

Artikel VOM: Editie januari 2011

Titel: UV-curing technologie biedt speelruimte voor de coating industrie

Inleiding

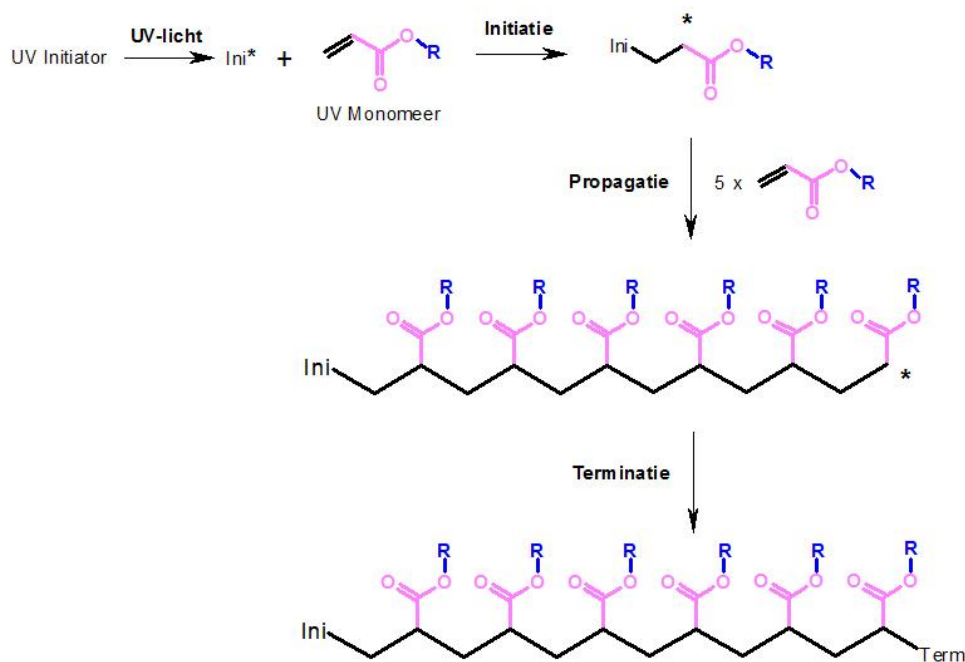
De Vlaamse Primitieven gebruikten voor het eerst een plantaardige drogende olie als basis voor hun verf. Deze olieverf, meestal op basis van lijn(zaad)olie, dankt zijn uithardend vermogen aan de meervoudig onverzadigde vetzuren die onder invloed van zuurstof een sterk chemisch netwerk vormen, waardoor er een "droge" coating ontstaat. De lange droogtijd (zonder katalysator zelfs tot een jaar) heeft er toe geleid dat olieverf werd vervangen door alkydverf en acrylverf. De basis van acrylverf is een polyacrylaatharsdispersie in water. Door de combinatie van een "zacht" en een "hard" polyacrylaat versmelten de polymeren, na verdampen van water, tot een coating met de gewenste eigenschappen.

UV-coatings op basis van acrylaat monomeren combineren een ogenblikkelijke uitharding met de vorming van een polyacrylaat coating waarvan de chemische en fysische eigenschappen breed instelbaar zijn. De onmiddellijke, complete omzetting van een vloeibare formulering in een vaste laag (geen verdamping van water of solventen), biedt enorme economische en ecologische voordelen (zie VOM artikel "Energiebesparing met UV-technologie", editie september 2010). In dit artikel gaan we dieper in op de enorme flexibiliteit van deze technologie om de chemische en fysische eigenschappen van de coatings te sturen.

Werkingsmechanisme UV-curing

De UV-curing polymerisatie volgt het algemeen schema van elke radicalaire polymerisatie reactie (Figuur 1). De basissamenstelling bestaat uit een mengsel van acrylaat monomeren en foto-initiatoren. Onder invloed van UV-licht zal de foto-initiator ontbinden in reactieve verbindingen (radicalen) die vlot reageren met de onverzadigde (dubbele) bindingen van de acrylaat monomeren (initiatie). Het nieuwe gevormde radicaal zal verder blijven reageren zolang er monomeer aanwezig is (dit wordt de propagatie genoemd). Uiteindelijk zullen de radicale uiteinden getermineerd worden door tal van nevenreacties. Het unieke aan polymerisatie reacties is dat met relatief weinig energie (nodig voor de initiatie) zeer lange polymeerketens en netwerken kunnen opgebouwd worden. De laag viskeuze monomeer oplossing wordt nagenoeg ogenblikkelijk (< 1 seconde) omgezet in een vaste coating. Er is geen uitstoot van solventen of chemicaliën en de coating kan ogenblikkelijk verder verwerkt worden. Dit proces kan meerdere malen online herhaald worden tot een meer-lagen-opbouw.

