

De Alpha FTIR spectrometer, een veelzijdige “tool” in productontwikkeling

Els Mannekens
@ ChemStream bvba

Bruker Spectroscopie Seminar 2015
Beekse Bergen – 02/04/2015

Wie of wat is ChemStream ?



Wie of wat is ChemStream ?



Locatie @ Edegem – België

Sinds: April 2010

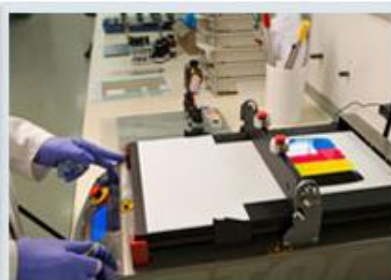
Staff: 5 PhD's in chemie

Kernactiviteiten:

- **Productontwikkeling op maat**
- **Design, formuleren en prototyping van functionele inkten en coatings**
- **Innovatieve contract research**
- **Organische synthese, analytische technieken, modelling, D.O.E. ...**



DISPERSIONS



COATINGS



INKJET INKS



FUNCTIONAL FLUIDS



De Alpha FTIR spectrometer



De Alpha FTIR spectrometer

ATR (Attenuated Total Reflection):
easy-to-use FTIR-sampling method for
measuring solids and liquids

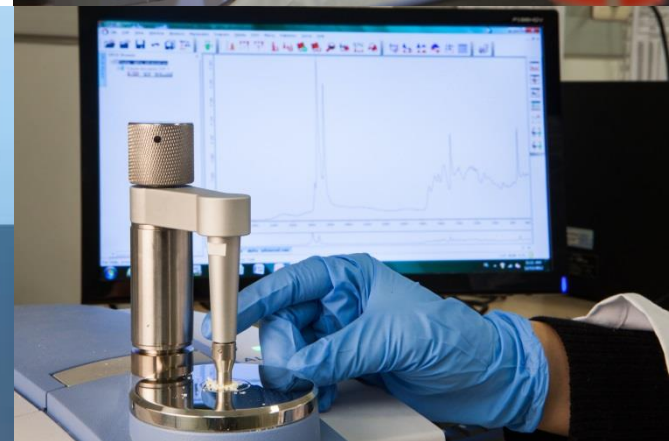
Single reflection ATR:

- ZnSe-crystal
- Diamond-crystal: better chemical and mechanical robustness

Spectral range:
 $7500\text{ cm}^{-1} - 375\text{ cm}^{-1}$

Spectral resolution:
 $< 2\text{ cm}^{-1}$

Software: OPUS



Case @ ChemStream



UV-curable coating development

UV-curable coatings

Toepassingen in de industrie en het dagelijkse leven:

