

TEFLON

Polytetrafluoretheen

De merknaam Teflon® zegt menigeen meer dan de chemische verbinding die achter de kunststof schuilgaat. De officiële scheikundige naam luidt namelijk: polytetrafluoretheen ofwel PTFE, een etheenpolymeer waarin alle waterstoffen zijn vervangen door fluor. Teflon is een buitenbeentje in de kunststoffenfamilie. Het materiaal reageert met vrijwel niets, is bestand tegen extreme temperaturen en zo glad als een spiegel. Door deze unieke eigenschappen zijn de toepassingen talrijk. Het meest bekend is wel het gebruik van teflon als antiaanbaklaag in de tefal pan. Door de bescherm laag koeken etenswaren niet vast aan de pan, terwijl de temperatuur toch hoog genoeg is om goed te braden en te bakken. Maar je komt teflon ook tegen als spray om fietskettingen te smeren, als tape om koppelingen af te dichten en als waterafstotende tussenlaag in ademende regenjassen.

Het is een zeer veelzijdige kunststof, maar niet eenvoudig te maken en te verwerken. Omdat teflon nauwelijks smeltpaar is, schieten gebruikelijke vormgevingstechnieken tekort. Polymeerchemici werken aan verbeteringen en alternatieven om fluorpolymeren te maken met vergelijkbare eigenschappen, maar die gemakkelijker te verwerken zijn.

In deze Chemische Feitelijkeid

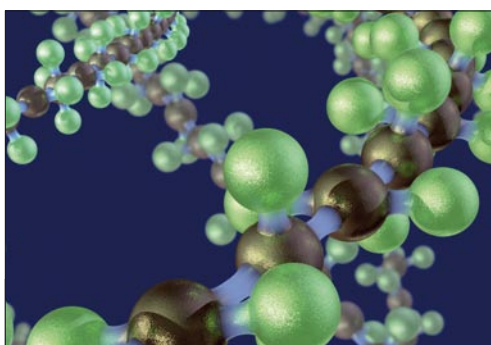
- De Context: Wat is teflon, hoe werd het ontdekt en wat kun je allemaal met dit fluorpolymeer?
- De Basis: Bestand tegen hoge temperaturen en agressieve chemicaliën, superglad en extreem inert. Hoe komt de kunststof aan deze eigenschappen?
- De Diepte: Hoe maak je teflon en hoe verwerk je het tot eindproduct? Waarom is teflon zo moeilijk verwerkbaar? Zijn er alternatieven?

Toeval speelt vaak een rol bij wetenschappelijke ontdekkingen. Zo ook bij teflon. De zoektocht naar nieuwe koelmiddelen mondde uit in de vondst van een **fluorpolymeer** met wel heel bijzondere eigenschappen.

Bij toeval ontdekt

Teflon is in 1938 ontdekt door Roy J. Plunkett die als chemicus werkzaam was bij het Jackson Laboratorium van DuPont in de Verenigde Staten. Hij deed onderzoek naar nieuwe koelmiddelen als alternatief voor de bestaande middelen omdat die tamelijk brandgevaarlijk waren. Chloorfluorkoolwaterstoffen oftewel cfk's begonnen rond die tijd aan hun opmars. Hoewel we inmiddels weten dat deze verbindingen de ozonlaag aantasten en bijdragen aan het versterkte broeikas-effect, stonden ze toen vooral bekend als niet-ontvlambare en ongevaarlijke koelmiddelen.

Roy Plunkett wilde uit tetrafluoretheen en zoutzuurgas een nieuwe cfk maken. Tetrafluoretheen is gasvormig bij kamertemperatuur, maar Plunkett en zijn medewerkers gebruikten de verbinding in vloeibare vorm, opgeslagen in een gascilinder bij hoge druk en bij $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Op 6 april 1938 openden zij zo'n cilinder voor hun experimenten, maar er kwam niets uit – geen gas en geen vloeistof. Toen ze de cilinder op z'n kop hielden, vielen er een paar witte schilfertjes uit en bij verder onderzoek bleek de cilinder aan de binnenkant bedekt te zijn met een gladde, wasachtige witte laag. Tetrafluoretheen (TFE) was onder



Polytetrafluoretheen is een fluorpolymeer dat de moleculaire basis vormt voor teflon.

de extreme omstandigheden gepolymeriseerd tot polytetrafluoretheen (PTFE). Een nieuwe kunststof was geboren. Aan het eind van de Tweede Wereldoorlog introduceerde DuPont PTFE onder de merknaam Teflon®. Inmiddels zijn er ook andere fabrikanten die PTFE op de markt brengen bijvoorbeeld onder de handelsnamen Fluon®, Gaflon®, Hostaflon® en Ertaflon®.

UITZONDERLIJKE POLYMEREN

De ontdekking van PTFE betekende de vondst van een nieuwe soort uitzonderlijke polymeren. Ze konden tegen hoge temperaturen en waren bestand

tegen agressieve chemicaliën. Daarnaast viel het materiaal op doordat er nagenoeg niets aan bleef kleven. In de Tweede Wereldoorlog, bij de ontwikkeling van de atoombom door de Amerikanen, kwam het praktische 'nut' van de nieuwe kunststof aan het licht. Leidingen die aan de binnenkant bekleed waren met PTFE bleken bestand tegen het extreem agressieve uraniumhexafluoride, een basis voor splijtstof in de toenmalige atoombom. Ook vandaag de dag maakt de chemische industrie nog altijd gebruik van teflon coatings in leidingen en vaten die in contact komen met corrosieve en andere agressieve chemicaliën.

