

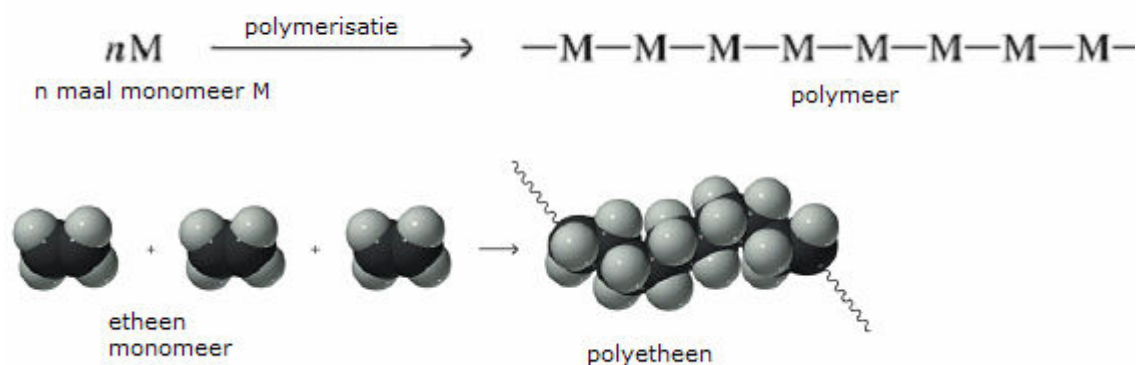
## 1. Inleiding polymeerchemie

### 1.1 Inleiding

#### 1.1.1 Inleiding en verantwoording

**Polymeren**, vaak aangeduid als plastics of kunststoffen, zijn zeer grote moleculen die ontstaan door het aan elkaar koppelen van een groot aantal kleine, meestal identieke moleculen, de zogenaamde **monomeren**. Zie figuur 1.1. Bij dit polymerisatieproces ontstaan, uitgaande van vaak vloeibare of gasvormige monomeren, vaste stoffen met zeer interessante materiaaleigenschappen.

De zeer goede bestendigheid van vele kunststoffen tegen de meest uiteenlopende gebruiksomstandigheden hebben er toe geleid dat er vele toepassingen van kunststoffen in het dagelijkse leven zijn. Enkele voorbeelden: schoenzolen, surfplanken, sheets, multomappen, skischoenen, hartkleppen, supersterke aramidevezels in hijskabels en kogelvrije vesten, vuilniszakken en polystyreenschuim als verpakkingsmateriaal.



Figuur 1.1 Van monomeer naar polymeer via polymerisatie.

In dit dictaat wordt ingegaan op de twee verschillende typen polymerisatiemechanismen die er zijn: polyadditiereacties en polycondensatiereacties. Ook wel met ketengroei en stapgroei polymerisatie aangeduid. De additiemechanismen van vrije radicaal-, kationische-, anionische- en coördinatiepolymerisaties en de diverse kinetische aspecten daarvan worden bestudeerd.

De synthese van een aantal veel gebruikte polymeren zal worden besproken. Gekeken wordt naar de relatie tussen chemische structuur en producteigenschappen zoals resterende chemische reactiviteit, elasticiteit, thermoplastisch en thermohardend karakter. Verder zullen enkele belangrijke productieprocessen voor de bereiding van polymeren aan de orde komen.

### 1.1.2 Leerdoelen

Indien je het dictaat polymeerchemie goed doorgenomen hebt:

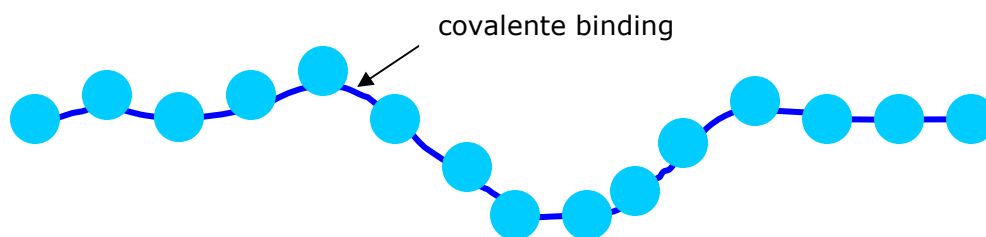
- ken je de basisbegrippen op het gebied van polymeerchemie zoals: thermoharder, thermoplast, kop-kop een kop-staart addities, isotactische-, syndotactische- en atactische polymeren.
- kun je voor polycondensatie- en polyadditiereacties aangeven welke producten ontstaan uitgaande van de behandelde monomeren en omgekeerd.
- kun je de mechanismen uitschrijven voor radicaal-, kationische en anionische polymerisaties
- ken je de karakteristieke verschilpunten tussen polycondensatie en polyadditiereacties.
- kun je de polymerisatiegraad berekenen voor gegeven samenstelling/aanwezigheid van verontreinigingen enz.
- ken je de belangrijkste principes van de copolymerisatiereacties.
- ken je de coördinatie polymerisatie volgens Ziegler-Natta en de globale opbouw van het polymerisatiesysteem.
- ken je de diverse polymerisatietechnieken zoals massapolymerisatie, oplossingspolymerisatie, suspensiepolymerisatie, emulsiepolymerisatie .
- weet je wat de voor- en nadelen van deze polymerisatietechnieken zijn.

## 1.2 Definities

Veel van de termen en definities die worden gebruikt in de polymeerchemie kom je niet tegen in de gewone chemieboeken. Daarom volgt hieronder een opsomming van de terminologie plus de betekenis ervan. Enkele definities zullen vrij duidelijk zijn, andere definities hebben wat meer uitleg nodig.

### Polymeer

De term polymeer wordt gebruikt om stoffen te beschrijven met een hoog molecuulgewicht (ofwel molecuulmassa). Het is een stof, waarvan de moleculen bestaan uit een groot aantal laagmoleculaire basiseenheden die onderling verbonden zijn door covalente bindingen. Het begrip "*polymeer*" is afgeleid van het Grieks poly (= veel) en meros (= deeltje). De term geeft aan dat deze moleculen zijn opgebouwd uit vele kleine deeltjes.

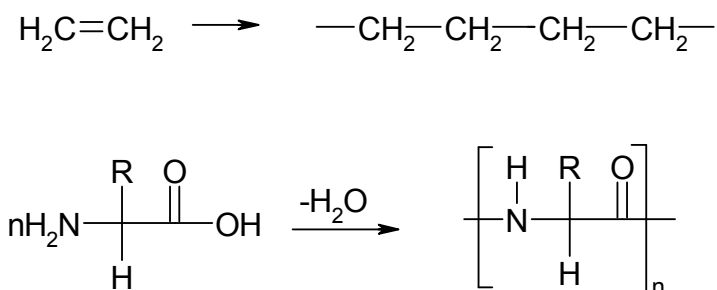


Figuur 1.1b. "Poly-meros"= "veel"- "deeltjes", covalent gebonden.

### Monomeer en polymerisatiegraad

De term *monomeer* wordt gebruikt voor de basiseenheid waaruit een polymeer is opgebouwd. Is A een monomeermolecuul en -A- de basiseenheid, dan worden de polymereermoleculen weergegeven door -A-A-A-A-A- of [-A-]<sub>n</sub>. De letter n is hierbij een geheel getal en stelt n het aantal keren voor dat het monomeer in de polymeerketen voorkomt. Dit getal wordt de *polymerisatiegraad* van een polymeerketen genoemd. Een monomeer is elke substantie die kan worden omgezet in een polymeer. Sommige monomeren verliezen eerst een deel, er wordt bijvoorbeeld water afgesplitst, voordat het polymeer wordt gevormd (zie figuur 1.2 voorbeeld 2).

Verder wordt de term monomeer nogal eens oneigenlijk gebruikt: vaak duidt men daarmee ook de dimeren en trimeren (zie volgende paragraaf) aan als die ook weer verder kunnen polymeriseren.



