



# Lokaal Lesmateriaal

*Meesterstuk over kunststof (onderdeel materiaalkunde)*

Marco Welink  
S1006974  
Opleiding: leraar 2<sup>e</sup> graads techniek

## Voorwoord

Dit verslag is geschreven door Marco Welink. Ik ben student lerarenopleiding VO 2<sup>e</sup> graads Techniek aan de Pedagogische Technische Hogeschool Windesheim.

Ik ben in 2007 begonnen aan deze opleiding. Destijds was ik werkzaam als operator bij een kunststofverwerkend bedrijf.

In 2008 ben ik overgestapt naar het onderwijs in de functie van docent Natuur&Techniek op “de Nieuwe Veste” in Hardenberg. Dit is een deeltijdbaan en ik kreeg de mogelijkheid om binnen aan aantal kunststofverwerkende bedrijven aan de slag te gaan als praktijkopleider. Naast leerlingen in het VO begeleid ik dus procesoperators in hun opleiding en ondersteun ik ze bij de praktijkopdrachten.

Het leek mij een uitdaging om binnen deze twee beroepen aan te tonen dat ik zowel op vaktechnisch als vakdidactisch terrein een bijdrage kan leveren op HBO niveau. Dit is dan ook de achterliggende gedachte van deze eindopdracht die ook wel “het meesterstuk” wordt genoemd.

In dit verslag ‘Kunststof’ toon ik mijn vaktechnische kennis aan over het materiaal kunststof door een beschrijving te geven van kunststoffen en beschrijf ik nieuwe materialen als bioplastics.

De begeleidende docent vroeg zich af op welk gebied ik mij binnen het materiaal kunststof kon ontwikkelen. Het antwoord daarop is dat ik vooral meer inzicht heb verworven in de moleculaire opbouw. Ik was vooral bekend met de verwerkingstechniek folieblazen en door dit verslag heb ik kennis genomen van de andere verwerkingsmethodes. Deze kennisverbreding helpt mij om een betere opleidingsfunctionaris te worden. Daarnaast heb ik kennis op Hbo-niveau opgedaan met betrekking tot bioplastics, de kunststof van de toekomst?

Voor het tot stand komen van dit meesterstuk wil ik de begeleidende docent Theo Last, Gerard Slot van Hogeschool Stenden, de afdeling Procestechiek van het ROC van Twente, de kunststofverwerkende bedrijven in de regio Hardenberg en mijn gezin bedanken voor de tijd en hulp die ze mij gunden.

April 2011,  
Marco Welink

Onderdeel	ENPT-TVC 2 c+d
Periode en jaar	periode 11 leerjaar 4
Docent	Theo Last
Opleiding	lerarenopleiding vo 2 <sup>e</sup> gr. techniek
Datum	november 2010
Inleverdatum	mei 2011
Naam student	Marco Welink
Studentnummer	s1006974
Adres	Schuineslootweg 41 7777RH Schuinesloot
Telefoonnummer	0523-683989
e-mail	<a href="mailto:marco.welink@home.nl">marco.welink@home.nl</a>

# Inhoudsopgave

## INLEIDING

<b>HOOFDSTUK 1 GLOBALE EIGENSCHAPPEN VAN HET MATERIAAL KUNSTSTOF</b>	<b>1</b>
1.1 THERMOHARDERS	2
1.2 THERMOPLASTEN	3
1.3 THERMOHARDENDE ELASTOMEREN OF RUBBERS	3
1.4 ELASTOMEREN	3
1.5 COMPOSITIEN	4
<b>HOOFDSTUK 2 VERKLARING VOOR DE EIGENSCHAPPEN EN HET GEDRAG VAN DE KUNSTSTOFFEN.</b>	<b>6</b>
2.1 DE FABRICAGE VAN KUNSTSTOF.	6
2.2 DE MOLECULAIRE OPBOUW	7
2.2.1 <i>Moleculaire opbouw: de ketenstructuur</i>	8
2.2.2 <i>Moleculaire opbouw: de molecuulmassa</i>	9
2.3 TOEVOEGMATERIALEN	9
<b>HOOFDSTUK 3 THERMODYNAMICA.</b>	<b>11</b>
3.1 DE GLASTOESTAND	11
3.2 DE GLASTEMPERATUUR	11
3.3 KRISTALLISATIE	11
<b>HOOFDSTUK 4 HET VERWERKEN VAN KUNSTSTOFFEN EN HUN GEDRAGINGEN</b>	<b>12</b>
4.1 DE GEDRAGINGEN	12
4.2 MECHANISCHE GEDRAG	13
4.3 DEGRADATIE VAN KUNSTSTOFFEN.	13
<b>HOOFDSTUK 5 DE VERWERKINGS- EN BEWERKINGSPROCESSEN VAN KUNSTSTOFFEN.</b>	<b>15</b>
5.1 DE VERWERKINGSTECHNIEKEN VANUIT DE VLOEIBARE FASE	15
5.1 DE VERWERKINGSTECHNIEKEN VANUIT DE VLOEIBARE FASE	15
5.2 DE VERWERKINGSTECHNIEKEN VANUIT DE RUBBERFASE	16
5.3 DE BEWERKINGSPROCESSEN VANUIT DE VASTE TOESTAND	16
5.4 HET VERBINDEN VAN KUNSTSTOFFEN	17
<b>HOOFDSTUK 6 KUNSTSTOFFEN EN HUN TOEPASSINGEN</b>	<b>18</b>
6.1 THERMOHARDERS	18
6.2 RUBBER EN ELASTOMEREN	19
6.3 THERMOPLASTISCHE ELASTOMEREN	20
6.5 POLYMEERMENGSELS	22
<b>HOOFDSTUK 7 BIOPLASTICS</b>	<b>23</b>
7.1 INLEIDING	23
7.2 CATEGORIEËN BIOPLASTICS	24
7.3 HERKOMST, VERWERKING EN EIGENSCHAPPEN VAN BIOPLASTICS	25
7.4 DE AFVALSTROOM	29
7.5 ECOLOGISCHE VOETAFDruk	31
<b>LITERATUURLIJST</b>	<b>33</b>

## **Inleiding**

Dit verslag geeft de lezer inzicht het materiaal kunststof. Als meest belangrijke bron heb ik het leerboek Materiaalkunde voor technici van Kooijman en Pallada gebruikt.

In dit verslag laat ik de lezer in hoofdstuk 1 kennismaken met de globale eigenschappen van kunststoffen.

Na deze basiskennis licht ik in hoofdstuk twee de eigenschappen van kunststoffen toe aan de hand van de moleculaire opbouw.

Als de lezer daarna in hoofdstuk drie kort kennis heeft genomen van thermodynamische processen, dat zijn processen met betrekking tot grootheden die we zintuiglijk kunnen waarnemen zoals temperatuur of volume in een bepaalde toestand worden in hoofdstuk vier de gedragingen bij het verwerken beschreven.

Dan komen we in hoofdstuk vijf bij de verwerking- en bewerkingsprocessen, hierin krijgt de lezer uitleg hoe de verschillende kunststoffen worden geproduceerd.

Hoofdstuk zes beschrijft welke producten gemaakt kunnen worden van het materiaal kunststof.

Als laatste hoofdstuk komen de “nieuwe” kunststoffen aan de orde, de bioplastics. Er is een apart hoofdstuk aan dit materiaal gewijd, omdat dit materiaal door velen wordt gezien als het materiaal van de toekomst. De lezer maakt kennis met de soorten, de herkomst en de verwerking van bioplastics en het begrip ecologische voetafdruk ten aanzien van dit materiaal. Hiervoor heb ik gebruik gemaakt van onderzoeksverslagen van de Universiteit van Wageningen en Saxion Hogescholen.

## Hoofdstuk 1 Globale eigenschappen van het materiaal kunststof

In dit hoofdstuk behandel ik de elementaire materiaalkunde met betrekking tot het materiaal kunststof. De lezer maakt kennis met de globale eigenschappen van kunststof in relatie tot beoogde toepassingen.

Materiaaleigenschappen zijn afhankelijk van de samenstelling, structuur en van de (mechanische) spanningstoestand van een materiaal.

Ten aanzien van het materiaal kunststof is het dus van belang om te weten uit welke atomen de kunststof is samengesteld, hoe de atomen zijn geordend en welke spanningstoestand benodigd is voor een bepaalde toepassing.

Daarom behandelen we eerst het onderwerp atomen.

Het atoommodel van Bohr stelt atomen voor als een bolvormige kern met daarin positief geladen deeltjes (protonen), elektrisch neutrale deeltjes (neutronen). De positieve lading van de kern oefent aantrekkingskracht uit op zeer kleine negatief geladen deeltjes (elektronen). Deze zweven om de kern als in een bolvormige schil. In een atoom zijn evenveel protonen als elektronen.

De zwevende elektronen worden aangetrokken door de kern, maar komen niet allemaal op het oppervlak te liggen omdat de elektronen elkaar afstoten.

In de eerste bolvormige schil is maar plek voor twee elektronen. Verderop, in de volgende schil is plek voor acht elektronen. Weer een eind verderop ligt een schil waar achttien elektronen in passen. De buitenste zichtbare schil heeft plaats voor maximaal acht elektronen.

De schillen kunnen we vergelijken met luchtlagen om de aardbol, de verhoudingen zijn echter totaal anders; als de kern van een koolstofatoom de aarde zou zijn met een diameter van een centimeter, dan zou de eerste luchtlag van twee atomen zich op kilometers hoogte bevinden.

Mendeljev ordende in 1870 de verschillende elementen uit de natuur in het Periodiek Systeem der Elementen. Atomen werden gerangschikt op atoomgewicht en op volgorde van het aantal elektronen dat hiermee gelijk oploopt. Ook ordende hij op chemische eigenschappen, deze worden voor een groot deel bepaald door het aantal aanwezige elektronen in de buitenste schil.

Alle atomen streven ernaar om de buitenste zichtbare schil vol te krijgen, dat wil zeggen gevuld met acht elektronen. Dit wordt de **edelgasconfiguratie** genoemd.

Door elektronen over en weer aan elkaar uit te lenen kunnen atomen de buitenste schil in de edelgasconfiguratie krijgen.

Butaangas, het gas dat gebruikt wordt om te koken, maakt hiervan gebruik. Vier koolstofatomen (C) en 10 waterstofatomen (H) vormen samen een groot molecuul dat bestaat uit 14 atomen. Waterstof heeft een elektron nodig voor edelgasconfiguratie en leent deze van het koolstofatoom. Koolstof heeft voor de edelgasconfiguratie vier elektronen nodig en leent deze van zijn vier burens. Door het snelle over en weer lenen lijkt het alsof alle atomen de edelgasconfiguratie hebben. Dit is een **atoombinding** of **covalente binding**.

Als het butaanmolecuul veel langer zou zijn, tot wel een miljoen koolstofatomen lang, spreken we van een **macromolecuul** of **polymeer**. De lengte is dan overigens ongeveer een honderdste millimeter. De naam van deze lange koolstofketen met alleen waterstofatomen is **polyetheen**. Dit bindingstype tussen twee niet-metalen zoals koolstof, waterstof, zwavel, zuurstof en stikstof komt veel voor bij kunststoffen.

Bindingen zijn afhankelijk van interactiekrachten. We onderscheiden primaire en secundaire interactiekrachten. Primaire interactiekrachten zijn de ionbinding, metaalbinding en de covalente binding.

De atoombinding is de sterkste binding. In kunststoffen komen ook zwakkere bindingstypen voor, de **secundaire bindingen**. Deze zijn gerelateerd aan de secundaire interactiekrachten op moleculair niveau. Voorbeelden van secundaire interactiekrachten zijn de vanderwaalskrachten, waterstofbruggen en dipoolmomenten.

De constant bewegende elektronen in de schillen om de kern veroorzaken een kleine aantrekkingskracht vanuit het midden van het atoom. Dit zijn de **vanderwaalskrachten**.

Als twee kunststofketens dicht bij elkaar komen kunnen de waterstofatomen van beide ketens ook nog een aantrekkingskracht op elkaar uitoefenen. Doordat een waterstofatoom is gebonden aan een tot drie extreem elektronegatieve momenten O, N of F, ontstaat er een sterke aantrekkingskracht op het bindende elektronenpaar. De atomen die bij de binding horen krijgen een gedeeltelijke lading. Deze binding is sterk polair en noemen we een **waterstofbrug**.

In sommige kunststoffen zoals PVC zitten aan de keten grote atomen vast, zoals het chlooratoom. Door dit 'enorme' atoom ontstaat er asymmetrie doordat aan de ene kant van de keten een grote negatief geladen elektronenwolk van chloor hangt en aan de andere kant een relatief klein positief geladen waterstofatoom.