**Automotive
car refinishing**



**UV-
uithardende
lijmen**



UV-cured nagellakken



**Wide format
poster printing**

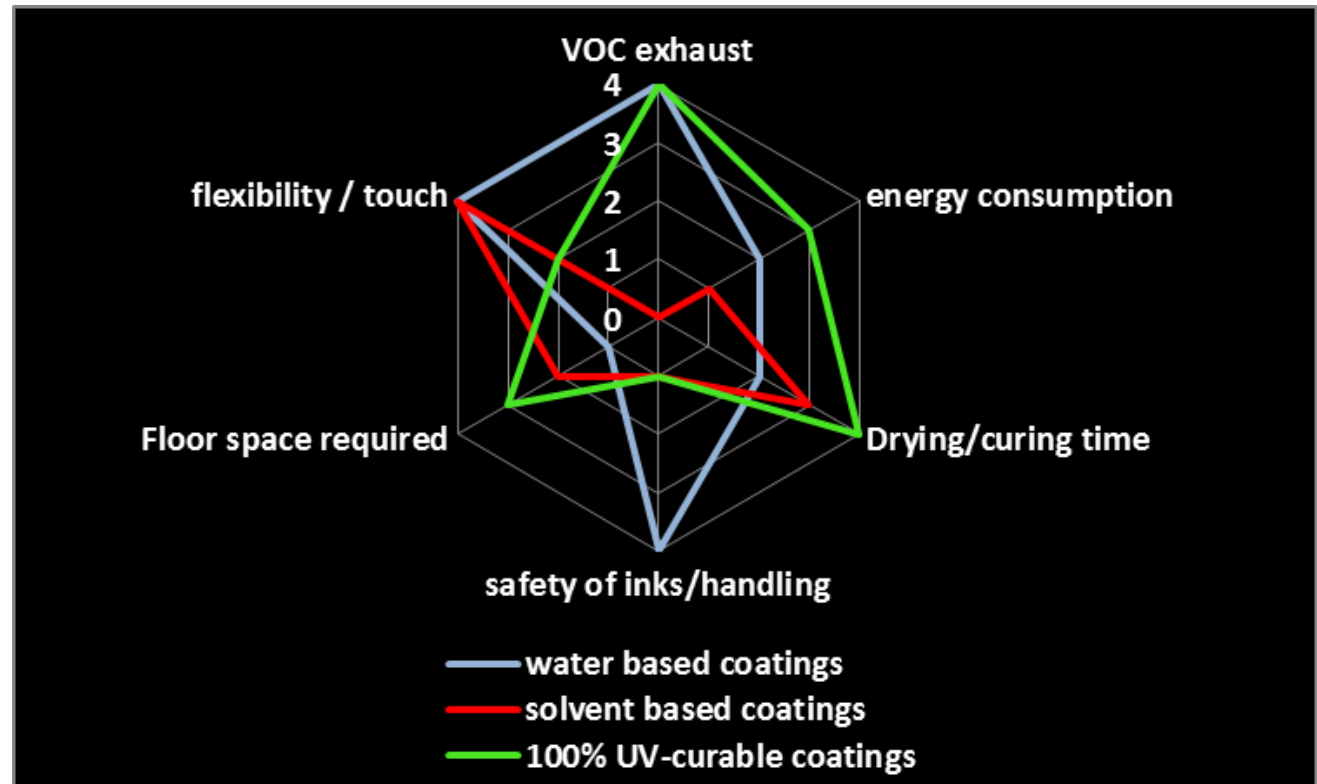


Interieur en decoratie



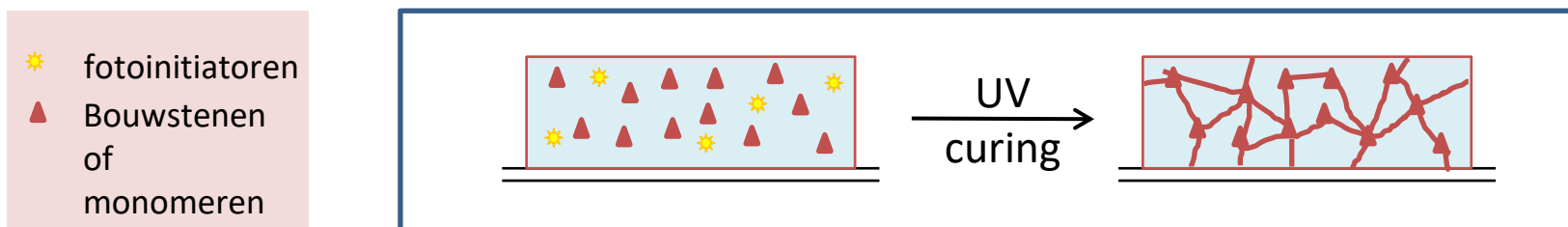
UV-curable coatings

- ▶ Pro's and con's for different coating technologies:



UV-curable coatings

Het principe van UV-curing technologie:



UV Radicaalpolymerisatie:

Radicaalvorming



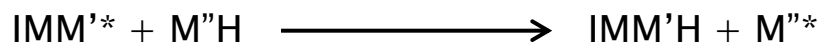
Initiatie



Propagatie



Ketentransfer

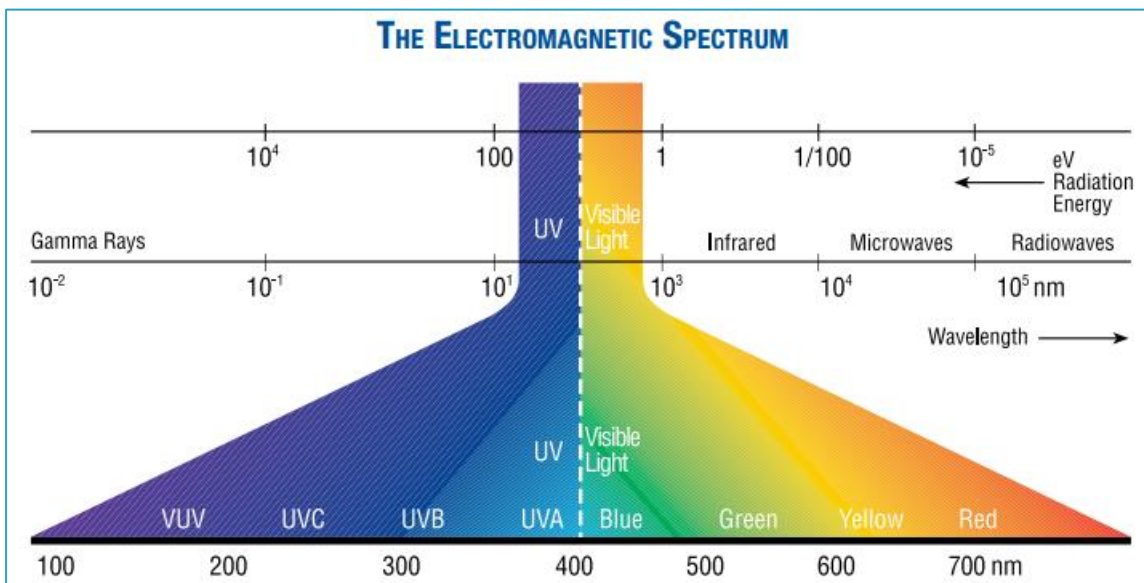


Terminering



UV-curable coatings

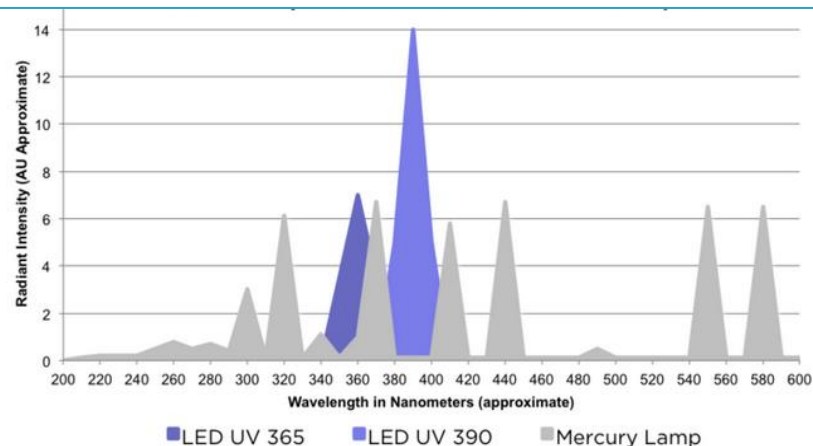
UV Lichtbronnen:



UV LED lamp:

- klein spectraal bereik (365nm of 395nm),
- Minder intens,
- On-off switch,
- produceert geen warmte,
- verbruikt weinig energie
- lange levensduur

- UVA (Blacklight): voor diepte cure
- UVB: meest energetisch stuk van zonlicht (→ bruinen)
- UVC: voor snelle oppervlakte cure, voor sterilisatie, etc.



UV Kwikdamlamp:

- groot spectraal bereik (240–270nm en 350–380nm),
- intens,
- moet opwarmen en afkoelen,
- produceert veel warmte,
- verbruikt veel energie,
- beperkte levensduur,
- Genereert ozon

UV-curable coatings

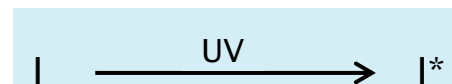
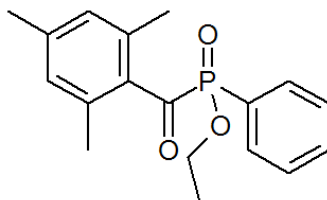
Fotoinitiatoren en lichtbronnen
moeten matchen !!!



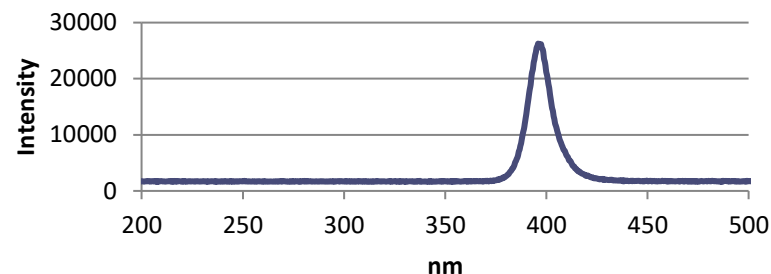
UV-Powermatrix
Clearstone 400F-72
(0,2 Watt / cm²)



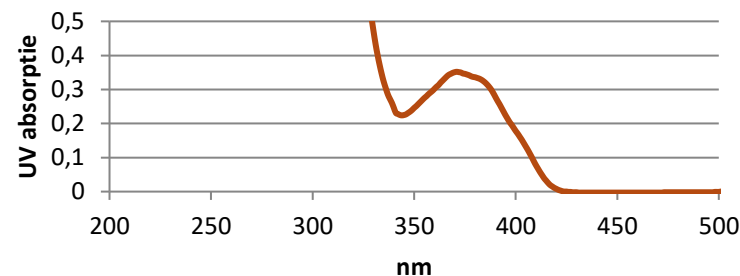
Phosphine oxide
TPO-L



**SPECTRALE OUTPUT
LED (400 nm)**



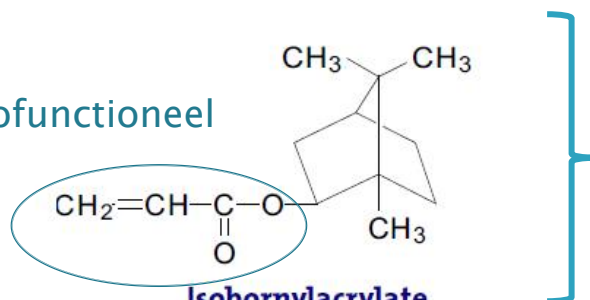
**SPECTRALE ABSORPTIE
TPO-L (360-420 nm)**