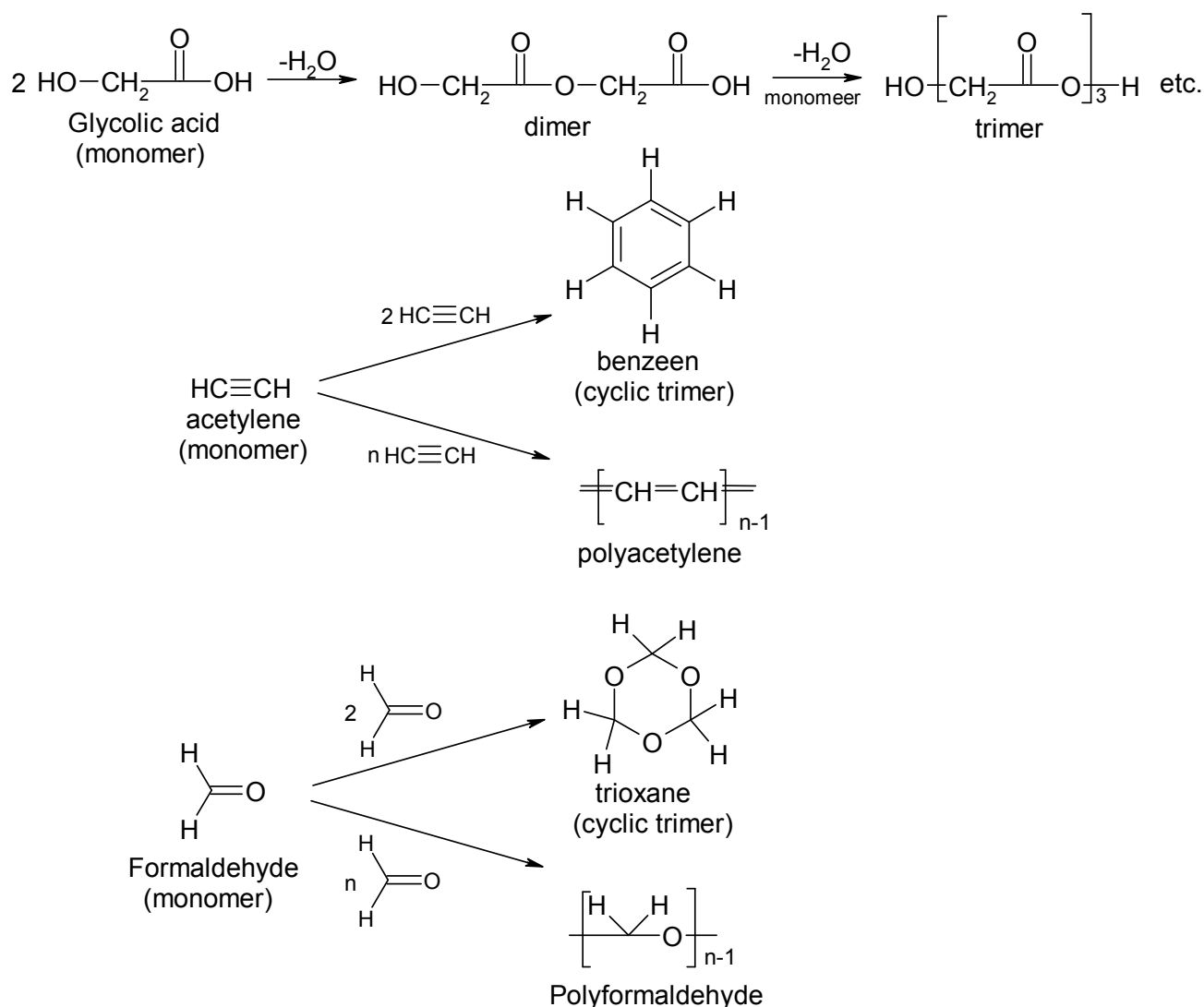
Figuur 1.2 Twee verschillende voorbeelden van monomeren waarmee een polymeer kan worden gevormd.

1e voorbeeld: monomeer wordt "geheel" omgezet in polymeer  
 2e voorbeeld: monomeer wordt omgezet in polymeer waarbij water wordt afgesplitst.

### Dimeren, trimeren en oligomeren

De polymerisatie van een monomeer gaat vaak op een volgende manier: twee monomeren reageren eerst met elkaar en vormen een *dimeer*. Vervolgens kan een dergelijk dimeer reageren met een monomeer waarbij een *trimeer* wordt gevormd enz. Dimeren zijn meestal lineaire moleculen, maar trimeren, tetrameren, pentameren en dergelijke kunnen lineair of cyclisch zijn. De reacties gegeven in figuur 1.3 illustreren deze mogelijkheden.

*Laag* moleculaire polymerisatieproducten, bijvoorbeeld dimeren trimeren, tetrameren, pentameren enz., cyclisch of lineair, staan bekend als *oligomeren*. Pas op met het door elkaar halen van de termen polymeren en oligomeren: de eigenschappen van oligomeren zijn totaal anders dan de eigenschappen van polymeren zelfs wanneer het monomeer voor beide gelijk is!



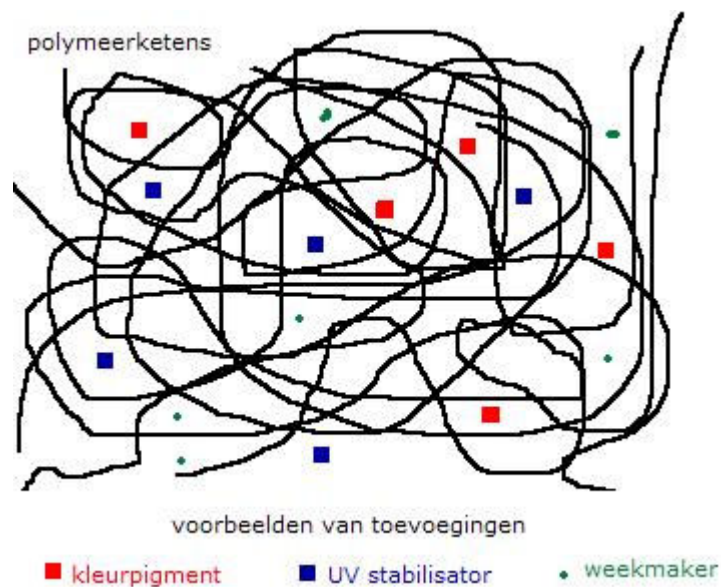
Figuur 1.3 Voorbeelden van reacties waarbij dimeren en trimeren worden gevormd waarbij zowel cyclische of lineaire oligomeren kunnen ontstaan.

### **Polymeren, kunststoffen en plastics**

Het verschil tussen polymeren, kunststoffen en plastics is voor een leek vaak niet duidelijk. Vaak worden de termen door elkaar gebruikt. Met de term *polymeer* wordt vaak het macromolecuul zelf, zonder toevoegingen aangeduid.

Met de term *kunststoffen* worden meestal de polymeren bedoeld met de daarin aanwezige toevoegingen. Deze toevoegingen kunnen er bijvoorbeeld voor zorgen dat het polymeer beter bestand is tegen UV-licht, sterker is, niet zo brandbaar is, makkelijker verwerkbaar is enz.

*Plastic* betekent hetzelfde als kunststoffen, dus polymeer + toevoegingen, maar slaat dan wel alleen op de thermoplastische polymeren. Schouten en van de Vegt geven in hun boek "Plastics" de volgende definitie: Plastics zijn synthetische macromoleculaire stoffen die door plastische vormgeving hun materiaalfunctie verkrijgen.