De negatieve pool trekt de positieve pool aan. We spreken dan van **dipoolbinding**.

Al deze krachten tussen de kunststofmoleculen zijn relatief klein. Ondanks de sterke covalente binding zijn kunststoffen zwakker dan veel metalen. Door de covalente binding beter te benutten komen steeds sterkere kunststoffen op de markt.

Door de sterke covalente binding en de secundaire binding tussen de ketens hebben kunststoffen onder andere deze eigenschappen:

- Laag smeltpunt
- Niet al te stijf
- Slechte warmtegeleiding
- Hoog isolatievermogen

De elektronen zijn op een gecompliceerde manier bij de binding betrokken, waardoor kunststoffen slecht elektrische stroom geleiden.

Op basis van materiaalkundige en productietechnische kenmerken zijn kunststoffen onder te verdelen in:

- thermoharders;
- thermoplasten;
- thermohardende elastomeren of rubbers;
- elastomeren en;
- gewapende kunststoffen (composieten).

### 1.1 Thermoharders

Dit waren de eerste kunststoffen die rond 1930 werden gebruikt voor consumentenproducten zoals radiobehuizingen, keukenmachines en telefoontoestellen (bakeliet). Het voordeel was de vormgevingsvrijheid bij een relatief lage temperatuur in verhouding tot ander materiaal als metaal of keramiek.

Na uitharding kunnen de thermoharders niet opnieuw worden omgesmolten. Voor de uitharding bestond de grondstof uit korte polymeren, na de uitharding zijn ze verworpen tot een groot, driedimensionaal, macromoleculair netwerk.

Er zijn twee soorten thermoharders:

In het ene geval werkt men bij kamertemperatuur met een dunne gietbare vloeistof, waaraan vlak voor de verwerking een hardingsmiddel is toegevoegd. De uitharding begint, maar is te vertragen door koeling. De dik geworden vloeistof kan handmatig worden verwerkt, vaak in combinatie met vezelmatten.

In het tweede geval wordt uitgegaan van poeder dat alle componenten bezit. Onder druk wordt het verwarmd en tussen de 150 en 200 °C gaat het smelten. Het uitharden begint direct daarna. Thermoharders zijn bros en worden om die reden in combinatie met vulmaterialen gebruikt.

Een nadeel van de eerste thermoharders was de geur. In keukenmachines zijn deze kunststoffen dan ook vervangen door moderne thermoplasten.

Thermoharders zijn niet meer weg te denken uit de elektronica en op het gebied van chemische bestendigheid en krasvastheid is deze kunststof nauwelijks te evenaren.

Vanwege de chemische bestendigheid worden thermoharders gebruikt in de chemische industrie als materiaal voor leidingen en tanks.

## 1.2 Thermoplasten

Rond 1950 werden hersmeltbare kunststoffen ontwikkeld voor technische toepassingen en tien jaar later werden deze thermoplasten ingezet voor huishoudelijke toepassingen.

Door thermisch verwarmen wordt het materiaal zacht en plastisch en het afval kan opnieuw worden gesmolten. Het eindproduct en het afval zijn beide recyclebaar.

Door interacties tussen de lange moleculen, waterstofbruggen, wrijving en knopen in de ketens ontstaat sterke en stijfheid. Als gevolg van verhoging van de temperatuur vergroot de afstand tussen de ketens, het aantal interacties neemt af en het materiaal wordt omvormbaar of gietbaar. Sterkte en stijfheid nemen dan af.

Thermoplasten zoals polyvinylchloride(PVC), polyetheen (PE), polypropeen(PP), polystyreen(PS) vormen samen ongeveer 80% van alle kunststoffen die verkocht worden, in kilogrammen.

Toepassingen van deze kunststoffen zijn onder andere:

- PVC; leidingen vanwege de fenomenale bestendigheid tegen zuren, oliën en alcoholen,
- PE; boterhamzakjes tot supervezels,
- PP; een van meest universele kunststoffen die gebruikt wordt als stijve verpakking tot machineonderdelen,
- PS; wegwerpbekertjes, isolatieschuim tot apparaatbehuizing,

De laatste drie thermoplasten hebben een hoofdketen die bestaat uit koolstof en waterstof, bij thermische recycling (verbranding) zijn deze kunststoffen minder vervuilend dan PVC Polyamide(PA), een thermoplast die beter bekend staat als nylon wordt veel toegepast in de textielindustrie. Door de lange ketens kan de kunststof verwerkt worden tot spindraden waarvan sterke garens worden gemaakt. Kleding, tenten en rugzakken zijn bekende toepassingen.

Door thermoplasten te mengen met andere materialen kan bijna elke gewenste eigenschap worden meegegeven aan dit materiaal.

Door kleurstoffen, zogenaamde masterbatches, zijn thermoplasten in nagenoeg elke gewenste kleur en glans te leveren.

## 1.3 Thermohardende elastomeren of rubbers

Dit is een materiaal met opvallende eigenschappen als de grote rek en de lage sterkte.

Rubbers kunnen tot vele malen hun oorspronkelijke lengte opgerekt worden en weer terugkeren in hun oude toestand. De naam is afgeleid van 'to rub' (wrijven) vanwege de hoge wrijvingscoëfficiënt in relatie met andere materialen. Het vormgeven van bijvoorbeeld een autoband gebeurt in een niet uitgeharde toestand als het materiaal plastisch, zacht en plakkerig is. Verschillende lagen rubbersoorten worden op elkaar geplakt, de band wordt onder verwarming in de gewenste vorm geperst en de zwavel in het rubbermengsel vormt verbindingen tussen de ketens. Dit proces heet **vulkaniseren** en is vergelijkbaar met het uitharden van thermoharders. Het aantal gevormde bindingen is lager in vergelijking tot de thermoharders; het rubber wordt beweeglijk en elastisch.

Roet (koolstof) is een belangrijk element in rubbers omdat het een enorme hechtingskracht heeft en is daarom zeer populair als versterkingsmiddel in rubber. Door de elasticiteit is rubber in staat om zich aan bijna elke oppervlakte aan te passen waardoor grip ontstaat. Na het uitharden zijn rubbers, net als thermoharders niet meer om te smelten en kunnen hooguit als vulmateriaal verwerkt worden. De recycling vindt vaak plaats bij zeer lage temperaturen vanwege de grote scheurweerstand. Bij een lage temperatuur worden rubbers hard en breekbaar.

## 1.4 Elastomeren

Rubber heeft als nadeel dat het moeilijk te kleuren is. Ook komt het mengen van de componenten zeer nauwkeurig om de juiste eigenschappen te verkrijgen.

Elastomeren zijn ontwikkeld vanuit het oogpunt van de kleurbaarheid en het productiegemak van de thermoplasten, maar dan met de gripeigenschappen en de elasticiteit van rubbers. De elastomeren zijn wereldwijd goed voor circa anderhalf miljoen ton aan productie, tegenover circa twaalf miljoen ton voor de rubbers.

Elastomeren zijn onder te verdelen in:

- TPE; thermoplastische elastomeren;
- TPO; thermoplastische polyolefinen en
- TPU; thermoplastische polyurethanen.

Toepassingen van TPE zijn schoenzolen, kabelisolatie, handvatten, smeltlijmen en kitten. TPO wordt meer gezien als een flexibel plastic en minder als een kleurbaar rubber. Toepassingen zijn laarzen, balgen, aandrijfriemen, afdichtingsringen, wrijvingswieltjes en dempingsmaterialen.

TPU kan zeer zacht zijn tot zeer hard en bestaat daarom uit een breed palet van chemische verbindingen. Toepassingen zijn spuitgegoten autopanelen tot benzineslangen en chemisch bestendige kabelisolatie.

Kunststoffen zijn makkelijk vorm te geven in de vloeibare fase dankzij de lage smeltemperatuur. Dit houdt in dat de atomen relatief beweeglijk zijn. Hierdoor kunnen kunststofproducten bij kamertemperatuur vervormen als er krachten op de kunststof worden uitgeoefend. Dit noemt men **kruip**.

Door materialen toe te voegen met een hogere smeltemperatuur kan men dit tegengaan. Er ontstaat dan een kruipbestendig materiaal. Dit gemengde materiaal is een voorbeeld van een **composiet**.

### 1.5 Composieten

Bij het ontwikkelen van een composiet is het uitgangspunt dat de uitgangsmaterialen afzonderlijk herkenbaar blijven en dat het ene materiaal versterkte eigenschappen aan het andere meegeeft.

In het mengsel PS/PPO krijgt polystyreen (PS) slagvastheid van het rubber polyfenyleenoxide (PPO) en het PPO krijgt meer sterkte van PS.

Composieten bestaan uit matrixmateriaal en vulmateriaal. Aan het matrixmateriaal worden vulstoffen toegevoegd om specifieke eigenschappen te verbeteren. Matrixmateriaal is in feite het basismateriaal.

Er wordt onderscheid gemaakt tussen mengcomposieten en laminaatmaterialen.

PS/PPO is een voorbeeld van een mengcomposiet omdat het bestaat uit een homogeen mengsel van matrix en toevoegmateriaal.

Laminaatmateriaal is opgebouwd uit lagen van verschillende materialen, het glasvezelversterkte epoxy in autodaken, vliegtuigonderdelen, zeiljachten, surfplanken en dienbladen is hiervan een voorbeeld. Dit composiet zorgt voor extra sterkte en stijfheid.

Er zijn grofweg drie productiemethoden voor dit soort composieten:

- hand-lay-up methode: vezelmatten worden op net aangemaakte thermohardende vloeistof verspreid en harden uit,
- lange vezels worden door een bad geleid om buizen te wikkelen of profielen te maken of:
- korte vezels of deeltjes worden van tevoren gemengd met kunststof in poedervorm of granulaat. Hierna wordt het in een vorm geperst. Dit wordt toegepast bij de productie van microchipbehuizingen om de chip vormvast te houden bij temperatuurverhoging.

Een vervolg op de vezelversterkte thermoharders zijn de vezelversterkte thermoplasten. Deze kunnen dan met vulstoffen als korte vezels of glasdeeltjes gespuitspuit worden. Dit wordt toegepast bij de productie van behuizingen voor handgereedschappen. De behuizing wordt sterker en als het handgereedschap warm wordt blijft de behuizing sterk en stijf. Voordelen van vezelversterkte thermoplasten ten opzichte van vezelversterkte thermoharders zijn onder andere:



- grotere taaiheid;
- grotere sterkte;
- beter recyclebaar;
- hogere oppervlaktekwaliteit en:
- meer kleurmogelijkheden.

Een nadeel is dat vezelversterkte thermoplasten minder krasvast zijn.

In de volgende hoofdstukken 2,3 en 4 ga ik dieper in op de eigenschappen, de verwerking en de toepassingen van kunststoffen

## Hoofdstuk 2 Verklaring voor de eigenschappen en het gedrag van de kunststoffen.

Door de moleculaire opbouw en structuur bezitten kunststoffen eigenschappen die sterk afwijken van metalen en keramieken.

Ze zijn opgebouwd uit een mengsel van extreem grote moleculen: polymeren. Molmassa's liggen doorgaans tussen de  $10^4$  en  $10^7$  g/mol.

Polymeren zijn meestal lange draadvormige ketens, soms vertakt en in bepaalde gevallen langs chemische weg met elkaar verknoopt waardoor een driedimensionaal netwerk ontstaat. Deze opbouw heeft grote invloed op de eigenschappen.

In het vorige hoofdstuk zijn de kunststoffen grofweg onderverdeeld in vier groepen namelijk;

- thermoplasten
- thermoharders
- elastomeren en
- vezelversterkte kunststoffen

Om meer inzicht in de eigenschappen en het gedrag van kunststof te krijgen beschrijf ik het fabriceren van kunststof in hoofdstuk 2.1, de moleculaire structuur in hoofdstuk 2.2 en de toevoegmaterialen in hoofdstuk 2.3.

### 2.1 De fabricage van kunststof.

In de raffinaderij wordt aardolie door destillatie in meerdere fracties gescheiden. In een fractioneertoren worden gas, benzine, petroleum en gasolie bij verschillende temperaturen afgescheiden. Het restproduct, bitumen, wordt bij de wegenbouw gebruikt.

De belangrijkste fractie voor de productie van kunststoffen is de ruwe benzine of **nafta**.

De ontstane benzine wordt in een thermisch splijtproces, **kraken**, omgevormd tot koolwaterstofverbindingen zoals ethyleen, propyleen en butyleen. Het monomeer is ontstaan.

Vervolgens wordt in een chemische reactor de kunststof gevormd. Hier worden de monomeren aan elkaar gekoppeld.