De unieke eigenschappen van teflon schreeuwden om meer toepassingen. Het gebruik als antiaanbaklaag in kook- en koekenpannen is wel het meest bekend. Wie antiaanbaklaag zegt, zegt Tefal®, een afkorting voor tetraetheenfluoraluminium. In tefal pannen is de binnenkant bekleed met een laagje PTFE, dat aanbakken voorkomt omdat de inhoud van de pan, ook bij hoge bak- en braadtemperatuur, niet aan de bodem of de zijanten plakt.

VAN RUIMTE TOT AARDE

Ook de ruimtevaart heeft van teflon geprofiteerd. Toen de bemande ruimtereizen begonnen, zocht de Amerikaanse ruimtevaartorganisatie NASA naar een materiaal dat bestand zou zijn tegen de extreme kou en lage drukken in de ruimte, maar ook tegen reactief zuurstof in de bovenste lagen van de aardatmosfeer. Het 'onaardse' materiaal teflon bracht uitkomst, en werd onder meer gebruikt in hiteschilden en ruimtetpakken. Je zou dus kunnen zeggen dat de reis naar de maan niet mogelijk was geweest zonder teflon, maar de bewering dat teflon is ontdekt binnen het ruimtevaartonderzoek is een hardnekkige mythe.

TEFAL PANNEN



Onafhankelijk van elkaar bedachten de Amerikaan Louis Hartmann en de Fransman Marc Grégoire in de jaren vijftig van de vorige eeuw een manier om aluminium pannen te bekleden met een laagje

teflon. Ze behandelden het aluminium eerst met zoutzuur, waardoor er kleine putjes aan het oppervlak verschenen. Vervolgens goten ze een suspensie van fijn verdeelde PTFE-deeltjes in de pan, en verhitten het geheel een paar minuten bij $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Daarbij vloeide het PTFE uit tot een continue laag, die zich mechanisch hechtte in de putjes van het aluminium oppervlak. En voilà, de pan met antiaanbaklaag was geboren.

EEN VEELZIJDIG MATERIAAL



Pannen die aan de binnenzijde zijn bekleed met een dun laagje teflon bakken niet aan.



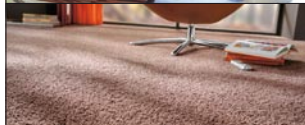
Loodgieters omwikkelen het schroefdraad van koppelingen in waterleidingen met teflon tape, zodat ze goed afdichten.



Mountainbikers behandelen fietskettingen en tandwielen met teflon spray om roest te voorkomen en vuil te weren.



Strijkijzers worden voorzien van een teflon coating om bij strijken de glijweerstand te minimaliseren.



Kleding en tapijt worden bewerkt met een laagje teflon, dat bescherming biedt tegen vuil en vlekken.



Een coating van teflon op de huid van een boot of schip vermindert de kans op aangroei van algen en kleine zeedieren ('anti-fouling').



Speciaal bewerkt teflon vindt toepassing in de medische wereld bijvoorbeeld als hechtdraad of als kunstmatig bloedvat.



Een laag poreus teflon biedt ademende en waterafstotende bescherming in regenkleding.

KOELMIDDELEN



Teflon is niet de enige merknaam die algemeen ingeburgerd is. Een vergelijkbaar voorbeeld is freon. Als we het over freon hebben, dan bedoelen we vooral de stof dichloordifluormethaan CCl_2F_2 . Maar in feite is freon de merknaam van DuPont voor een bonte verzameling van (hydro)chloorfluorkoolwaterstoffen oftewel (h)cfk's. Freon is in het verleden vooral als koelmiddel gebruikt in koelkasten en als drijfgas in spuitbussen. Pas toen bekend werd dat verscheidene van deze cfk's de ozonlaag aantasten, werden ze verboden in nieuwe installaties. Ook leveren ze een bijdrage aan het versterkte broeikas effect. Het effect van één molecuul CCl_2F_2 is ruim tienduizend keer sterker dan dat van één molecuul 'broeikasgas' CO_2 . |

Wel betekende de 'enorme sprong voor de mensheid', zoals de eerste man op de maan Neil Armstrong het uitdrukte, ook een enorme stap voorwaarts voor de bekendheid van teflon.

Meer 'down to earth' kom je teflon tegen in kleding. In deze toepassing is teflon het meest bekend onder de merknaam Gore-Tex®. Bob Gore ontdekte in 1969 een manier om PTFE te bewerken tot een dunne, poreuze laag. Dat deed hij door het materiaal zodanig op te rekken dat er poriën ontstonden, zo'n 1,4 miljard microgaatjes per vierkante cen-

timeter. Deze poriën zijn groot genoeg om transpiratiedamp door te laten, maar klein genoeg om regendruppels tegen te houden. Doorgaans is deze waterdichte, maar dampdoorlatende laag van het zogenaamde 'geëxpandeerde PTFE' aangebracht tussen de voering en de buitenstof van kleding. Soms is de teflon laag voorzien van een vuilwerende laag om te voorkomen dat door olie en andere vette stoffen de poriën dichtslibben.