Figuur 1.4

*Plastic of Kunststof = polymeer + toevoegingen.*

### 1.3 Classificaties voor Polymeren

Vanwege de diversiteit van de functies en structuren in het totale gebied van de macromoleculen, is het handig om de diverse stoffen in een schema te groeperen. Polymeren worden op vele manieren gerangschikt. Namelijk naar:

- Keten/molecuulstructuur (H1.4)
- Thermisch gedrag (H1.5)
- Indeling naar polymerisatiemechanismen (H1.6)
- Indeling naar tacticiteit, ruimtelijke ordening (H1.7)
- Indeling naar toepassing (H1.8)
- Herkomst (H1.9)
- Aantal monomeerresten aanwezig in keten (H1.9)

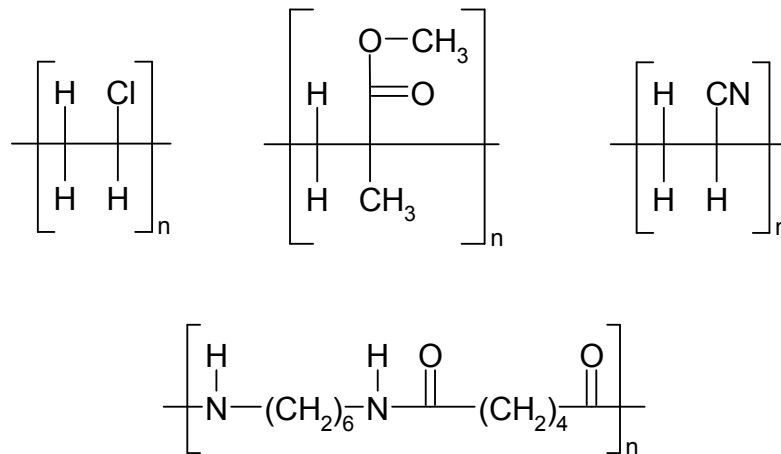
De belangrijkste classificaties en de bijbehorende termen worden in de volgende hoofdstukken besproken.

### 1.4 Indeling naar Ketenstructuur

In dit hoofdstuk wordt gekeken naar de verschillen in ketenstructuur die mogelijk zijn.

#### Lineaire polymeren

Een lineair polymeer bestaat uit een lange keten van monomeren met slechts twee uiteinden aan de keten. Een lineair polymeer heeft geen vertakkingen. Korte aanhangende zijgroepen kunnen wel voorkomen als zij ook al in het monomeer zaten.



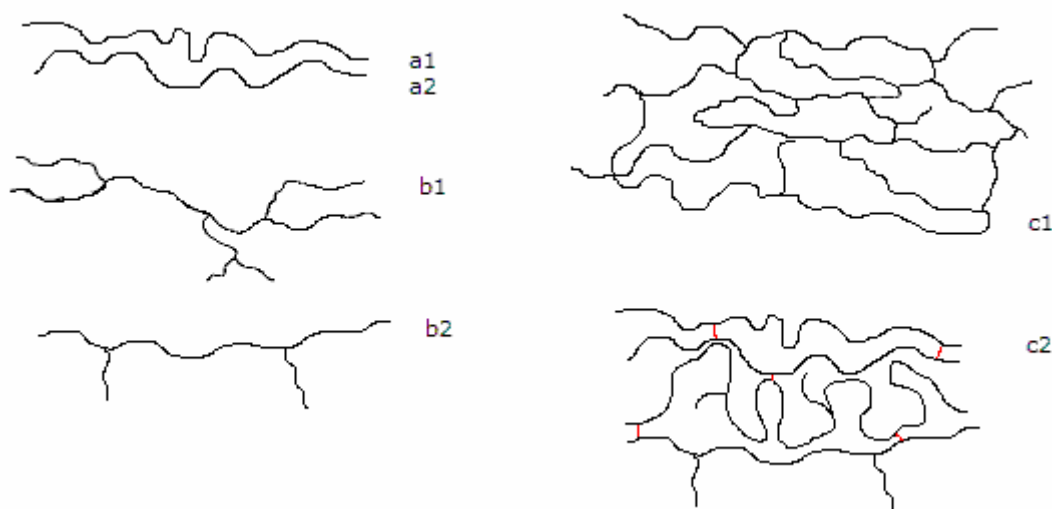
Figuur 1.4 Enkele voorbeelden van lineaire polymeren.

#### Vertakte polymeren

Een vertakt polymeer kan worden gezien als een lineair polymeer met vertakkingen eraan die bestaan uit dezelfde basisstructuur als de hoofdketen. LDPE is een bekend voorbeeld van een vertakt polymeer waarbij de vertakkingen een gevolg zijn van nevenreacties gedurende het polymerisatieproces.

#### Netwerkpolymeren/gecrosslinkte polymeren

Een gecrosslinkt polymeer of een netwerkpolymeer heeft vele dwars verbindingen tussen de polymeerketens. Zie figuur 1.5.c. Dergelijke materialen zwellen op als ze in contact komen met oplosmiddelen maar kunnen niet oplossen. Dit niet oplossen maar zwellen wordt vaak gebruikt als criterium of men te maken heeft met een netwerkstructuur. De mate van zwelling is daarbij een maat voor de crosslinkdichtheid.

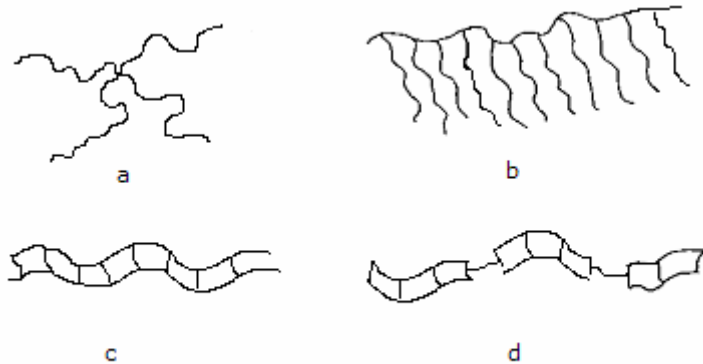


Figuur 1.5 Ketenstructuur van lineaire(a), vertakte (b) en gecrosslinkte(c) polymeren.

**Enkele ongewonere ketenstructuren**

Verder zijn er nog een aantal wat ongewonere typen te onderscheiden qua ketenstructuur. In figuur 1.6 staan ze schematisch weergegeven.

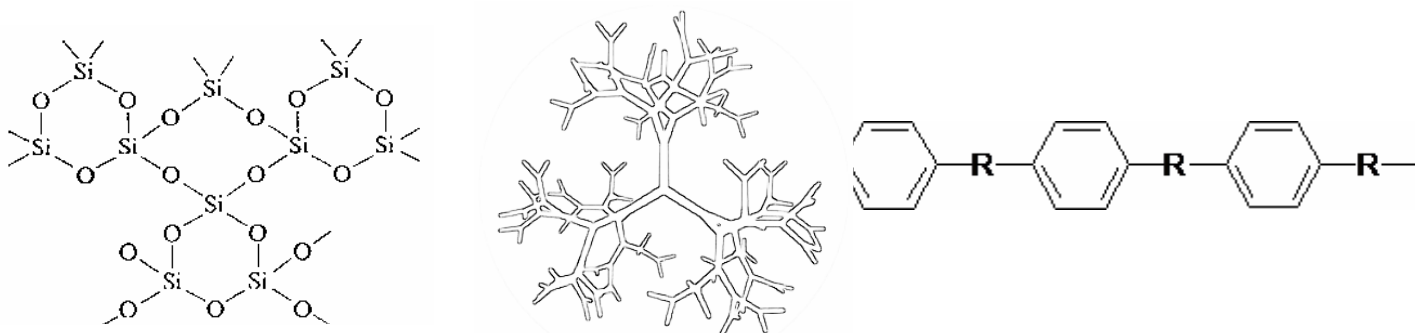
- **Sterpolymeren:** waarbij drie of meer polymeerketens uit komen in een centrale eenheid.
- **Kampolymeren:** waarbij aan een hoofdketen vele aanhangende groepen hangen die al dan niet uit andere monomeereenheden kunnen zijn opgebouwd.
- **Ladderpolymeren:** welke zijn opgebouwd uit regelmatige ringstructuren direct naast elkaar en met elkaar verbonden.
- **Semi-ladder:** polymeren waarbij cyclische delen worden afgewisseld met openketen eenheden.



