens in elkaar. Het oplosmiddel wordt op één of op beide substraten aangebracht

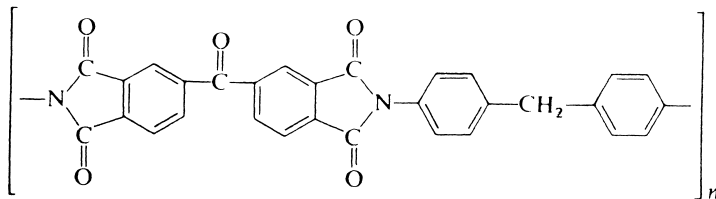


Een ander beter te verwerken polyetherimide (lit.15, p.965) wordt opgebouwd uit een 4-nitroftaalimide, het dinatriumzout van bisphenol A en 1,3-diaminobenzeen (*m*-fenyleendiamine):



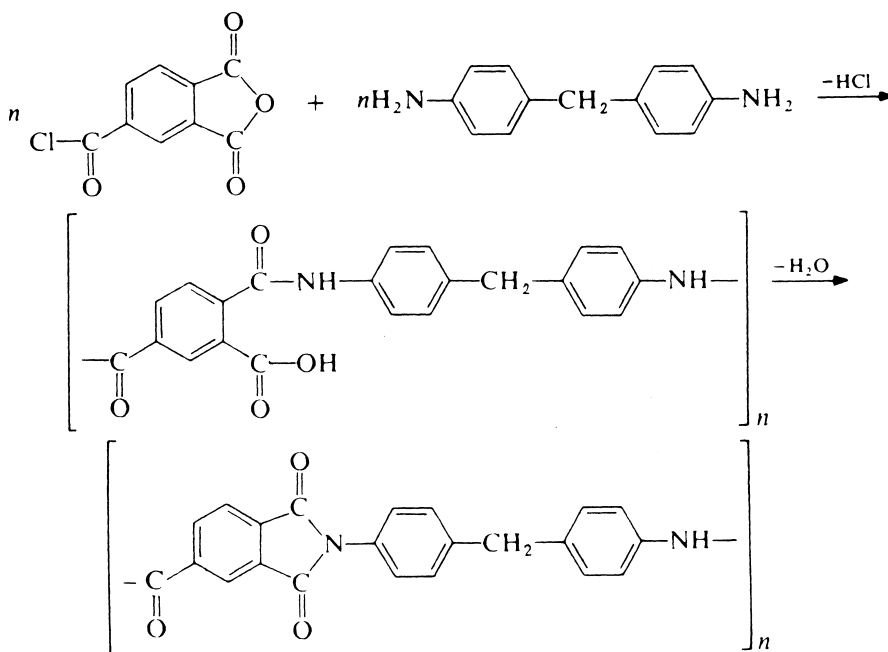
Het hiervoor gemaakte polyetherimide bezit een aantal goede eigenschappen, zoals goede sterkte en een goed elektrisch-isolerend vermogen.

Een polyketonimide dat tot 180°C te gebruiken is, bezit de volgende structuur:



Het polymeer kan gebruikt worden voor persgieten. Dankzij de oplosbaarheid kunnen er films en vezels van worden gemaakt.

Een poly(amide-imide) (PAI; lit.15, p.961) kan worden gemaakt uit trimellietzuuranhydride-zuurchloride en bis(4-aminofenyl)methaan (4,4'-diaminodifenylnmethaan):



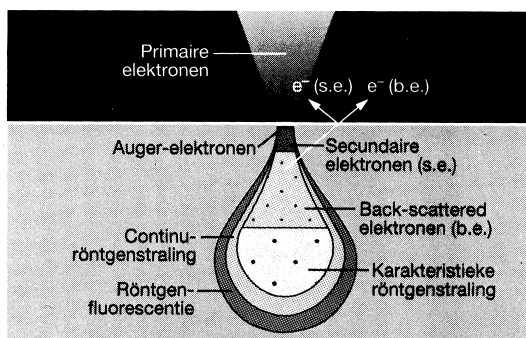
### 14.7.2 Raster elektronenmicroscopie

In de raster elektronenmicroscop (SEM) wordt het oppervlak van een monster volgens een lijnvormig patroon afgetast. De afbeelding van het oppervlak vindt plaats door het detecteren van de uit het object vrijgemaakte elektronen (de *secundaire elektronen*) of door detectie van de teruggekaatste (back-scattered) elektronen (fig.14.35; lit.210, p.549).

De secundaire elektronen komen uit de bovenste lagen van het object, hebben een relatief lage energie (niet meer dan 50 eV) en zijn verantwoordelijk voor het *ruimtelijk* effect in de SEM-afbeeldingen met een groot oplossend vermogen.

