

Het afsluitende deel van een vierdelige serie over engineering kunststoffen

PP COMPOUNDS – EN ANDERE BIJZONDERE MATERIALEN



Door de extreem goede thermische vormstabiliteit en de daarbij behorende mechanische eigenschappen komt men polyimide en de copolymeren onder andere tegen in ruimtevaartindustrie.

Engineering kunststoffen: de aanduiding voor thermoplastische kunststoffen die qua eigenschappen uitstijgen boven de commodities zoals polystyreen, PVC, polypropyleen en polyethyleen. Engineering kunststoffen zijn duurder, worden in minder grote hoeveelheden geproduceerd en meestal toegepast voor wat kleinere objecten, zoals mechanische delen. Vooral door hun gunstige gewicht/sterkte verhouding en de aanpasbare eigenschappen wordt deze groep materialen steeds vaker ingezet ter vervanging van andere materialen en dan met name metaal. De wereldwijde markt voor deze materialen groeit fors: van 45,2 miljard dollar in 2011 tot naar verwachting bijna 77 miljard dollar in 2017. In deze serie – die tot stand kwam in nauwe samenwerking met grondstoffenspecialist Korrels BV – bespreken we ze allemaal, te beginnen met de meest gebruikelijke typen. In dit laatste deel van deze vierdelige serie kijken we naar PP-compounds, maar ook naar de minder gebruikelijke – maar daarom zeker niet minder interessante – materialen.

Door Antoine Sonnega en Tim Harmsma

De thermoplasten met de tot zover bekend de hoogste temperatuurbestendigheid behoren tot de groep polyimiden (PI). Deze polymeren kenmerken

zich door de extreem hoge temperatuurstabiliteit: een eigenschap verkregen door een aansluiting van aromatische ringstructuren. Ze zijn veelal beter temperatuurstabiel dan de fluoropolymeren (zoals Teflon). Bij hoge temperaturen (boven 250 °C) is de vormstabiliteit nog uitmuntend te noemen. Geen ander thermoplastisch polymer heeft deze eigenschap.

KENMERKEN

Grote leveranciers als DuPont, ICI, GE en Amoco zijn al jaren op zoek naar polymeren

die bij extreem hoge temperaturen te gebruiken zijn. Een eigenschap van thermoplasten in het algemeen is dat de vormstabiliteit al ver voor het smeltpunt te wensen overlaat. Zo is bijvoorbeeld PP tot maximaal 95 °C vormstabil en PE zelfs tot maar 80 °C. Een product gemaakt uit PA6 gaat tot maximaal 160 °C. Dit heeft er toe geleid dat er in de jaren '70 een kunststof op de markt is gekomen dat tot zeker 350 °C vormstabil is en waarbij de mechanische sterkte bij die temperatuur op peil blijft.

Inmiddels zijn er meerdere typen of families van polyimide op de markt, die allemaal zijn ontwikkeld vanuit de vraag naar vormstabiliteit bij hoge temperaturen. Om het materiaal beter toegankelijk te maken voor de kunststofverwerkende industrie zijn er vele copolymeren gemaakt van PI. Deze copolymeren hebben dan wel niet de extreem goede temperatuurbestendigheid, maar zijn eenvoudiger te verwerken. Deze polymeren kun je terugvinden als PEI (polyetherimide, merknaam Ultem)

SERIE

ENGINEERING
KUNSTSTOFFEN

DEEL 4

en PAI (polyamideimide, merknaam Torlon).

Polyimide kan niet verwerkt worden op normale spuitgietmachines of extruders. De verwerkingstemperatuur ligt boven de 450 °C, wat onder normale omstandigheden niet haalbaar is. Wil men een dergelijk materiaal verwerken, dan is er een flinke investering nodig. Daarentegen zijn de copolymeren redelijk tot goed te verwerken op de moderne machines.