De fysische en chemische eigenschappen van de coating worden bepaald door de polymere ruggengraat (zwarte atomen in Figuur 1), door de polairdere esteratomen (roze in Figuur 1), maar vooral door de functionele estergroepen (blauwe R-atomen in Figuur 1). De uitgebreide keuze aan (goedkope) commercieel beschikbare acrylaat monomeren maakt deze technologie zo aantrekkelijk.



Figuur 1: polymerisatiereactie van acrylaat monomeren onder invloed van UV-licht

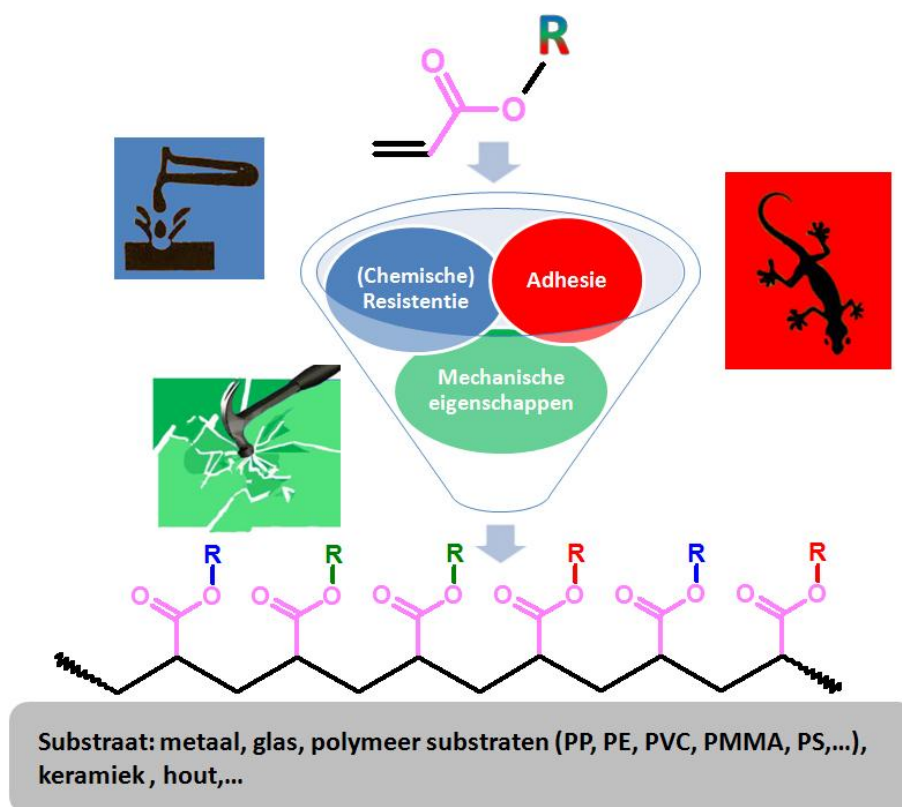
Op maat gemaakte functionele eigenschappen

Tal van eigenschappen kunnen gestuurd worden door de estergroepen van de acrylaten te variëren (Figuur 2). Er bestaat een uitgebreid gamma aan commerciële acrylaat monomeren gaande van zeer apolaire alifatische en aromatische functionele groepen, over polairdere ethyleenglycolen en heterocyclische verbindingen tot polaire urethaan, amide en alcohol substituenten.

Een belangrijke fysische eigenschap van polymeren is de glastemperatuur. Dit is de temperatuur waarbij amorphe stoffen (zoals acrylaat polymeren) bros worden bij koeling of zacht worden bij verwarming. Door de keuze van de monomeren kan die, in het geval van de acrylaten, vlot ingesteld worden tussen $-50\text{ }^\circ\text{C}$ en $+150\text{ }^\circ\text{C}$. Zo kunnen coatings gemaakt worden die gaan van zeer kleverig (lijmen), over flexibel tot zeer hard en krasbestendig.

Ook abhesieve coatings (anti-graffiti) en lagen die resistent zijn tegenover corrosieve chemicaliën behoren tot de mogelijkheden.

