

# Plast Teknologi

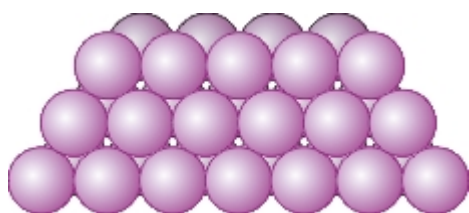
Udvalgt sektion

## Plastpolymerers struktur

De elementer (ioner), som salte og metaller er opbygget af, pakker sig på en tæt, velordnet og regelmæssig måde, hvorved der dannes krystaller. Man siger, at strukturen af sådanne stoffer er krystallinsk.

Store molekyler som i polymererne vil derimod ofte være uregel-mæssigt og tilfældigt arrangeret i forhold til hinanden og således bevirke en ikke-krystallinsk, såkaldt amorf eller glasagtig struktur.

Årsagerne til disse forskellige paknings- eller lejringsstilstande er at finde i de kræfter, der virker mellem atomerne og molekylerne.



### Atompakning i en krystal

Skematisk fremstilling af atompakning i en krystal. Atomerne er afbildet som kugler.

Næsten alle grundstoffer i fast tilstand kan danne krystalstruktur, men det er mest udtalt ved metallerne. Metal-bindingens natur medfører, at atomerne tilstræber at pakke sig tættest muligt i et geometrisk regelmæssigt, rumligt atomgitter.

En særlig form for krystalstruktur forekommer hos polymererne på grund af deres lange kædemolekyler.

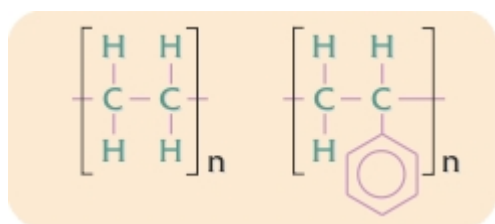
## Polymerers krystallinitet

Man har undersøgt strukturen af énkrystaller (enkelte krystaller) af polymerer. Det viser sig, at en lang række polymerer med kædemolekyler har en vis tendens til at danne krystal-lignende områder. Hos polymererne kaldes sådanne områder ikke krystaller, men krystallitter, fordi de er væsentligt forskellige fra krystaller, selv om de ligner krystaller på nogle punkter. Ind imellem sådanne krystallinske områder vil der altid være områder uden nogen form for orden. Disse ikke-krystallinske eller amorfe områder dannes naturligt, fordi kædemolekylerne er så lange, at de let kommer i uorden.

## Krystaller og krystallitter

Som nævnt i teksten, kaldes de ordnede, krystal-lignende områder i polymerer ikke krystaller men krystallitter for at antyde, at de på væsentlige punkter afviger fra krystaller, selv om de på andre punkter ligner dem. Da polymerer ikke kan være 100 % krystallitiske, er der mest korrekt at kalde dem delkrystallitiske. Til daglig i plastbranchen siges og skrives ofte blot delkrystallinske eller krystallinske. Man siger ikke, at plastene krystalliserer, blot at de krystalliserer. Tilsvarende taler man om krystallisation og efterkrystallisation. Smeltepunktet kaldes den krystallinske smeltetemperatur eller det krystallinske smeltepunkt.

Den andel af en polymers masse, der er krystallittisk, kaldes krystalliniteten. I polyethylenmolekyler uden forgreninger eller med meget korte forgreninger (line-ære molekyler som i PEHD) er krystalliniteten stor, mens stoffer med forgrenede molekyler (fx PELD) og stoffer med store side-grupper af atomer knyttet til "rygraden" af carbonatomer (fx polystyren) har ringe eller slet ingen tendens til at danne krystallitter. Dette spiller en stor rolle for materialernes struktur og dermed for deres egenskaber.

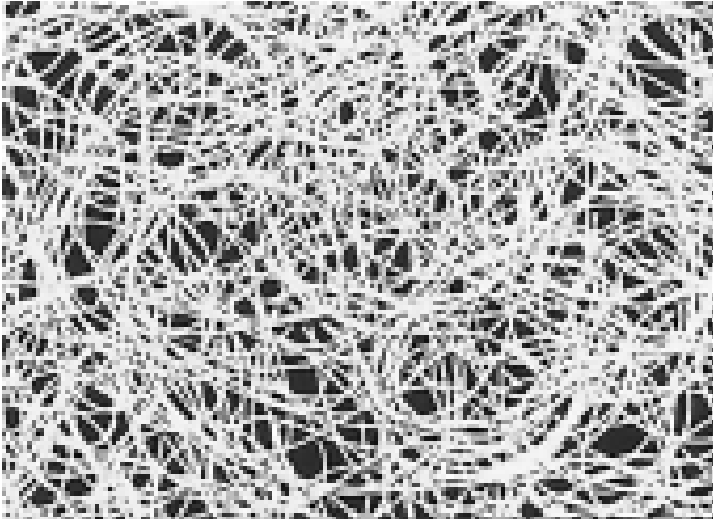


### Polyethylens opbygning

Molekylobygning i poly-ethylen (ingen sidegrupper) og i polystyren (store sidegrupper)

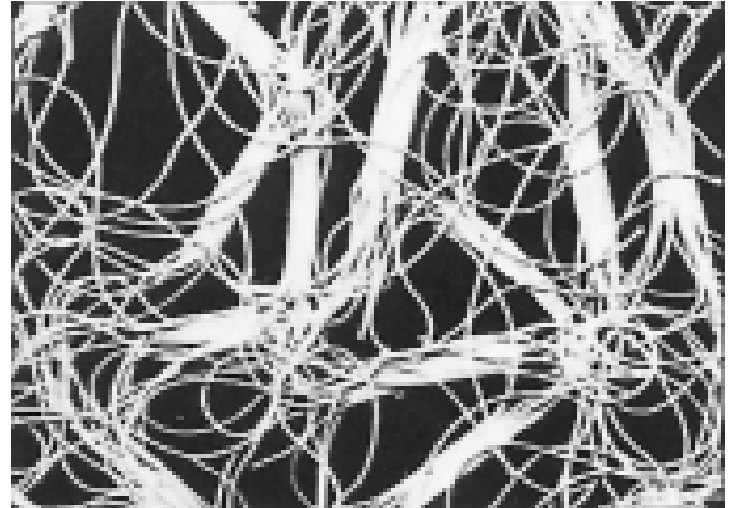
## Ikke-krystallinske stoffer

I mange faste stoffer forekommer der ikke en ordnet, regel-mæssig pakning af atomer og molekyler, som er så karakteristisk for krystaller.



### Amorf Struktur

Her ses en polymer med amorf struktur. Det er tydeligt at stoffet er uden orden og minder om spaghetti



### Delkrystallinsk struktur

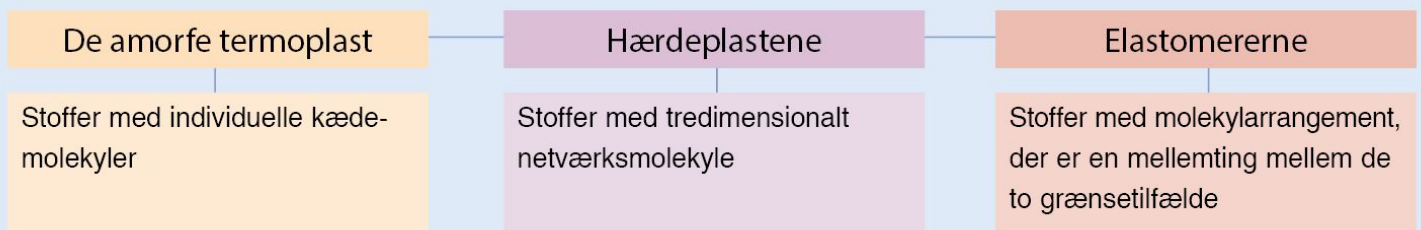
Her ses en polymer med delkrystallinsk struktur. Det er tydeligt at dele af stoffet er mere ordnet i en krystallinsk struktur

Strukturen i sådanne stoffer kaldes amorf, hvilket indikerer den mangel på struktur, som de besidder (morfologi = form-lære; amorf = uden form).

