

MATERIALEN II: KUNSTSTOFFEN, HOUT, PAPIER ETC.

HOUT

Hout is een materiaal dat al vele jaren met veel succes wordt gelijmd. Toch komen er nog veel fouten bij het lijmen voor. Veel van die gemaakte fouten zijn terug te herleiden tot onvoldoende kennis het materiaal hout zelf. Daarbij zijn er vele soorten hout, met zeer veel variatie in dichtheid, inhoudsstoffen, poriestructuur, zwel- en krimpgedrag etc.

Belangrijke kenmerken van hout met betrekking tot het lijmen zijn:

- Vele houtsoorten bevatten vet. Dit vet zit in het hout en kan dus ook op het oppervlak aanwezig zijn. Teak is hiervan een bekend voorbeeld. “Gewoon” ontvetten van hout levert niet altijd het gewenste resultaat op. Het reinigingsmiddel kan eerst in het hout trekken, daarna door verdampen het oppervlak weer passeren en daarbij vet uit het hout mee naar het oppervlak brengen.
- Hout kan ververen onder invloed van UV-licht en inwerking door micro-organismen. Daardoor ontstaat een zwakke buitenlaag, die eerst moet worden verwijderd. Hout laat zich het best lijmen als het net geschaafd of geschuurd is.
- Hout heeft een variabel vochtgehalte. Hout wordt vóór gebruik gedroogd en wordt ‘droog’ verkocht. De hoeveelheid vocht in het hout hangt dan niet alleen af van de mate van voordroging, maar ook van de wijze waarop het hout is opgeslagen. Opslag in vochtige omgeving leidt tot opname van vocht door het hout. Opslag in droge omgeving leidt tot droger worden van hout. Vooral in de wintermaanden komt het voor dat hout lange tijd bij zeer lage RV opgeslagen is en daardoor sterk droogt. Voor de lijmverbinding heeft dit meerdere consequenties: 1. Droog hout neemt veel vocht op; hierdoor kan een watergebaseerde lijm te snel drogen (wegslaan), waardoor de verbinding ernstig kan verzwakken. 2. Droog hout bevat voor lijmen die vocht nodig hebben bij de uitharding (m.n. eencomponent polyurethanen) (te) weinig water. Hierdoor kan de uitharding sterk vertragen of zelfs niet plaatsvinden. Bij te veel vocht kan de lijm overmatig gaan schuimen en daardoor aan sterkte verliezen. 3. Hout werkt bij wisselende vochtgehaltes. Bij lijmen in zeer droge toestand zal dus later in gebruik het hout sterk kunnen uitzetten, waardoor de verbinding voortdurend onder hoge spanning komt te staan.
- Hout werkt onder invloed van wisselende vochtbelasting. Bij blootstelling aan wisselende RV's (binnen- en buitenlucht) en blootstelling aan weer en wind (nat worden door regen) vindt telkens zwel en krimp plaats, waardoor de verbinding sterk op vermoeiing wordt belast. Meestal zal dan een elastisch lijmtypen voor een houtverbinding nodig zijn.
- Hout kan vele inhoudsstoffen bevatten, die soms nadelig inwerken op de uitharding en/of uiteindelijke sterkte van de lijmverbinding. Voorbeeld daarvan is het zure eiken, dat vaak een nadelige invloed heeft op de sterkte van vele dispersielijmen.

- Hout heeft porieën; dit is een gunstige eigenschap. De lijm kan zich hierin goed verankeren. Mede hierdoor zijn vele houtsoorten relatief probleemloos te lijmen.
- Hout kan een vezelig oppervlak krijgen. Als deze vezels onvoldoende vast op het oppervlak liggen zal de lijmverbinding zwak zijn.
- Hout zelf wordt aangetast door schimmels en bacteriën in vochtige toestand. Zowel het vocht zelf als de aantasting van het hout kunnen de verbinding kapot doen gaan. Bekend verschijnsel is het loslaten van de onderste verbindingen in raamkozijnen, omdat zich daar vaak vocht ophoopt.

Meer informatie over het lijmen van hout is o.a. te vinden in :

- Lijmsorten voor houtverbindingen, algemene en praktische wenken. Centrum Hout, Almere, 1983.
- Lijmen in de Bouw: Houtlijmen; Stichting Bouwresearch, Rotterdam, 1994.