VEILIG GEBRUIK

Teflon heeft in het dagelijkse gebruik niet het eeuwige leven. Dat blijkt wel uit het feit dat je een pan met anti-aanbaklaag doorgaans na een paar jaar moet weggooiden omdat de beschermende laag weggesleten is. Maar waar is die laag dan gebleven? Inderdaad, die eet je op! Als er stukjes teflon van de pan loslaten dan komen die terecht in de maag. Maar omdat teflon een inert materiaal is, wordt het niet opgenomen in het lichaam. Het verdwijnt via de natuurlijke weg. Teflon dat als anti-aanbaklaag in de pan gebruikt wordt, moet voldoen aan de Europese

verordening EG 1935/2004 voor materialen en voorwerpen die in contact komen met levensmiddelen. Dat betekent dat het geen weekmakers of andere verboden hulpstoffen mag bevatten. De nieuwe Voedsel en Waren Autoriteit (VWA) ziet hier in Nederland op toe.

Als je een tefal pan zou verhitten tot meer dan 350 °C begint het PTFE te ontleden en kan de schadelijke stof tetrafluoretheen vrijkomen. Maar dat gebeurt alleen als een lege pan een aantal minuten op hoog vuur staat. En zelfs dan zijn de vrijkomende concentraties zo laag dat ze geen risico opleveren. Bij normaal gebruik is teflon van levensmiddelenkwaliteit niet gevaarlijk voor de gezondheid. Er vindt nog wel onderzoek plaats naar de schadelijkheid van perfluor-octaan-zuur (PFOA), een stof die gebruikt wordt bij de productie van teflon, en waar productiemedewerkers aan blootgesteld kunnen worden. De hoeveelheid PFOA in het eindproduct is volgens de Amerikaanse *Environmental Protection Agency* zo laag dat speciale voorzorgsmaatregelen niet nodig zijn. |



Vernuftige toepassingen in de vroege ruimtevaart hebben enorm bijgedragen aan de naamsbekendheid van teflon en het latere grootschalige gebruik.

Teflon lijkt in geen enkel opzicht op andere kunststoffen. Het fluoropolymeer is extreem inert en het is bestand tegen hoge temperaturen en agressieve chemicaliën. Op zoek naar het geheim van **unieke eigenschappen**.

Koning der kunststoffen

Teflon is een uitzonderlijk inert polymeer dat zichzelf blijft onder veel omstandigheden. De gebruikelijke organische oplosmiddelen (water, ketonen, alcoholen etc.), maar ook meer agressieve oplosmiddelen of sterke zuren en basen hebben er geen vat op. Teflon is ook heel oxidatie- en corrosiebestendig, want zelfs hete corrosieve zuren tasten het materiaal niet aan. Er zijn maar een paar chemicaliën bekend die enige interactie met teflon vertonen. Hiertoe behoren bijvoorbeeld gesmolten alkalimetalen of uiterst reactieve, fluorbevattende verbindingen zoals heet gasvormig fluor.

Behalve een bijzondere chemische bestendigheid bezit teflon ook een zeer hoge thermische bestendigheid. Het kan tegen extreme temperaturen, zeker

voor een polymeer. Of je het materiaal nu afkoelt tot $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ of verwarmt tot $+260\text{ }^{\circ}\text{C}$, de prestaties en het uiterlijk veranderen niet merkbaar. Volgens leverancier DuPont smelt teflon pas bij $327\text{ }^{\circ}\text{C}$, maar boven $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ treden wel veranderingen op waardoor karakteristieke eigenschappen verloren beginnen te gaan.

Ook heel opvallend is de gladheid van teflon, een eigenschap die met name wordt benut in de meest bekende toepassing: de antiaanbaklaag. Het materiaal is zo glad omdat het een extreem lage wrijvingscoëfficiënt heeft van slechts 0,04. Hierdoor verscheen polytetrafluoretheen (PTFE) jaren geleden in het Guinness Book of Records als het vaste materiaal met de laagste wrijvingscoëfficiënt. Inmiddels hebben materialen als BAM (een keramische legering bestaande uit een combinatie van AlMgB_{14} en TiB_2) en DLC (*diamond-like carbon*, diamantachtige koolstof) teflon op dit gebied ingehaald.

Net als bij veel andere polymeren is de elektrische weerstand van teflon hoog, waardoor het materiaal een goede elektrische isolator is. Kortom, een heleboel interessante eigenschappen verenigd in één materiaal: een witte, vaste kunststof met een dichtheid 2,2 maal zo groot als water. Wat is de chemische verklaring voor deze bijzondere eigenschappen?