Til de amorfe grundstoffer hører eksempelvis svovl, phosphor og selen. En lang række forbindelser er også amorfe; det gælder især oxider, som derfor ofte kaldes glasser, fx kvarts, som er silicium-dioxid (SiO<sub>2</sub>). Mange højpolymere stoffer er ligeledes amorfe, idet deres komplicerede molekyl-opbygning forhindrer, at der dannes krystallitter.

De amorfe polymerer kan strukturmæssigt – og dermed også egenskabsmæssigt – inddeles som vist i tabellen.

### Amorfe polymerer



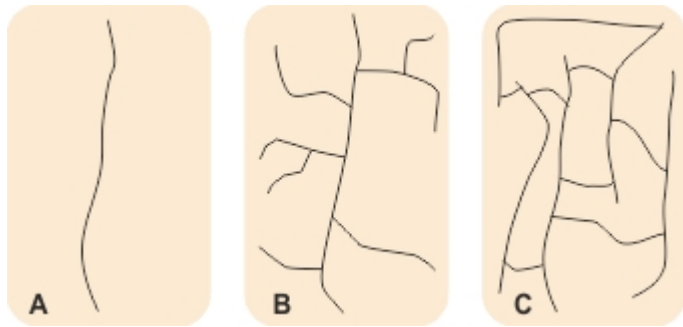
### Amorfe Polymerer

Her ses relationen mellem amorf termoplast, hærdeplast og elastomerer

Som tidligere omtalt, vil polymerer, der er dannet ud fra monomerer, hvor-af mindst én har en funktionalitet større end to, danne tredimensionale, rumlige netværksmolekyler.

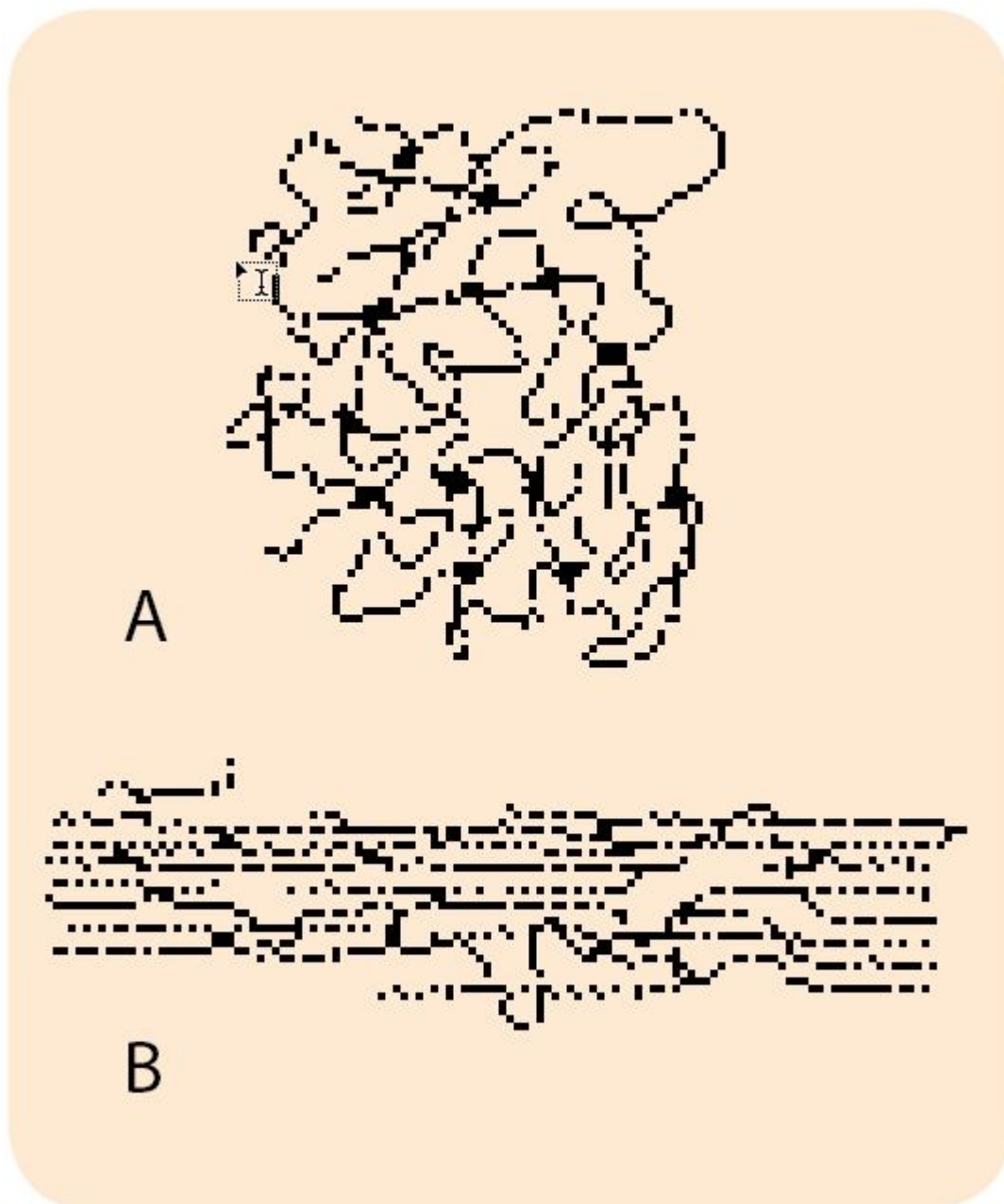
Et sådant stof med tredimensionalt netværksmolekyle kan ikke deformeres (formgives) hverken termisk eller mekanisk, uden at molekylstrukturen ødelægges. Derfor er det nødvendigt, at de sidste primære bindinger i molekylet først dannes under materialets forarbejdning til det endelige produkt.

Plastpolymerer med en sådan struktur kaldes hærdeplast. Ideelt set må ethvert emne af hærdeplast kunne betragtes som et eneste kæmpemolekyle. Hærdeplast danner ikke krystallitter og er derfor amorfe.



### Skematisk fremstilling af forskellige molekylformer hos polymerer

A. Et lineært molekyle B. Et forgrenet molekyle C. Udsnit af et (tre-dimensionelt) netværksmolekyle



### Spredt tværbundne kædemolekyler

Her ses spredt tværbundne kædemolekyler i elastomer i hvile (A) og udstrakt (B). Selvom illustrationen er grynnet illustreres udstrækningen af kæderne.

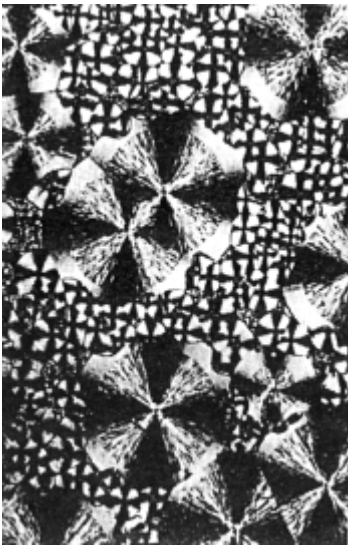
En mellemtilstand mellem de ovenfor beskrevne grænsetilstande er en struktur, der i hovedsagen består af kædemolekyler, men hvor disse er knyttet sammen gennem covalente bindinger enten af kædesegmenter eller af fremmede atomer eller atomgrupper. Sådanne stoffer vil være gummielastiske, idet de vil deformeres fx ved strækning – ofte til flere hundrede procents forlængelse – og atter trække

sig sammen, så snart belastningen aftager eller ophører. Der er stor afstand mellem tværbindingerne.