UV-curable coatings

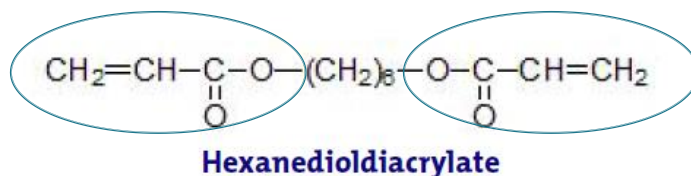
Acrylaatmonomeren: enkele voorbeelden

monofunctioneel



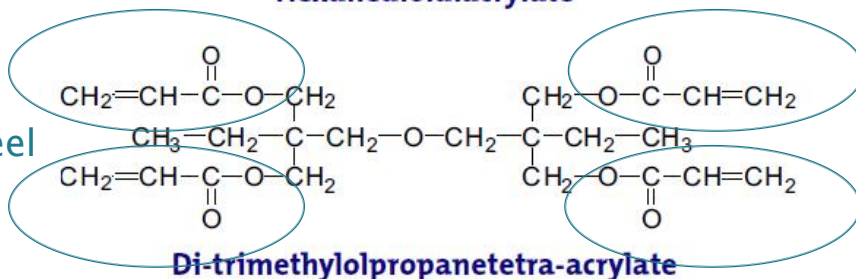
Leidt tot los netwerk van lange ketens
=> flexibele lagen

difunctioneel



Geeft knooppunten,
dus een vertakt
netwerk
=> harde lagen

tetrafunctioneel



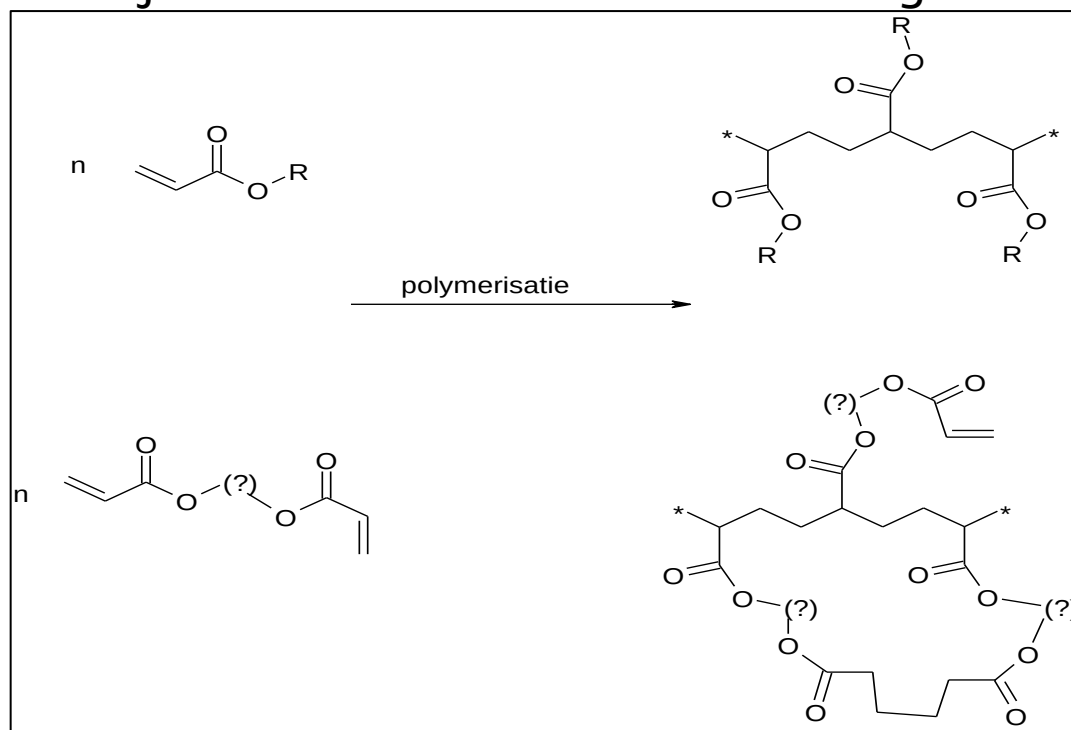
UV-curable coatings

Onderzoek @ ChemStream:
Bepalen van de polymerisatiegraad van UV-LED-cured coatings

Meetmethode: FTIR

Het opvolgen van het verdwijnen van de C=C dubbele binding t.o.v. de C=O acrylaat band

- Niet alle acrylaat dubbele bindingen reageren voor 100%
- Erg afhankelijk van ingrediënten en cure condities
- Invloed op:
 - Geur
 - Veiligheid (food, touch)
 - Tackiness
 - Hardheid
 - Adhesie/overcoatbaarheid
 - Etc.