De teruggekaatste elektronen (de *verstrooide elektronen*) zijn bundelelektronen (fig.14.35) die een relatief hoge energie bezitten.

De intensiteit van de terugkaatsing is afhankelijk van de plaatselijke elektronendichtheid in het object en dus afhankelijk van het chemisch element. Vooral de zwaardere elementen (vanaf aluminium) veroorzaken goed meetbare signalen en we kunnen hiermee een semi-kwantitatief beeld verkrijgen van de aanwezige elementen.

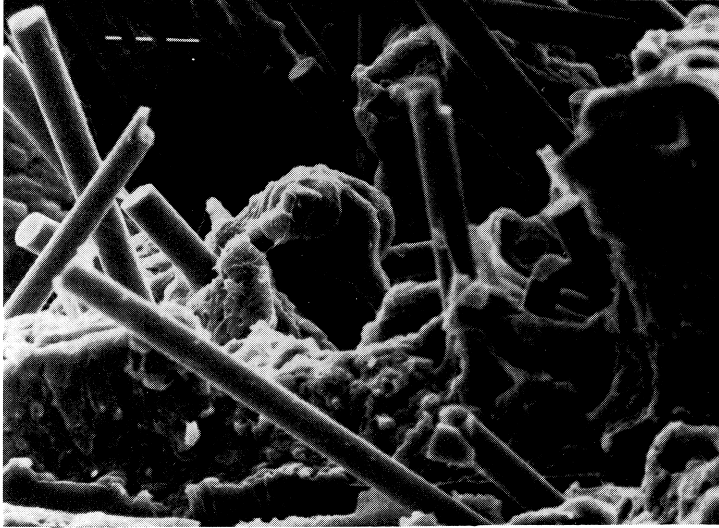


Figuur 14.35 De elektronenpenetratie volgens het druppelmodel bij bestraling van een object met een primaire elektronenbundel.

Tegenwoordig is het mogelijk om bij niet al te hoog vacuüm (100 Pa) een resolutie van 5 nm te halen (bij hoog vacuüm circa 2 nm). De nog aanwezige lucht (of waterdamp) zorgt er dan voor dat de elektrostatiche lading, die op het niet-geleidende monster gevormd wordt, wordt afgevoerd. Kunststoffen degraderen namelijk al gauw onder de elektronenbundel en geven vooral problemen door het opladen van het oppervlak. Bij de hoogvacuüm analyse van isolatoren is het aanbrengen van een geleidende laag (vaak koolstofpasta of goud) nodig om dergelijke oplading en daarmee gepaard gaande storingen te voorkomen.

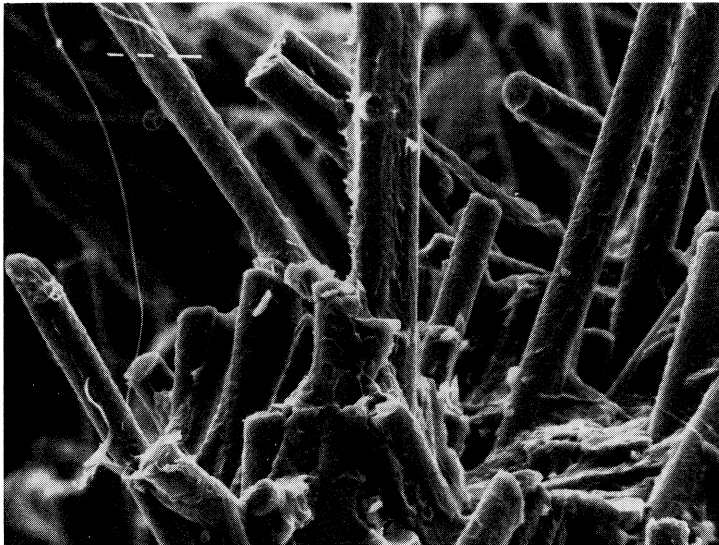
Met de laag-vacuüm techniek kan men goed waterige en onbehandelde monsters bestuderen.

Met raster (scannende) elektronenmicroscopie kan men dus inzicht verkrijgen in de morfologie van het oppervlak (lit.193, p.186; lit.194, p.242; lit.228). Men verkrijgt dan een driedimensionale foto met hoge resolutie (tot circa 2 nm; fig.14.36).



*Figuur 14.36 Een SEM-opname van het breukvlak van een composiet, waarbij de hechting tussen het versterkend vulmiddel en de polymeermatrix gering is.*

Vooraf bij composietonderzoek, bijvoorbeeld voor onderzoek naar de hechting van de continue matrix aan het versterkingsmateriaal (§ 11.3, fig.14.37), is SEM onontbeerlijk.



*Figuur 14.37 Een SEM-opname van het breukvlak van een composiet, waarbij de hechting tussen het versterkend vulmiddel en de polymeermatrix groot is.*