IMPACT VAN FLUOR

PTFE is een fluoropolymeer waarbij alleen maar fluoratomen aan de koolstofketen gebonden zijn. De keten is zeer lang en kan zich wel uitstrekken tot zo'n 100.000 koolstofatomen. Hierdoor behoort PTFE tot één van de grootste moleculen die we kennen. Het molgewicht bedraagt vele miljoenen grammen per mol. Qua structuur is PTFE verwant met het polymeer polyetheen (PE), één van de

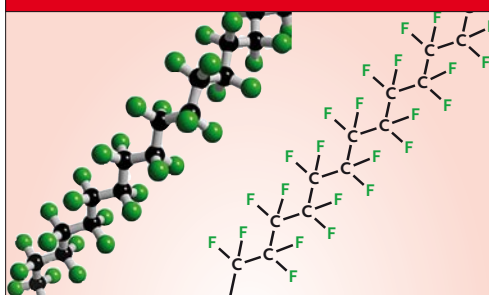


Computermuizen gecoat met PTFE glijden soepel en gemakkelijk over de muismat. Dit is te danken aan de lage wrijvingscoëfficiënt van teflon.

meest gebruikte kunststoffen. PE bestaat uit een koolstofketen waaraan alleen waterstofatomen gebonden zijn. In PTFE zijn al deze waterstofatomen vervangen door fluoratomen en die zijn verantwoordelijk voor het uitzonderlijke gedrag van teflon. Zo is de binding van fluor aan koolstof zeer sterk. In een volledig gefluoreerde, alifatische koolwaterstof – een koolwaterstof zonder aromatische groepen – bedraagt de bindingsenergie tussen C en F maar liefst 520 tot 540 kJ/mol. Ter vergelijking: in alifatische koolwaterstoffen zonder fluoratomen is de bindingsenergie tussen C en H 'slechts' 400 tot 440 kJ/mol, dus ruim 100 kJ/mol minder.

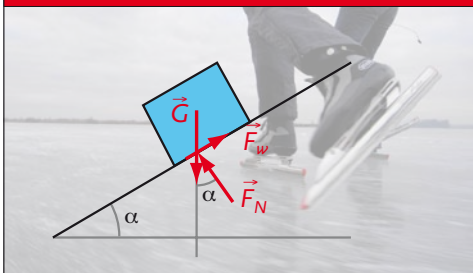
Maar fluor doet nog meer, want ook de binding tussen de koolstofatomen in de hoofdketen is steviger in de aanwezigheid van fluor. Zo is in ethaan (C_2H_6) de C-C bindingsenergie 376 kJ/mol, terwijl die in perfluorethaan (C_2F_6) 413 kJ/mol bedraagt. Dan is er nog een derde effect van fluor. Dat heeft te maken met de grootte van het atoom. De covalente atoomstraal van fluor ($0,73\text{ \AA}$) is ruim het dubbele van de covalente atoomstraal van waterstof ($0,31\text{ \AA}$). Een fluoratoom

POLYTETRAFLUORETHEEN



De scheikundige naam voor teflon is polytetrafluoretheen (PTFE). De moleculaire structuur bestaat uit een keten koolstofatomen, net zoals in alle polymeren. Maar in teflon is de koolstofketen omringd door fluoratomen en geen waterstofatomen. Teflon dankt haar extreem inerte eigenschappen aan de sterke binding tussen koolstof en fluor en de ruimtelijke bescherming van de fluoratomen, die veel groter zijn dan waterstofatomen. De bijzondere moleculaire structuur maakt dat teflon superglad is, bestand is tegen agressieve chemicaliën en extreem (hoge en lage) temperatuur kan weerstaan.

GLAD EN STROEF



De wrijvingscoëfficiënt is een dimensieloos getal dat experimenteel wordt bepaald. Dat gebeurt met behulp van een hellend vlak gemaakt van het ene materiaal waarop een voorwerp ligt van het

andere materiaal. Onder een toenemende hellingshoek wordt het vlak langzaam omhoog bewogen. Op het moment dat het voorwerp begint te schuiven, is de wrijvingscoëfficiënt gedefinieerd als de tangens van de hellingshoek op dat moment. De wrijvingscoëfficiënt van teflon op teflon bedraagt slechts 0,04. Dat is iets hoger dan de wrijvingscoëfficiënt van een goed geslepen schaats op een glad geveegde ijsbaan (staal op ijs is 0,01). Extreem stroef is bijvoorbeeld metaal op rubber met een wrijvingscoëfficiënt van maar liefst 1,40.

schermt de polymere hoofdketen dus beter af dan een waterstofatoom zonder dat er enige sterische spanning optreedt in de hoofdketen.

Met deze fluoreffecten is de inertie van PTFE goed te verklaren. Immers, het kost veel energie om de C-C bindingen en de C-F bindingen te verbreken, en die energie komt pas beschikbaar bij een hoge temperatuur, waardoor het materiaal tot aan die temperatuur stabiel is. Verder schermen de grote fluoratomen de koolstofketen af, waardoor moleculen van bijvoorbeeld oplosmiddelen geen vat hebben op de koolstofatomen in de keten.

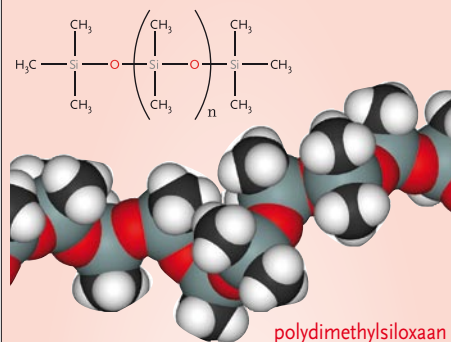
GEMAKKELIJK GLIJDEN

De gladheid van teflon is vooral te verklaren vanwege de lage oppervlakte-vrije-energie. De meeste organische polymeren hebben een oppervlakte-vrije-energie van 15 tot 50 mJ/m². Kunststoffen zoals polyetheen en polypropreen liggen met een waarde van 35 en 30 mJ/m² midden in dit gebied. Overigens kunnen deze polymeren geen waterstofbruggen vormen, en ze gedragen zich daardoor hydrofoob (waterafstotend).