De monomeren hebben een bepaalde chemische structuur. Er treedt een reactie op die afhankelijk is van deze structuur. We onderscheiden de volgende reacties:

- polymerisatie
- polycondensatie
- polyadditie

#### polymerisatie

Het aaneenkoppelen van geschikte monomeren. Bij verhoogde druk en temperatuur en een katalysator of hulpstof worden de dubbele bindingen van de monomeren 'opengeknijpt'. Dit zijn de bouwstenen voor de keten. Er worden geen bijproducten gevormd. Bij PE wordt een monomeer gebruikt. Bij de kunststof SAN worden twee monomeren gebruikt. Bij de polymerisatiereactie van SAN wordt dan een copolymeer gevormd.

#### polycondensatie

Meestal vindt de reactie plaats tussen waterstof en een hydroxylgroep en wordt water gevormd. Voor deze reactie moet een monomeer twee of meer reactieve groepen hebben. De ene groep is een zuur en de andere een alcohol of amine. Er wordt een nieuwe binding gevormd en daarnaast wordt meestal water gevormd.

#### polyadditie

Een monomeer wordt via een kettingreactie gepolymeriseerd. Een reactor wordt met een hoge concentratie monomeer met minstens een dubbele binding gevuld. Daarna wordt een kleine hoeveelheid initiator toegevoegd die splitst in verbindingen met **vrije radicalen** onder invloed van warmte. Vrije radicalen zijn elektronen die een elektronenpaar willen vormen. Ze starten de kettingreactie door de zwakste binding tussen de dubbele binding te verbreken. Het radicaal vormt een covalente binding met het monomeer. Het vrije elektron gaat aan de andere zijde van het monomeer zitten en hierdoor wordt de staart van het radicaal langer. De

monomeren worden razendsnel opengeknippt en toegevoegd aan de keten. Zolang er vrije radicalen aanwezig zijn zal het proces doorgaan. De reactie zal dan ook weer moeten stoppen. Dit kan door twee radicalen met elkaar te laten reageren waardoor deze een verbinding vormen en daardoor verdwijnen. Maar door de hoge procestemperaturen kunnen de radicalen bij PE ook de binding tussen een koolstofatoom en een waterstofatoom verbreken. De polymeerketen wordt vertakt en het radicaal kan een verbinding aangaan met een radicaal van een vertakte keten en op die manier de polymerisatie stoppen. LDPE dat met polyadditie wordt gemaakt bevat dan ook veel vertakkingen. Er ontstaan geen nevenproducten omdat de reactie berust op uitwisseling van de waterstofatomen. De keuze van het fabricageproces is van invloed op de aanwezigheid van vertakkingen, de lengte van de vertakkingen en het moleculairgewicht.

Deze eigenschappen van de ketens hebben betrekking op de stijfheid, sterkte en de verwekingstemperatuur van de kunststof.

Er zijn kunststoffen ontwikkeld voor speciale toepassingen. Deze zijn opgebouwd uit meerdere typen monomeren. Een reactie van 2 monomeertypen noemen we een copolymeer en een reactie van meer dan twee monomeertypen noemen we een terpolymeer. Zo kan men bij wijze van spreken een oneindig aantal soorten kunststoffen maken en ook oudere polymeren konden met behulp van deze technieken verbeterd worden.

## 2.2 De moleculaire opbouw

De moleculaire opbouw is globaal in hoofdstuk 1 besproken, maar in deze paragraaf geef ik de relatie aan tussen structuur, eigenschappen en het gedrag van kunststoffen.

Binnen de moleculaire opbouw ga ik verder in op de ketenstructuur in paragraaf 2.2.1 en de molecuulmassa en de verdeling van de molecuulmassa in paragraaf 2.2.2.

Polymeren zijn opgebouwd uit veel macromoleculen. De interactiekrachten in het materiaal houden de moleculen bij elkaar. We onderscheiden hierbij:

- primaire interactiekrachten; ionbinding, metaalbinding en covalente binding.
- secundaire interactiekrachten; vanderwaalskrachten, dipoolmomenten en waterstofbruggen.

De primaire interactiekrachten werken op atomair niveau en de secundaire op moleculair niveau.

Primaire interactiekrachten zijn sterker dan de secundaire krachten die afhankelijk zijn van de afstand tussen de moleculen. Bij polymere materialen komen ionbindingen en metaalbindingen in de regel niet voor. We kunnen dan ook concluderen dat de covalente binding van de atomen de sterkste interactiekracht is.

**Verknoppingen** van de moleculen kunnen de sterkte ook vergroten. Onder spanning trekken de knopen zich vast en houden de moleculen dicht bij elkaar. Bij langere moleculen verplaatsen de ketens zich minder en vertonen om die reden vaker verknoppingen.

Elastomeren en thermoharders zijn vaak (bij hogere temperaturen) sterker door de driedimensionaal vernette structuur.

PE en PP zijn apolaire kunststoffen. Hierbij zijn de twee atomen waartussen zich de binding verbindt gelijk of het verschil in elektronegativiteit tussen verschillende atomen is erg klein.

Bij deze kunststoffen zijn de vanderwaalskrachten een maat voor de sterkte.

PVC, PA en PMMA zijn polaire kunststoffen. Hier draagt het dipoolmoment bij aan de sterkte.

Een belangrijk aspect ten aanzien van de eigenschappen en het gedrag van kunststoffen is de temperatuur.

Sterkte en stijfheid nemen af bij toenemende temperatuur. De sterkte wordt grotendeels bepaald door kristallisatie en de afstand tussen de moleculen. In de gekristalliseerde toestand is de dichtheid het grootst, de afstand tussen de moleculen is het kleinst en de sterkte het grootst.

De dichtheid van amorf thermoplasten wordt bepaald door de afkoelsnelheid van vloeibaar polymeer. Bij een hoge afkoelsnelheid wordt de vloeistofoestand als het ware ingevroren en

daardoor blijft er meer ruimte tussen de moleculen. Dit heeft een kleinere dichtheid als gevolg.

Bi toenemende temperatuur botsen de atomen harder op elkaar en neemt het molecuul meer ruimte in waardoor het materiaal uitzet en verzwakt.

Eigenschappen en gedrag van kunststoffen kan men beïnvloeden door **weekmakers**.

Dit zijn vaak kleine moleculen die vrije ruimtes opvullen maar ook op andere plaatsen tussen de moleculen gaan zitten. De kunststof zwelt op, de afstand tussen de moleculen wordt groter en de sterkte neemt af.

Door weekmakers wordt de beweeglijkheid van de moleculen vergroot en de stijfheid neemt af. Het lijkt op een smeermiddel tussen de moleculen.

Kalk, een anorgisch vulmiddel vult de vrije ruimte op en vermindert de ketenmobiliteit.

### 2.2.1 Moleculaire opbouw: de ketenstructuur

Een polymeer wordt aangegeven door middel van een fysische atoomstructuurformule.

Monomeermoleculen kunnen zich door covalente bindingen aan elkaar schakelen. Met een ruggengraat van koolstofatomen kunnen verschillende polymeren worden gemaakt. PE

wordt PVC door in het monomeer een waterstofatoom te vervangen door een chlooratoom.

Polymeerketens zijn ketens met een ingewikkelde driedimensionale structuur. De keten heeft de eigenschap dat hij spiraalvormig wil worden, het kunststofmolecuul kan dan ook worden voorgesteld als een ver uitgetrokken en beweeglijke spiraalveer.

Om een goed beeld van een kunststofmolecuul kunnen we deze dan ook voorstellen als lange, beweeglijke en plakkerige touwtjes in een uitgetrokken spiraal.

Een polymeer is dan een kluwen van spiraalvormige, beweeglijke en plakkerige touwtjes.

De ketens kunnen lineair, vertakt of crosslinked zijn. Door draaiingen om de covalente bindingen kunnen de ketens allerlei ruimtelijke vormen aannemen. Hierdoor vormt zich een kluwen van polymeerketens zonder enige regelmaat, de kunststof is **amorf**. Elke kunststof is geheel of deels amorf. Onder bepaalde voorwaarden kunnen enkele kunststoffen **kristalliseren**, maar de kunststof zal nooit totaal kristalliseren. Kristalliseren houdt in dat de moleculen zich gaan ordenen en naast elkaar gaan liggen, maar door extruderen worden de moleculen juist door elkaar gehutseld. Door draaien en schuiven moet het ordenen tot stand komen. Dit kost tijd en het ordenen gaat sneller bij een hogere temperatuur.

Om de kristallisatiegraad te verhogen worden spuitgietsproducten na het gieten en voor het afkoelen even vlak onder smelttemperatuur gehouden. Deze extra tijd zorgt voor een hogere kristallisatiegraad.

Ook kan het product langzaam worden afgekoeld, maar dit gaat ten koste van de procestijd.

Gevolg van kristalvorming is een fijnere structuur. Sterkte en stijfheid worden vooral door de structuur bepaald. Vandaar ook de verdeling in de vier hoofdgroepen, thermoplasten, thermoharders, elastomeren en vezelversterkte kunststoffen, op basis van hun structuur.

- Thermoplasten: weinig vertakte, lineaire structuur
- Thermoharders: fijnmazig, driedimensionaal netwerk
- Elastomeren: grofmazig netwerk met beweeglijke ketenstukken tussen de crosslinks.

Doordat ketens om de as kunnen draaien ontstaan trekspanningen. Hierdoor gaan de ketens gestrekt staan en uiteindelijk kan de keten zichzelf oprekken. Door het draaien wordt het polymeer slap. Om het draaien te verminderen voegt men meer secundaire bindingen toe. De stijfheid neemt dan toe. De stijfheid kan nog verder toenemen door meer covalente bindingen te vormen.

### 2.2.2 Moleculaire opbouw: de molecuulmassa

De molecuulmassa is van even groot belang als de structuur. In een polymeermateriaal zijn de ketens altijd van verschillende lengtes. De aangegeven ketenlengte is dus een gemiddelde. De molecuulmassa is dan ook een gemiddelde waarde. De molecuulmassa wordt meestal bepaald door de smeltindex te meten.

Een bepaald volume gesmolten polymeer wordt bij een bepaalde temperatuur en druk binnen een tijdsinterval door een gekalibreerde uitstroomopening gevoerd. Het aantal grammen dat per tien minuten uitstroomt is de **smeltindex**.

Deze hoeveelheid is afhankelijk van de viscositeit van het polymeer. De viscositeit is bij een bepaalde temperatuur evenredig aan de gewichtsgemiddelde molecuulmassa.

Is de viscositeit van een polymeer hoger, dan is ook de molecuulmassa groter.

Gevolg van een toenemende molecuulmassa is een grotere treksterkte en buigsterkte. De verwerkbaarheid in de vorm van gieten, persen of vormen neemt af.

Er zit dus een grens aan de molecuulmassa ten aanzien van de verwerkbaarheid.

### 2.3 Toevoegmaterialen

Voordat een kunststof geschikt is voor verdere verwerking worden er toevoegmaterialen bijgemengd voor speciale toepassingen.

Voorbeelden van toevoegmaterialen en hun doel:

toevoegmateriaal	Doel
Vulstoffen en vezels	Verandering mechanisch eigenschappen Verlaging van de prijs
Kleurstoffen	Materiaal inkleuren
Weekmakers	Slagvastheid verbeteren
Glijmiddel	Verwerking verbeteren
Stabilisatoren	Thermische degradatie tijdens verwerking tegengaan Vertraging van de veroudering UV invloeden verminderen
Vlamdovers	Brandvertraging
Geleidende stoffen	Verlaging van de weerstand
Antistatica	Statische oplading voorkomen tijdens gebruik
Vulkanisatiemiddel	Sterkte vergroten
Schuimmiddelen	Gewichtsreductie

**Vulstoffen** kunnen kleine deeltjes, korte vezels of kleine kogels van organisch of anorganische materialen zijn. Voorbeelden van organische materialen zijn cellulose en houtmeel. Voorbeelden van anorganische materialen zijn kalk en talk. Toevoeging van deze stoffen heeft onder andere invloed op de sterkte, de oppervlaktekwaliteit, de stijfheid, de rek en de slagvastheid van de kunststof.

Er worden glas- en textielvezels toegepast. Zoals gezegd verhogen ze de sterkte, tenzij er teveel wordt toegevoegd en er zwakke plekken ontstaan. Glasvezels kunnen problemen geven bij het spuitgietproces. Het glas veroorzaakt slijtage in de matrijswanden.

Een vulstof die harder is dan een polymeer verhoogt de slijtagesnelheid als dit polymeer glijdend contact maakt met een metaal.

Vezels kunnen anisotropie in het polymeer veroorzaken; in de 'versterkte' richting zijn de eigenschappen zoals de sterkte anders dan in de richting haaks op de versterking.