Figuur 1.6a Schematische weergave van een ster-, kam-, ladder-, en semi-ladder polymeer

Daarnaast onderscheidt men nog de volgende structuren:

- **cyclomatrixpolymeren:** polymeersysteem waarbij ringen op een zodanige manier aan elkaar gekoppeld zijn dat ze een drie dimensionale matrix vormen.
- **dendrimeren:** zijn zeer hoog vertakte macromoleculen die vanuit een centrale kern worden gesynthetiseerd door een herhaalde opeenvolging van stappen.
- **cyclolineaire polymeren:** een speciaal type lineaire polymeer waarbij ringsystemen in de keten met tussengroepen aan elkaar zijn verbonden.



Figuur 1.6b Voorbeeld van een cyclomatrixpolymeer (links), een dendrimeer (midden) en een cyclolineair polymeer (rechts).



### 1.5 Indeling naar thermisch gedrag bij verwarming: Thermoplasten, Thermoharders, Rubbers en Elastomeren

Polymeren worden op grond van hun fysieke eigenschappen onderverdeeld in thermoplasten, thermoharders en rubbers.




#### Thermoplasten

Thermoplasten zijn vaste polymeren die bij verwarming over gaan in een vloeibare toestand. Wanneer deze materialen worden verwarmd tot boven het smeltpunt zijn ze vloeibaar (vaak wel zeer viskeus, d.w.z. stroperig). Ze kunnen dan gevormd worden tot een product. Worden ze daarna afgekoeld dan blijft de vorm behouden. De term thermoplasten betekent eigenlijk: bij temperatuursverhoging plastisch/week.

#### Thermoharders (harsen)

Thermoharders zijn polymeren waarvan de ketens onderling verknoopt zijn. Vaak ontstaan deze verknopingen pas als het uitgangsmateriaal een keer verwarmd wordt. Dit proces noemt men uitharden. Vandaar de naam thermoharder. Een thermoharder is dus een netwerkpolymeer. De ketens zijn verknoopt met elkaar en kunnen ten opzichte van elkaar dus maar zeer beperkt bewegen. Een dergelijk materiaal kan niet vloeien wanneer het verwarmd wordt: de ketens hebben immers slechts een zeer beperkte bewegingsvrijheid ten opzichte van elkaar.

Tabel 1.1. Verschillen Thermoharder, rubber, thermoplast

	<i>thermoplast</i>	<i>thermoharder</i>	<i>Rubber</i>
<b>Bij verwarmen</b>	<b>wordt zacht</b>	<b>ontleedt</b>	<b>ontleedt</b>
<b>Bij oplossen</b>	<b>Kan oplossen</b>	<b>Lost niet op, zwelt niet op</b>	<b>Lost niet op, kan wel opzwellen</b>
<b>Structuur</b>	<p><b>Lineaire en vertakte ketens</b></p> 	<p><b>3 dimensionaal netwerk, fijnmazig</b></p> 	<p><b>3 dimensionaal netwerk, grofmazig</b></p> 

### **Rubbers ⇔ Elastomeren**

*Rubbers* zijn elastische stoffen met als belangrijkste kenmerk dat zij na een opgelegde vervorming weer terugkeren naar de oorspronkelijke vorm. De zeer flexibele polymeerketens rekken uit bij vervorming en veren weer terug naar de oorspronkelijke toestand omdat verknoppingen (naast entropie effecten) ervoor zorgen dat er in de vervormde toestand een kracht op de ketens wordt uitgeoefend om terug te veren. Als de flexibele ketens niet onderling verknoopt zijn kan slechts een gedeeltelijke terugvering optreden. Om een rubber te verkrijgen moeten eerst de oorspronkelijke *onverknoopte* ketens aan elkaar geknoopt worden. Dit proces noemt men *vulkaniseren*. Pas daarna heeft het materiaal rubberachtige eigenschappen.

Over het gebruik van de van de termen elastomeer en rubber bestaat veel onduidelijkheid:

- Vaak worden de termen rubber en elastomeer door elkaar gebruikt.
- Echter veel chemici prefereren de term rubber te behouden voor rubberachtige materialen die uit de natuur komen en gebruiken de term *elastomeren* voor materialen die synthetisch zijn gemaakt.
- Anderen gebruiken de term *elastomeer* voor het zuivere, onvernette polymeer zonder toevoegingen en bedoelen met de term rubber het elastomeer dat allerlei toevoegingen bevat en al uit een netwerk bestaat.

Het is handig als je op de hoogte bent van deze spraakverwarring en weet dat de betekenis van deze termen van boek tot boek kan verschillen! In dit dictaat zal ik proberen de laatste definitie consequent te hanteren.

### 1.6 Indeling naar polymerisatiemechanisme

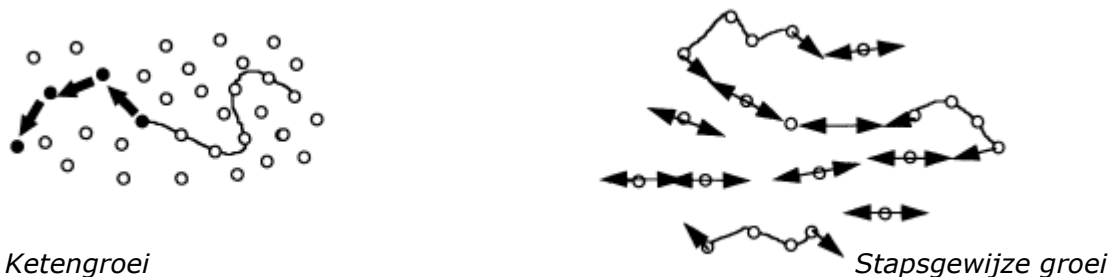
De volgende structuur wordt vaak gehanteerd

- Stapgroeipolymerisatie (klassieke term = condensatie polymerisatie)
- Ketengroeipolymerisatie (klassieke term = additiepolymerisatie)
  - Radicaalpolymerisatie
  - Kationische polymerisatie
  - Anionische polymerisatie
  - Stereospecifieke polymerisatie / Coördinatiepolymerisatie
    - Ziegler-Natta polymerisatie
    - ROMP ("Ring Opening Metathesis Polymerisation")
    - Metallocenen

De specifieke polymerisatiereacties komen verderop aan de orde. Hier wordt alleen kort ingegaan op de "moderne" hoofdindeling ketengroei versus stapgroei en de klassieke indeling. In het kort staan de verschillen in onderstaande tabel samengevat.

Tabel 1.2 Indeling van polymeren in hoofdgroepen

<i>Klassieke indeling</i>	<i>Moderne indeling</i>
<b>Condensatie polymeren</b> Gevormd door een reactie waarbij per reactiestap <i>èèn klein molecuul</i> (bijvoorbeeld water) <i>vrijkomt</i>	<b>Via stapgroei (of stapsgewijs) gevormde polymeren</b> Polymeren die gevormd zijn via een <i>stapsgewijze reactie</i> . (hieronder vallen dus de meeste additiepolymeren).
<b>Additiepolymeren</b> Gevormd door een reactie waarbij het <i>hele monomeer</i> in het polymeer wordt <i>omgezet</i>	<b>Via een kettingreactie gevormde polymeren (ketengroei)</b> Hieronder vallen de polymeren waarvan de ketens via een <i>snelle kettingreactie</i> worden gevormd. (Hieronder vallen dus de meeste additiepolymeren).
<b>NIET IN TE DELEN:</b> Sommige polymeren groeien via een stapsgewijs mechanisme (komt voor bij condensatiepolymeren) maar verliezen geen klein molecuul (komt voor bij de additiepolymeren).	