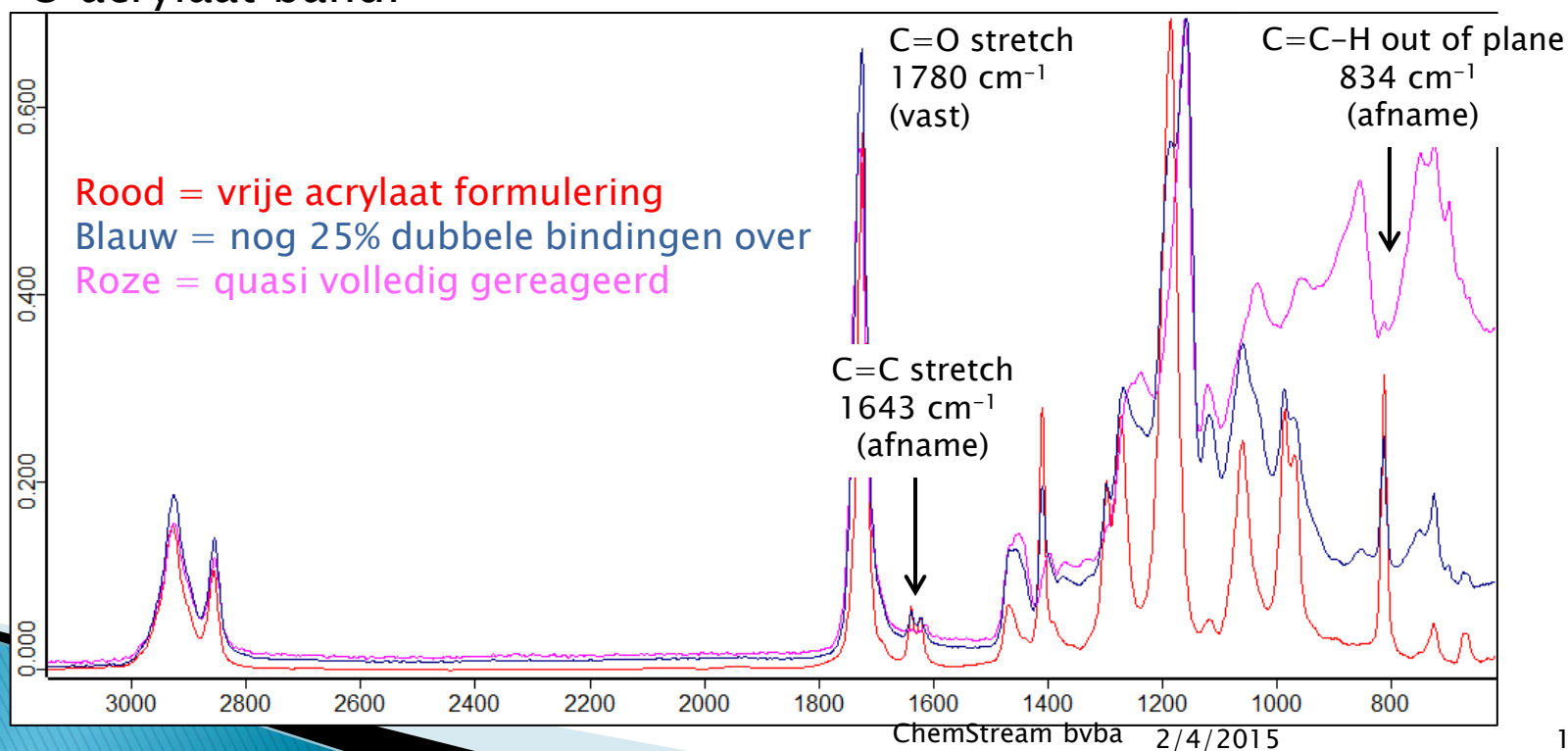


UV-curable coatings

Onderzoek @ ChemStream:
Bepalen van de polymerisatiegraad van UV-LED-cured coatings

Meetmethode: FTIR

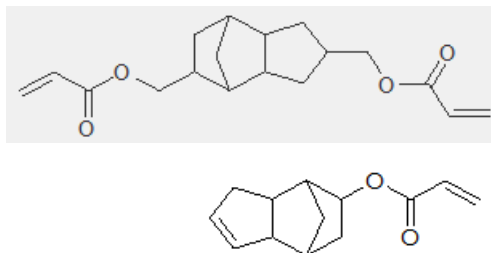
Het opvolgen van het verdwijnen van de C=C dubbele binding t.o.v.
de C=O acrylaat band:



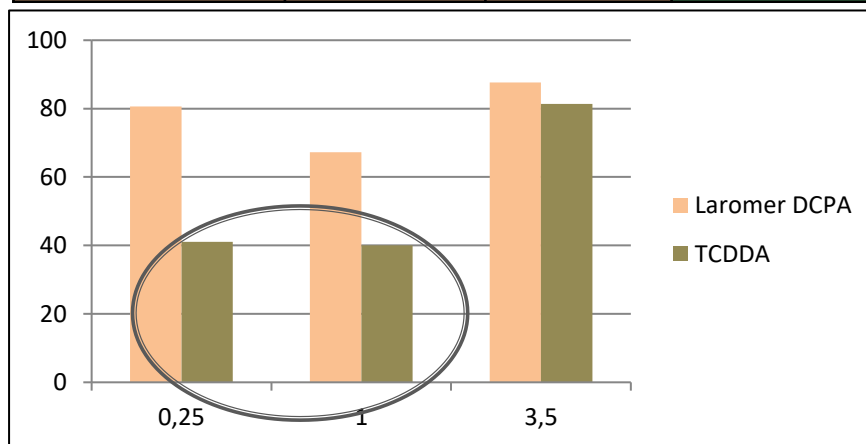
UV-curable coatings

Onderzoek @ ChemStream:

Monomeren: verschil tussen monofunctioneel vs difunctioneel



	sample	mol% TPO-L	% curing
monomer			
TCDDA	1	0,5	41
TCDDA	2	2	40
TCDDA	3	7	81,4
Laromer DCPA	4	0,25	80,6
Laromer DCPA	5	1	67,2
Laromer DCPA	6	3,5	87,6



Curing condities:

4 um coatings

30 sec curen

6 mbar vacuum

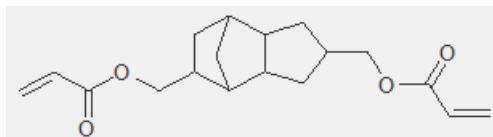
0,25 / 1 / 3,5 mol% TPO-L t.o.v.

#mol acrylaat functies

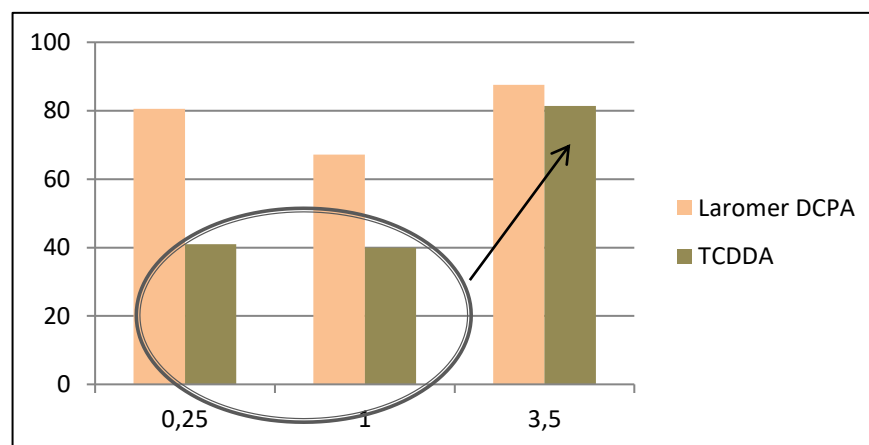
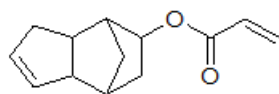
UV-curable coatings

Onderzoek @ ChemStream:
Monomeren: verschil tussen monofunctioneel vs difunctioneel

TCDDA



Laromer
DCPA



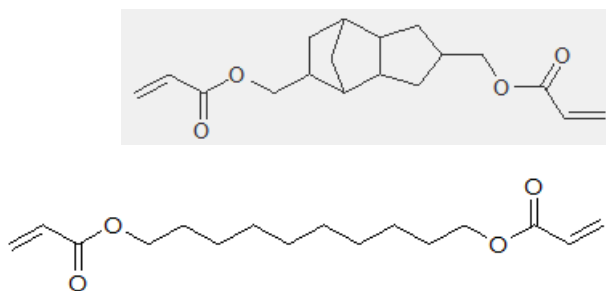
Interpretatie:

- UV-curing genereert polymerisatie => geleidelijke viscoverhoging in de bulk. Monofunctionele acrylaten vinden mekaar makkelijker dan de bulky diacrylaten => grotere omzettingsgraad.
- Meer fotoinitiator zorgt voor meer initiatiepunten in de matrix => hogere omzettingsgraad mogelijk voor de difunctionele TCDDA monomeren.

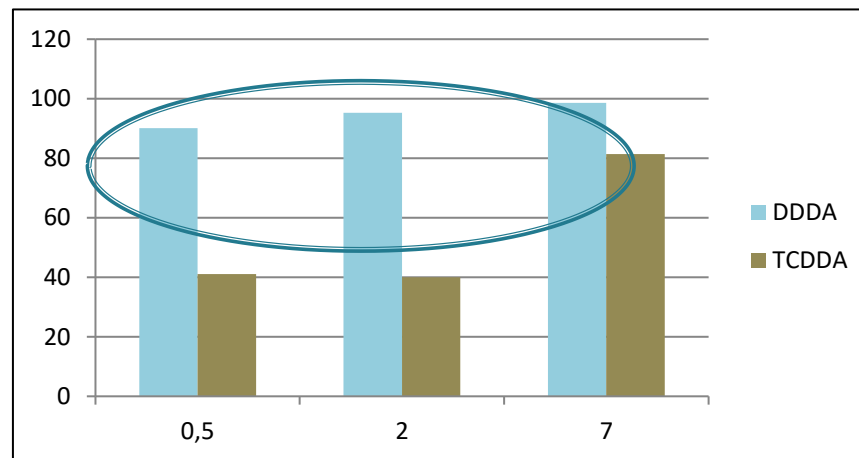
UV-curable coatings

Onderzoek @ ChemStream:

Difunctionele monomeren: verschil tussen 'bulkiness' van de spacer



monomer	sample	mol% TPO-L	% curing
TCDDA	1	0,5	41
TCDDA	2	2	40
TCDDA	3	7	81,4
DDDA	7	0,5	90,1
DDDA	8	2	95,2
DDDA	9	7	98,6



Curing condities:

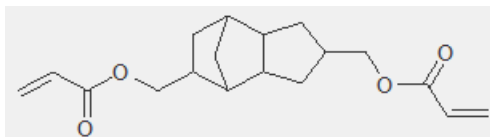
4 um coatings
30 sec curen
6 mbar vacuum
0,25/1/3,5 mol% TPO-L t.o.v.
#mol acrylaat functies

UV-curable coatings

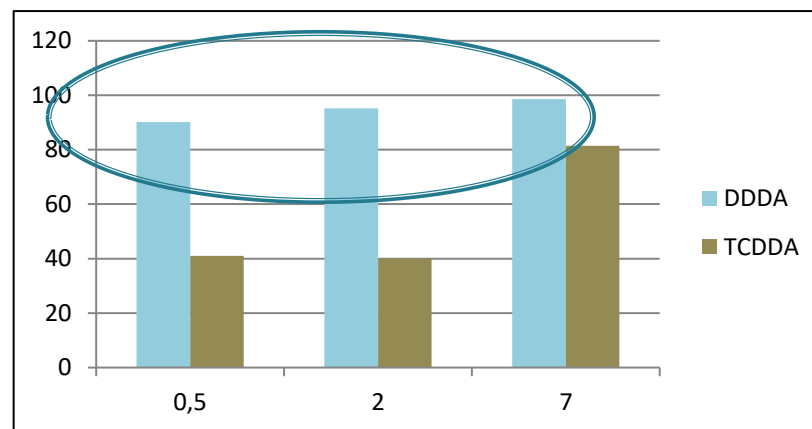
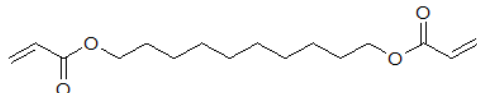
Onderzoek @ ChemStream:

Difunctionele monomeren: verschil tussen 'bulkiness' van de spacer

TCDDA



DDDA

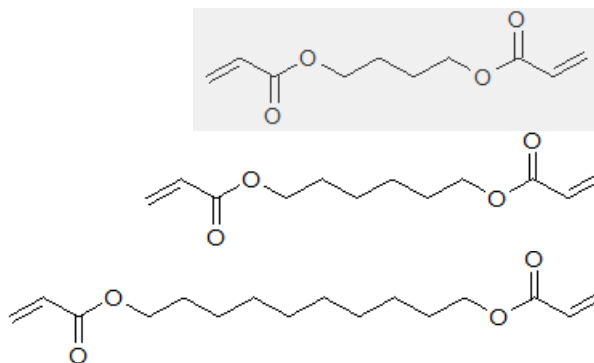


Interpretatie:

- Grotere flexibiliteit van de spacer zorgt ervoor dat de acrylaat groepen mekaar beter vinden in de matrix => grotere omzettingsgraad
- Bulkiness heeft een grote invloed op het overblijvende aantal vrije acrylaatgroepen in een uitgeharde laag!

UV-curable coatings

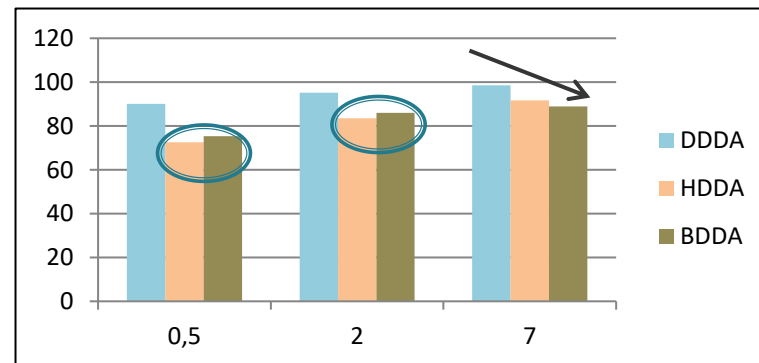
Onderzoek @ ChemStream:
Invloed van de ketenlengte van de spacer op de polymerisatiegraad
van UV-LED-cured coatings



monomer	sample	mol% TPO-L	vacuum (mbar)	% curing
BDDA	1	0,5	6	75,3
BDDA	2	2	6	86
BDDA	3	7	6	88,9
HDDA	4	0,5	6	72,6
HDDA	5	2	6	83,5
HDDA	6	7	6	91,6
DDDA	7	0,5	6	90,1
DDDA	8	2	6	95,2
DDDA	9	7	6	98,6