Naast mechanische eigenschappen kunnen vulstoffen ook van invloed zijn op bijvoorbeeld het verminderen van oxidatie en de invloed van UV-straling.

vulstof	effect
Anorganische vezels	Verbeterd maatvastheid Vermindert vochtabsorptievermogen Schurende werking
Glasvezel	Verhoogt de sterkte Vermindert vervormbaarheid Schurende werking
Holle microbol	Verlaagt de dichtheid Verbeterd het isolatievermogen Soms vermindering van sterkte
Kalk	Vulstof Kiemvormer voor kristallisatie Vermindert het plakken aan gereedschap
Koolstof	Verlaagt dielektrische eigenschappen Heeft schurende werking in amorfe toestand Als grafiet verbetert het glij-eigenschappen
Metaalpoeder	Verlaagt de soortelijke weerstand Bij voldoende hoeveelheid kan de kunststof een elektrische geleider worden
Molybdeendisulfide	Verlaagt de wrijvingscoëfficiënt
Roet	Kleurstof UV-stabilisator Verbeterd warmtegeleiding Verhoogt sterkte en slagsterkte Verbeterd dempend vermogen

### Kleurstoffen

Meestal wordt een kunststof gekleurd met een masterbatch, dit is een mengsel van kunststof en een hoge concentratie kleurstof.

**Weekmakers** verhogen de flexibiliteit en slagvastheid. Het werkt als een smeermiddel tussen de polymeerketens.

**Glijmiddelen** verbeteren de verwerking. Hoge verwerkingstemperaturen kunnen chemische degradatie veroorzaken. Door een glijmiddel in de vorm van een was of steeraat toe te voegen kan de temperatuur lager blijven.

**Stabilisatoren** worden ingezet om grote temperatuursverschillen en de degradatie als gevolg daarvan te voorkomen. Deze degradatie tijdens verwerking noemt men smeltbreuk. Een stabilisator als kalksteen of talk heeft een hoge warmtecapaciteit en beschermt het polymeer tegen temperatuurpieken. Deze pieken kunnen ontstaan door de wrijving in de extruder.

Het aantal gemiddelde molecuulmassa  $\overline{M}_n$  neemt af. De sterkte neemt af en het materiaal zet onregelmatig uit. Het kunststofmolecuul breekt en hierdoor reageren de vrijgekomen radicalen met het toevoegmateriaal.

**Brandvertragende middelen** veranderen het vloeigedrag bij verwarming en verhogen de zelfontbrandingstemperatuur. Eigenlijk wordt de zuurstofindex verlaagd of de vrije radicalen worden afgevangen.

**Geleidende stoffen** verlagen de oppervlakteweerstand door het bijmengen van koolstofvezels of metaalspanen.

**Schuimmiddelen** zorgen onder andere voor gewichtsreductie door een gas onder hoge druk in de kunststof te brengen. Een tweede methode is stoffen toevoegen die met elkaar reageren, deze stoffen vormen dan gassen. De derde methode is stoffen toevoegen die bij verwarming ontleden en gassen afscheiden. De ontstane gassen vormen dan een schuimlaag.

### **Hoofdstuk 3 Thermodynamica.**

In dit hoofdstuk beschrijf ik de processen die bij kunststoffen plaatsvinden op macroscopisch niveau. Dit zijn processen met betrekking tot grootheden die we zintuiglijk kunnen waarnemen zoals temperatuur, volume, druk en massa in een bepaalde toestand. Het beschrijven van deze processen in termen van macroscopische grootheden noemt men thermodynamica.

Ik beschrijf de thermodynamica van kunststof aan de hand van:

- 3.1 de glastoestand
- 3.2 de glastemperatuur
- 3.3 het kristallisatieproces

#### **3.1 De glastoestand**

Als een kunststof vanuit de vloeistoestand wordt afgekoeld, neemt de dichtheid toe. De thermische beweging van de moleculen en het volume nemen af. Kristallijne kunststoffen kristalliseren bij de smeltemperatuur. Bij kristallisatie komt warmte vrij, dus zal het materiaal net zolang op de smeltemperatuur blijven totdat het volledig is gekristalliseerd. De glastoestand is bereikt. Als een kunststof niet kan kristalliseren door een onregelmatige molecuulopbouw belandt de kunststof in de glastoestand in een amorfe structuur met een groter volume dan de gekristalliseerde kunststof.

#### **3.2 De glastemperatuur**

De **glastemperatuur** is de temperatuur waarbij een polymeer bros wordt bij koeling of zacht bij verwarming. Deze temperatuur is afhankelijk van de afkoelsnelheid. Verder is ook de thermische beweging en als gevolg daarvan de ketenflexibiliteit van belang. Bij een hoge ketenstijfheid hoort een hoge glastemperatuur.

De ketenstijfheid wordt bepaald door de stijfheid van de hoofdketen, grote zijgroepen en crosslinks.

#### **3.3 Kristallisatie**

Voor kristallisatie van kunststof is vereist:

- een regelmatige opbouw van de keten;
- de zijgroepen aan weerszijden van een atoom in de hoofdketen moeten gelijk (symmetrisch) zijn;
- of de zijgroepen zijn asymmetrisch maar voldoende klein.

Door kristallisatie worden de mechanische eigenschappen sterk gewijzigd omdat de ketens vaak dichter op elkaar liggen. Door hogere interactiekrachten gedraagt het materiaal zich sterker. De beweeglijkheid van de keten neemt af en daardoor neemt de stijfheid toe.

## **Hoofdstuk 4 Het verwerken van kunststoffen en hun gedragingen tijdens en na het produceren (degradatie).**

Kunststoffen kunnen op de volgende manieren worden verwerkt:

- gieten
- spuitgieten
- extruderen
- vervormen (vacuümvormen)
- verspanen
- vormblazen
- schuimen

### **4.1 De gedragingen**

Het productontwerp bepaalt de verwerkingmethode. Een koffiebeker met een wanddikte van 0,5 millimeter wordt bijvoorbeeld door middel van vacuümvormen geproduceerd. De volgende gedragingen tijdens het verwerken zijn waar te nemen:

- 4.1.1 viscositeit;
- 4.1.2 vulkanisatie;
- 4.1.3 die-swell;
- 4.1.4 slink en krimp;
- 4.1.5 versteviging door strekken.

#### **4.1.1 Viscositeit**

De viscositeit is een maat voor de stroperigheid van kunststof. De temperatuur is van invloed op de viscositeit. Bij een hoge viscositeit is de kunststof moeilijk te bewerken in de vloeibare toestand. Het kost dus veel energie om het materiaal te extruderen. Een hogere molecuulmassa heeft een afname van de beweeglijkheid van het molecuul ten gevolg. De viscositeit is dus onder andere afhankelijk van de temperatuur en de ketenlengte. Als kunststoffen worden verwerkt in de vloeibare fase is de smeltindex (Melt Flow Index) een belangrijke factor.

Viscositeit is afhankelijk van de kracht die wordt uitgeoefend op een vloeistof in evenwijdige richting (ook wel de afschuifspanning) in relatie met de snelheid in die richting (de afschuifsnelheid). Kleine ketens gedragen zich bij hoge afschuifsnelheden als weekmaker.

#### **4.1.2 Vulkanisatie**

Hierbij worden kunststofmoleculen langs chemische weg via crosslinks met elkaar verbonden. Er ontstaat een sterk, stijf maar minder sterk materiaal met een grofmazig driedimensionaal netwerk.

De kwaliteit van rubber of elastomeer wordt bepaald door de mate van vulkanisatie. Bij een toenemende vernettingsgraad nemen de sterkte en stijfheid toe. De glastemperatuur en de gebruikstemperatuur nemen hierdoor ook toe.

#### **4.1.3 Die-swell**

Dit is het gevolg van het visco-elastisch gedrag van een kunststof. Nadat de kunststof door een spuitmond is geperst zal deze na het verlaten van de spuitmond weer uitzetten.

Deze uitzetting is afhankelijk van:

- de doorzet;
- het conische gedeelte van de spuitmond;
- de ketenlengte;
- de molmassaverdeling

#### **4.1.4 Slink en krimp**

Verwerkingsprocessen waarbij thermoplasten worden verhit tot boven de smelttemperatuur leveren producten op die bij het afkoelen krimpen of slinken. Maat- en vormtoleranties zijn



moeilijk te realiseren. Bij precisiespuitgieten wordt deze krimp opgevangen door luchtbelletjes te injecteren.

Bij vacuümvormen moet het materiaal niet te snel vloeibaar worden, de kunststof moet een rubberachtige fase vertonen. Amorfe polymeren als PVC, PS, PMMA, PC en ABS zijn daarvoor geschikte kunststoffen. Semi-kristallijne polymeren als PP en PE hebben een te kleine rubberfase en zullen tijdens het transport van de verwarmingszone naar de matrijs ontoelaatbaar vervormen.

#### **4.1.5 Verstevinging door strekken**

Door koudvormen kunnen Semi-kristallijne materialen versteven. Een voorbeeld is krimpfolie. Als krimpfolie tot voorbij de vloeigrens wordt belast, wordt het doffer. De structuur van het polymeer verandert; er treedt kristallisatie op. Het polymeer wordt sterker.

### **4.2 Mechanische gedrag**

Het mechanisch gedrag is afhankelijk van:

- 4.2.1 temperatuur
- 4.2.2 elastisch gedrag
- 4.2.3 de structuur
- 4.2.4 molecuulmassa

#### **4.2.1 Temperatuur**

Kleine temperatuurveranderingen kunnen van grote invloed zijn op processen als kruip, relaxatie en veroudering. Dit is van groot belang omdat de glastemperatuur, waarbij deze processen optreden, van veel kunststoffen dicht bij de gebruikstemperatuur ligt.

#### **4.2.2 Elastisch gedrag**

Het elastisch gedrag is rond de glastemperatuur sterk temperatuurafhankelijk.

#### **4.2.3 De structuur**

De structuur heeft directe invloed op de mechanische eigenschappen. Door toevoeging van vezels, door kristallisatie of vulkanisatie nemen sterkte en stijfheid toe.

#### **4.2.4 De molecuulmassa**

Bij een toenemende aantal gemiddelde molecuulmassa neemt de sterkte toe. Bij zeer hoge molecuulmassa's neemt dit minder sterk toe of neemt zelfs weer af.

### **4.3 Degradatie van kunststoffen.**

Kunststoffen worden net als andere materialen met de tijd aangetast door de omgeving. Deze aantasting noemen we degradatie. Er zijn verschillende vormen van degradatie:

- 4.3.1 fysische veroudering**
- 4.3.2 chemische veroudering**
- 4.3.3 chemische aantasting**

Er is onderscheid te maken tussen de fysische veroudering en de chemische veroudering. Alleen bij chemische veroudering treedt er verandering in de chemische structuur op.

#### **4.3.1 Fysische veroudering**

Door tijdens de productie kunststoffen af te koelen van boven de glastemperatuur tot onder de glasovergangstemperatuur ( $T_g$ ) nemen de temperatuur en het volume af. Het volume neemt minder af dan de temperatuur. In de vloeistof- en rubberfase is veel vrij volume waarin de moleculen eenvoudig kunnen bewegen. Bij temperatuurafname tot de glastoestand vindt er ook volumeafname plaats. Het volume is minder sterk afgenomen maar de kunststof streeft naar een thermodynamisch evenwicht. Na verloop van tijd neemt het volume af en de kunststof verdicht zich. Dit noemt men volumerelaxatie.

De gevolgen zijn:

- hogere dichtheid
- stijver gedrag
- brosser gedrag in het slagtaai temperatuurgebied
- grotere weerstand tegen kruip
- grotere weerstand tegen spanningsrelaxatie
- hogere vloeispanning

#### **4.3.2 Chemische veroudering**

Hierbij verandert de chemische samenstelling langzaam door foto-oxidatie.

Foto-oxidatie ontstaat doordat fotonen uit zonnestraling door een molecuul worden geabsorbeerd en in aangeslagen toestand brengen. Als de opgenomen energie groter is dan de bindingenergie kan dissociatie van de moleculen optreden. Hierdoor valt het molecuul uiteen in vrije radicalen die zeer reactief zijn. Door de reactie kan ketenbreuk ontstaan wat weer leidt tot een lagere molecuulmassa. Er kan ook vernetting ontstaan. De kunststof wordt brosser aan het oppervlak.

Door ketenbreuk ontstaat:

- lagere rek bij breuk
- lagere breukspanning
- sterk verlies van de slagvastheid

Door vernetting ontstaat:

- grotere stijfheid
- lichte stijging van de vloeigrens
- grotere weerstand tegen kruip

#### **4.3.3 Chemische aantasting**

Meestal is het gevolg van chemische aantasting dat de bindingen tussen de monomeren worden doorgesneden. Dit is onomkeerbaar en door de veranderende samenstelling krijgt de kunststof andere eigenschappen.