Stoffer med en sådan struktur kaldes elastomerer. Naturgummi (polyisopren) er nok det mest kendte eksempel fra denne gruppe, men der forekommer en lang række af syntetiske gummier og af termoplastiske elastomerer

## Sfærolitter

I delkrystallinske polymerer vil krystallitdannelsen under størkning af en smelte (den flydende plastmasse) starte ved en kim, og tilvæksten vil ske radialt herudfra under dannelse af en cirkulær front. Sådanne fundamentalt set kugleformede krystallitkorn kaldes sfærolitter. Tilvæksten afbrydes, når fronterne fra voksende nabosfærolitter mødes, og der opstår korngrænser. Diameteren af sfærolitter er normalt 1-10  $\mu\text{m}$ , men i enkelte tilfælde kan sfærolitter blive helt op til 1 mm store (lavmolekylær polyethylenglykol). Sfærolitter er lette at iagttage, idet de i lysmikroskop i polariseret lys fremtræder som sorte malteserkors.



### Sfærolitter i polymer

Sfærolitter i polymer fremstår tydeligt når de betragtes i polariseret lys

De krystallinske polymerer består af to faser, idet de ikke er 100 % krystallinske. Derfor kaldes de ofte delkrystallinske eller delkrystallitiske. Krystallitterne er indlejret i en amorf fase, hvori molekylsegmenterne er så uordnede, at der ikke kan dannes krystallitter.

Krystalliniteten er 5-10 % i PVC, 25 % i polyethylenterephthalat, 50 % i PELD og 75 % i PEHD, i polyamid 6,6 og i polytetrafluorethylen.

Ved iblanding af tilsætningsstoffer øges i almindelighed antallet af faser. Eksempler herpå er phenoplast, der altid anvendes med fyldstoffer, natur-gummi med kønrøg og glasfiberforstærket polyester. Kompositmaterialer er også flerfasede.

## Mere om Termoplast, hærdeplast og elastomerer

Plastpolymerer med lineær (eller forgrenet) molekyler kædestruktur vil ved opvarmning blive bløde for til sidst at blive flydende. Dette sker, når den tilførte energimængde er tilstrækkeligt stor til at bryde de sekundære bindinger, som holder molekylerne sammen til et fast stof. Ved efterfølgende afkøling gendannes de sekundære bindinger, og stoffet størkner. Denne proces er reversibel og kan i princippet gentages i det uendelige.

Polymerer, der opfører sig således, kaldes termoplastiske. Til daglig kaldes de blot termoplast.

Andre plastpolymerer er opbygget af et tredimensionalt netværksmolekyle. Et sådant materiale vil ved opvarmning ikke smelte, idet alle dets dele sammenholdes af primære bindingskræfter i covalente bindinger. Når først det molekylerne netværk er dannet, kan et givent emnes form aldrig ændres ved termisk påvirkning, uden at der samtidigt sker en nedbrydning af molekylet. Materialer med denne opbygning kaldes (termo)hærdelige, eller til daglig blot hærdeplast.

Hærdeplast må altså på tidspunktet for deres endelige, termiske formgivning have termoplastlignende karakter, og det tredimensionale netværksmolekyle må dannes under og efter formgivningen. Denne sidste – kemiske – proces benævnes ofte hærkning. Som regel foregår formgivning og hærkning i én og samme proces. Denne termiske formgivnings- og hærdeproces er således irreversibel, dvs. den kan ikke gentages.

Foruden de nævnte forskelle i molekylerstruktur og forhold ved opvarmning er der en række andre punkter, hvorved de to plastgrupper adskiller sig markant fra hinanden.

Ved hærdeplast sker den endelige polymerisation som nævnt samtidigt med eller umiddelbart i forlængelse af formgivningen, ofte under anvendelse af tryk og varme. Af dette fremgår, at det er den produktfremstillende part, der er ansvarlig for materialernes slutegenskaber. Hærdeplastmaterialerne eksisterer så at sige ikke som materialer, før formgivningen og den endelige hærkning er foregået. Produktfremstilleren styrer nemlig den kemiske proces, der resulterer i dannelsen af netværksmolekylet (hærkningen).

Ved termoplast sker polymerisationen hos polymerproducenten. Produktfremstilleren udøver ingen kemisk, men kun en fysisk proces på termoplastmaterialet, nemlig ved at give det en ny form ved hjælp af opvarmning til smeltning og efterfølgende afkøling til størkning. Dog kan der ske en – som regel uønsket – beskeden, termisk nedbrydning af termoplastmolekylerne.

Hærdeplast er hårde og stive, men ofte sprøde, hvorfor de næsten altid anvendes med tilsætning af



fyldstoffer eller forstærkningsmaterialer. Termo-plast derimod kan ved stuetemperatur variere fra stive til bøjelige. Selv om det er stadig mere udbredt at tilsætte fyldstoffer, men især for-stærkningsmaterialer (fx glasfibre) til termoplast, finder de meget udbredt anvendelse uden sådanne tilsætningsstoffer.

Hærdeplast kan generelt modstå højere temperatur end de almindelige termoplast. Imidlertid findes der særlige, højtydende termoplast, hvis varmebestandighed er fuldt på højde med hærdeplastenes eller bedre.

I almindelighed er hærdeplast som følge af den tredimensionale netværksstruktur ikke opløselige i opløsningsmidler, men der kan forekomme en vis kvældning (volumenforøgelse som følge af absorption af væske eller gas). Termoplast lader sig derimod generelt let opløse. Polyethylen kan dog ikke opløses ved stuetemperatur, men godt ved forhøjet temperatur.

Fejlbehæftede emner, kantafskæring og overskudsmateriale af hærde- plast kan ikke umiddelbart recirkuleres, mens det udmærket lader sig gøre med termoplast, forudsat at materialet ikke er blevet nedbrudt. Ofte blandes "jomfrueligt" (engelsk: virgin) termoplast-materiale med en vis andel genbrugsmateriale (regranulat).

Det, der er særligt karakteristisk for elastomererne, er deres gummi-egenskaber, dvs. deres evne til at deformeres lineært elastisk og at tåle store deformationer. I de vulkaniserbare gummier, både de naturlige og de syntetiske, sker der en tværbinding mellem polymermolekyler ligesom ved hærdeplastene, men der er langt større afstand mellem tværbindingerne. Derfor bliver maskerne i det rumlige netværksmolekyle meget store, og den gummielastiske karakter opstår. I de termoplastiske elastomerer kombineres den termoplastiske forarbejdelighed med de konventionelle elastomerers gummielastiske egenskaber. Uden vulkanisering har de termo-plastiske elastomerer gummielastiske egenskaber i et vist temperaturområde, men ved højere temperatur ophæves de kræfter, der giver disse egenskaber, og materialerne kan forarbejdes som termoplast ved sprøjttestøb-ning, ekstrudering osv. Overgangen mellem en forarbejdelig smelte og en fast, gummiagtig tilstand sker hurtigt og reversibelt. Den gummi-elastiske karakter opstår øjeblikkeligt ved afkøling.

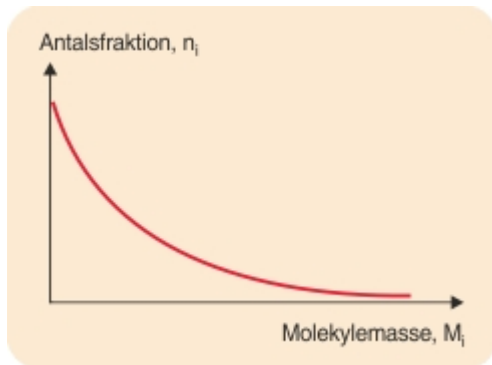
Produktionsaffald kan granuleres og iblandes nyt materiale uden væsentligt tab af fysiske egenskaber. Fordelene ved let forarbejdelighed i kombination med de mange interessante anvendelsestekniske egenskaber har betydet en hurtig vækst i forbruget af termoplastiske elastomerer. De erstatter hele tiden vulkaniseret gummi til en lang række anvendelser.