De oppervlakte-vrije-energie is een maat voor de overmaat aan energie van

atomen, moleculen of groepen aan het oppervlak van een materiaal in vergelijking met de energie van atomen, moleculen of groepen binnen in het materiaal. In het inwendige ondervinden deze atomaire deeltjes krachten van hun omringende burens die in alle richtingen werken. Hierdoor is de netto overblijvende kracht gelijk aan nul. Een atoom, molecuul of groep aan het oppervlak is niet aan alle kanten omringd. Daardoor blijft een netto kracht over die naar binnen gericht is. Oppervlakte-deeltjes bevinden zich dus in een hogere energietoestand dan deeltjes in het inwendige. De hoogte van de oppervlakte-vrije-energie bepaalt in welke mate andere materialen spontaan een wisselwerking aangaan met het oppervlak. Deeltjes hechten in het algemeen niet graag aan materialen met een lage oppervlakte-vrije-energie. Hoe meer waterstofatomen in een polymeer zijn vervangen door fluoratomen, des te lager de oppervlakte-vrije-energie. Voor PTFE is de waarde ongeveer 20 mJ/m² en dat is veel lager dan de 35 mJ/m² voor polyetheen. Daarom hechten deeltjes zich niet gemakkelijk aan PTFE. Overigens vormt PTFE ook geen waterstofbruggen en is daardoor een hydrofoob materiaal.

ZELFREINIGEND



Vanwege de extreme gladheid is teflon vuilafstotend. Er bestaan ook andere materialen waar vrijwel niets aan hecht, bijvoorbeeld polydimethylsiloxaan of PDMS. Dit is een anorganisch polymeer met een -Si-O-Si- hoofdketen en twee methylgroepen gebonden aan elk siliciumatoom. Door de relatief lange Si-O binding en de behoorlijk 'platte' bindingshoeken is de hoofdketen in PDMS erg beweeglijk. Hierdoor ondervinden de methylgroepen geen enkele weerstand bij het draaien rondom de hoofdketen. Ze gaan bij voorkeur aan het PDMS/lucht grensvlak zitten. Dit levert een erg lage waarde voor de oppervlakte-vrije-energie van PDMS, ongeveer 20 mJ/m² en dat is vergelijkbaar met die van teflon. Maar hier houdt elke vergelijking met teflon ook op, want met het uiterlijk van mozzarella kaas lijkt PDMS in de verste verte niet op teflon.



Het zelfreinigende en vuilafstotende vermogen van de bladeren van de lotusplant berust op een heel ander principe. De Duitse botanicus Wilhelm Barthlott gaf een verklaring voor het al lang bekende verschijnsel. Hij ontdekte dat wasachtige micro- en nanostructuren in het blad – oneffenheden als het ware – ervoor zorgen dat kleine waterdruppeltjes van het blad afrollen en vuildeeltjes meenemen. Waar teflon juist heel glad is om te zorgen dat er niets aan hecht, zorgt bij lotusbladen juist de microscopische ruwheid van het blad voor de afstotendheid! Nanotechnologen proberen nieuwe materialen te ontwikkelen met zo'n 'lotuseffect'.

EIGENSCHAPPEN OP EEN RIJTJE



- ✓ zeer goede chemische resistentie
- ✓ zeer hoge temperatuurbestendigheid
- ✓ groot elektrisch isolerend vermogen
- ✓ lage vochtopname
- ✓ trage veroudering
- ✓ glad, vuilafstotend en antiklevend oppervlak

De mechanische en chemische eigenschappen maken teflon geschikt voor allerlei technische toepassingen zoals glijlagers, bekledingen, pakkingen, afdichtingen en machineonderdelen, bijvoorbeeld rollen in lijminstallaties (geen aanhechting).

Teflon is moeilijk te verwerken met de standaard vormgeeftechnieken. Daarom zoeken kunststofchemici naar fluorpolymeren die wel **smeltbaar** zijn, maar niet onderdoen voor PTFE.

Werken met fluorpolymeren

De monomere bouwsteen van polytetrafluoretheen (PTFE) is het kleurloze gas tetrafluoretheen (TFE). Het is instabiel en daarom wordt het voorafgaand aan de polymerisatie ter plekke gemaakt. De precieze omstandigheden waaronder de polymerisatie plaatsvindt, is het geheim van de smid en dat geven de fabrikanten niet prijs. Voor zover bekend gaat TFE samen met water en een initiator, bijvoorbeeld ammoniumpersulfaat, bij 80-90 °C en 20 bar een reactor in. Dat resulteert in de polymerisatie van TFE tot PTFE in de vorm van een wit, wasachtig materiaal. Hierbij zijn twee verschillende processen te onderscheiden: suspensiepolymerisatie, die leidt tot een korrelig poeder waarvan vervolgens PTFE bulkproducten worden gemaakt, en emulsiepolymerisatie, die leidt tot zeer fijn verdeelde deeltjes in een melkachtige substantie. Dit vormt de basis voor PTFE coatings.