De chemische samenstelling verandert snel door aantasting in de vorm van:

- oplossen
- permeatie
- spanningscorrosie
- invloeden van vocht

## **Hoofdstuk 5 De verwerking- en bewerkingsprocessen van kunststoffen.**

In dit hoofdstuk beschrijf ik de verwerkingsprocessen en bewerkingsprocessen vanuit drie fasetoestanden namelijk;

### **5.1 de vloeibare fase**

### **5.2 de rubberfase**

### **5.3 vaste toestand**

#### **5.1 De verwerkingstechnieken vanuit de vloeibare fase zijn:**

- 5.1.1 spuitgieten
- 5.1.2 2K-spuitgieten
- 5.1.3 spuitgieten met gasinjectie
- 5.1.4 spuitgietblazen
- 5.1.5 dompelen
- 5.1.6 extrusie
- 5.1.7 extrusieblazen
- 5.1.8 rotatiegieten
- 5.1.9 gieten
- 5.1.10 schuimen

#### **5.2 De verwerkingstechnieken vanuit de rubberfase zijn:**

- 5.2.1 kalanderen
- 5.2.2 vacuümvormen

#### **5.3 De bewerkingsprocessen vanuit de vaste toestand zijn:**

- 5.3.1 smeden
- 5.3.2 verspanen
- 5.3.3 rapid prototyping

#### **5.1 De verwerkingstechnieken vanuit de vloeibare fase**

##### **5.1.1 spuitgieten**

Een thermoplastisch polymeer wordt samen met bijbehorende vul- en kleurstoffen via een vultrechter aan een verwarmde cilindrische ruimte toegevoegd. Het materiaal wordt gesmolten en door een schroef of plunjer in een matrijs geperst. Daarna wordt de matrijs geopend en een uitstoter drukt een halfwarm eindproduct uit de geopende matrijs.

##### **5.1.2 2K- spuitgieten**

Hierbij worden twee kunststoffen in één matrijs gespoten. De eigenschappen van twee verschillende kunststoffen worden geïntegreerd in één product. Een tandenborstel is een voorbeeld van 2K-spuitgieten.

##### **5.1.3 spuitgieten met gasinjectie**

In de instromende smelt wordt een inert gas geïnjecteerd om dikkere spuitgietproducten te kunnen realiseren en om de maatnauwkeurigheid van het spuitgietproduct te verbeteren.

##### **5.1.4 spuitgietblazen**

Een voorvorm wordt gespuitspuitgiet en vervolgens opgeblazen in blaasvorm. Er zijn dus twee matrijzen nodig die hoge fabricagekosten als gevolg hebben. Een PET-fles is een bekend voorbeeld.

##### **5.1.5 dompelen**

Een vorm wordt ondergedompeld in vloeibaar zacht PVC of latex. Producten met ondersnijdingen zoals balgen worden op deze manier gemaakt.

#### 5.1.6 extrusie

Gesmolten polymeer wordt door een metalen matrijs geperst en vormen een continu eindproduct. Met behulp van co-extrusie kunnen verschillende polymeren of hetzelfde polymeer in verschillende kleuren samen worden geëxtrudeerd.

#### 5.1.7 extrusieblazen

Heet polymeer wordt tegen het binnenoppervlak van een tweedelige matrijs geblazen. In het midden van de gesloten matrijs wordt een zachte buis gevormd. De zachte buis wordt opgeblazen en tegen de matrijs gedrukt. Flessen met handvatten en jerrycans zijn voorbeelden van dit "vormblazen".

Bij folieblazen wordt een dunwandige geëxtrudeerde buis opgeblazen en daarna gekoeld en opgerold en verwerkt tot bijvoorbeeld zakken of tassen.

#### 5.1.8 rotatiegieten

Thermoplastisch materiaal wordt in een metalen matrijs gebracht, de matrijs wordt verwarmd en geroteerd. Het granulaat smelt na het contact met de matrijswand en vormt een schil in de vorm van de matrijs. Grote bakken als vuilnisbakken worden zo geproduceerd.

#### 5.1.9 gieten

Uit gesmolten polymeer of gekatalyseerde harders wordt een eindproduct gevormd door vloeibaar materiaal in een matrijs te gieten en te laten stollen of uitharden. Wals- en drumbekledingen kunnen zo worden geproduceerd.

#### 5.1.10 schuimen

In een metalen matrijs wordt een reagerend mengsel van polyesterharsen gegoten. Dit zet uit gedurende de reactie en vult de gehele matrijs.

### **5.2 de verwerkingstechnieken vanuit de rubberfase**

#### 5.2.1 kalanderen

Kalanderen is een methode om thermoplastische plaat of folie te maken. Het materiaal wordt tussen een serie verwarmde rollen geleid waarbij de afstand tussen de laatste twee rollen de dikte van het eindproduct bepaalt.

#### 5.2.2 vacuümvormen

Bij dit proces worden uit dunne platen kunststof driedimensionale producten gemaakt. Deze plaat wordt vastgeklemd tussen de matrijsranden en verwarmd tot het materiaal inzakt. Door een vacuüm wordt het tegen de matrijswand aangezogen en koelt het af. Amorphe kunststoffen als PVC, PS, PMMA, PC en ABS zijn voor dit proces goed geschikt in verband met hun brede rubberplateau. Met dit proces worden koffiebekertjes tot ligbaden gemaakt.

### **5.3 de bewerkingsprocessen vanuit de vaste toestand**

#### 5.3.1 smeden

Een voorwerp wordt door een matrijs koud geperst uit een geëxtrudeerde schijf of staaf. Onder andere tandwielen en pompwaaiers worden op deze manier gemaakt.

#### 5.3.2 verspanen

Verspanende bewerkingen zijn onder andere frezen, draaien, stansen en snijden. Er moet hierbij wel extra aandacht worden geschonken aan de eigenschappen van kunststoffen, zoals de verwekingstemperatuur, de matige warmtegeleiding en de geringe stijfheid.

#### 5.3.3 rapid prototyping

Dit is een verzamelnaam van vormgevingsprocessen waarbij het product wordt opgebouwd uit dunne laagjes uitgehard materiaal. Elke denkbare productvorm met uiteenlopende

wanddikte is mogelijk. Het wordt gebruikt bij zeer complexe, niet lossende producten of als vervaardiging voor modellen voor vacuümvormen.

#### **5.4 het verbinden van kunststoffen**

Kunststofverbindingen zijn:

- Lijmen.
- Lassen.
- Losneembare verbindingen.

De keuze voor een bepaalde verbindingstechniek is afhankelijk van het materiaal en de geometrie van het ontwerp. Lijmen zijn meestal polair en een kunststof als Polyethyleen is apolair. Deze kunststof is dus moeilijk te lijmen en wordt meestal gelast. Als lassen ook niet mogelijk is in verband met de geometrie van het ontwerp, wordt gekozen voor een losneembare verbinding. Voorbeelden van losneembare verbindingen zijn inserts en klikvingers.

## Hoofdstuk 6 Kunststoffen en hun toepassingen

In dit hoofdstuk behandel ik de toepassingen van:

### 6.1 thermoharders

### 6.2 rubbers en elastomeren

### 6.3 thermoplastische elastomeren

### 6.4 thermoplasten

### 6.5 polymeermengsels

#### 6.1 thermoharders

De meest toegepaste thermoharders zijn

afkorting	naam
PF	fenolformaldehyde
UF	ureumformaldehyde
MF	melamineformaldehyde
MP	melaminefenolaat
UP	onverzadigde polyesterhars
EP	epoxy
DAP	diallyltereftalaat
SI	siliconenhars

**PF** behoort tot de fenoplasten. Deze kenmerken zich door een hoge sterkte, stijfheid, hardheid en hoge thermische stabiliteit. Ze zijn bestand tegen organische oplosmiddelen, olie, vet, benzine, alcohol en water. Ze zijn niet bestand tegen sterke zuren en basen. Fenoplasten kunnen worden gemaakt door persen, spuitgieten en verspanen. Ze worden gebruikt in elektrische onderdelen als schakelkasten, in de machinebouw voor lagers en in het huishouden als isolator in de vorm van handgrepen voor pannen of grillapparatuur.

**UF, MF en MP** behoren tot de aminoplasten. Deze zijn kleurecht en zijn daardoor geschikt voor kleurvaste felgekleurde producten. Ze hebben een lage ontvlambaarheid en zijn zelfdovend. Verder zijn de eigenschappen vergelijkbaar met de eigenschappen van de fenoplasten zoals hierboven is beschreven.

Het wordt gebruikt als serviesgoed, behuizing van keukenmachines en gekleurde potjes voor cosmetica.

**UP** wordt vooral gebruikt als harsmatrix in composieten. De eigenschappen hangen dan ook af van de het type versterking zoals korte vezels, gestapelde glasvezelmatten of gewikkelde vezels. Door de hars warm uit te harden wordt een snelle gelijkmatige vernetting verkregen. De koudhardende soort moet warm worden nagehard of twee weken naharden op kamertemperatuur. Vezelversterkte polyesterharsen kunnen verwerkt worden door handlamineren, spuitgieten, persen en wikkelen. Ze hebben uitstekende elektrische isolatie eigenschappen en worden niet bros bij lage temperaturen. De chemische bestendigheid is afhankelijk van de opbouw. Polyesters zijn goed bestand tegen water, verdunde zuren, behalve zwavelzuur, benzine en alcoholische dranken.

Voorbeelden van polyester producten zijn carrosserieën, containers, satellietantennes en meubels. Het is een volwaardig constructiemateriaal dat metaal of hout kan vervangen.

**EP** wordt gebruikt als giethars. Eigenschappen en verwerking zijn gelijk aan UP, maar de verwerking van EP is eenvoudiger. De krimp is zeer gering en bij vernetting, een polyadditiereactie, ontstaat geen bijproduct. Onversterkte hars is bros en de slagvastheid is laag. Het is een uitstekende isolator. Het is goed bestand tegen verdunde zuren en basen, alcohol, benzine, mineraalolie en vetten. EP is beperkt bestand tegen warm water. Het is niet bestand tegen sterke zuren, ammoniak en aceton. De gietharsen worden gebruikt voor vervaardiging van onderdelen die blootstaan aan hoogspanning. De vezelversterkte EP wordt gebruikt in de luchtvaart- en automobiellindustrie. Daarnaast wordt EP toegepast in de

chemische industrie als transportleidingen. Ook ski's en springstokken worden van dit materiaal gemaakt.

**DAP** wordt vaak met glas of synthetische vezels versterkt en kenmerkt zich door een hoge gebruikstemperatuur tot boven 200 °C, goede weersbestendigheid in combinatie met uitstekende elektrisch isolerende eigenschappen onder extreme omgevingsinvloeden. Het wordt vooral toegepast in de ruimtevaart. Het wordt meestal geperst of gespuitsgiet.

**SI** wordt door de uitstekende elektrisch isolerende eigenschappen tot wel 300°C, waarbij ook de fysische en mechanische eigenschappen nauwelijks veranderen, gebruikt voor inbedding van kwetsbare onderdelen in computers en voor de vervaardiging van printplaten. Het is bestand tegen verdunde anorgische zuren, methanol en glycol, maar niet tegen geconcentreerde zuren en organische oplosmiddelen.

## 6.2 Rubber en elastomeren

De naam rubber wordt vaak gebruikt voor de volgende drie categorieën materialen:

1. Elastomeren; plastische grondstof voor rubberachtig product
2. Halffabricaat; een nog niet ge vulkaniseerd mengsel van een elastomeer
3. Eindproduct; het product met eigenschappen van rubber

In deze paragraaf worden de volgende, meest bekende elastomeren behandeld.

afkorting	naam
NR	Natuurrubber
IR	Isopreenrubber
SBR	Styreenbutadieenrubber
PBR	Polybutadieenrubber
CR	Chloropreenrubber
NBR	Nitrilrubber
EPM	Etheenpropeenrubber
IIR	Butylrubber
(F)VMQ	(Fluor)Siliconenrubber
FKM	Fluorrubber
CMS	Gechloorsulfoneerd poltetheen
AU/EU	Polyurethaan

**NR** wordt onder andere toegepast in autobanden, walsbekleding en stootblokken. Door snelle vervorming bij lage temperaturen kan het kristalliseren. Het heeft een hoge treksterkte, een hoge elasticiteit en heeft een grote weerstand tegen scheuren en vermoeiing. De chemische bestendigheid is laag en de maximale gebruikstemperatuur is ongeveer 70 °C.

**IR** heeft dezelfde moleculaire opbouw als NR, maar is een synthetische rubber. Het bevat minder verontreinigingen en neemt daardoor minder water op.

**SBR** De fysische en mechanische eigenschappen van SBR liggen iets lager dan NR, maar de weerstand tegen veroudering en slijtage is iets beter. De gebruikstemperatuur is 80 °C en het wordt toegepast in de loopvlakken van autobanden en transportbanden.