Polyimide en de copolymeren zijn zeer goed bestendig tegen gebruikelijke vloeistoffen als benzine, alcohol, thinner en terpentine. Daarnaast is PI bestand tegen freon en tegen zwakke zuren, zoals azijnzuur. Bij sterke zuren zal PI gedeeltelijk oplossen. Daarnaast is polyimide uit zichzelf al vlamdovend en heeft het vlamvertraging rating UL-94 V0.

TOEPASSINGEN

Door de extreem goede thermische vormstabiliteit en de daarbij behorende mechanische eigenschappen komt men polyimide en de copolymeren vooral tegen in:

- de lucht- en ruimtevaartindustrie;
- in isolatie van kabels voor extreme toepassingen;
- in flexibele kabelverbindingen van beeldschermen in laptops (vanwege de veelvuldige bewegingen);
- in de automobiellindustrie; en
- in de medische industrie en dan met name als folie in combinatie met PTFE en in slangen.

ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT-POLYETHYLEEN (UHMWPE/UHMW)

Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) behoort tot de groep polyolefinen. Het



Hoogwaardige precisieproducten worden vaak uit POM vervaardigd, onder andere vanwege de hoge slijtvastheid en een lage wrijvingscoëfficiënt.

is eigenlijk een polyethyleen, maar dan met polymeerketens die aanzienlijk langer zijn dan bijvoorbeeld bij een spuitgiet LDPE. Ter vergelijking: een standaard PE heeft ongeveer 1.000 tot 2.000 molecuuleenheden, terwijl UHMWPE opgebouwd wordt uit 150.000 tot 250.000 molecuuleenheden. Deze extreem lange ketenlengte maakt het verschil tussen een standaard LDPE en UHMWPE en maakt UHMWPE tot een interessant materiaal met totaal verschillende toepassingen.

KENMERKEN

UHMWPE is verkrijgbaar in poedervorm. Het materiaal kan worden verwerkt middels compression molding, sintering, gelspinning en persextrusie. Het poeder wordt verwarmt en onder zeer hoge druk in een matrijs geperst. De verwerking is dus anders dan bij LDPE en vereist andere verwerkingstechnologieën en -machines.

De mechanische eigenschappen van UHMWPE overtreffen

die van LDPE of HDPE. De reden hiervoor is de zeer lange polymeerketen. Hierdoor is het materiaal aanzienlijk sterker en is de slagsterkte veel groter dan bij andere polymeren. UHMWPE is geurloos, smaakloos en niet toxisch; bovendien is het zelfsmerend en zeer slijtvast. Deze eigenschappen maken UHMWPE geschikt voor vele dagelijkse toepassingen: het kan daarbij zelfs Teflon vervangen.

Doordat het polymeer volledig bestaat uit koolstof en waterstof – en geen andere polaire atomen – is het materiaal volledig inert en zeer goed bestand tegen allerlei agressieve vloeistoffen. Met andere woorden: de chemische bestendigheid is uitstekend.

De temperatuurbestendigheid daarentegen is matig te noemen. De maximale gebruikstemperatuur ligt bij 80 °C – hieraan kan men zien dat het tot de groep polyolefinen behoort. Deze matige temperatuurbestendigheid is dan ook de reden

dat het materiaal niet voor alle 'high-tech' toepassingen geschikt is.

TOEPASSINGEN

UHMWPE wordt veelal toegepast in:

- vezels voor de bepantsering van voertuigen en persoonsbescherming, vislijnen, zeilen, parachutes;
- in sheets voor diverse toepassingen;
- in de medische wereld en dan met name in kunstgewrichten; en
- in de kabelindustrie waarbij het UHMWPE vooral wordt toegepast vanwege de sterkte van het materiaal in combinatie met de goede isolerende eigenschappen.

POLYTETRAFLUORETHYLEEN (PTFE)

Polytetrafluorethylene – afgekort als PTFE – kenmerkt zich eigenlijk als een volledig inert materiaal. PTFE is ongevoelig voor chemische invloeden van allerlei aard. Andere kunststoffen hebben meestal een

bepaalde groep chemicaliën waar ze niet tegen bestand zijn. Bij PTFE is dit niet het geval: het materiaal is volledig inert. Daarnaast heeft PTFE een zeer goede temperatuurbestendigheid – beter dan alle andere kunststoffen behoudens de polyimiden (PI) en hun copolymeren.