## Molekylmasse og molekulmassefordeling

Under polymerisationsprocessen vil opbygningen af kædemolekyler starte mange steder samtidigt,

kædemolekylerne vil vokse med forskellig hastighed, og væksten vil ophøre på forskellige tidspunkter. Disse forhold betyder, at de polymere molekyler typisk vil være af forskellig længde.

Ligesom man taler om massen af atomer, regner man med massen af molekyler. Massen af et lineært kædemolekyle er selvfølgelig ligefrem proportional med molekylets længde; men lige så snart der optræder forgreninger i molekylet, bliver længden en uinteressant størrelse. Derfor er det hensigtsmæssigt at regne med molekylmasse i stedet for molekyllængde.



### Typisk fordeling af molekyllængde eller molekylmasse i en polymer efter antalsfraktioner

Atommassen af hydrogen er 1, af oxygen 16 og af carbon 12. Molekyl-massen af vand,  $H_2O$ , bliver da 18, og molekyl-massen af methan,  $CH_4$ , bliver 16.

I polyethylen er repetitionsenheden  $-CH_2-CH_2-$ ; dens masse bliver 28. Følgelig bliver molekylmassen af polyethylen lig med antallet af repetitions-enheder gange 28. Med 10.000 repetitionsenheder bliver molekylmassen altså 280.000.

Da alle molekylerne ikke er lige lange, giver det imidlertid ingen mening at tale om de enkelte molekylers masse. For de enkelte polymere materialer angives derfor ikke en eksakt molekylmasse, men et molekylmasseinterval eller en middelværdi af alle molekylernes masse. De to mest anvendte middelværdier er antalsmiddelværdien ( $M_n$ ) og massemiddelværdien ( $M_w$ ). Antalsmiddelværdien fås ved analysemetoder, hvor man "tæller" antallet af molekyler af hver masse. Massemiddelværdien bygger på en metode, som tager mindre hensyn til lette molekyler. Derfor er  $M_w$  altid større end  $M_n$ .

Forskellige materialer kan have meget forskellige middelmolekylmasser. Fx varierer antalsmiddelmolekylmassen af polyethylen mellem ca. 15.000 og ca. 300.000 og af PVC mellem ca. 25.000 og ca. 50.000, mens den for polystyren er omkring 100.000.

## Forvirring omkring molekylvægt og molekylmasse

Ofte anvendes udtrykket molekylvægt for molekylmasse. Det er imidlertid forkert, idet vægten af et legeme varierer med højden over havets overflade, mens massen er konstant. I engelsksproget litteratur om plast ses ligeledes ofte det forkerte udtryk molecular weight.

Molekylmasse har stor betydning ved formgivning af plastemner. Materialer med stor molekylmasse er mere tungtflydende i flydende tilstand, end hvis molekylmassen er lille. En almindelig måde at bestemme polymerers flydeevne på er at bestemme deres smelteindeks (MFI = melt flow index). Smelteindekset angiver det antal gram materiale, som per 10 minutter passerer gennem en dyse med en bestemt diameter ved en given temperatur og et fastlagt tryk. Smelteindekset falder altså med stigende molekylmasse.

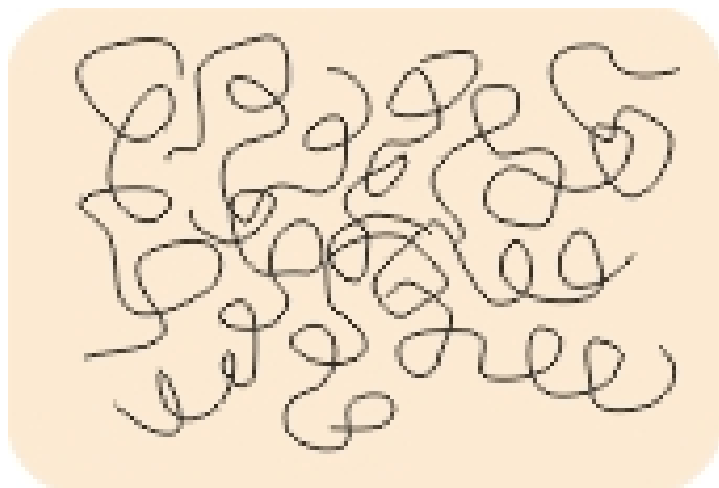
I visse situationer er det fordelagtigt at have et materiale med meget snæver molekylmassefordeling. I mange år har det hos råvareproducenterne været et udviklingsmål at kunne levere sådanne materialer. Bl.a. er de fordelagtige ved sprøjttestøbning af store, plane sektioner, når man vil undgå kastninger.

Middelmolekylmassen og molekylmassefordelingen påvirker i høj grad polymerens egenskaber. Høje værdier giver normalt en bedre egenskabsprofil. Ved ekstrudering kan man forarbejde materialer med høj molekylmasse, fordi strømningsmodstanden i gængse mundstykker er forholdsvis lille. Ved sprøjttestøbning kan kun materialer med forholdsvis lille molekylmasse forarbejdes på grund af den store strømningsmodstand i kanaler og i formindløbet.

Orienteringseffekter og indre spændinger (se næste afsnit) bliver ofte mere udtalt hos polymerer med høj molekylmasse.

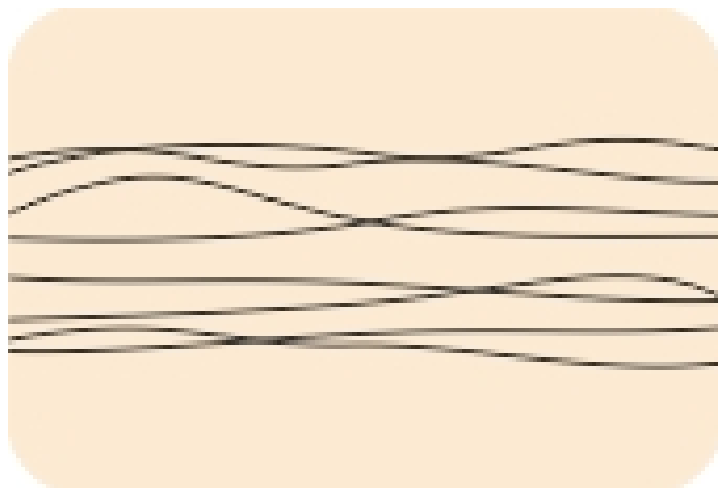
## Molekylorientering

Hvis en polymer størkner fra smeltet tilstand uden samtidig påvirkning af ydre kræfter, vil der ikke være nogen fortrinsretning, hvori molekylene vil lejre sig. De vil typisk lejre sig i en ikke helt udstrakt og ikke helt sammenkrøllet tilstand, som det er forsøgt anskueliggjort på figuren nedenfor til venstre.



### Kædernolekyler, normal ligevægtstilstand

Model af kædernolekyler i normal ligevægtstilstand – ikke helt udstrakt og ikke helt sammen-krøllet



### Kædernolekyler, strakt tilstand

Model af kædemolekyler i strakt og ensrettet tilstand i et stærkt orienteret materiale

Hvis en sådan uorienteret polymer derimod udsættes for en ydre mekanisk last fx under størkningen, vil der ske en omorganisering af materialet. Ved hjælp af røntgenstråler har man vist, at kædemolekylerne fortrinsvis vil være orienteret i samme retning som den påtrykte kraft. Samtidig ændres emnets fysiske og mekaniske egenskaber markant. Således vil en lang række egenskaber være forskellige i forskellige retninger i emnet.