**PBR** wordt bijna altijd gebruikt in combinatie met NR en SBR vanwege de grote elasticiteit, weerstand tegen slijtage en geringe warmteontwikkeling bij dynamische belasting.

**CR** heeft een goede weerstand tegen ozon en diverse oplosmiddelen en het is zelfdovend. De fysische en mechanische eigenschappen van CR liggen iets lager dan NR, maar de maximale gebruikstemperatuur ligt iets boven 100 °C. Het wordt toegepast in O-ringen en trillingsdempers.

**NBR** wordt vooral toegepast in de automobielenindustrie in de vorm van afdichtingen en slangen voor olie en benzinetransport. Het is dan ook uitstekend bestand tegen olie, benzine en oplosmiddelen. Bij lage temperatuur wordt het stijf en de bestendigheid tegen ozon is laag.

**EP(D)M** Het verschil tussen EPM en EPDM is dat in EPDM een derde monomeer is ingebouwd waardoor vulkanisatie met zwavel mogelijk is. Het is zeer goed bestand tegen hoge temperatuur, weersinvloeden en ozon. Daarnaast is het goed bestand tegen basen, zuren en enkele oplosmiddelen. Het wordt toegepast in kabelommanteling en profielen.

**IIR** heeft een geringe permeabiliteit voor gassen. Het wordt vaak gebruikt om binnenbanden te produceren. De mechanische eigenschappen zijn ten opzichte van de andere elastomeren matig maar de weerstand tegen oxidatie, ozon en slijtage is heel goed. Het wordt vaak toegepast als tankbekleding en folies voor waterreservoirs.

**(F)VMQ** zijn toepasbaar in een temperatuurgebied van -70 tot 200 °C, maar hebben een geringe mechanische sterkte. VMQ is matig bestand tegen olie, vet en diverse oplosmiddelen, FVMQ is daar beter tegen bestand. Het wordt toegepast in de auto- en voedingsindustrie in afdichting die bloot staan aan hoge temperaturen. Het wordt ook toegepast in het menselijk lichaam omdat het hierin neutraal reageert.

**FKM** is goed bestand tegen olie, vet en diverse oplosmiddelen en heeft een maximale gebruikstemperatuur tot 200 °C. Vanwege de hoge kostprijs wordt het beperkt toegepast in satellieten en raketten.

**CMS** is sterker dan SBR, bestand tegen ozon en een goede elektrische isolator. Het wordt toegepast in elektrische isolatie in hoogspanningsinstallaties.

**AU/EU** zijn bijzonder sterk en goed bestand tegen slijtage. De bestendigheid tegen olie is heel goed, tegen chemicaliën matig en tegen warm water slecht. De hardheid neemt met toenemende vulkanisatiegraad toe. Het wordt gebruikt als materiaal voor drukrollen in de grafische industrie en er worden veel tandwielen en getande V-snaren van gemaakt.

### 6.3 Thermoplastische elastomeren

afkorting	naam
TEEE/TPE-E	Copolyesterether
TPU	Thermoplastisch polyurethaan



#### 6.4 thermoplasten

afkorting	naam
PE	Polyetheen
LDPE	Lage dichtheid polyetheen
HDPE	Hoge dichtheid polyetheen
UHMPE	Ultrahoogmoleculair polyetheen
PP	Polypropeen
PB	Polybuteen
PMP	Polymethylpenteen
PA	Polyamide/nylon
PBT/PET	Polybutyleentereftalaat/Polyetheentereftalaat
PFTE	Polytetrafluoretheen (Teflon)
PVC	Polyvinylchloride
PMMA	Polymethylmethacrylaat (plexiglas)
PC	Polycarbonaat

**PE** is onder te verdelen in 6 soorten; LDPE, LLDPE, HDPE, MDPE, HMPE EN UHMWPE. Wordt meestal via spuitgieten, extrusie, extrusieblazen, of warmomvormen bewerkt. De verlijmbaarheid is slecht. Het is een apolaire kunststof, daarom moet er een voorbehandeling aan het oppervlak plaatsvinden om PE te lakken, bedrukken of lijmen. Het is bestand tegen verdunde zuren, logen en zoutoplossingen. Het is niet bestand tegen sterk oxiderende stoffen. De permeabiliteit van zuurstof en andere geur- en smaakstoffen is hoog in vergelijking met andere kunststoffen.

**PP** is stijver en harder dan PE, maar de slagvastheid neemt onder 0 °C sterk af. Het is bestand tegen waterige oplossingen van anorganische zouten, alcohol en enkele oliën. PP is niet bestand tegen sterke oxidatiemiddelen en slecht bestand tegen glijdend contact met koper. Het is uitstekend te spuitgieten, goed te lassen, maar zeer slecht te lijmen. Het is te bedrukken en te lakken waarbij de hechting verbetert door afbranden of een vlamboog. PP is voedselveilig en goed te steriliseren en wordt daarom toegepast in medische producten.

**PB** heeft een hogere molecuulmassa dan PE en PP en daardoor is de kruipsterkte en de weerstand tegen spanningscorrosie beter. Het wordt gebruikt voor binnenbekleding van vaten en buizen, voor buizen en flenzen van waterleidingen en voor bekleding van hoogspanningskabels.

**PMP** is transparant en heeft een hoge stijfheid, goede kruipeigenschappen. Maar het is bros en heeft een lage slagvastheid. Het wordt verwerkt via spuitgieten. PMP wordt toegepast in steriliseerbare medische apparatuur, kijkglazen en doorzichtige behuizingen.

**PA**, ook wel nylon, is onder te verdelen in 6 verschillende polyamiden. In het algemeen is de bestendigheid tegen oplosmiddelen, vet, benzine diesel en water goed. De bestendigheid tegen zuren en sterke basen is slecht.

**PBT en PET** worden vaak in constructies toegepast. PET wordt ook gebruikt in blaasproducten als flessen en folies. Ze zijn sterk en stijf, hebben een goede weerstand tegen kruip en een goed taaiheid. Ze worden daarom vaak gebruikt voor het fabriceren van precisie onderdelen.

**PTFE**, bekend onder de handelsnaam Teflon heeft een zeer goede chemische en thermische bestendigheid. Het is uitstekend bestand tegen UV-straling. Het kan worden toegepast van -200 °C tot 260 °C. Het wordt toegepast als lagers, slangenaafdichtingen, bekledingen, laboratoriumgereedschap en coatings in bakvormen en pannen.

**PVC** Is beschikbaar als hard en zacht PVC. Hard PVC bevat geen weekmakers en is een goed constructiemateriaal. Het wordt gebruikt voor waterleidingen, riolering, goten en kozijnen. Door toevoeging van een weekmaker neemt de elasticiteitsmodus af en wordt het rubberachtig, zacht PVC. Zacht PVC wordt gebruikt voor interieur delen van auto's, slangen, laarzen en vloeren. Het wordt geëxtrudeerd, maar het kan ook gespuitspuit worden.

**PMMA** is een kleurloze kunststof die beter bekend staat als plexiglas. Het is sterk, hard, stijf maar bros. De chemische bestendigheid tegen anorganische vloeistoffen is gering. De weersbestendigheid en UV- bestendigheid zijn goed. Het is verwerkbaar door spuitgieten en extruderen, maar ook door gieten. Straatverlichting, achterlichten, verkeerslichten en vizieren voor helmen zijn voorbeelden van producten van PMMA.

**PC** heeft alle goede eigenschappen van metalen, glas en kunststoffen. Het is spuitgietbaar en wordt toegepast in cd's, dvd's en lenzen. PC is goed lasbaar en verlijmbaar met oplosmiddellijmen.

### **6.5 Polymeermengsels**

Er worden steeds meer polymeermengsels ingezet om de eigenschappen van een materiaal te verbeteren. Als er geen polymeer beschikbaar is met de gewenste eigenschappen, is een mengsel meestal de beste oplossing. De reden hiervoor is dat het ontwikkelen van een nieuwe kunststof doorgaans tien jaar kost, terwijl de ontwikkeling van een kunststofmengsel gemiddeld drie jaar kost. Daarnaast is de prijs/prestatieverhouding meestal gunstig.

## Hoofdstuk 7 Bioplastics

### 7.1 Inleiding

Bio-kunststoffen zijn gemaakt op basis van agrogrondstoffen en worden daarom gezien als duurzaam. Veel bio-kunststoffen zijn daarnaast biologisch afbreekbaar en kunnen als verpakkingsmateriaal samen met de voedselresten gecomposteerd worden.

De definitie van bio-kunststoffen is niet eenduidig. Vaak wordt onderstaande definitie gebruikt:

Bio-kunststoffen zijn gemaakt uit hernieuwbare grondstoffen en zijn in het algemeen zelf opnieuw te gebruiken.

Bio-kunststoffen zijn gemaakt uit één of meer biopolymeren, waaraan eventueel additieven toegevoegd kunnen zijn om de eigenschappen, zoals de UV bestendigheid, produceerbaarheid of flexibiliteit, te verbeteren. Als grondstoffen voor additieven kan behalve hernieuwbare grondstoffen, ook aardolie gebruikt worden.

Een bekend en oud voorbeeld van een biopolymeer is cellofaan. Het is gemaakt van cellulose en samen met caseïne één van de oudste biopolymeren. Van caseïne, een dierlijk eiwit dat voorkomt in melk, werden in het verleden bijvoorbeeld knoopjes gemaakt.

Biopolymeren zijn dus niet nieuw, maar wel zeer actueel. Door onder andere de stijgende olieprijs/tekorten, CO<sub>2</sub>-emissies, energiebesparende productie, regelgeving, geopolitieke ontwikkelingen en consumentenbewustzijn komen bio-gebaseerde energiebronnen en polymeren steeds meer in de belangstelling. Ook zijn er veel initiatieven voor de ontwikkeling van nieuwe polymeren uit natuurlijke grondstoffen. Er zijn wereldwijd veel verschillende definities van biopolymeren. Een voorbeeld:

Biopolymeren zijn polymeren die worden geproduceerd uit natuurlijke hernieuwbare grondstoffen.

#### Voordelen:

- Biopolymeren worden geproduceerd uit hernieuwbare grondstoffen. Hierdoor is men minder afhankelijk van fossiele grondstoffen en producenten hiervan. Daarbij moeten we er ons bewust van zijn dat we wel afhankelijker kunnen worden van nieuwe grondstoffen en de daarbij horende producenten.
- De eigenschappen van biopolymeren lijken steeds meer op de eigenschappen van petrochemische kunststoffen. Dit komt ondermeer door additieven en voortschrijdende productietechnieken. Maar het is nog niet duidelijk of ze alle eigenschappen van de 'petrochemische kunststoffen' kunnen krijgen. Ook zijn de gebruikte additieven niet altijd afbreekbaar.
- Biopolymeren zijn in veel gevallen een duurzaam alternatief voor petrochemische kunststoffen. Het grote voordeel is dat bioplastics soms kunnen worden toegepast in een gesloten kringloop, ook wel cradle-to-cradle geheten (C2C). Dit geldt niet alleen voor bioplastics. Sommige petrochemische kunststoffen kunnen namelijk ook in een gesloten kringloop gebruikt worden, bijvoorbeeld PET flessen. Met toepassing in een gesloten kringloop wordt het verbruik van fossiele brandstoffen verminderd en de uitstoot van CO<sub>2</sub> beperkt.

#### Nadelen:

- Voor biopolymeren is veel grondoppervlak en water nodig. Daarmee concurreren biopolymeren bijvoorbeeld met de voedselproductie in arme landen.
- De prijs van bio-kunststoffen ligt momenteel nog hoger dan van petrochemische kunststoffen. Het prijsverschil zal echter van tijd tot tijd verschillen. Enerzijds omdat de olieprijs, die van invloed is op de prijs van petrochemische kunststoffen, niet constant is. En anderzijds omdat de prijs van de natuurlijke grondstoffen varieert

doordat deze marktafhankelijk is. Een mislukte oogst kan bijvoorbeeld leiden tot hogere prijzen.

- Het is (nog) niet mogelijk in het productieproces om alle eigenschappen van petrochemische kunststoffen met biopolymeren te realiseren. Zo kunnen sommige bio-kunststoffen slecht tegen hitte en vocht.