Figuur 1.7 Verschil tussen ketengroei en stapgroei polymerisatie (schematisch).

### Toelichting

Polymeren werden vroeger geïnclassificeerd in twee hoofdgroepen, de *additiepolymeren* en de *condensatiepolymeren*. Deze classificatie die het eerst werd voorgesteld door Carothers, is gebaseerd op het feit of de repeterende eenheid in het polymeer al dan niet dezelfde is als het monomeer. Een additiepolymeer heeft namelijk dezelfde atomen als het monomeer in zijn repeterende eenheid zitten, terwijl condensatiepolymeren minder atomen in de repeterende eenheid hebben zitten omdat er bijproducten worden gevormd gedurende het polymerisatieproces. Het bijbehorende polymerisatieproces wordt dan ook aangeduid met additiepolymerisatie en condensatiepolymerisatie. Echter deze naamgeving kan leiden tot verwarring bij enkele polymeren.

Bijvoorbeeld:  $-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n-$  kan zowel gemaakt zijn uit

- ethyleenglycol =  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   $\Rightarrow$  via condensatiepolymerisatie

- ethyleenoxide =  $\text{CH}_2\text{CH}_2$   $\Rightarrow$  via additiepolymerisatie  


Polymeren die identieke repeterende eenheden hebben, maar gevormd zijn uit totaal verschillende reacties zullen niet per definitie dezelfde eigenschappen hebben.

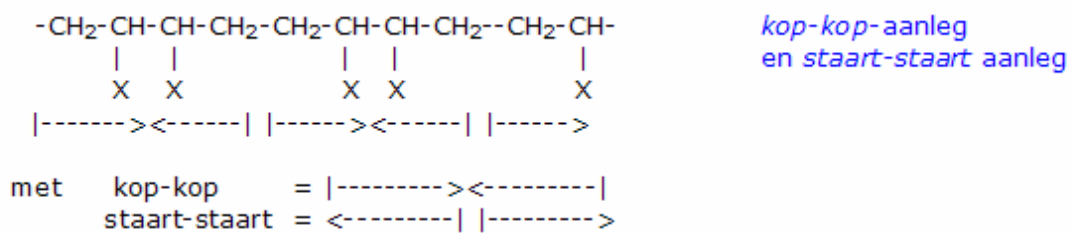
De laatste jaren is de nadruk op een andere indeling van polymeren komen te liggen en wel of de polymerisatie plaats vindt via een stapsgewijze manier (*stapsgroei*, of *stapsgewijze polymerisatie*) dan wel de propagatie plaatsvindt via een groeiende keten (*kettingreactie* of *ketengroei*). In de volgende hoofdstukken wordt uitgebreid op deze verschillende bereidingsmethode ingegaan.

### 1.7 Indeling naar tacticiteit, ruimtelijke ordening

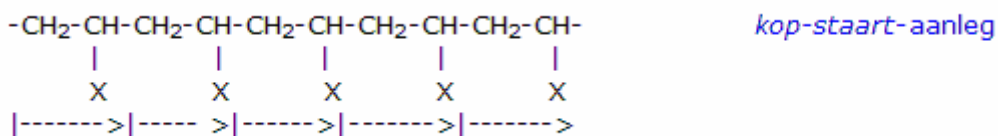
Polymeerketens zijn over het algemeen regelmatig opgebouwd, doch er zijn enkele variaties mogelijk. We zullen achtereenvolgens bezien: aansluiting bij monomeren, de plaatsing van zijgroepen en de rangschikking rond een dubbele binding.

#### Aansluiting van monomeren

Aansluiting van monomeren in de polymeerketen kan in principe op twee manieren plaatsvinden. Gaan we uit van een vinylmonomeer  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ , dan kunnen de X groepen bij elkaar komen te zitten bij de ketengroei, men spreekt dan van *kop-kop*-aansluiting.



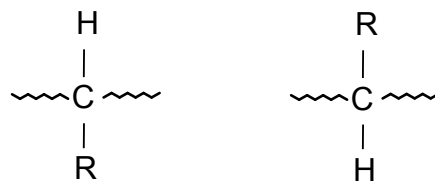
Ook kunnen de X groepen juist om en om aan de keten terecht komen, men spreekt dan van *kop-staart*-aansluiting.



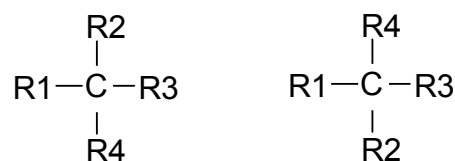
De polymerisatiecondities worden als regel vanzelf zo gekozen, dat de kop-staart aanleg van monomeer sterk overheerst. Enkele 'vergissingen' in de vorm van kop-kop of staart-staart-aanleg leiden dan vaak tot zwakke schakels in de polymeerketen, die bij degradatie het snelst weer verbroken worden.

#### Plaatsing van zijgroepen

Links- en rechtsdraaiende configuraties treden op in asymmetrische gesubstitueerde polymeerketens:



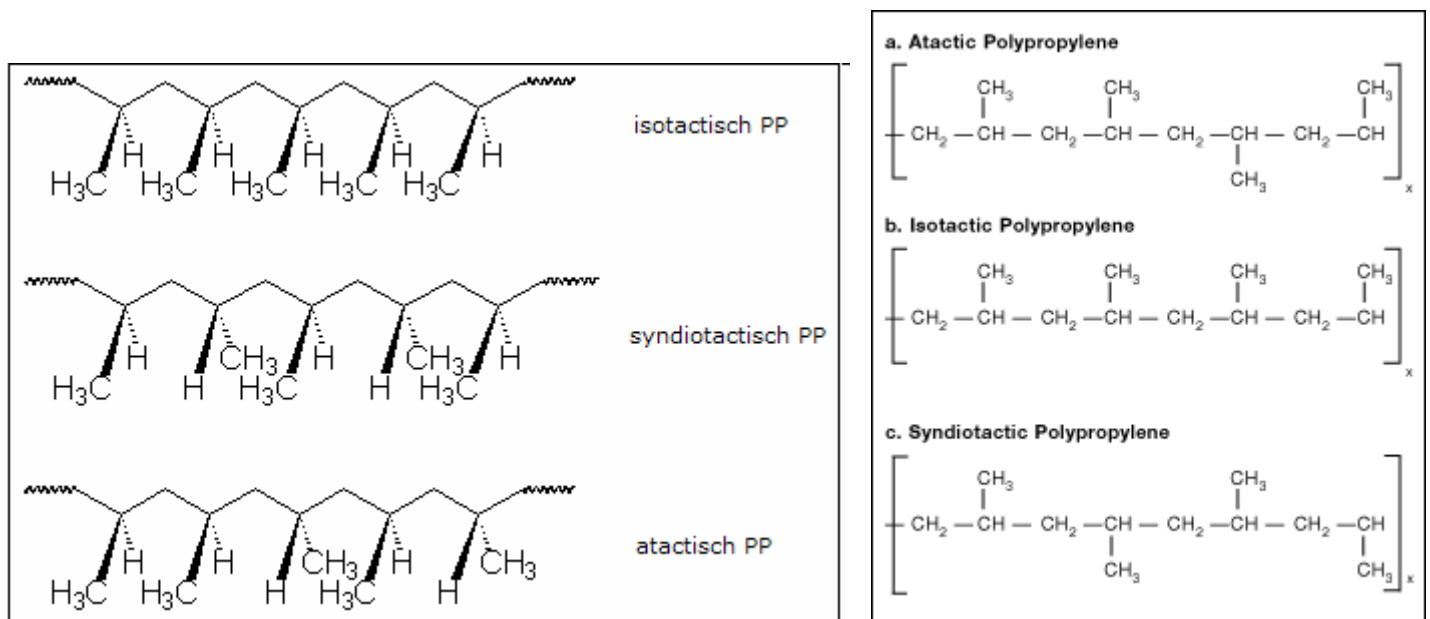
Deze beide configuraties rondom C kunnen zonder verbreking van bindingen niet in elkaar overgaan. Deze situatie kennen we al uit de laagmoleculaire chemie in de vorm van rechts(*d*)- en links(*l*)-draaiende optische antipoden:



Wordt er uit gegaan van een polymeer opgebouwd uit  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  (of  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) dan kunnen bij polymerisatie verschillende ruimtelijke configuraties ontstaan. De herhaling van een configuratie in de hele polymeerketen noemt men *stereoregulariteit*. Deze wordt weergegeven met de tacticiteit:

- 1) **isotactische** polymeer = regelmatige ordening met alle zijgroepen aan dezelfde kant = dddddddd of llllllllll
- 2) **syndiotactische** polymeer = de zijgroepen zijn om en om geplaatst = dlldldldldld
- 3) **atactische** polymeer = geen ordening van de zijgroepen

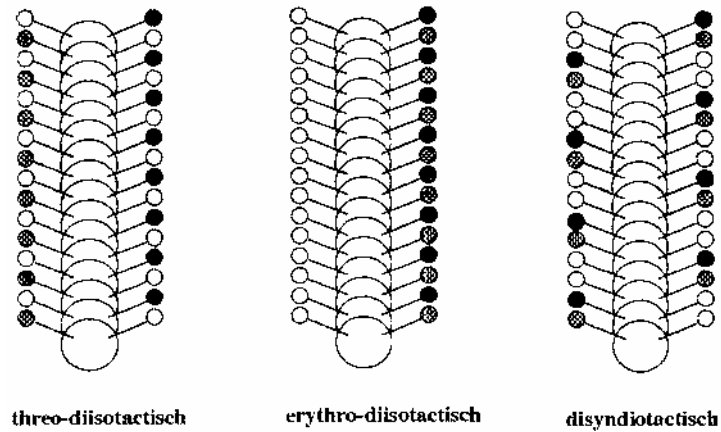
Toegepast op het polymeer polypropreen levert dit de volgende, qua eigenschappen totaal verschillende polymeren op:



Figuur 1.8 Ordening in polymeerketens die zijn opgebouwd uit  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  monomeer, met  $\text{X}=\text{CH}_3$ . Links de ruimtelijke weergave. Rechts een minder duidelijke manier om het weer te geven.

Wordt er uit gegaan van een polymeer opgebouwd uit  $\text{CHR}=\text{CHR}$  dan kunnen er bij polymerisatie weer dezelfde drie soorten tacticiteiten ontstaan: **isotactisch, syndiotactisch en atactisch**.

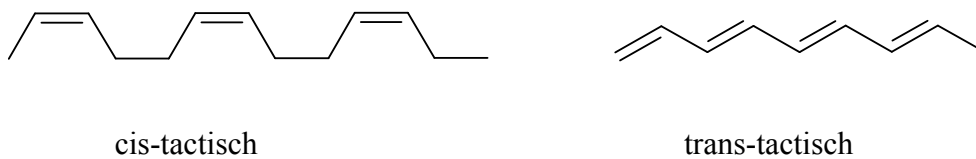
Wordt er uit gegaan van een polymeer opgebouwd uit  $\text{CHR}=\text{CHR}''$  dan kunnen er bij polymerisatie de drie volgende tacticiteiten ontstaan: **threo-diisotactisch, erythro-diisotactisch en disyndiotactisch**. (De termen threo en erythro zijn afgeleid van de diastereomere namen van de stof aldoses namelijk: erythrose en threose. Bij "erythro(se)" zitten alle h's aan dezelfde kant, bij "threo(se)" juist om en om aan tegenoverliggende kanten)



Figuur 1.9 Ordening in polymeerketens die zijn opgebouwd uit CHR=CHR'' monomeer

### Cis/trans structuren

Rondom een dubbele binding in de polymeerketen kan de keten twee verschillende configuraties vertonen: *cis* en *trans*. Als deze vormen regelmatig terugkeren in de hoofdketen dan wordt zo'n configuratie *cis-tactisch* respectievelijk *trans-tactisch* genoemd.



Figuur 1.10 Voorbeeld van een cis-tactische en een trans-tactische keten.

De configuraties rondom bindingscentra in de hoofdketen kunnen grote invloed hebben op de soepelheid en de ruimtelijke regelmatigheid van polymeerketens en daarmee op de ruimtelijke vorm en onderling pakking van de ketens. Dit alles heeft grote invloed op de thermische en mechanische eigenschappen van polymeren bij het vak polymeerfysica komen we hierop uitgebreid terug.

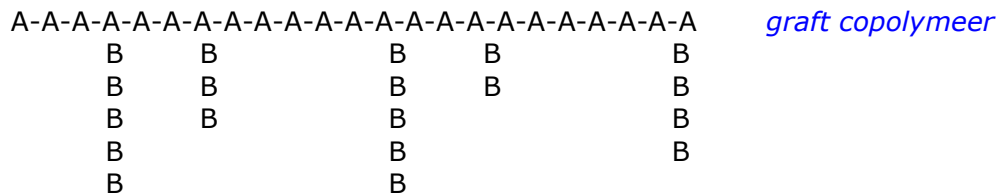




**II: niet lineaire typen blokpolymeren**

Verder zijn er nog een aantal niet lineaire blok arrangementen mogelijk.

- Een *graftcopolymeer* ook wel aangeduid met *entcopolymeer* is een copolymeer waar aan een onvertakte homopolymeer keten, opgebouwd uit A monomeren, zich B monomeren als zijtakken aan deze hoofdketen hebben geënt. Een graft copolymeer heeft vaak een kam structuur.
- Een *sterpolymeer* kan ook een vorm zijn van een blokcopolymeer.



Hoewel de naamgeving van polymeren pas in paragraaf 1.10 wordt behandeld wordt hier vast aangegeven hoe copolymeren worden benoemd.

Tabel 1.3      *Principe van de nomenclatuur bij copolymeren*

type copolymeer	voorbeeld nomenclatuur
ongespecificeerd	poly (A-co-B)
alternerend	poly (A-alt-B)
random	poly (A-ran-B)
statistisch	poly (A-stat-B)
blok	polyA-blok-polyB
graft*	poly-graft-polyB

\* Bij deze aanduiding betekent het dat er een polyB-ketens aan een polyA-hoofdketen zijn gegrapt.

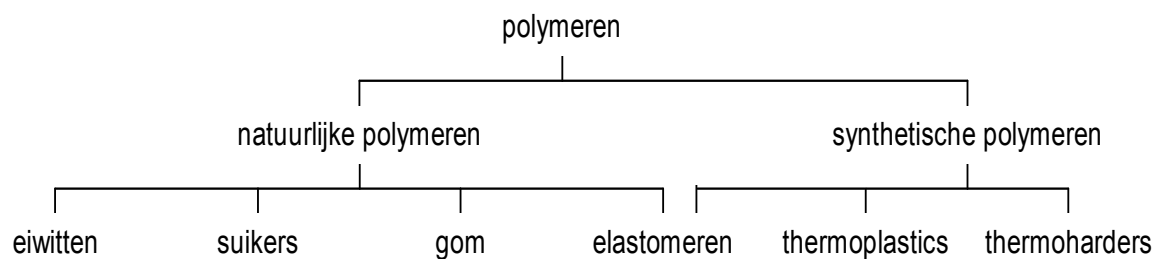
### 1.9 Indeling naar Toepassing

Als polymeren worden ingedeeld naar mogelijke toepassingsgebieden, kan de volgende indeling worden gemaakt:

- Plastics
- Vezels
- Rubbers
- Coatings

### 1.10 Indeling naar herkomst

Polymeren kunnen ook worden ingedeeld naar herkomst. Ze worden dan opgedeeld in natuurlijke en synthetische polymeren.