Det kaldes anisotropi. Typisk vil trækstyrken og stivheden øges i orienteringsretningen og formindskes på tværs af denne retning, mens brudtøjningen formindskes i molekylernes orienteringsretning. Også andre egenskaber, fx termisk udvidelse, varmeledningsevne, elektriske og optiske egenskaber, vil blive retningsafhængige.

## Tilsætningsstoffer og andre hjælpestoffer

I mange tilfælde er egenskaberne af de rene plastpolymerer tilstrækkelige til en lang række anvendelser. Imidlertid kan man ofte med fordel ændre noget på visse egenskaber og dermed udvide anvendelsesmulighederne betragteligt.

Ved tilsætning af forskellige tilsætningsstoffer (additiver), ofte i ganske ringe mængde, til plastpolymererne kan de som regel opfylde de skærpede krav, som den tekniske udvikling stiller til moderne materialer. Til en vis grad kan man "skræddersy" materialesammensætninger med egenskaber eller egenskabskombinationer, som er tilpasset specifikke anvendelser.

Undertiden er det de færdige produkters egenskaber, man ønsker at for-bedre. Det gælder fx, når udendørsbestandigheden af polyethylen forbedres ved tilsætning af kønrøg, og når PVC gøres gummi- eller læderagtig ved tilsætning af blødgøringsmidler. I andre tilfælde ønsker man de forarbejdningstekniske egenskaber forbedret, fx når PVC tilsættes varme-stabilisatorer for at modvirke termisk nedbrydning under forarbejdningen, og når acrylplast og celluloseplast blødgøres for at reducere smelteviskositeten og dermed lette forarbejdningen.

Ved tilsætning af fiberformede hjælpestoffer – ofte i store andele – kan de mekaniske styrke- og stivhedsegenskaber forøges betydeligt.

Man må imidlertid være opmærksom på, at man altid, når der anvendes hjælpestoffer, kan risikere at påvirke andre egenskaber i negativ retning. Ved tilsætning af fibre til termoplast for at give øget mekanisk styrke re-duceres slagsejheden.

I det følgende gennemgås kort de vigtigste grupper af hjælpestoffer og deres anvendelse.

## Stabilisatorer

### Varmestabilisatorer

Ved forarbejdning af plastmaterialer er der altid en risiko for, at temperaturen bliver så høj, at molekyllæderne går i stykker, og at polymeren ned-brydes med deraf følgende negativ indflydelse på de tekniske egenskaber. Det er særligt udtalt ved PVC. Man tilsætter derfor stabilisatorer, som modvirker denne tendens. Varmestabilisatorer er stoffer, som virker forsinkende på spaltning af molekyler eller på tilvækst af molekyler, og som samtidigt uskadeliggør nedbrydningsprodukterne i plasten.

Mange teorier er blevet opstillet for at forsøge at forklare mekanismerne ved termisk nedbrydning af PVC. Det er kendt, at der frigøres hydrogenchlorid (HCl), men ingen af teorierne har givet en dækkende forklaring, hvorfor forsøg på at stabilisere PVC bygger på erfaring. Utallige kemiske forbindelser er blevet prøvet som varmemestabilisatorer, og mange er i handelen. Hyppigst anvendes organiske og uorganiske metalforbindelser samt epoxy-forbindelser, men også organiske phosphitter og polyhydroxyforbindelser anvendes som sekundære stabilisatorer sammen med de førstnævnte. De mest udbredte har været baseret på bly og tin samt på barium, cadmium og zink. Disse såkaldte tungmetaller er imidlertid blevet klassificeret som miljøskadelige, og erstattet af andre stabilisatorer. Den europæiske PVC industri har derfor udfaset stabilisatorer baseret på tungmetaller i 2016.

## Antioxidanter

Ved forarbejdningstemperaturen kan plastpolymererne oxideres under ind-virkning af luftens oxygen. Oxidation forekommer undertiden også ved temperaturer under materialets smeltepunkt, især i

temperaturområdet 80-200 °C. Denne type termooxidation foregår dog langsomt, og plasten bliver hård og sprød. Der indtræder sædvanligvis en farveforandring fra gul over brun til sort, ofte under samtidig revnedannelse. Også mod denne form for angreb anvendes stabilisatorer, antioxidanter, hvorved der ligeledes forekommer mere varmebestandige plastkvaliteter. Tit medfører antioxidanter en svag farvetoning af plasten.

Ved oxidativ nedbrydning, som sædvanligvis sættes i gang af varme eller lys, dannes frie radikaler, og ofte fortsættes nedbrydningen ved en kædereaktion. Den ønskede virkning af stabilisatorer er derfor at forhindre dannelsen af frie radikaler, at neutralisere de dannede frie radikaler, før de når at forårsage yderligere nedbrydning, eller at afslutte en påbegyndt kædereaktion.

Dusinvis af antioxidanter i handelen kan grupperes i fire grupper:

- Phenoler
- Aminer
- Phosphitter
- Thioestere

Monophenoler, bisphenoler, thiobisphenoler og polyphenoler udgør den største gruppe af primære antioxidanter. I polyolefiner anvendes de typisk i mængder af 0,05-0,2 %. I umættede polymerer som ABS, slagfast polystyren og syntetisk gummi er op til 2 % nødvendig.

Amin-antioxidanter er meget økonomiske radikal-"fangere". De anvendes især i syntetiske gummier i koncentrationer mellem 0,5 og 3 %.

Phosphitter er meget effektive antioxidanter for de fleste polymerer. I kombination med phenoler medvirker de til at forhindre misfarvning fra quinon, som dannes af phenol-antioxidanterne. Ofte har de tilstrækkelig virkning alene, mens de i andre tilfælde anvendes i kombination med phenoler og aminer. I polyolefiner og polyurethener anvendes 0,05-0,2 %, i slagfast polystyren 0,05-1,0 % og i ABS op til 0,5-3,0 %.

Thioestere anvendes hovedsageligt som sekundær stabilisator i polyolefiner, slagfast polystyren, ABS og syntetiske gummier. Skønt de undertiden frigiver uønskede lugte, er thioestere vigtige for at forhindre molekylmasseændringer ved lang tids udsættelse for høje temperaturer. Dilaurylthiodipropionat og distearylthiodipropionat er almindeligt anvendte thioestere, som i polyolefiner bruges i mængder af 0,1-0,3 %. I umættede polymerer kræves noget større mængder.

## UV-stabilisatorer

Ved stuetemperatur oxideres ydermere mange plastmaterialer på overfladen under indvirkning af vejr og vind. Her spiller sollysets ultraviolette (UV) stråling en stor rolle. For at modvirke UV-strålingens nedbrydende effekt anvendes specielle UV-stabilisatorer såsom phthalater og undertiden køn-røg.

UV-stabilisatorer anvendes oftest i polyolefiner. Kørnøg yder den bedste beskyttelse, men farver altid materialet kulsort, således at andre farvemuligheder går tabt.

## Smøre- eller glidemidler

Forarbejdigheden af plastmaterialer hænger til en vis grad sammen med anvendelsen af smøremidler, som også undertiden kaldes glidemidler. Ved forarbejdning ved forhøjet temperatur vil en plastsmelte ofte være usædvanligt sejtflydende og have tilbøjelighed til at klæbe til værktøjets overflade. På grund af risikoen for termisk nedbrydning af plastpolymeren kan man ikke bare hæve temperaturen vilkårligt for at gøre den mere letflydende. Større tilsætning af blødgøringsmiddel hjælper ikke altid og er heller ikke altid ønskelig. Glidemidler har en gunstig indvirkning på slutprodukternes udseende.

Af disse grunde tilsættes plast ofte midler, som forbedrer flydeegenskaberne. De kan betragtes som smøremidler, hvis opgave er:

- at reducere adhæsionen mellem plastmateriale og maskineri
- at reducere den indre friktion i plastmaterialet

For lille tilsætning af smøremiddel medfører skader på materialet og hyppigt for høj smelteviskositet. Ved for meget smøremiddel reduceres friktionen til et vist punkt, hvor materialet kommer i for stærk glidning, således at udstødning vanskeliggøres.