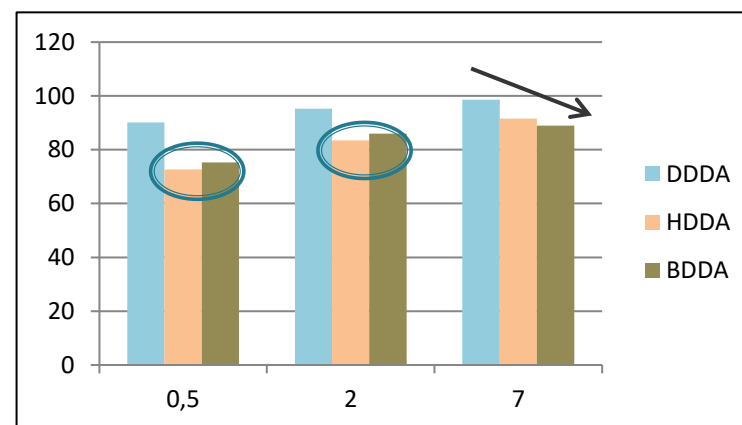
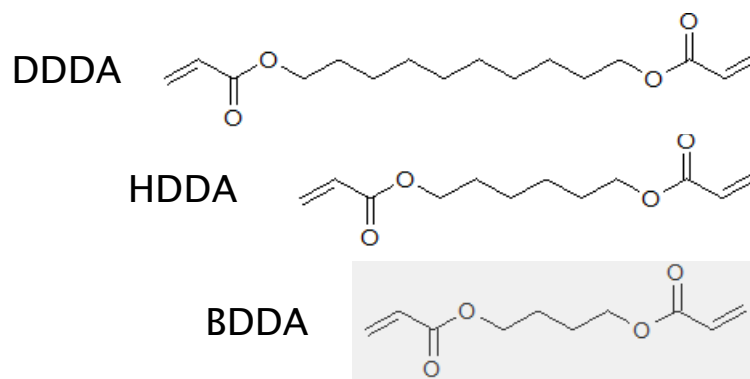
Curing condities:

4 um coatings
30 sec curen
6 mbar vacuum
0,25 / 1 / 3,5 mol% TPO-L t.o.v.
#mol acrylaat functies



UV-curable coatings

Onderzoek @ ChemStream:
Invloed van de ketenlengte van de spacer op de polymerisatiegraad
van UV-LED-cured coatings



Interpretatie:

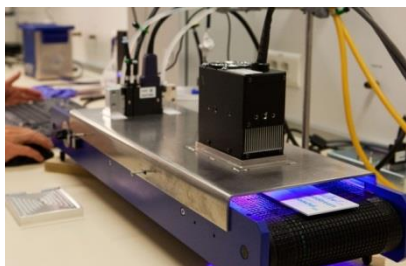
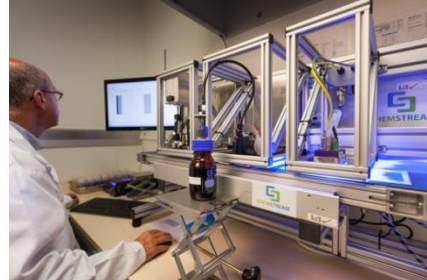
- Langere keten leidt opnieuw tot grotere flexibiliteit binnenin de matrix => grotere omzettingsgraad
- Extra fotoinitiator geeft meer initiatiepunten in de matrix => grotere omzettingsgraden
- Toch is de algemene trend voor de omzettingsgraad: C10 > C6 > C4

Besluit

Het gebruik van de Alpha FTIR helpt ons verschillen in fysische eigenschappen van de coatings te linken met variaties in de monomeersamenstelling, concentratie aan fotoinitiator, aan- of afwezigheid van nog vrije acrylaatfuncties, etc.

Het leert ons betere keuzes te maken in onze produktontwikkelingen, zoals:





- UV-curable ink jet inks

Printing industry



Cosmetic

- UV-monomer based pigment dispersions



Packaging

- UV-LED inkjet ink for DOD printheads
- Encoding with visible and invisible digital inks



Cultural heritage

- Plasma removable protective coatings



Wood decor

- UV-curable functionalized coatings (anti scratch, anti wear, flame retarding....)

Telecom

- UV-curable water based hydrogel coating for protecting optical fibers (BLOCKDROP)



3D-printing

- Digital UV inkjet ink

OLED industry

- Digital thin film encapsulation

Technical textile

- Digital encoding with invisible inks



Thanks for listening...



www.ChemStream.be

Drie Eikenstraat 661, B-2650 Edegem