Figuur 1.12 Overzicht diversiteit polymeren

Natuurlijke polymeren zijn veel complexer qua structuur dan de synthetische polymeren.

## 1.9 Ketenlengte en ketenlengteverdeling // $M_n$ , $M_w$ en $M_z$

Een gesynthetiseerd polymeer bestaat uit vele macromoleculen met als basis dezelfde monomeren. Toch verschillen de polymeerketens onderling van elkaar, namelijk in lengte. Polymeerketens bestaan vaak uit vele duizenden monomeren en de lengte van de ketens kunnen onderling sterk verschillen. Aangezien de ketenlengteverdeling naast andere factoren van invloed is op de eigenschappen van polymeren is het belangrijk dat deze ketenlengte en -verdeling in meetbare waarden kan worden uitgedrukt. In dit hoofdstuk worden de belangrijkste begrippen die bij dit onderwerp horen uitgelegd.

### Polymerisatiegraad

De ketenlengte kan worden uitgedrukt als *de polymerisatiegraad  $P$*  (aantal monomeren in de keten hiervoor wordt ook vaak het symbool  $x_n$  gebruikt), of als *molgewicht  $M$*  in kg/mol (of g/mol).

Voorbeeld 1: een PE keten met een polymerisatiegraad van 5000 (dus opgebouwd uit 5000 monomeren) heeft een molmassa van:

$$M = 5000 \cdot (2C + 4H) = 5000 (24\text{g/mol} + 4 \text{ g/mol}) = 140.000 \text{ g/mol}$$

In de praktijk zal dit  $1.4 \cdot 10^5$  g/mol o.i.d. worden opgeschreven omdat het aantal significante cijfers meestal niet zo hoog is.

Omdat, zoals eerder gezegd, binnen een polymeer de lengtes van de ketens aanzienlijk kunnen verschillen kun je eigenlijk niet praten over *het* molgewicht of *de* ketenlengte van een polymeer. Je moet dan gebruiken: *het gemiddelde molgewicht* of *de gemiddelde ketenlengte*.

Voorbeeld 2: Beschouw een voor de berekening simpel gehouden polymeersysteem van PE met:  
 10 mol ketens van 100 monomeer eenheden en ( $M=100 \cdot 28=2800$  g/mol = 2,8 kg/mol)  
 en 10 mol ketens van 1000 monomeereenheden. ( $M = 28$  kg/mol)

Berekenen we de gemiddelde polymerisatiegraad dan is

$$P_{(\text{gemiddeld})} = (10 \cdot 100 + 10 \cdot 1000) / (10 + 10) = 550$$

### Aantal gemiddeld molgewicht, $M_n$

Berekenen we het gemiddeld molgewicht per aantal ketens dan geldt:

$$\text{totaal gewicht} = 10 \cdot 100 \cdot 28 + 10 \cdot 1000 \cdot 28 = 28000 + 280000 = 308000 \text{ g}$$

$$\text{totaal aantal ketens is} = 10 + 10 = 20 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{gemiddeld molgewicht per aantal ketens} = 308000 / 20 = 15400 \text{ g/mol} = 15,4 \text{ (kg/mol)}$$

Dit *aantalgemiddelde molgewicht* wordt aangeduid met het *symbool  $M_n$* .

$M_n$  blijk je nu als volgt in formulevorm te kunnen opschrijven:

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad \text{met} \quad \begin{array}{l} M_n = \text{aantalgemiddeld molgewicht} \\ n_i = \text{molfractie van fractie } i \\ M_i = \text{molgewicht van fractie } i \end{array} \quad (1.1)$$

**Gewichtsgemiddeld molgewicht,  $M_w$** 

Vaak blijkt het ook handig om het molgewicht uit te drukken in een zogenaamd *gewichtsgemiddeld molgewicht*:  $M_w$ .  $M_w$  is analoog gedefinieerd als  $M_n$  alleen gaat het nu om een gewichtsfractie in plaats van een aantalfractie:

$$M_w = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} \quad \text{met} \quad \begin{array}{l} M_n = \text{aantalgemiddeld molgewicht} \\ w_i = \text{gewichtfractie van fractie } i \\ M_i = \text{molgewicht van fractie } i \end{array} \quad (1.2)$$

omdat  $w_i = n_i \cdot M_i$  kun je  $M_w$  ook schrijven als:

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} \quad \text{met} \quad \begin{array}{l} M_n = \text{aantalgemiddeld molgewicht} \\ n_i = \text{molfractie van fractie } i \\ M_i = \text{molgewicht van fractie } i \end{array} \quad (1.3)$$

Voor voorbeeld 2 kunnen we nu ook een gewichtsgemiddeld molgewicht bereken:

10 mol ketens van 100 monomeereenheden = 28 kg  $w_i = 28/(28+280) = 0,091$   
 10 mol ketens van 1000 monomeereenheden = 280 kg  $w_i = 280/(28+280) = 0,909$

$$\Rightarrow M_w = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} = \frac{(0,091 \cdot 2,8 + 0,909 \cdot 28,0)}{1} = 25,7 \text{ (kg/mol)}$$

of via  $M_w = \sum n_i \cdot M_i^2 / \sum n_i \cdot M_i = (0,5 \cdot 2,8^2 + 0,5 \cdot 28^2) / (0,5 \cdot 2,8 + 0,5 \cdot 28) = 25,7 \text{ kg/mol}$

**Z-gemiddeld molgewicht,  $M_z$** 

Verder wordt nog het zogenaamde z-gemiddelde gebruikt. Hierbij is moeilijk at voor te stellen maar het geeft ook informatie over de verdeling van de ketenlengte. *Het z-gemiddelde molgewicht*  $M_z$  is als volgt gedefinieerd:

$$M_z = \frac{\sum n_i \cdot M_i^3}{\sum n_i \cdot M_i^2} \quad (1.4)$$

Voor het voorbeeld 2 is  $M_z$  gelijk aan 27,8 (kg/mol). Bereken dat zelf eens!!!

Dus 10 keten van 2,8 kg/mol en 10 ketens van 28 kg/mol levert de volgende gemiddelde waarden op:  $M_n = 15,4 \text{ (kg/mol)}$   
 $M_w = 25,7 \text{ (kg/mol)}$   
 $M_z = 27,8 \text{ (kg/mol)}$

Merk op dat *in de richting  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  het gemiddelde molgewicht toeneemt*. Dit is altijd zo: in deze richting neemt de bijdrage van de zwaardere polymeermoleculen aan het gemiddelde toe. In figuur 1.13 staat een typische ketenlengteverdeling met bijbehorende ligging van de gemiddelde molgewichten gegeven.

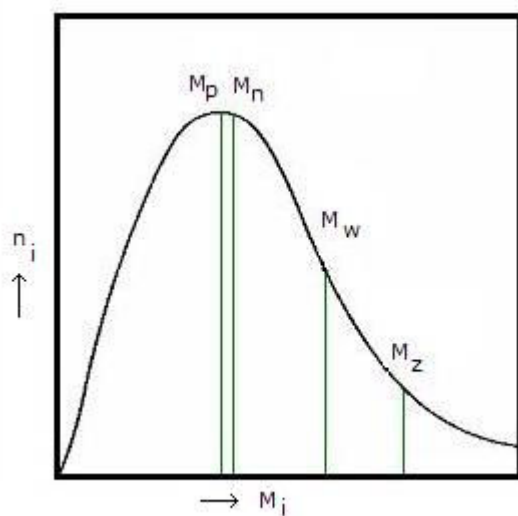
**Dispersiegraad, D**

Omdat  $M_w$  verder van  $M_n$  komt af te liggen naarmate de verdeling in ketenlengtes breder is, wordt het quotiënt van  $M_w$  en  $M_n$  vaak gebruikt als eenvoudige maat voor de spreiding.

$$D = M_w / M_n \quad \text{met} \quad D = \text{Dispersiegraad ook wel: heterogeniteitindex} \quad (1.5)$$

D kan in de praktijk waarden hebben van 1,1 tot 30.