Om uit het korrelige polymeer een eindproduct te maken, worden de korrels bij kamertemperatuur samengeperst in een vorm. Het samengeperste materiaal gaat de oven in waar de korrels bij hoge temperatuur (>327 °C) aan elkaar bakken. Dit proces heet sinteren en is een heel gebruikelijke techniek in de keramische industrie om kleikorreltjes aan elkaar te bakken. Het polymeer verandert bij die hoge

temperatuur in een amorphe (vormloze), transparante gel waarbij een aanzienlijke krimp kan optreden, tot wel 25 procent. Na afkoeling ontstaat weer een wit, vast materiaal dat door frezen of slijpen tot het gewenste eindproduct wordt verwerkt.

De melkachtige substantie uit de emulsiepolymerisatie wordt aangebracht op het te coaten product. Dat gebeurt met een sproei- of roltechniek. Voor een betere hechting wordt vaak een primer gebruikt, een laag tussen het substraat en de toplaag. Na drogen gaat de coating de oven in waar bij hoge temperatuur (>327 °C) de teflon deeltjes vervloeien tot een continue laag. Teflon tape wordt ook op deze manier gemaakt.

ANDERE BOUWSTENEN

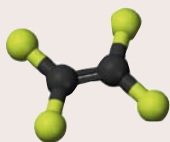
Toch is de gebruikelijke techniek – persen, sinteren – om PTFE te verwerken tot producten niet erg aantrekkelijk. Het is bewerkelijk en bovendien gaat bij slijpen en frezen tot eindproducten veel materiaal verloren. Daarom zoeken kunststoftechnologen naar mogelijkheden om deze kunststof te verwerken met de gebruikelijke kunststofverwerkende technieken, zoals spuitgieten of extruderen. Maar voorwaarde om deze toe te passen, is dat de kunststof bij het smelten zacht genoeg wordt. En juist deze noodzakelijke plastische vervorming lukt niet goed met PTFE.



PTFE verwerkt tot platen, staven en buizen.

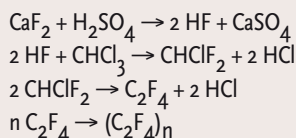
In het verleden zijn er – met enig succes – pogingen ondernomen om fluorpolymeren te maken die wel smeltbaar of anderszins verwerkbaar zijn. DuPont commercialiseerde in 1960 het fluorpolymeer FEP, fluoretheenpropeen. Dit is een copolymeer gemaakt van twee verschillende monomere bouwstenen: tetrafluoretheen en hexafluorpropeen. FEP is weliswaar thermisch te verwerken, maar dat gaat ten koste van de temperatuurbestendigheid; die is veel lager dan die van puur PTFE. Waar de maximum gebruikstemperatuur van PTFE 260 °C bedraagt, is die voor FEP 'slechts' 200 °C. Een andere fluorcopolymeer is perfluoralkoxy of PFA, waarin naast tetrafluoretheen perfluoralkylvinylether als monomeer is gebruikt. Deze is eveneens in de smelt te verwerken en kan zelfs continu een temperatuur aan van 260 °C, maar dat gaat dan weer ten koste van de chemische eigenschappen. In 1992 kwam DuPont met Teflon AF op de markt, waarin naast tetrafluoretheen de monomere bouwsteen 2,2-bistrifluor-

VAN GRONDSTOF NAAR POLYMEER



TFE

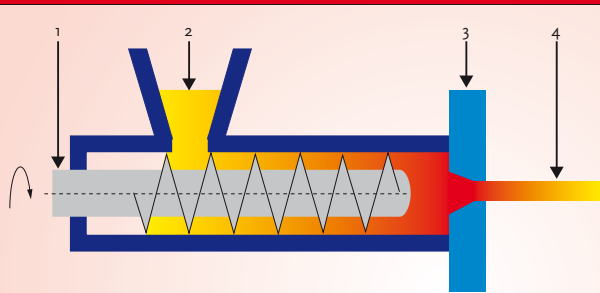
Van grondstof CaF_2 naar HF:
Fluorineren van chloroform:
Pyrolyse tot monomeer TFE :
Polymerisatie tot polymeer PTFE:



PTFE



WAT IS EXTRUDEREN?



Extruderen is een vormgevingstechniek die wordt toegepast om thermoplasten te verwerken tot eindproduct. Een schroef (1) drukt het korrelvormige basismateriaal (2), door een extrusiematrijs (3). Aan het begin van de schroef is de diepgang van het schroefkanaal groot, zodat de korrels goed getransporteerd kunnen worden. Het extrusieproces gebeurt bij verhoogde temperatuur waardoor de kor-

rels verderop in het schroefkanaal smelten. Als het gesmolten materiaal de matrijs verlaat, heeft het de vorm van de doorsnede van de matrijs aangenomen, het extrusieprofiel (4). Hoewel teflon in de categorie thermoplasten valt, kan de kunststof niet worden verwerkt met een extruder, omdat het in gesmolten toestand niet stroperig genoeg is om het door de matrijs te persen.

methyl-4,5-difluor-1,3-dioxol is toegepast. Hierdoor is het copolymeer oplosbaar in speciale gehalogeneerde oplosmiddelen.