KENMERKEN

PTFE lijkt qua chemische opbouw veel op polyethyleen, echter met dit verschil dat de waterstofatomen vervangen zijn door fluor of een combinatie van fluor en chloor. Dit maakt het materiaal uniek in zijn soort. De fluoratomen maken PTFE tot een soort supermateriaal: een temperatuurbereik van -250 °C tot +250 °C is geen probleem voor PTFE. Door het fluor is het materiaal non-polair en daardoor opvallend antieklevend.

De verwerking is anders dan bij de normale thermoplasten. Vergelijkbaar met UHMWPE moet het materiaal eigenlijk worden geperst in een vorm en daarna worden gesinterd bij temperaturen boven 330 °C. Dit is een zeer lastig proces. Vandaar de ontwikkeling van diverse copolymeren die – door onderbreking van de fluoratomen door bijvoorbeeld chloor – wel onder 'thermoplastische omstandigheden' te verwerken zijn.

Een heel belangrijke eigenschap van PTFE is dat het materiaal een zeer lage wrijvingscoëfficiënt heeft in vergelijking met metalen. De wrijvingscoëfficiënt benadert bijna die van ijs. PTFE is temperatuur stabiel tot circa 260 °C. Daarboven verliest het geleidelijk zijn eigenschappen. Boven de 350 °C begint PTFE te ontleden in giftige stoffen. De eigenschappen temperatuur- en chemicaliënbestendigheid en de lage wrijvingsweerstand zijn be-

palend voor de keuze van PTFE in de diverse toepassingen.

TOEPASSINGEN

Iedereen kent de anti-aanbaklaag in pannen. Dit is een algemeen bekende toepassing van PTFE onder de merknaam Teflon. Daarnaast komt PTFE veel voor in:

- de ruimtevaart (met name hitteschilden en coatings van kabels);
- smeermiddelen;
- schroefdraadafdichting van gasleidingen; en
- bekleding van vaten voor chemicaliën.

POLYSULFON (PSU)

In 1965 werd een polymeer ontwikkeld met de naam polysulfon (PSU). Net als PPO is dit materiaal uitermate geschikt voor constructiedoeleinden, echter met het nadeel dat dit een relatief duur materiaal is in vergelijking met PPO en PC. Vandaar dat we dit materiaal niet zo vaak tegenkomen.

KENMERKEN

Een belangrijk kenmerk van PSU is dat het een betere temperatuurstabiliteit heeft dan bijvoorbeeld PPO. Het temperatuurbereik van PSU loopt van -100 °C tot +165 °C en ligt dus duidelijk hoger dan goedkopere alternatieven als PPO en polycarbonaat. Voordeel is wel dat PSU glashelder is en tegen heet water kan. Zelfs tegen stoom, waardoor PSU weer uitermate geschikt is voor medische apparaten die wekelijks een stoomsterilisatiecyclus ondergaan.

De mechanische en thermische eigenschappen liggen boven die van PPO en PC. Daarnaast is het materiaal transparant en goed chemisch bestendig. Meerdere keren blootgesteld worden aan 140 °C stoom is voor PSU geen probleem. Het

materiaal verkleurt niet: een eigenschap die zeer belangrijk is voor de medische industrie.

TOEPASSINGEN

Als engineering plastic heeft PSU glas, keramiek en metaal verdrongen en zo toepassing gekregen in de automobielin-dustrie, in elektronische apparatuur, in de vliegtuigbouw en in de medische apparatenbouw.

POLYPHENYLEEN OXIDE (PPO)

Polyphenyleen oxide — afgekort als PPO — is een volledig amorfe engineering plastic. Het materiaal is eigenlijk een van de goedkoopste constructieplastics met goede temperatuurbestendigheid. Het materiaal overtreft qua vormstabiliteit (met name onder belasting) constructiekunststoffen als ABS, POM, polyamide en polycarbonaat.