PAPIER

Ook papier kenmerkt zich door een meestal vrij open structuur. De lijm kan goed in het oppervlak dringen, omhult vezels en wordt goed verankerd. Net als bij hout moet worden gelet op het wegslaan van de lijm met daarbij een te snelle droging. Een enkele keer komt het voor dat vulstoffen in papier een nadelige invloed hebben op de lijm kwaliteit. Verder is bekend dat lijmen op nat papier, of op papier dat nat zal worden, af te raden is.

In de papiersector is meestal niet zozeer het probleem om een sterke lijmverbinding te krijgen, maar wordt vooral gezocht naar mogelijkheden om zo snel mogelijk lijm aan te kunnen brengen met daarbij een zo snel mogelijke droging. In de herverwerking kunnen lijmresten een probleem zijn. Sommige oplosbare lijmen storen toch in het herverwerkingsproces, sommige niet-oplosbare lijmen storen in de vorm van kleverige klontjes (stickies).

TEXTIEL

Ook textiel heeft vaak een poreuse structuur. Nadelig t.o.v. hout en papier is dat textiel soms sterk apolair kan zijn, waardoor de lijm het textiel niet goed bevochtigt. Hierdoor kan ook geen goede mechanische verankering plaatsvinden. Tenslotte kunnen allerlei hulpstoffen die het textiel gewenste eigenschappen, bijv. waterwerendheid, geven, de hechting van de lijm storen.

KUNSTSTOFFEN

Veel materiaal over het lijmen van kunststoffen is te vinden in

- VM-blad 88, "Lijmen van Kunststoffen", NIL/FME, uitg. FME Zoetermeer, 1991.

- Rapport "Verbinden van engineering plastics; deelrapport "Lijmen van technische Kunststoffen / experimenteel onderzoek", NIL-Apeldoorn, 1994.

De eerste publicatie bevat veel algemene informatie over het lijmen van 'gewone' kunststoffen. Het tweede bevat veel informatie over het lijmen van gewone en speciale technische kunststoffen, al dan niet met glasvezelvulling.

Wat zijn de kenmerkende eigenschappen van kunststoffen t.o.v. andere materialen?

- Kunststoffen kunnen oplosbaar zijn; hierdoor is hechting met behulp van een oplosmiddel, waarbij diffusiehechting kan optreden, mogelijk. Dit kan leiden tot zeer sterke lijmverbindingen.
- Kunststoffen hebben een lage polariteit; hierdoor zijn die kunststoffen dan inherent moeilijk te lijmen (zie ook 'Hechtingstheorie'). Een voorbeeld van een indeling van de lijmbaarheid van kunststoffen op basis van polariteit en oplosbaarheid is gegeven in figuur 2.
- Kunststoffen kunnen een bepaalde kristalliniteit hebben. Dit heeft niet alleen invloed op de mechanische eigenschappen van de kunststof, maar ook op de lijmbaarheid. Zie hiervoor m.n. 'Oppervlaktebehandelingen voor kunststoffen'.
- Kunststoffen zijn meestal glad en niet poreus. Mechanische hechting kan dan ook alleen worden bewerkstelligd door het opruwen van het oppervlak (zie verder en zie 'Oppervlaktebehandeling van kunststoffen').
- Kunststoffen zijn niet gevoelig voor vochtinwerking zoals hout en papier; er is niet of nauwelijks sprake van zwel en krimp door vochtinwerking (wel door chemicaliën!). Corrosie van het oppervlak door zuurstof en vocht komt vrijwel niet voor.
- Kunststoffen zijn vaak vrij elastisch. Hierdoor kunnen aan de uiteinden van verbindingen grote piekspanningen optreden (zie verder).
- Kunststoffen hebben een vrij grote temperatuur-uitzettingscoëfficiënt. Bij verbinden met andere materialen moet hiermee goed rekening worden gehouden. Als de verbinding zelf 'flexibel belast' wordt zal, meer nog dan bij het lijmen van metalen, gebruik gemaakt worden van flexibele lijmsystemen.
- Kunststoffen bevatten vaak vele toeslagstoffen, die alle hun invloed op de verlijmbaarheid kunnen hebben (zie verder).
- Kunststoffen kunnen gevoelig zijn voor spanningscorrosie, het aantasten van het oppervlak door oplosmiddelen en door componenten uit delijm. Hierdoor kunnen de mechanische eigenschappen van de kunststof zelf sterk nadelig worden beïnvloed (zie 'Oppervlaktebehandeling van kunststoffen'). Zo kunnen bijvoorbeeld laagmoleculaire amines uit epoxie-harders aanleiding geven tot spanningscorrosie, evenals harders uit polyurethanen. Omdat deze harders vaak snel met de lijmmoleculen reageren en daardoor onschadelijk worden gemaakt komt schade door spanningscorrosie vanuit epoxies en polyurethanen weinig voor.