HEILIGE GRAAL

De reden waarom PTFE niet zacht genoeg wordt bij smelten en dus niet thermisch verwerkbaar is, zit 'm in de structuur van het polymeer. PTFE is een zogenaamd *intractable* (vrij vertaald: onhandelbaar) polymeer, dat vanwege het zeer hoge molgewicht – vele miljoenen grammen per mol – een hoge smeltviscositeit heeft. Daardoor is het materiaal in de buurt van het smeltpunt niet stroperig genoeg om het door openingen van een extruder of spuitgietmachine te persen. Teflon is wel een thermoplast, maar niet als thermoplast verwerkbaar.

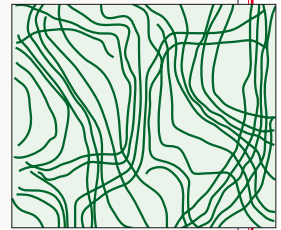
Het verschijnsel dat de polymeerlengte de eigenschappen van een kunststof bepaalt, doet zich ook voor bij polyetheen (PE). Boterhamzakjes zijn gemaakt van 'zacht' PE met korte ketens. Voor speelgoed en elektrische leidingen wordt PE met langere polymeerketens gebruikt. Dat geeft een wat harder en stugger materiaal. Nog een stap verder leidt tot PE met een ultrahoog molgewicht (UHMW) van enkele miljoenen grammen per mol. Deze UHMW-PE vormt de basis voor zeer sterke kunststofvezels zoals de Dyneema-vezel van DSM, die bijvoorbeeld wordt toegepast in kogelvrije vesten. Het is overigens ook een *intractable* polymeer die qua chemische bestendigheid en gladheid veel lijkt op PTFE.

Een smeltbare fluoropolymeer die bij smelten plastisch vervormbaar is zonder concessies te doen aan gladheid, inertie en temperatuurbestendigheid is de heilige graal voor polymeerchemici. Het Duitse bedrijf ElringKlinger lijkt hier met het product Moldflon® onlangs in geslaagd te zijn, op basis van een vinding van de ETH in het Zwitserse Zürich. Dit materiaal is semikristallijn en bestaat uit gelaagde kristallieten met amorfe (vormloze) gebieden daartussen. De gelaagde kristallieten zijn via kleine moleculaire ketens met elkaar verbonden. Het materiaal smelt bij ongeveer 320 °C en juist vanwege deze korte ketens is de viscositeit in de buurt van het smeltpunt een stuk lager dan de smeltviscositeit van zuiver PTFE. Is de heilige graal dan toch gevonden?

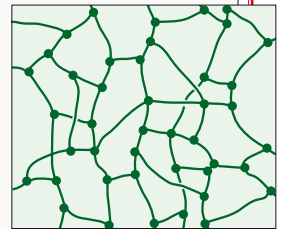
KUNSTSTOF IN CATEGORIEËN

Kunststoffen of polymeren zijn op basis van hun eigenschappen grofweg in drie groepen te verdelen: de thermoplasten, de thermoharders en de elastomeren.

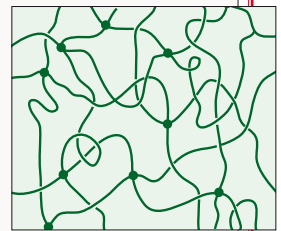
Thermoplasten bestaan uit lineaire of licht vertakte macromoleculen zonder covalente dwarsverbindingen. Een thermoplast wordt zacht bij verhitting en smelt doordat de Vanderwaalskrachten tussen de losse macromoleculen worden opgeheven. Gesmolten thermoplasten kun je eenvoudig in een vorm gieten ('plastisch vervormen') en laten stollen om tot een eindproduct te komen.



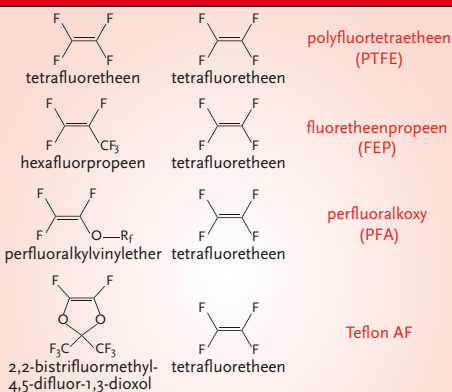
Thermoharders zijn niet smelbaar, ze blijven hard bij verhitting. Thermoharders ontleden voordat het materiaal kan smelten. Deze thermische eigenschap is het gevolg van de covalente dwarsverbindingen tussen de afzonderlijke moleculaire ketens. In feite is er sprake van één groot driedimensionaal macromolecuul.



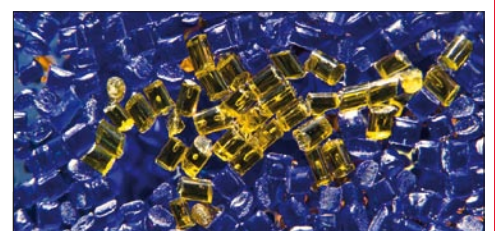
Elastomeren of synthetische rubbers zitten er een beetje tussenin, want hierin zijn enige zwakke covalente dwarsverbindingen aanwezig. Typisch voor elastomeren is dat ze bij kamertemperatuur onder lichte druk gemakkelijk vervormbaar zijn, maar vervolgens (na weghalen van de druk) weer terugverenen naar hun oorspronkelijke toestand.