KENMERKEN

De glasovergangstemperatuur ligt zo rond de 220 °C. Dit betekent dat het materiaal bij hoge temperaturen zijn dimensies behoudt, hetgeen voor een constructiekunststof een belangrijke eigenschap is. In de praktijk blijkt PPO zeer lastig te verwerken. Vandaar dat er veel PPO-types in de markt zijn die gemodificeerd zijn met polystyreen (PS). De verwerking wordt daarmee aanzienlijk eenvoudiger en het maakt PPO voor een breder aantal toepassingen geschikt. Toevoeging van PS heeft één groot nadeel: de temperatuurbestendigheid gaat achteruit.

PPO is een materiaal dat zich zeer goed laat mengen met bijvoorbeeld glasvezels. De hierbij verkregen stabiele eigenschappen zijn voor de constructiebouw uitermate belangrijk. Glasvezelversterkt PPO blijkt ui-

termate stabiel, waardoor maat-toleranties aanzienlijk kleiner zijn dan bij andere kunststoffen. Dit mede door het amorfe karakter van PPO. De prijs/kwaliteit verhouding maakt PPO tot een zeer geschikt materiaal voor de automobielbranche.

Een ander groot voordeel is dat PPO eenvoudig te verlijmen is, waarbij de verbinding de sterkte van het massief benadert. PPO is bovendien uitstekend lakbaar en zeer goed te bedrukken. Ook dit is weer een reden dat PPO veel in de constructiebouw wordt toegepast.

TOEPASSINGEN

PPO en zijn blends kennen vele toepassingen die niet direct opvallen. In auto's – en dan met name in het motorcompartiment – zitten veel producten die uit een PPO-blend zijn vervaardigd. Waterpompbehuizingen en slangverbindingen zijn daar voorbeelden van. Verder wordt PPO veel gebruikt in de constructiebouw, maar ook bij electronica en huishoudelijke apparaten, waar thermische en dimensionele stabiliteit belangrijk zijn.

POLYETHERETHERKETONE (PEEK)

Polyetheretherketone (PEEK) is een semikristallijn materiaal dat behoort tot de upper-class van de engineering plastics. Mochten kunststoffen als PA/POM/PC/PSU qua eigenschappen niet voldoen, dan is PEEK mogelijk een optie. Voor elke productontwikkeling geldt altijd de vraag welk materiaal het meest geschikt is, kijkend naar de prijs/kwaliteit/eigenschappen verhouding.

KENMERKEN

PEEK kenmerkt zich door hoge mechanische eigenschappen, met name bij hoge temperatu-



De toepassingen van PEEK zijn meestal terug te vinden in de wat exotischer producten, waaronder ook medische implantaten.

ren. De verwerking van PEEK vindt plaats boven de 350 °C, wat voor de meeste spuitgietmachines of extruders niet haalbaar is. Voor de verwerking van PEEK is dus een speciale spuitgietmachine nodig. Het leuke van PEEK is dat de sterkte bepaald wordt door de spuitgietomstandigheden. PEEK is semikristallijn: via het spuitgietproces kan de mate van kristalliniteit beïnvloed worden, wat grote gevolgen kan hebben voor het eindproduct. Zo kan met name de stijfheid beïnvloed worden, maar ook de temperatuurbestendigheid. Bij een goed proces met een hoge mate van kristalliniteit is PEEK inzetbaar tot 250 °C.

Een van de eigenschappen van PEEK is dat het materiaal goed bestand is tegen standaard chemicaliën zoals vetten, oliën en dergelijke. Alleen met Lewiszuren en met halogenen kunnen problemen ontstaan. Daarnaast is PEEK ook bestand tegen hoge temperaturen: continu boven 240 °C is voor PEEK geen probleem.

TOEPASSINGEN

De toepassingen van PEEK zijn meestal terug te vinden in de

wat exotischer producten, zoals:

- kunststoflagers, zuigers van labmachines, pomponderdelen;
- HPLC kolommen;
- klepafdichtingen;
- isolatie van kabels; en
- medische implantaten.