Vooral diverse typen acrylaat-achtige lijmen (zoals cyanoacrylaten, anaeroben, no-mix acrylaten) zijn, vanwege hun laagmoleculaire bestanddelen, berucht om hun mogelijkheid spanningscorrosie te veroorzaken. Ook het wit uitslaan van een kunststof kan hieraan ten grondslag liggen.

- Het onderscheid tussen thermoharders en thermoplasten zal besproken worden bij 'Oppervlakbehandelingen voor kunststoffen'.

Kristalliniteit

Men kan onderscheid maken tussen de amorfe en de kristallijne toestand van kunststoffen. In de amorfe toestand zijn de moleculen van de kunststof willekeurig gerangschikt; in de kristallijne toestand liggen de moleculen zij aan zij. Willekeurig gerichte kunststof-moleculen hebben weinig contactpunten of interactie tussen de molecuuldelen. Kristallijne kunststoffen hebben een zeer nauw contact. Het opbouwen van dergelijke polymeerstructuren wordt geïllustreerd in figuur 3. Het gevolg voor lijmen is dat kristallijne kunststoffen niet zo gemakkelijk kunnen worden opgelost als amorfe kunststoffen, en het contactgebied tussen een lijmmolecuul en een amorfe kunststof veel groter kan zijn vanwege de veel betere mobiliteit van het amorfe molecuul vergeleken met dat van een molecuul in een kristallijne fase.

De kristalliniteit van kunststoffen hangt niet alleen van de chemie en ketenlengte van het kunststofmolecuul af, maar ook van de verwerkingseigenschappen, in het bijzonder de mate van afkoeling gedurende het verwerken van de smeltlijm. De invloed van de snelheid van afkoelen op de structuur van de kunststof wordt weergegeven in figuur 4. Moleculen die zeer snel worden afgekoeld hebben geen tijd zich te richten en hergroeperen zich in een kristallijne vorm. Wanneer men uitgaat van hetzelfde basismateriaal kan een kunststof dus een verschillende mate van kristalliniteit aan het oppervlak hebben, afhankelijk van het verwerkingsproces. Dit kan betekenen dat produkten die van dezelfde soort kunststof gemaakt zijn een verschillend gedrag vertonen in geval van lijmen en daarom in verschillende mate voorbehandeling nodig hebben.

Een voorbeeld van een hoogkristallijne, inerte, apolaire kunststof is PEEK (polyetheretherketon). Zonder gedegen voorbehandeling is dit materiaal niet te lijmen.

Invloed van de kunststof-samenstelling

Een kunststof bestaat vaak uit verschillende componenten en wordt gewoonlijk genoemd naar het basispolymeer. Samen met dit basispolymeer zullen verschillende andere bestanddelen worden gemengd, welke alle een eigen functie hebben. De voor het lijmen meest relevante bestanddelen kunnen zijn:

- **vulmiddelen**; om de kunststof goedkoper te maken en/of de thermische uitzettingscoëfficiënt te verminderen. Deze vulmiddelen kunnen aanwezig zijn op het oppervlak of tevoorschijn komen nadat het oppervlak is afgeschuurd (figuur 5). Dan speelt de interactie tussen vulmiddel en lijm mee bij de bindingssterkte.

Vulmiddelen kunnen ook hechtingsbevorderende of hechtingsremmende middelen aan hun oppervlak adsorberen. Hierdoor zal meer middel moeten worden toegevoegd om de gewenste effectiviteit te bereiken of zal een minder effect worden verkregen dan was verwacht (zie ook verder, *wijze van processing*).

- **weekmakers**; om de kunststof flexibeler te maken. Wanneer deze op het oppervlak aanwezig zijn, werken ze gewoonlijk zeer nadelig op de lijmverbinding omdat ze zich als olie gedragen tussen kunststof en lijm. Ze kunnen ook van het binnenste van de kunststof naar buiten doordringen en/of in de lijm en zo leiden tot breuk van een in beginsel sterke verbinding. Soms wordt ook waargenomen dat een (gelijmde) kunststof zelf verbrost, omdat veel weekmaker uit de kunststof in de lijm migreert! (*Dit is eenvoudig zelf te proberen op een stuk week PVC met een dikke laag contactlijm*).