D = 1: alle polymeerketens hebben exact dezelfde lengte komt in de praktijk niet voor.

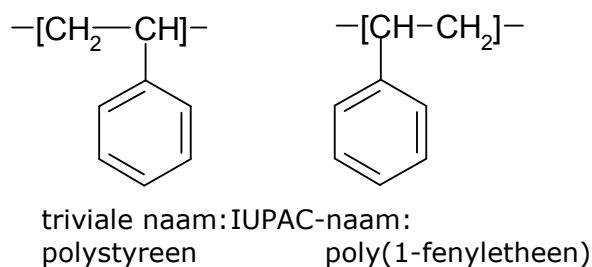


*Figuur 1.13* Typische verdeling van molgewichten voor een synthetisch polymeer waar  $n_i$  staat voor de fractie van polymeerketens in elk interval van  $M_i$  dat wordt beschouwd.  $M_p$  = Molmassa bij de maximale piekhoogte;  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  als in tekst aangegeven.

### 1.10 Nomenclatuur en letterafkortingen voor polymeren

De meest duidelijke methode is de naamgeving van polymeren die gebaseerd is op de bron. Bij *additie* polymeren wordt "poly" gezet voor het monomeer waaruit het polymeer is opgebouwd. Zo worden polymeren die zijn opgebouwd uit de monomeren styreen, propeen en etheen (via additiepolymerisatie) polystyreen, polypropeen en polyetheen genoemd. Wanneer de naam van het monomeer zelf uit meerdere woorden bestaat worden òm de monomeertermen haakjes geplaatst en wordt vervolgens de term "poly" ervoor gezet. Dit probleem doet zich overigens vooral voor in het engels. Bijvoorbeeld: poly(vinyl chloride) is in het Nederlands gewoon polyvinylchloride omdat in het Nederlands nu eenmaal 'vrijwel alles' aan elkaar wordt geschreven. Polymeren die zijn geproduceerd via een condensatiereactie van een enkel monomeer worden op dezelfde manier benoemd.

IUPAC is bezig geweest met het formaliseren van de naamgeving van regelmatige, lineaire organische polymeren. De eerste stap bij de naamgeving is dan het zoeken naar de kleinste repeterende eenheid. De naam van het polymeer is dan de naam van die kleinste repeterende eenheid met daarvoor gezet de term poly. Echter voordat de repeterende eenheid benoemd wordt, moeten de keten atomen eerst in opeenvolgende belangrijkheid worden geordend. In afnemende grootte zou dit zijn: heterocyclische ringen, ketens met hetero-atomen, carboncyclische ringen en ketens met alleen koolstofatomen, indien natuurlijk zo'n volgorde chemisch gezien mogelijk is (dus de keten niet verandert). Op deze manier wordt polystyreen bijvoorbeeld poly(1-fenyletheen):



Figuur 1.14: Voorbeeld van een triviale naam en de bijbehorende IUPAC-naam

Gelukkig wordt deze niet erg handige naamgeving nog niet veel gebruikt. Het is echter wel handig als je weet dat deze benaming kan voorkomen!

Wat wel handig is zijn de eenvoudige letterafkortingen die in internationaal overleg zijn vastgesteld te vervanging van de soms vrij omvangrijke benaming van polymeren. Een bekend voorbeeld van zo'n letterafkorting is PVC (polyvinylchloride). Tot de belangrijkste behoren:

PP	-	polypropeen	PETP	-	polyethyleentereftalaat
PE	-	polyetheen	PIB	-	polyisobuteen
PA	-	polyamiden (nylon)	PMMA	-	polymethylmethacrylaat
PVC	-	polyvinylchloride	PAN	-	polyacrylonitril
PC	-	polycarbonaat	EP	-	epoxyharsen
PS	-	polystyreen	PTFE	-	polytetrafluoretheen (teflon)
PUR	-	polyurethanen	PVAL	-	polyvinylalcohol
SB	-	styreen-butadieën-copolymeer	ABS	-	acrylonitril-butadieën-styreen-terpolymeer

De aanduiding wordt in hoofdletters zonder punten achter deze letters geschreven. Dus PMMA en niet P.M.M.A.

Hierna worden in tabelvorm de structuren, triviale namen en bijbehorende IUPAC namen van enkele bekende polymeren gegeven. Gezien het belang van deze polymeren wordt je verondersteld de structuur met bijbehorende triviale naam te kennen.

Tabel 1.4 Namen en bijbehorende structuren van enkele bekende polymeren.





Polymer name	Monomer(s)	Polymer	Use
Polyethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (ethene)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Most common polymer. Used in bags, wire insulation, and squeeze bottles
Polypropylene	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad  $ $\text{CH}_3$ (1-propene)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad  $ $\text{CH}_3$	Fibers, indoor-outdoor carpets, bottles
Polystyrene	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad  $  (styrene)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad  $ 	Styrofoam, molded objects such as tableware (forks, knives and spoons), trays, videocassette cases.
Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad  $ $\text{Cl}$ (vinyl chloride)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad  $ $\text{Cl}$	Clear food wrap, bottles, floor covering, synthetic leather, water and drain pipe
Polytetrafluoroethylene (Teflon)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (tetrafluoroethene)	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	Nonstick surfaces, plumbing tape, chemical resistant containers and films
Poly(methyl methacrylate) (Lucite, Plexiglas)	$\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\quad  $ $\text{CH}_2=\text{C}$ $\quad  $ $\text{CH}_3$ (methyl methacrylate)	$\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\quad  $ $-\text{CH}_2-\text{C}-$ $\quad  $ $\text{CH}_3$	Glass replacement, paints, and household products
Polyacrylonitrile (Acrilan, Orlon, Creslan)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad  $ $\text{CN}$ (acrylonitrile)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad  $ $\text{CN}$	Fibers used in knit shirts, sweaters, blankets, and carpets
Poly(vinyl acetate) (PVA)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad  $ $\text{OOCCH}_3$ (vinyl acetate)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\quad  $ $\text{OOCCH}_3$	Adhesives (Elmer's glue), paints, textile coatings, and chewing gum
Natural rubber	$\text{CH}_3$ $\quad  $ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2-methyl-1,3-butadiene)	$\text{CH}_3$ $\quad  $ $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Rubber bands, gloves, tires, conveyor belts, and household materials
Polychlorprene (neoprene rubber)	$\text{Cl}$ $\quad  $ $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2-methyl-1,3-butadiene)	$\text{Cl}$ $\quad  $ $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Oil and gasoline resistant rubber
Styrene butadiene rubber (SBR)	$\text{CH}_2=\text{CH}$ $\quad  $  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\quad  $ 	Non-bounce rubber used in tires

Table 1. Addition Polymers

Tabel 1.5 *Namen en bijbehorende structuren van enkele bekende polymeren (vervolg).*

Polymer name	Monomers	Polymer	Use
Polyamides (nylon)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COH} \\ \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2 \end{array}$	$-\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}-$	Fibers, molded objects
Polyesters (Dacron, Mylar, Fortrel)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \end{array}$	$-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Linear polyesters, fibers, recording tape
Polyesters (Glyptal resin)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}-$	Cross-linked polyester, paints
Polyesters (Casting resin)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}(\text{C}=\text{CH})\text{COH} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \end{array}$	$-\text{C}(\text{C}=\text{CH})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Cross-linked with styrene and benzoyl peroxide, fiberglass boat resin, casting resin
Silicones	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \quad \text{H}_2\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$	Water-repellent coatings, temperature-resistant fluids and rubber
Polyurethanes	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}-$	Foams, rigid and flexible, fibers

Table 2. Condensation Polymers

bron: <http://www.chymist.com/Polymers.pdf>