Smøremidler behøver kun at være begrænset forenelige med den pågældende polymer, men bør være så virksomme, at blot 1-2 % tilsætning til polymeren er tilstrækkelig.

Man inddeler smøremidler i fire grupper:

1. Fedtsyrer, fx stearin-, palmitin-, eruca- og myristinsyre. Stearinsyre tjener fx som hjælpemiddel i 0,1-0,2 % tilsætning ved kalandring og ekstrudering af PVC.
2. Amider og estere af fedtsyrer, fx med glycerin. Eksempelvis forbedres klarheden af stiv PVC med 0,5-3,0 % tilsætning af syntetiske estervokser. Amidvokser tjener som indre smøremiddel i ABS, og stiv PVC i phenolplast- og carbamidplastpressemasser.
3. Metalsalte af fedtsyrer, især aluminium-, calcium-, bly-, lithium-, magnesium-, natrium- og zinkstearat. De tjener som indre smøremiddel i ABS, celluloseplast, PVC, polystyren, polyolefiner og polyamider samt phenol- og aminplast i mængder på 0,05-3,0 %.
4. Langkædede hydrocarboner i form af mikrokrystallinske vokser, paraffiner, paraffinoler, montansyreester, men også naturlige vokser som carnaubavoks og bivoks. Tilsætningsmængder i PVC fx 0,5-3,0 %.

Smøremidler er for det meste specifikke for et bestemt plastmateriale og en bestemt

forarbejdningsmetode. Det er derfor altid vigtigt at vælge det rette smøremiddel til en bestemt plast.

Eksempler:

- Zinkstearat eller stearinsyreamid til polystyren
- Metalstearater i kombination med glycerin-monostearater er velegnede til ABS-systemer.
- Ved styren-acrylnitril-copolymer er fedtsyreamider tilstrækkelige.
- Til PVC er calcium-stearat og hydrocarbonvokser egnede som henholdsvis indre og ydre smøre-middel. Til forstærket polyester foretrækkes zinkstearat.
- Disse få eksempler viser, hvor vigtigt det er at afstemme smøremidlet med råvaren og den aktuelle forarbejdningsproces, og at det er vigtigt at foretage valget i samarbejde med leverandøren.

## Farvestoffer og pigmenter

Alle plastpolymerer kan indfarves. De fleste er i ren tilstand farveløse eller hvidlige, og indfarvningsmulighederne er principielt ubegrænsede.

En række plastpolymerer med gullig eller gulligbrun egenfarve kan dog kun vanskeligt laves i lysere farver.

Der stilles en række skrappe krav til farvestoffer til plastmaterialer. De skal stort set kunne modstå de samme påvirkninger som den polymere.

Man skelner mellem følgende grupper af farvestoffer:

- Opløselige farvestoffer
- Organiske pigmenter
- Uorganiske pigmenter
- Specialfarvestoffer

Mere om disse grupper på de følgende sider

## Opløselige stoffer

De opløselige farvestoffer omfatter organiske forbindelser, som er opløselige i almindelige opløsningsmidler. Det er aromatiske forbindelser med be-græn-set lys- og varmebestandighed ved de forarbejdningsstemperaturer, der gæl-der for plastmaterialer. De er ofte følsomme for migrering og er ikke sær-ligt kemikaliebestandige. Desuden er de oftest ret dyre. Alligevel an-ven-des de, når der skal



opnå strålende, transparente farvetoner fx i polystyren, celluloseplast og acrylplast. Normalt bruges de i mængder på 0,25-5,0 %.

## Organiske pigmenter

Organiske pigmenter er uopløselige og påvirker derfor ikke plastmaterialet, hverken fysisk eller kemisk. De har god dækkeevne og er overordentligt farvekraftige. Lysbestandigheden kan være særdeles god, og varmebestandigheden er bedre end hos de opløselige farvestoffer, men dog ikke så god som hos de uorganiske pigmenter. Til gruppen hører blandt andet alizarinderivater, phthalocyanin, benzidin, kønrøg og metal-azoforbindelser. De anvendes i koncentrationer på 0,001-2,5 %.

## Uorganiske pigmenter

Uorganiske pigmenter, mest metaloxider og -salte, er tætte, tunge og uopløselige. De har udmærket dækkeevne og er meget farvekraftige, men giver ingen strålende glans. Hvad angår varme- og lysbestandighed, over-går de såvel de opløselige farvestoffer som de organiske pigmenter. I mod-sæt-ning til de organiske pigmenter brænder og forkuller de ikke. De er tungere end de øvrige typer. De absorberer næsten ikke blødgøringsmidler og er meget kemikaliebestandige. Vigtige repræsentanter for denne gruppe er zinksulfid, zinkoxid, jernoxid, cadmium-manganforbindelser, chrom- og molybdænforbindelser, ultramarin og titandioxid. Til praktisk talt alle plast kan de anvendes i mængder på 0,01-10,0 %.

## Specialfarvestoffer

For at opnå specielle farvevirkninger anvendes andre stoffer. Fx opnå metaleffekt med aluminium- og kobberpulver og perlemorseffekt med blycarbonat eller vismutoxichlorid samt kombination af titandioxid og glimmer. Til denne gruppe hører også de fluorescerende farvestoffer.

I handelen forekommer farvestofferne i flere former. Tørt farvepulver kan indeholde befugtnings- eller glidemidler, men støvdannelse er en stor ulempe. Farvekoncentrater er koncentrater af farvestoffer dispergeret i en plastpolymer. Masterbatch er en meget anvendt benævnelse. De sættes til polymeren i et bestemt forhold for at opnå en ganske bestemt farvenuance. De er lette at afveje, støvfri og godt dispergeret, så de fordeles let i polymeren.

Til specielle formål, først og fremmest ved PVC-forarbejdning, anvendes pastaformige koncentrater, hvor farvestoffet er dispergeret i en blødgører. De er endvidere særdeles egnede til flydende hærdeplast fx polyester og epoxyplast.

Indfarvning kan ske ved fremstilling af plastmaterialet – altså hos rå-vareproducenten, under forarbejdning af materialet og efter forarbejdningen, dvs. ved overfladebehandling – maling – af det

færdige emne.

Indfarvning under forarbejdningen er den vigtigste metode.

## Brandhæmmere

Nogle plastpolymerer antændes let, andre er svært antændelige, men de er alle sammen brandbare. Et materiales antændelseslethed har imidlertid ingen sammenhæng med dets opførsel i en brandsituation. Afgørende er først og fremmest brandrisikoens karakter og plastmaterialets opbygning.

Forløbet af en brand, der involverer plast, kan ofte begrænses væsentligt ved anvendelse af brandhæmmende additiver i plasten.

### En brand forløber principielt i fire faser og kan således forhindres eller begrænses, hvis der sættes ind i blot én af de fire faser

1. Tilførsel af varme
2. Dannelse af gasformige, brandbare spaltningsprodukter
3. Nedbrydningsprodukter fra den polymere udslipper til atmosfæren
4. Antændelse af disse fragmenter af den oprindelige varmekilde og luftens oxygen. Derved frigøres mere varme, og forbrændingen kan vedligeholdes

De verdensomspændende strengere og strengere sikkerheds-bestemmelser inden for byggeri, transport og andre industrier stiller sammen med den stigende anvendelse af plast voksende krav til betydningen af brandhæmmende tilsætningsstoffer til plastindustrien.

Godt halvdelen af de brandhæmmende midler udgøres af phosphorsyre-estere, mens chlorerede paraffiner udgør omkring 30 %, antimontrioxid ca. 12 % og borforbindelser resten.