- **lossingsmiddelen**; in zeer kleine hoeveelheden aan de kunststof toegevoegd, hopen ze zich vaak op aan de oppervlakte van de kunststof in de mal. Ze doen dienst als middel om de hechting tussen vorm en kunststof te verminderen, om daarmee gemakkelijker de mal los te kunnen krijgen (figuur). Deze middelen zullen ongetwijfeld een zeer nadelig effect hebben op de sterkte van de lijmverbinding!

- **vezels**; lange (of zelfs continue) vezels of korte vezels. Die worden gebruikt om de kunststof te versterken. Na het afschuren van het composietoppervlak kunnen ze ook bijdragen aan de sterkte van de lijmverbinding; bijvoorbeeld wanneer glasvezels worden gebruikt die een hoge affiniteit met de lijm hebben. Echter, vezels die niet geheel bedekt zijn met kunststof of lijm kunnen water transporteren en daarmee de duurzaamheid van de verbinding verminderen. Glasvezels in glasvezelversterkte kunststoffen, die zijn geschuurd maar wel aan het oppervlak liggen, zijn meestal volledig bedekt met kunststof (figuur 7). Hun bijdrage aan een verbeterde hechting wordt dan ook vooral gezocht in het verbeteren van de mechanische hechting. Glasvezels hebben meestal ook een positieve invloed op de hechting:

- door de hogere treksterkte van de kunststof zal er minder snel materiaalbreuk optreden.

- door de verhoging van de oppervlakteruwheid zal een betere aanhechting plaats kunnen hebben.

- door een verhoging van de stijfheid van het materiaal, waardoor minder vervormingen en piekspanningen zullen optreden.

- Een bijzonder *invloed van orientatie* van polymeren op de lijmbaarheid is te vinden bij de LCP's, de vloeibaar kristallijne polymeren. Dit zijn kunststoffen met een hoge sterkte maar in 't bijzonder een hoge vormvastheid en bijzonder precies vorm te geven eigenschappen. Het zijn veelal polyester/polyamide copolymeren met een lage smeltviscositeit en een sterke moleculaire orientatie. De moleculen liggen zo sterk georiënteerd dat de sterkte in de verschillende richtingen van de kunststof sterk kan verschillen. Door de sterke onderlinge orientatie is de neiging tot hechten met andere moleculen gering. LCP's zijn dan ook moeilijk lijmbaar. Als goede hechting is bewerkstelligd kan de verbinding toch zwak zijn, doordat het LCP 'delamineert' in de orientatierichting.

Wijze van processing

De manier waarop een kunststof gemaakt wordt kan grote invloed hebben op de hechtingseigenschappen.

Als eerste voorbeeld nemen we een kunststof die gemaakt wordt uit drie componenten: een basishars, een vulstof en een lossingsmiddel. Als alle drie de componenten gelijktijdig gemengd worden zullen de componenten min of meer gelijkelijk verdeeld worden in de kunststof. Een deel van het lossingsmiddel kan aan de vulstof adsorberen, maar het grootste deel zal beschikbaar blijven voor het vervullen van de beoogde functie: het verminderen van de hechting tussen mal en kunststof (*figuur te vinden in 'Hechtingstheorie'*).

Als we eerst het lossingsmiddel mengen met de vulstof en deze componenten daarna toevoegen aan de basishars kan een groot deel van het lossingsmiddel geadsorbeerd zijn aan de vulstof. Er zal dan beduidend minder lossingsmiddel beschikbaar zijn voor het oppervlak.

Een tweede voorbeeld is de kunststof ABS. Die is samengesteld uit meerdere componenten en kan via meerdere polymerisatieroutes worden gemaakt. Afhankelijk van de processing kunnen de verschillende kunststofdomeinen op een andere wijze in elkaar zijn verdeeld, zowel 'rubber'delen als vulstofdelen (figuur 8). Bij het lijmen wordt ABS op twee wijzen gebruikt:

- voorschuren en lijmen: hierbij kunnen domeinen in de bulk van de kunststof bloot komen te liggen;
- via oplosmiddellijmen; het oplosmiddel lost de buitenlaag van het ABS op en stelt bijv. slecht oplosbare binnendoemeinen bloot; hierop kan slecht hechting plaatsvinden.

Bij 'Voorbehandelingen voor kunststoffen' zal nog worden besproken dat de afkoelsnelheid van grote invloed is op met name de oppervlakte-kristalliniteit van kunststoffen, en daarmee ook op de hechting.