## **7.2 Categorieën bioplastics**

Bioplastics verschillen onderling sterk van elkaar. Net als de conventionele kunststoffen is het mogelijk om verschillende varianten te produceren die zeer verschillende eigenschappen hebben. Bioplastics kunnen worden verdeeld in de volgende vier categorieën:

### **7.2.1 Plastics uit polymeren van natuurlijke oorsprong**

### **7.2.2 Plastics uit monomeren van natuurlijke oorsprong**

### **7.2.3 Plastics gemaakt door micro-organismen**

### **7.2.4 Plastics op basis van aardolie**

#### **7.2.1 Plastics uit polymeren van natuurlijke oorsprong**

Plastics uit polymeren van natuurlijke oorsprong zijn polymeren die direct worden geëxtraheerd en gewonnen uit biomassa zoals bijvoorbeeld hout, maïs, tarwe, rijst en aardappels. Voorbeelden hiervan zijn zetmeel en cellulose.

#### **7.2.2 Plastics uit monomeren van natuurlijke oorsprong**

Plastics kunnen worden opgebouwd uit monomeren van natuurlijke oorsprong. Vaak wordt voor de productie gebruik gemaakt van klassieke chemische synthese. De monomeren daarentegen worden vaak op een biotechnologische wijze verkregen uit agrogrondstoffen. Hierbij worden naast chemische en fysische omzettingen ook enzymatische en microbiologische omzettingprocessen gebruikt. Voorbeeld is Poly Lactic Acid (PLA) op basis van melkzuur.

#### **7.2.3 Plastics gemaakt door micro-organismen**

Plastics gemaakt door micro-organismen zijn plastics die worden geproduceerd door bacteriën, gisten of planten.

#### **7.2.4 Plastics op basis van aardolie**

Er bestaan ook bioplastics die wel biologisch afbreekbaar en composteerbaar zijn maar die volledig zijn vervaardigd op basis van synthetische (op aardolie gebaseerde) monomeren. In het algemeen kan worden aangegeven dat bioplastics qua verwerkbaarheid sterk lijken op PE, PP en PET.

Ook met betrekking tot eigenschappen zijn ze te vergelijken. Afwijkend is bijvoorbeeld dat de composteerbare plastics op dit moment minder goed tegen hitte kunnen.

In de volgende hoofdstukken wordt voor elk van de beschreven vier types bioplastics ingegaan op de herkomst, verwerking en beschikbaarheid. Daarnaast wordt ingegaan op specifieke eigenschappen en huidige toepassingsgebieden in het algemeen en als verpakkingsmateriaal in het bijzonder.

## 7.3 Herkomst, verwerking en eigenschappen van bioplastics

### 7.3.1 Plastics uit polymeren van natuurlijke oorsprong

Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen zetmeel en cellulose.

#### 7.3.1.a Zetmeel

##### Herkomst

Zetmeel is een polymeer van natuurlijke afkomst. Commerciële bronnen van zetmeel zijn maïs, tarwe, rijst en aardappelen. De beschikbaarheid is groot, meer dan 25 miljoen ton per jaar.

Daardoor is de prijs laag. Zetmeel is geen uniform materiaal, het bestaat uit twee types van glucosepolymeren: een laagmoleculair lineair polymeer genaamd amylose en een hoogmoleculair vertakt polymeer genaamd amylopectine.

##### Verwerking en beschikbaarheid

Zetmeel kan via extrusie verwerkt worden tot halffabricaat, het zogenaamde thermoplastisch zetmeel of Thermoplastic Starch (TPS). Hierna vindt verdere verwerking plaats tot (plastic) eindproduct door middel van spuitgieten, folieblazen, extrusie, schuimen of gieten.

Thermoplastisch zetmeel wordt in bulk geproduceerd in verschillende kwaliteiten. Om een flexibeler en een lager watergevoelig eindproduct te verkrijgen, worden biologisch afbreekbare weekmakers gebruikt. Weekmakers verlagen de watergevoeligheid en verminderen bacteriegroei. Ook worden vaak mengsels of blends van thermoplastisch zetmeel en bioplastics op basis van aardolie gebruikt. Hierdoor neemt eveneens de watergevoeligheid af en kunnen de materiaaleigenschappen van het eindproduct worden aangepast. Dit soort polymeren wordt ook toegevoegd om flexibelere eindproducten te maken.

##### Specifieke eigenschappen

Een specifieke materiaaleigenschap van zetmeelplastic is de gasbarrière. Thermoplastisch zetmeel heeft namelijk een relatief lage doorlatendheid van CO<sub>2</sub> en zuurstof en hoge doorlatendheid van waterdamp. Dit zijn belangrijke eigenschappen voor de houdbaarheid van voedsel. Een andere eigenschap is de hoge gevoeligheid voor water. In vergelijking met PE en PP is folie op basis van zetmeel vaak flexibeler en zachter. Tenslotte (b)lijkt het lastig om volledig transparante folies te ontwikkelen.

##### Verpakkingstoepassingen

Een grote markt voor thermoplastisch zetmeel wordt ingenomen in de schuimindustrie. Loosefill schuimen op basis van zetmeel omvatten ongeveer 50% van het toepassingsgebied van thermoplastisch zetmeel. Andere belangrijke verpakkingstoepassingen zijn folies, draagtassen en geschuimde trays.

##### Andere toepassingen

Enkele andere toepassingen van zetmeel zijn dierenvoeding en -speeltjes, plantenspotten en zogenaamd mulch-folie dat wordt ingezet ten behoeve van oogstvervroeging en onkruidonderdrukking.

### 7.3.1.b Cellulose

#### Herkomst

Cellulose is net zoals zetmeel een polymeer van natuurlijke afkomst. Het is het belangrijkste bestanddeel van de celwanden van planten. De beschikbaarheid van cellulose is zeer groot. Cellulose wordt hoofdzakelijk gewonnen uit bomen waarin cellulose (50%) in combinatie met bijvoorbeeld hemicellulose en lignines voorkomt. Ook uit diverse planten wordt cellulose gewonnen. Cellulose is een hoogmoleculair hoogkristallijn lineair polymeer dat niet smelt en niet oplosbaar is in gangbare oplosmiddelen.

#### Verwerking en beschikbaarheid

Van cellulose kunnen grofweg drie soorten biopolymeren gemaakt worden. Dit zijn materiaal gemaakt van:

1. Natuurlijke cellulosevezel.
2. Geregenereerd cellulose.
3. Gemodificeerd cellulose.

#### 1 Natuurlijke cellulosevezel

Papier, karton en ook jute is gemaakt van natuurlijke cellulosevezels. Deze vezels worden, in het geval van papier en karton, los aan elkaar geplakt door een binder en in het geval van jute worden cellulosevezels gesponnen en geweven. In de meeste gevallen worden materialen die zijn gemaakt van natuurlijke cellulosevezels erkend als composteerbaar. Gebruikte binders of additieven kunnen echter een nadelige invloed hebben.

#### 2 Geregenereerd cellulose

De vakterm voor cellofaan is geregenereerd cellulose. Dit materiaal wordt verkregen door cellulose tijdelijk gedurende de verwerking te modificeren. Dit is noodzakelijk omdat cellulose niet thermoplastisch verwerkbaar is en niet oplosbaar is in gangbare oplosmiddelen. In het cellofaan blijven de goede eigenschappen van cellulose (hoge temperatuurstabiliteit en hoge sterkte) behouden. Geregenereerd cellulose is net als natuurlijk cellulose niet sealbaar. Om het materiaal sealbaar te maken wordt een laagje thermoplastisch niet-biologisch afbreekbaar polymeer aangebracht. Er is ook geregenereerd cellulosefilm die is voorzien van een biologisch afbreekbare laag, waardoor er een composteerbare geregenereerde cellulose verpakkingstof beschikbaar is.

#### 3 Gemodificeerd cellulose

Cellulose kan ook chemisch worden gemodificeerd tot thermoplastisch verwerkbaar cellulose. Bekende varianten zijn celluloseacetaat, -butyraat en -propionaat. Deze varianten voldoen echter niet aan de Europese composteerbaarheidsnorm voor verpakkingen. Er zijn echter ook biologisch afbreekbare varianten beschikbaar gekomen die wel aan deze norm voldoen. Voorbeeld is cellulosediacetaat, dat qua verwerking vergelijkbaar is aan thermoplastisch zetmeel. Dit wil zeggen dat het thermoplastisch verwerkbaar is tot geblazen film, diepgetrokken bakje of gespuitsgiete bloempot als er voldoende weekmaker wordt toegevoegd.

#### Specifieke eigenschappen

Cellulose materialen zijn zeer transparant, vochtbestendig en hebben een minder goed geheugen. Hierdoor zal het materiaal na vervorming minder snel in haar oorspronkelijke vorm terugkeren. Een herkenbare eigenschap van cellofaan is het knisperen.

#### Verpakkingstoepassingen

Mogelijke toepassingen van de nieuwe composteerbare cellulosegebaseerde materialen zijn verpakkingen voor snoepgoed, koekjes, maar ook groente en fruit.

### 7.3.2 Plastics uit monomeren van natuurlijke oorsprong

Polymelkzuur (PLA) is momenteel het meest commercieel gebruikte en meest bekende bioplastic op basis van monomeren van natuurlijke oorsprong.

#### Herkomst

Polymelkzuur (PLA) is een polymeer vervaardigd uit melkzuur. Melkzuur wordt geproduceerd door suikers of zetmeel te fermenteren. Deze suikers worden momenteel nog gewonnen uit landbouwgewassen als maïs, maar in de toekomst kunnen waarschijnlijk ook agrarische nevenstromen worden gebruikt zoals melkwei, resten van maïskolven en stro. Het monomeer melkzuur is in twee verschillende isomeren verkrijgbaar, de D- en L-vorm. Na polymerisatie kan dus een aantal verschillende polymeren worden vervaardigd, zuiver D- of L-polymelkzuur of combinaties. Poly-L-melkzuur is vrijwel niet biologisch afbreekbaar, terwijl polymelkzuur uit D en L-isomeren al binnen enkele weken afgebroken worden.

#### Verwerking en beschikbaarheid

Het volledig transparante PLA kan door middel van (sheet)extrusie worden geëxtrudeerd tot folie. Uit deze sheets kunnen ook middels dieptrekken vormdelen gevormd worden (thermovorming). Van PLA kan ook net als bijvoorbeeld Polyethyleentereftalaat (PET) een fles worden geblazen. Het materiaal kan ook worden geschuimd. Daarnaast kan PLA ook goed worden verwerkt tot vezels (wovens en non-wovens).

#### Specifieke eigenschappen

De twee meest specifieke eigenschappen van PLA als verpakkingsmateriaal zijn de transparantie en de waterbestendigheid. Daarnaast heeft PLA zeer specifieke gasbarrière eigenschappen. Een andere typerende eigenschap van PLA-folie is dat het knispert of kraakt.

Bepaalde varianten van PLA hebben een minder goed geheugen, waardoor het materiaal na vervorming minder snel in haar oorspronkelijke vorm terug zal keren.

#### Verpakkings- en andere toepassingen

PLA is geschikt als verpakkingsmateriaal voor snoep, groente, fruit, koude dranken, vlees en zuivel. Melkzuur wordt ook geproduceerd in het menselijke lichaam. Mede daarom wordt PLA gebruikt in medische toepassingen. Een andere toepassing is als vezel in kleding en tapijt.

### 7.3.3 Plastics gemaakt door micro-organismen

#### Herkomst

Plastics zoals polyhydroxyalkanoaten (PHAs) kunnen worden geproduceerd door sommige bacteriën, gisten en planten. Bij planten en gisten is altijd genetische modificatie noodzakelijk om ze PHA's te laten produceren. Bij bacteriën wordt er gebruik gemaakt van genetische modificatie om de productiecapaciteit te verhogen of materiaaleigenschappen te veranderen.

#### Verwerking en beschikbaarheid

De eigenschappen van PHAs zijn afhankelijk van de monomeersamenstelling. Daardoor is het mogelijk om een grote variëteit te ontwikkelen. De meest bekende PHA Polyhydroxybutyraat (PHB) is een hoogkristallijn thermoplastisch materiaal, terwijl PHA's met een relatief gemiddelde ketenlengte elastomeren zijn met een laag smeltpunt en lage kristalliniteit.

#### Specifieke eigenschappen

Afhankelijk van de samenstelling kan er een grote lijn aan materiaaleigenschappen worden geproduceerd, van flexibel, rubberachtige tot rigide materialen. Daarbij is de lage water(damp) doorlatendheid (vergelijkbaar met LDPE) erg interessant.

#### Verpakkings- en andere toepassingen

Mogelijke toepassingen van PHAs zijn legio. Op dit moment zijn echter geen toepassingen op de markt. In het verleden zijn onder meer shampooflessen, credit cards en kleevers gemaakt van PHAs geproduceerd.



### **7.3 .4 Plastics op basis van aardolie**

#### **Herkomst**

Er bestaan ook bioplastics die composteerbaar zijn maar die zijn gemaakt uit aardolie. Op de markt zijn ondermeer beschikbaar poly(caprolacton) (PCL) en verschillende soorten alifatische co-polyesters. Deze bioplastics worden volgens een klassieke synthetische route vervaardigd uit aardolie. Echter, door specifieke processtappen te nemen is het mogelijk een biologisch afbreekbaar synthetisch plastic te maken.