POLYPROPYLEEN COMPOUNDS

Technische kunststoffen en metaal worden steeds vaker vervangen door polypropyleen (PP) compounds. Vooral in de auto-industrie wordt PP veel gebruikt en dan voornamelijk om gewicht en kosten te besparen. Om aan deze eigenschappen te kunnen voldoen staat de ontwikkeling van PP-compounds nooit stil. PP als basisgrondstof behoort eigenlijk niet thuis tussen de technische kunststoffen, maar met de toevoeging van additieven worden PP-compounds steeds vaker gebruikt in plaats van technische compounds.

KENMERKEN

In de automotive-markt gebruikt men veel compounds op basis van PP. Deze compounds kunnen worden ingezet voor een groot aantal producten, zoals bumperonderdelen, instrumen-

tenpanelen en deurpanelen. Om de PP-compounds hiervoor geschikt te maken worden deze vaak gecompoundeerd met additieven, afhankelijk van de eisen die men stelt aan het beoogde product. Met name verbeteringen op het gebied van slagvastheid, stijfheid, melt flow en kristallisatie kan men bewerkstelligen door middel van toevoegingen aan PP tijdens het compounderen. Door deze flexibiliteit aan eigenschappen is een groot aantal onderdelen die eerder uit conventionele technische kunststoffen werden vervaardigd, inmiddels vervangen door PP.

De automotive-markt is dus een grote afnemer van PP-compounds, maar ook in andere markten – zoals de bouw – waar PP veelvuldig wordt gebruikt als alternatief voor PVC en PS bij het produceren van bijvoorbeeld buizen en profielen.

Het moleculair gewicht van PP wordt normaal gemeten

op basis van de meting van de viscositeit (MFI). Tests wijzen uit dat een verhoging van de MFI leidt tot een vermindering van de treksterkte, stijfheid en hardheid en ontaardt in brosheid. Deze eigenschappen en een aantal andere mechanische eigenschappen kunnen worden verbeterd door het vullen van het juiste percentage talk en modifiers in het PP, zodat er nieuwe mechanische en vaak ook verbeterde elektrische eigenschappen ontstaan.

PP GLASVERSTERKT

PP is een non-polar polymeer, waarbij opgemerkt moet worden dat niet alle additieven compatibel zijn met PP. Voor het modifieren met bijvoorbeeld glasvezel zijn er verschillende additieven op de markt. Begin jaren '80 zijn er een aantal producenten begonnen met het chemisch koppelen van glasvezel (GF) aan PP. Dit betekende een kleine chemische aanpassing in de polypropyleen backbone, zodat er een polariteit ontstaat waardoor

KORRELS BV ontwikkelt en levert elastomeren, technische polymeren, compounds en blends voor klantspecifieke toepassingen.

de hechting verbetert tussen PP en de glasvezel. Deze ontwikkeling creëerde een nieuwe markt voor PP-compounds en een alternatief voor technische kunststoffen.

Wanneer men PP versterkt met glas worden mechanische eigenschappen zoals de treksterkte en de slagvastheid aanzienlijk hoger; dit in tegenstelling tot bijvoorbeeld bij toevoeging van talk of andere minerale vulstoffen.

PP versterkt met lange glasvezel zorgt ten opzichte van versterking met korte glasvezel voor minder kruip en minder materiaalmoetheid. Van lange glasvezel hoeft men ook aanzienlijk minder toe te voegen om bepaalde sterkte te krijgen, bijvoorbeeld wanneer men metaal wil vervangen. Dit heeft een positief effect voor wat betreft de gewichtsbesparing. Men kan uitgaan van circa 30% hogere stijfheid en zeker 300% hogere slagvastheid dan met een kort glasgevulde PP. KORRELS BV is één van de weinige leveranciers van 'lang glas' compounds.