Man skelner mellem fire grupper af brandhæmmende midler:

- Stoffer, der danner tunge gasser, fx antimonoxichlorid, som derved udgør et varmeisolerende lag eller udøver en kvælende virkning på branden.
- Stoffer, som ved en varmekonsumerende (endoterm) reaktion udøver en afkølede indflydelse på

brandzonen.

- Stoffer, der som phosphorsyreestere danner et afskærmende lag, som holder oxygenen væk.
- Stoffer, som afbryder forbrændingsreaktionen, idet der dannes frie radikaler, hvoraf der dannes færre brandbare stoffer.

Almindeligvis inddeles de brandhæmmende midler i tre grupper: Organiske additiver, uorganiske additiver og reaktive midler.

## Organiske additiver

De blandes i polymeren. De vigtigste forbindelser i denne gruppe er phosphorsyreestere og chlorerede paraffiner. Sammen med antimontrioxid tilsættes de i mængder op til 50 %.

## Uorganiske additiver

Til denne gruppe hører forbindelser som aluminiumoxid, antimontrioxid, zinkborat og andre bor-, barium- og phosphorholdige kemikalier. De anvendes i tilsætninger fra 3-20 %.

## Reaktive midler

I de fleste tilfælde drejer det sig om chlor- og bromholdige monomerer, fx vinylbromid, tetrachlorphthalsyreanhydrid, tetrachlorbisphenol A. Med sådanne stoffer indbygges den brandhæmmende effekt i polymeren ved copolymerisation. De vigtigste repræsentanter for disse polymertyper er brandhæmmende polyester, epoxyplast og polyurethan. Halogenindholdet udgør 10-35 %.

## Brandhæmmende overfladebehandling

Foruden tilsætning af egnede kemikalier på den ene eller anden måde har brandhæmmende overfladebehandling givet gode resultater.

Disse overfladebelægnings – brandhæmmende malinger – påføres plast-emnernes overflade, hvor de under indvirkning af varme svulmer op og danner et skum, som virker varmeisolerende og hindrer luftens adgang. Teknikken, der kaldes intumescens, virker fra et brandforløbs første fase.

## Yderligere om brandhæmmere

Brandhæmmende tilsætninger anvendes i dag ved alle de almindeligste plast.

Ved polyethylen anvendes enten chloreret polyethylen med højst 43 % chlorindhold, eller der tilsættes

halogenholdige paraffiner, hvorved halogenets virkning ved tilføjelse af antimontrioxid eller phosphor kan øges. Et brændende emne af polyethylen, der indeholder 10 % af en blanding af 45-60 % chloreret paraffin og 40-55 % af en organisk antimonforbindelse, slukker inden for to sekunder, efter at antændelsesflammen fjernes.

PVC behøver ikke tilsætning af brandhæmmende midler, hvis den indeholder phosphorsyreester som blødgøringsmiddel. Polymerens indhold af chlor er tilstrækkeligt til at gøre materialet selvslukkende. Ellers kan der tilsættes antimontrioxid eller eksempelvis zinkborat. I PVC med 45-50 % blødgøringsmiddel giver tilsætning af 10 % tricresylphosphat – eventuelt sammen med 2 % antimontrioxid – gode resultater.

Til polystyren er antimonforbindelser også velegnede. Man kan dog også anvende chlorerede paraffiner (35 % chlorindhold) eller en blanding af 20 % chlorparaffin og 10 % antimontrioxid med 3-10 % phosphorsyreester. Ved ekspanderet polystyren har ammoniumphosphat, tetrabromethan og tetrabromacetylen vist sig velegnet.

ABS kan brandhæmmes ved tilsætning af passende additiver eller ved indbygning af halogenholdige monomerer.

Brandbarheden af acrylplast kan nedsættes ved tilsætning af fosfat- eller halogenholdige forbindelser og ved iblanding af PVC. Det er vigtigt, at additiverne er lys- og fugtbestandige. Til polyamider anvendes normalt aromatiske bromforbindelser og eventuelt antimontrioxid. Epoxyplast kan gøres brandhæmmende ved anvendelse af halogenerede bisphenoler som reaktionskomponent eller ved anvendelse af halogenerede syreanhydrider fx hetsyreanhydrid som hærder.

Phenolplast er ikke i sig selv brandbare, undtagen når der anvendes organiske fyldstoffer fx cellulose. I så fald reduceres brandbarheden ved tilsætning af phosphorsyreester eller ved anvendelse af bromholdige phenoler som reaktionskomponent – også i kombination med antimontrioxid.

Umættet polyester og de deraf fremstillede glasfiberforstærkede plastmaterialer er den plastgruppe, der tegner sig for det største forbrug af brandhæmmende additiver. Brandbarheden reduceres enten ved anvendelse af reaktive monomerer, fx hetsyre, ved additionspolymerisationen eller ved tilsætning af ikke reaktive additiver fx dichlorstyren og triallylphosphat. Desuden anvendes både antimontrioxid og aluminiumtrihydrat.

## Antistatmidler

Ved forarbejdning af materialer med stor elektrisk isoleringsevne, fx plast, opstår let elektrostatisk

opladning. Det kan også forekomme ved brugen af færdige emner. Alene en vedvarende luftstrøm hen over et plast-emne vil kunne medføre elektrostatisk opladning.

Elektrisk modstand i et materiale er udtryk for, at elektroner ikke kan transporteres gennem materialet, og at det dermed heller ikke kan optage eller afgive elektroner. Elektrostatisk opladning er en ophobning af ladede partikler eller ioner på et emnes overflade.

Det kan medføre generende tiltrækning af støvpartikler, som også op-lad-es statisk af luftbevægelser. Men den største ulempe er opladning under selve forarbejdningen af plastmaterialer, fx blæsning af flasker og folier, presning af grammofonplader og fibertrækning. Ikke blot generes produktionsforløbet, der kan også opstå risiko for dannelse af gnister, som kan antænde blandinger af gasser, dampe, støv og luft.



### Elektrostatisk potentialerække

Elektrostatisk opladning mellem plastmaterialer og naturprodukter ordnet, således at et materiale ved gnidning mod et andet, der står lavere, vil oplades positivt, mens det vil oplades negativt ved gnidning mod et materiale, der står højere. Jo længere to materialer står fra hinanden på listen, jo større ladning opstår der.

Elektrostatisk opladning opstår i princippet, når som helst to forskellige materialer slipper kontakten med hinanden. Der behøver ikke at forekomme egentlig gnidning. Derved opstår der tosidig opladning med modsatte fortegn. En overflade, som ved adskilleelsesprocessen mister elektroner, får en positiv opladning; den anden flade, som modtager elektroner, oplades negativt.

Forsøg har vist, at en person med lædersåler under skoene bliver positivt opladet på et tæppe af acrylfibre, da disse tiltrækker elektroner, men negativt på et nylontæppe, idet polyamid i dette tilfælde afgiver elektroner. Forskellige tæppematerialer kan altså give modsat effekt, og det samme kan

forskellige skosåler.

Plastpolymerer er i kraft af deres høje specifikke modstand ideelle elektriske isolatorer. Foruden elektrostatisk opladning af overflader kan der opstå en såkaldt rumladning, som trænger dybere ind i materialet, jo større dets isoleringsevne er.

Elektrostatisk opladning kan undgås eller reduceres:

- ved høj relativ luftfugtighed (> 65 %)
- ved ionisering af luften med passende midler
- ved hjælp af antistatiske midler, såkaldte antistatika

Antistatika er kemikalier, som forhindrer ophobning af elektrostatiske ladninger ved at gøre et materiales overflade ledende. Man skelner mellem:

- ydre antistatika, som påføres emnet
- indre antistatika, som blandes i materialet

Ydre antistatika har kun forholdsvis kortvarig virkning, idet de let fjernes igen ved aftørring eller under brug. Varig effekt har kun indre antistatika. De blandes i materialet forud for forarbejdning i mængder på 0,1-1,0 %.