Een voorbeeld is een containerzak voor de Gft-container, gemaakt van een blend van zetmeel en synthetische composteerbare polyesters. De zakken zijn doorzichtig, sterk en sluiten aan bij imago van het gebruiksdoel. De zakken zijn samen met de inhoud te composteren.

#### **Verwerking en beschikbaarheid**

De verwerkbaarheid van deze polyesters is vergelijkbaar met reguliere polyesters hoewel de verwerkingstemperatuur lager is.

#### **Specifieke eigenschappen**

Eigenschappen van deze polyesters zijn vergelijkbaar met reguliere polyestermaterialen. Vanwege de biologische afbreekbaarheid en daarmee de hoge prijs en vanwege het feit dat ze uit aardolie zijn vervaardigd worden polyesters veel in combinatie met één van de materialen uit de andere categorieën gebruikt. Zo worden deze materialen ingezet met zetmeel toegepast om de watergevoeligheid van het zetmeel te verminderen.

#### **Verpakkingstoepassingen**

Een mogelijke toepassing is te vinden in de foliemarkt als blend of laminaat maar ook als monomateriaal. Te denken valt aan zakken voor groente en fruit. Ook kunnen dit soort materialen worden gebruikt als laminaat in of op trays voor bijvoorbeeld vlees of visverpakking.

### **7.4 De afvalstroom**

Na gebruik kunnen bioplastics op verschillende manieren worden verwijderd.

#### **7.4.1 Storten.**

#### **7.4.2 Materiaal- en productrecycling.**

#### **7.4.3 Energieterugwinning.**

#### **7.4.4 Biologische recycling.**

#### **7.4.1 Storten**

Een weinig duurzame methode van afvalverwijdering is storten omdat de grondstof niet hergebruikt wordt. Er kleven twee belangrijke nadelen aan storten:

Het eerste nadeel is dat er voorzieningen getroffen dienen te worden om het weglekken van gevaarlijke stoffen naar het grondwater en/of het ontsnappen van ongewenste gassen te voorkomen. Dit moet continu gecontroleerd worden, ook als de stortplaats al gesloten is.

Een ander nadeel van storten is dat het relatief veel ruimte inneemt.

#### **7.4.2 Materiaal- en productrecycling**

Soms kan een product opnieuw worden gebruikt, of gerecycled worden zodat wordt bespaard op de grondstoffen voor nieuwe producten. Dit functioneert goed bij bijvoorbeeld productieafval. Voor plastics die terecht komen in het huishoudelijk afval of bijvoorbeeld afkomstig zijn uit de land- en tuinbouw blijkt recycling lastig omdat kleine verontreinigingen de kwaliteit van het materiaal doet afnemen. Daarom worden plastics die terecht komen in bijvoorbeeld huishoudelijk afval momenteel verbrand in afvalverbrandingsinstallaties.

Composteerbare verpakkingen kunnen daarnaast ook met het GFT-afval gecomposteerd worden.

#### 7.4.3 Energieterugwinning

Bij verbranding kan een deel van de energie teruggewonnen worden. Het rendement van huidige generaties afvalverbrandingsinstallaties is echter laag (circa 20%). Mogelijk kan dit rendement verhoogd worden als verpakkingsafval apart wordt ingezameld of na afloop gescheiden wordt en als brandstof in energiecentrales gebruikt kan worden.

#### 7.4.4 Biologische recycling

Bij biologische recycling wordt in Nederland snel gedacht aan het composteren van GFT-afval in industriële installaties. Daarbij wordt een deel van de koolstof omgezet in humusachtige verbindingen die vervolgens in de grond slechts langzaam afbreken (een soort CO<sub>2</sub>-opslag).

Het gebruik van compost in land- en tuinbouw draagt bij aan een duurzamer landgebruik (door bijvoorbeeld een verbeterde bodemstructuur of minder gebruik van kunstmest). Compost kan ook veen vervangen in potgrond waarmee op het gebruik van fossiele grondstoffen wordt bespaard. Daarnaast zijn composteerinstallaties minder kapitaalintensief en minder milieubelastend dan afvalverbrandingsinstallaties omdat bij het afvalverwerkingsproces minder toxische verbindingen worden gevormd.

Composteren van bioplastics kan ook thuis op de composthoop of in een speciaal vat. Het composteerproces bij dit zogenaamde thuiscomposteren werkt in theorie op dezelfde manier als bij industriële installaties. Voordeel is dat er geen transport van het afval nodig is, wat een milieutechnisch maar ook economisch voordeel oplevert. Nadeel is dat door onkundig gebruik en kleinschaligheid het composteringsproces lang niet altijd optimaal en volledig verloopt. Hierdoor kunnen schadelijke (broeikas-) gassen ontstaan en het gevolg daarvan is dat producten niet of niet volledig afbreken.

Door biologische activiteit stijgt in het composteringsproces de temperatuur.

Vergisting of biologische afbraak met eventueel biogasterugwinning is vergelijkbaar met compostering. Echter, hier vindt de biologische afbraak onder gedeeltelijke zuurstofloze condities plaats waardoor biogassen zoals methaan ontstaan. Deze gassen kunnen afgevangen worden en gebruikt worden om elektriciteit mee te maken, auto's op te laten rijden of eten op te koken.

Biologische afbraak in de natuur is de minst te controleren biologische recyclingmethode. In sommige gevallen kan echter biologische afbraak in de bodem uitkomst bieden. Zo is deze vorm van biologische afbraak erg interessant voor land- en tuinbouwtoepassingen, omdat de bioplastic producten na het functionele gebruik ondergeploegd kunnen worden. Het bespaart de boer of tuinder verwijdering- en afvalkosten. Nadeel is dat de mate en snelheid van biologische afbraak sterk afhangt van de biologische activiteit in de bodem, het bodemtype, de hoeveelheid neerslag en de warmte.

#### Zwerfafval

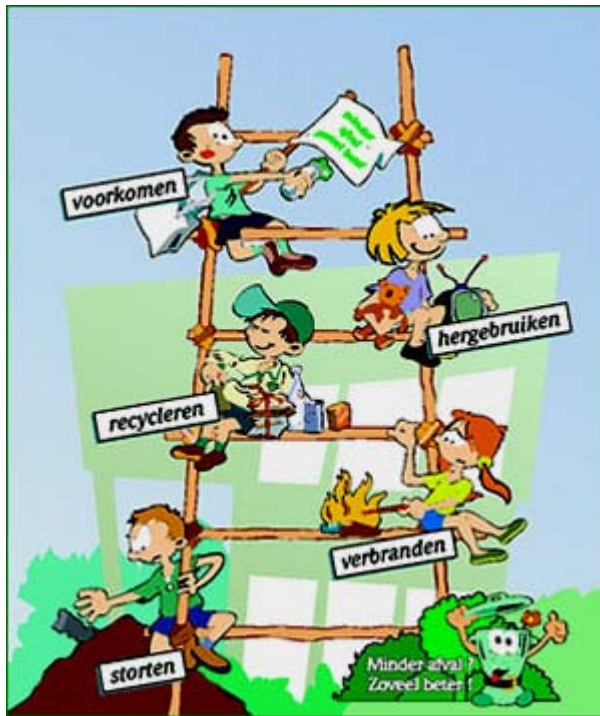
Vaak worden bioplastics ook voorgesteld als (deel)oplossing voor het zwerfafvalprobleem. Maar bioplastic producten zullen nooit volledig afbreken, omdat niet bekend is op welke plaats het bioplastic terecht komt.

#### Composteerbaarheid van biopolymeren

Composteerbaarheid van biopolymeren is slechts in enkele gevallen een voordeel. Ongeveer twintig jaar geleden werd het afvalprobleem als één van de grootste milieuproblemen gezien. Degradeerbare kunststoffen een uitkomst bieden voor dit probleem. In een aantal gevallen is dit inderdaad het geval. Bijvoorbeeld in de tuinbouwsector, waarbij plantenresten, mulchfolie en teelthulpmiddelen niet gescheiden hoeven te worden wanneer ze biobaseerd en biodegradeerbaar zijn. Ook in de medische sector worden biodegradeerbare kunststoffen gebruikt, bijvoorbeeld hechtdraad.

## 7.5 Ecologische voetafdruk

Wanneer naar figuur 1, de ladder van Lansink (een standaard op het gebied van afval



beheer) gekeken wordt, is te zien dat er voorkeuren zijn aan de manier van afval verwerken. Voorkomen heeft de voorkeur, storten moet zoveel mogelijk worden voorkomen. Een aantal van deze aspecten zijn moeilijk uit te voeren met kunststoffen die in verloop van tijd degraderen, zoals hergebruik, recycling. Een ander nadelig effect van storten of composteren zonder energiewinning, zijn de broeikasgassen die vrijkomen bij het degraderen. Theoretisch komen er bij degradatie (rotting) net zoveel broeikasgassen vrij als bij verbranding. Bij storten of composteren komt zelfs ook nog methaan vrij: een gas dat het broeikaseffect twintig keer meer stimuleert dan CO<sup>2</sup>.

Figuur 1 Ladder van Lansink

De LevensCyclusAnalyse (LCA) bepaalt de milieuvriendelijkheid.

Biopolymere worden vaak bestempeld als milieuvriendelijk, duurzaam en groen. Maar is dit de werkelijkheid?. Er moet altijd gekeken worden naar het gebruik van het materiaal in relatie tot de toepassing. Er kan pas echt iets over de milieuvriendelijkheid van een product of materiaal gezegd worden als er een milieugerichte LevensCyclusAnalyse (LCA) is uitgevoerd. Dit is een methode voor het in kaart brengen van de invloed van producten en menselijke activiteiten op het milieu. Speciale rekenmodellen worden daarbij gebruikt. In LCA wordt de hele levenscyclus van een product of activiteit bekeken: van winning van grondstoffen via productie en (her)gebruik tot en met afvalverwerking. Anders gezegd: van wieg tot graf (cradle to cradle)

In het kader van het Europese project Packtech en voor Unilever Research heeft Wageningen UR studies uitgevoerd naar de ecologische voetafdruk van voedselverpakkingsmaterialen. Uit deze studies zijn de volgende algemene conclusies ten aanzien van productie, gebruik en afvalverwerking getrokken:

### Productie

Doorslaggevend voor de totale ecologische voetafdruk blijkt te zijn in hoeverre het bioplastic product gemaakt is op basis van agrogrondstoffen. Levenscyclusanalyses (LCA's) laten zien dat er door het gebruik van hernieuwbare grondstoffen aanzienlijke besparingen op de energieconsumptie en (netto) CO<sub>2</sub>-emissies worden gehaald ten opzichte van de productie van polymeren uit fossiele brandstoffen zoals olie.

Het vervangen van conventionele plastics door bioplastics draagt hiermee dus bij aan het terugdringen van de CO<sub>2</sub>-uitstoot.

### Gebruik

Of bioplastics bij het functionele gebruik milieuwinst oplevert ten opzichte van conventionele plastics is niet aan te geven omdat het zal afhangen van de toepassing en het gebruikte materiaal. De verschillen zullen klein zijn omdat de eisen aan een verpakking leidend zullen zijn voor het gebruik van een materiaal.

**Afvalverwerking**

Eerder is al een beschrijving gegeven van de verschillende afvalverwerkingroutes en zijn deze routes onderling vergeleken. Als naar de totale milieubelasting wordt gekeken blijkt echter dat voor bioplastics niet de verwachting is dat er grote verschillen zijn wat betreft milieubelasting wanneer een bioplastic wordt verbrand of wordt gecomposteerd.

Als bioplastics worden vergeleken met conventionele synthetische plastics wat betreft verbrandingswaarde (verbranden) of recycleerbaarheid, zijn de verschillen klein.

## Literatuurlijst

Kooijman, M., Pallada, M.(2009).

*Leerboek materiaalkunde voor technici.*

Den Haag: Sdu Uitgevers bv.

Zwaagstra, O.B. (1994)

*Kunststoffen en rubbers: eigenschappen, toepassingen en verwerkingen.*

Houten: Educatieve Partners Nederland BV.

Boekwerk door Saxion kenniscentrum design en technologie (2010)

*Biopolymeren: van plan(t) tot product.*

Verkregen op 1 februari 2010 van [www.saxion.nl/designtechnologie](http://www.saxion.nl/designtechnologie)

Agrotechnology & Food Sciences Group Wageningen, Blok, C. (red.) (2006)

*Bioplastics.*

Wageningen: Propress.

Verkregen op 1 februari 2010 van [www.groenegrondstoffen.nl](http://www.groenegrondstoffen.nl)