PP TALK/MINERAAL VERSTERKT

Talk is een van de meest gebruikte vulstoffen in PP. PP kan men makkelijk vullen met talk, 10%, 20%, 30% en zelfs 50%, in zowel co- als homopolymeren. Talkgepulde materialen worden gekenmerkt door hogere stijfheid, een mooi en gladder oppervlak, een lagere thermische uitzettingscoëfficiënt, lagere krimp en verbeterde krasweerstand dan bij niet gevulde soorten. Ook neemt de buigmodulus toe, maar dit gaat dan wel ten koste van de treksterkte. PP-talk kan gemakkelijk een standaard ABS vervangen op zowel het gebied van eigenschappen (e-modulus, slagvastheid) als verwerking (vergelijkbare krimp,



In de automobielindustrie gebruikt men compounds op basis van PP voor een groot aantal producten, zoals bumperonderdelen, instrumentenpanelen en deurpanelen.

kortere cyclustijd). Met als extra voordeel dat men het materiaal niet hoeft te voordrogen.

In sommige gevallen worden impact-additieven toegevoegd om impactsterkte te verbeteren (zoals bij elastomeren) maar dit gaat vaak ten koste van de stijfheid. Typische toepassingen voor talkgepulde polypropyleen zijn producten waaraan men hoge temperatuureisen stelt, zoals bijvoorbeeld onder de motorkap van een auto. Ook vindt men dit compound in componenten van apparatuur en bij gethermovormde verpakkingen, waaronder magnetronproducten. Eigenlijk vindt men dit soort materialen in elke branche en elk toepassingsgebied terug. Om bijvoorbeeld de barrière-eigenschappen van voedselverpakkingen te verbeteren gebruikt men PP met talk.

Talk heeft directe invloed op de houdbaarheid van voedsel, want het zorgt voor minder migratie van waterdamp en zuurstof uit de verpakking.

PP EN BIOBASED

Polymelkzuur (PLA) was het eerste biomassa afgeleide resin voor commercieel gebruik; de massaproductie is nu in volle gang. Vanuit het oogpunt van duurzaamheid is het gebruik van PLA wenselijk in onderdelen voor onder andere autoprodukten. In werkelijkheid is de inzet van PLA zeer beperkt door slechte slagvastheid, slechte duurzaamheid, gevoeligheid voor hydrolyse, langzame kristallisatie en langere stollingstijd tijdens het spuitgietproces.

Daarom zijn er PP/PLA compounds ontwikkeld zodat het materiaal kan worden toegepast

binnen een breed scala van toepassingen. In het PP/PLA materiaal zijn de tekortkomingen van slechte hydrolyse en vormbaarheid overwonnen. De compatibiliteit tussen PP en PLA is echter extreem slecht. Daarom wordt de deeltjesgrootte van het PLA verkleind en wordt een compatibilizer toegepast.

Naast deze biobased compounds kennen we PP-compounds met verschillende natuurlijke vezels, waarvan hout een van de meest voorkomende is. We zien deze vooral terug in planken om hout te vervangen bij het bouwen van bijvoorbeeld veranda's. Men vult PP met vezels om esthetische redenen, maar ook om de technische eigenschappen te verbeteren. In de tabel vindt men veelvoorkomende vulstoffen. Voor meer informatie over welke vulstoffen welke verbeteringen opleveren kunt u contact opnemen met KORRELS BV.

TOT BESLUIT

Hiermee komen we aan het eind van deze serie over engineering kunststoffen. Een groot aantal materialen kwam ter sprake: met uiteenlopende eigenschappen, verwerkingsmogelijkheden en toepassingen. Om een mooi overzicht te krijgen, hebben we deze materialen met hun specifieke eigenschappen in een keuzeschema bijeengebracht. U vindt dit op de volgende twee pagina's. ■

Blend	Eigenschappen
Oxide	Silica, Titanium oxide, Magnesium oxide, Antimony oxide
Hydroxide	Aluminiumhydroxide, Magnesiumhydroxide, Calciumhydroxide
Carbonaat	Calciumcarbonaat, Dolomite
Sulfaat	Magnesiumsulfaat
Silicaat	Talk, Mica, (lange) glasvezel, glasparsels, Calciumsilicaat, roet
Organisch	Hout, jute, hennep, aromatisch polyamide vezel

Tabel 1: Overzicht vulstoffen.