Tenslotte zal bekend zijn dat bij het vervaardigen van thermoplastische kunststofprodukten bij snel afkoelen (spuitgieten) er *spanningen* in het produkt '*ingevroren*' kunnen worden. Er wordt als het ware inwendig aan het materiaal getrokken. In combinatie met goed met de kunststof mengbare moleculen kan dit tot de voornoemde spanningscorrosie leiden. Bij afwezigheid van die spanningen is de kans op spanningscorrosie uiteraard veel geringer (of afwezig). Als opbouw van spanningen via de procesvoering vermeden kan worden, bijvoorbeeld door langzamer afkoelen, verdient dit aanbeveling. Als afnemer van kunststofprodukten kan men dit met de toeleverancier bespreken. Een andere manier is om het kunststofprodukt te 'ontlaten', dat wil zeggen door het produkt op een hogere temperatuur te brengen krijgen de moleculen de gelegenheid een spanningsloze toestand aan te nemen. De temperatuur voor dit ontlaten en tijdsduur verschilt per kunststof.

Mechanische eigenschappen kunststoffen

Dat de mechanische eigenschappen van de kunststof van invloed zijn op de verbindingsterkte behoeft geen betoog. De elasticiteit heeft invloed op de piekspanningen, de flexibiliteit kan oorzaak zijn van pel- en breukgedrag. Eén en ander komt ter sprake bij 'Construeren in lijmverbindingen' Voor kunststoffen wordt hier nog een figuur gegeven (figuur 9), waarin de elasticiteit van een kunststof op de x-as is weergegeven, en de piekspanningen in het produkt op de y-as. Weergegeven zijn berekeningen voor verschillende lijmtypen, van boven naar beneden van bros naar elastisch (van cyanoacrylaat via epoxies en polyurethanen naar siliconen). Conclusies: de effecten zijn het grootst bij de elastische materialen, waarop gelijmd wordt. Bij de brossere lijmen is hier een duidelijke piekspanning te vinden, bij het zeer elastische siliconen is geen piekspanning meer waarneembaar.

Diversen

Uit diverse onderzoeken naar de lijmbaarheid van kunststoffen is naar voren gekomen dat nog veel niet begrepen is. Voorbeelden:

- Bij een onderzoek naar het lijmen van technische kunststoffen bleek dat de ene cyanoacrylaatlijm heel goede resultaten geeft, ook zonder primer, en dat een andere andere, al dan niet met primer, heel slechte resultaten laat zien. Beide cyanoacrylaten waren van dezelfde leverancier. Noch vanuit de (oppervlakte)-chemie, noch vanuit de mechanica werden deze verschillen begrepen.
- De invloed van vocht in kunststof niet duidelijk. Vooral bij polyamiden wordt er vaak op gewezen dat het vochtgehalte van invloed kan zijn op met name de hechting van polyurethaanlijmen. Er zou dan schuimvorming en verlies van mechanische sterkte kunnen optreden. Uit proeven met zorgvuldige voordroging van deze materialen bleek dat ook na voordrogen er schuimvorming bleef optreden.
- Uit onderzoek naar het lijmen van thermoplastische polymeren (A) en andere kunststoffen (B) blijkt dat er maar een uiterst beperkte correlatie is tussen 'oplosbaarheid', 'polariteit' en 'hechting'. Deze correlaties lijken alleen op te gaan daar waar binnen één type kunststof modificaties worden aangebracht. Kunststoffen onderling, laat staan kunststof/lijm combinaties onderling, zijn voor wat betreft lijmbaarheid niet exact te voorspellen.

Aanvullingen op “Voorbehandelingen”:

- Ruwheid; effect van puur oppervlaktevergroting lijkt geen afdoende verklaring. radicaalvorming, wellicht gevolgd door oxidatie, betere verklaring.
- Bij PP en POM (en mogelijk sommige andere kunststoffen) kan geoxideerd materiaal direct van het oppervlak verdwijnen als CO₂ en H₂O, waardoor het polariteit verhogende effect van plasma's en corona geringer is dan bij andere kunststoffen.
- Plasma: ca. 0.01 - 1 mBar, 13.5 Mhz, 27 MHz, 2.5 Ghz, ca. 220 Watt vermogen
- Corona: 6 - 110 kHz, 5 - 60 kV spanning , vermogen ca. 60 Watt. Vrijstraalcorona: 'luchtspruit' die corona-geïnduceerde lichte vrijmaakt.
- UV-ozon: 185 (geeft ozonvorming) en 254 nm (vormt uit ozon O₂ en O. radicaal).
- Plasmabehandeling met name op acrylaten onvoorspelbaar voor wat betreft verhouding van verlijmbaarheid.