VARIETIES



Door te variëren met monomere bouwstenen zijn verschillende fluor(co)polymeren te maken. De eigenschappen zijn afhankelijk van de combinatie van bouwstenen.



Korrels van een thermoplast worden in een extruder verwerkt tot eindproduct.

Meer weten

AANBEVOLEN LITERATUUR

- A.E. Schouten en A.K. van der Vegt, *Plastics*, 1991 ISBN 90-6674-217-8.
- J. Emsley, *Molecules at an exhibition: portraits of intriguing materials in everyday life*, (Hfst. 5) 1998 ISBN 0-19-286206-5.
- S. Ebnesajjad en P.R. Khaladkar, *Fluoropolymers applications in chemical processing industries: the definitive user's guide and databook*, 2005 ISBN 0-8155-1502-2.
- J.A. Brydson, *Plastic materials*, (Hfst. 13) 2000 ISBN 0-7506-4132-0.
- T.A. Tervoort, J. Visjager, B. Graf en P. Smith, Melt-Processible Poly(tetrafluoroethylene), *Macromolecules*, 2000, 33, 6440.

AANBEVOLEN WEBSITES

- www.madehow.com/Volume-7/Teflon.html: producten maken van teflon.
- <http://nl.wikipedia.org/wiki/Teflon> en <http://en.wikipedia.org/wiki/polytetrafluorethylene>: teflon/PTFE.
- www.teflon.com: teflon fluoropolymeren.
- www.bbc.co.uk/dna/h2g2/A2953: artikel over PTFE.
- www.engineeringtalk.com/news/ftl/ftl150.html - artikel over Modified PTFE.

VOOR OP SCHOOL

1. De ontdekking van teflon berust op een toevallige vondst. Hoe heet dit verschijnsel? Geef nog twee voorbeelden.
2. Geef het reactiemechanisme van de polymerisatie van tetrafluoretheen met zoutzuur als katalysator. Onderscheid de initiatie-, propagatie- en terminatiereactie.
3. Zoek de eigenschappen op van octaanzuur en perfluoroc-taanzuur. Verklaar de verschillen in eigenschappen aan de hand van de moleculaire bouw.
4. Zoek een aantal freonen en geef de reacties in de stratosfeer die voor afbraak van de ozonlaag zorgen.

ZWEMMEN IN TEFLON



De 'Water cube', Olympische Spelen, Peking, 2008. De buitenkant bestaat uit gigantische 'waterdruppels' van etheetetrafluoretheen (ETFE), verwant aan teflon.

5. Verklaar met de bindingsenergieën van C-H, C-F, C-Cl en C-Br de geringe reactiviteit van teflon.
6. Verklaar het inerte gedrag van teflon aan de hand van de atoomstralen van waterstof, koolstof en fluor. Vergelijk teflon – met, zo mogelijk – polytetrachlooretheen en polytetrabroometheen.
7. Wat is de overeenkomst tussen oppervlakte-vrije-energie (moleculair niveau) en oppervlaktespanning (macroniveau). Tip: zoek de oppervlaktespanning op van diverse vloeistoffen.
8. Geef op moleculair niveau aan waardoor teflon een slechte geleider is van elektrische stroom.
9. Geef de belangrijkste verschillen en overeenkomsten tussen thermoharders, elastomeren en thermoplasten.
10. Waarom zijn extruderen en spuitgieten ongeschikt voor de vormgeving van teflon? Beschrijf de spuitgiettechniek.

COLOFON

Chemische Feitelikheden: actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Losbladige uitgave van de KNCV, verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

Redactie:
Arno van 't Hoog (C2W)
Marian van Opstal (Bèta Communicaties)
Arthur van Zuylen (Bèta Communicaties)
Gerard Stout (NHL Hogeschool)

Basisontwerp: Menno Landstra

Redactie en realisatie:
Bèta Communicaties
tel. 070-306 07 26
betacom@planet.nl

Fotoverantwoording:
Foto's zonder bronvermelding zijn afkomstig van www.istockphoto.com

Uitgever:
Roeland Dobbelaer, Bèta Publishers
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag
tel. 070-26 29 100, info@betapublishers.nl

Abonnementen:
Abonnementenland, Antwoordnummer 1822
1910 VB Uitgeest
tel. 0900-226 52 63 (€ 0,10/minuut)
klantenservice@aboland.nl

Abonnementen kunnen elk moment ingaan en worden jaarlijks stilzwijgend verlengd tenzij vóór 1 december van het lopende jaar een schriftelijke opzegging is ontvangen.

Een abonnement op Chemische Feitelikheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale online archief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

Voor particulieren:
Online toegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap): € 78,-.
Leden van KNCV, KVVC en NVON krijgen € 10,- korting.

Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen:
Onbepert toegang tot de digitale edities op basis van IP-adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmappen): € 234,-.

Kijk voor meer informatie op
www.chemischefeitelikheden.nl.

TEFLON

editie 63
nummer 269
december 2010

Met dank aan:

- Prof.dr. P. Lemstra
Technische Universiteit Eindhoven
p.j.lemstra@tue.nl
- Prof.dr. P. Smith
ETH Zürich
paul.smith@mat.ethz.ch