De fleste antistatika er hydrofile (vandopløselige) kemikalier (fx glycerin og ethylenglykol) i forbindelse med overfladeaktive stoffer. Ved tiltrækning af fugt fra luften danner de på et emnes overflade en molekylær vandhinde, som er ledende. Ødelægges denne hinde, vil der ved indre antistatika vandre nyt materiale ud til overfladen for at genoprette ligevægten. Ved denne mekanisme lykkes det at beskytte produkter i lang tid mod elektrostatisk opladning.

Man har fire grundtyper af antistatika, nemlig:

1. Aminer
2. Kvaternære ammoniumforbindelser
3. Phosphorsyreestere
4. Polyethylenglykolestere

Dog kan også metalpulver, grafit og sod (kønrøg) anvendes.

De i handelen forekommende antistatisk modificerede plastmaterialer anvendes frem for alt til emballage og til industrielle formål. Lednings-ev-nen afhænger i sidste ende af slutanvendelsen. Går man ud fra, at ledende materialer har en modstand på mindre end  $10^4 \ \Omega$  (ohm), vil et materiale kunne kaldes antistatisk med en modstand på  $5 \times 10^4$  til  $10^8 \ \Omega$ .

Ved tek-s-tiler og emballagefolier er  $10^9 \ \Omega$  tilstrækkeligt, men eksempelvis skal drivremme i bjergværker i

England have en modstand på under  $5 \times 10^4$  N

## Blødgøringsmidler

Ved tilsætning af blødgøringsmidler til termoplast kan man reducere – ofte ganske meget – på plastmaterialernes stivhed, hårdhed og smelte-viskositet. PVC forekommer fx i blødgjort tilstand med op til 50 % blødgøringsmiddel.

Gruppen af blødgøringsmidler omfatter faste og flydende, organiske forbindelser og blandinger heraf, som ved opløsning eller kvældning virker reducerende på de sekundære bindingskræfter mellem polymermolekylerne, hvorved plasten blødgøres.

Anvendelse af blødgøringsmidler påvirker glasovergangstemperaturen ( $T_g$ ) ganske væsentligt.  $T_g$  sænkes, hvorved et materiale, der ellers ved stuetemperatur befinder sig i sin glastilstand, kan bringes i sin læder- eller gummiagtige tilstand.

En tilsvarende effekt kan i øvrigt også opnås ved copolymerisering, hvorved hjælpestoffet indbygges i polymerens kædemolekyler.

Mange anvendelser af plast- og lakråmaterialer var ikke mulige uden blødgøringsmidler.

Kamfer er formentlig det ældste blødgøringsmiddel; det blev allerede omkring 1870 brugt ved fremstilling af cellulosenitrat af nitrocellulose.

I dag findes der flere hundrede forskellige blødgøringsmidler til de mest forskellige formål. Det store antal fremkommer, fordi der stilles store fordringer til disse stoffer, og der findes intet, hvori alle egenskaberne forenes.

Af et blødgøringsmiddel forlanges, at det er:

- Lysbestandigt
- Kuldebestandigt
- Varmebestandigt
- Vandbestandigt
- Vandskyende
- Lugtfrit
- Prisgunstigt
- Farveløst
- Sundhedsmæssigt ubetænkeligt
- Ikke flygtigt
- Ikke brandbart
- Opløseligt

- Foreneligt med plast og andre hjælpestoffer

En sådan ønskeseddel kan begribeligvis ikke opfyldes af noget enkelt stof. Typiske stofgrupper, der anvendes som blødgøringsmidler i termoplast, er:

- Estere
- Polymerer
- Chlorerede paraffiner
- Modificerede olieprodukter

Omkring 80 % af blødgøringsmiddelforbruget anvendes til PVC, mens resten hovedsageligt bruges til celluloseplast.

En del af blødgøringsmidlerne er giftige for mennesker; det gælder fx phosphorsyreestere.

Desuden har estere af phthalsyre i de seneste år påkaldt sig sundhedsmyndighedernes opmærksomhed.

## Opskumningsmidler

Formålet med at tilsætte opskumningsmidler til plastmaterialer er at skabe en cellestruktur i materialet. Materialet skummer op under celledannelsesprocessen.

Hensigterne med at ønske en cellestruktur kan være mangfoldige:

- Materiale- og omkostningsbesparelse
- Egenskabsændringer, fx varme- og lydisolation, overfladeudseende, bedre stivhed, forebyggelse af sugninger i sprøjttestøbte emner, variation af elektriske egenskaber, reduceret vægt.

Afhængigt af hvorledes celledannelsen styres, kan der opstå lukkede eller åbne celler. Almindeligvis har termoplast kun få åbne celler, mens langt hovedparten er lukkede. Derimod fremstilles hærdeplast, især polyurethan, hovedsageligt med åbne celler og kun en beskedent andel lukkede.

Alle termoplast kan forskummes, men kun få har fundet væsentlig kommerciel anvendelse: PVC, polyethylen, polypropylen, polystyren. Markedet for termoplast med cellestruktur er stigende. Også tværbundet polyethylen og andre hærdeplast fremstilles med cellestruktur. Opskumning kan foregå ved alle konventionelle forarbejdningsmetoder: sprøjttestøbning, ekstrudering, kalandring.

Listen over anvendelser af plast med cellestruktur er vilkårligt lang. Typiske eksempler er gulvbelægning, gulvtæppebagsider, tapet, em-ballage, rørisolering, bakker til fødevarer, kabinetter til tv og kontormaskiner, legetøj, polstermaterialer.

## Fysisk virkende opskumningsmidler



Opskumningsmidler kan virke fysisk, nemlig ved fordampning fra væsketilstand, eller ved ekspansion af en gas under tryk. Den sidstnævnte metode bruges almindeligvis til lette materialer af termoplast og hærdeplast især poly-urethan.

Der skal tilsættes specielle additiver for at regulere cellernes ensartethed, fordeling, størrelse og form. Chlorfluorcarboner (CFC-gasser) og hydrochlorfluorcarboner (HCFC) var tidligere stærkt dominerende repræsentanter for gruppen af fysisk virkende opskumningsmidler. Som følge af bekymringerne for, at disse stoffer kan virke nedbrydende på jordatmosfærens ozonlag, er de imidlertid stærkt på retur, og produktionen og forbruget forventes standset helt inden for ganske få år.

Hydrocarboner som propan, butan og pentan anvendes også, men de er betænkelige på grund af deres brandbarhed og miljøpåvirkning.

Inerte gasser, fx nitrogen, carbondioxid, argon og neon, antages at få stærkt stigende anvendelse, skønt de er vanskeligere at fremstille.

For at igangsætte celledannelsesprocessen til rette tid tilsættes yderligere kimdannende stoffer: talkum og andre silikater samt stearater.

Mest lovende af de fysisk virkende opskumningsmidler er nitrogen, men det er endnu meget svært at opnå massefylder under 300 kg/m<sup>3</sup> med eksisterende udstyr. Gode resultater fås også med blandinger af halogeneret gas og alkaner og af carbondioxid og alkaner.

## Kemisk virkende opskumningsmidler

Kravet til de kemisk virkende opskumningsmidler er frem for alt, at de skal levere den tilstrækkelige mængde gas til opnåelse af cellestrukturen. Gasdannelsen skal foregå i et temperaturområde tæt ved materialets forarbejdningstemperatur. Desuden er det vigtigt, at gasdannelsen ikke sker eksplosivt og med stor varmeudvikling, men langsomt og med et minimum af energifrigivelse eller allerhelst under energiforbrug.

Et ideelt kemisk virkende opskumningsmiddel findes ikke, men visse forbindelser er blevet anvendt i praksis med tilfredsstillende resultat. De væsentligste produkter i denne gruppe er enten uorganiske, fx natriumbicarbonat og natriumborhydrid, eller organiske, fx azodicarbonamider og andre hydrazinderivater, organiske syrer, semicarbazider og tetrazoler.

## Fyldstoffer