Een belangrijke eigenschap waaraan coatings moeten voldoen is adhesie aan het substraat waarop ze aangebracht worden. UV-coatings kunnen op absorberende, maar vooral op niet-absorberende onderlagen aangebracht worden zoals glas, metaal en diverse plastics. Een belangrijke voorwaarde is uiteraard dat de coating na uitharden zeer goed moet blijven hechten aan het substraat. Door het gebruik van monomeren die zeer specifieke interacties aangaan met het substraat kan dit gerealiseerd worden. Zo kunnen monomeren gebruikt worden waarvan de functionele groepen zeer sterk hechten aan een metaaloxide oppervlak of een zeer sterk oplozend / weekmakend effect hebben voor het polymeer substraat waarop ze zijn aangebracht. Door de juiste monomeersamenstelling kunnen coatings ontwikkeld worden die vrij universeel zijn voor tal van substraten, maar kunnen ook zeer specifieke interacties ontwikkeld worden voor unieke applicaties.

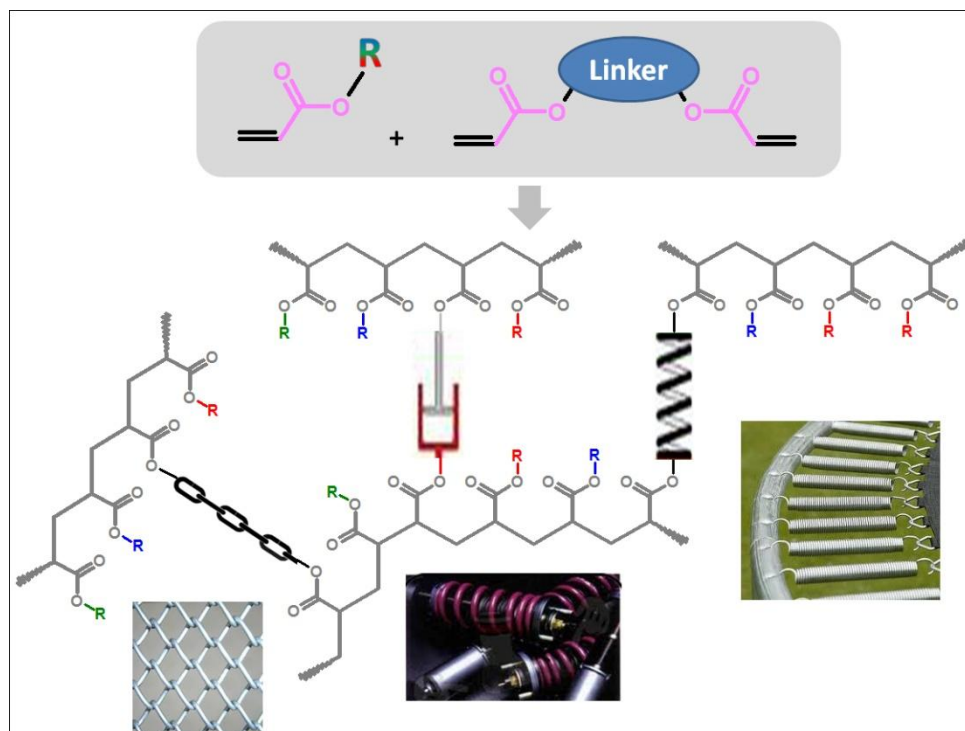


Figuur 2: fysische en chemische eigenschappen van de coating kunnen gestuurd worden door het UV-monomeeren mengsel

Rekbare fysische eigenschappen

Behalve de eerder beschreven monofunctionele acrylaat monomeren (één acrylaat groep per molecule), zijn er ook tal van polyfunctionele acrylaten (2-,3-,4-,5- acrylaat groepen per molecule) commercieel beschikbaar. Ook verscheidene hybride oligomeren, waarbij een urethaan of polyester oligomeer is gefunctionaliseerd met acrylaatgroepen, worden vermarkt. Deze bouwblokken bieden de mogelijkheid om, na UV-uittharding, netwerken te verkrijgen met interessante fysisch-chemische eigenschappen.

De chemische karakteristieken van de "linker" (Figuur 3) bepalen de fysische eigenschappen van de bruggen tussen de polymeerketens en bijgevolg die van het polymere netwerk. Korte, starre "linker" ketens geven aanleiding tot zeer harde (en brosse) coatings, vooral bij zeer hoge concentraties aan multifunctionele acrylaten. Zeer lage concentraties kunnen dan weer aanleiding geven tot uiterst zweelbare lagen. Lange, flexibele ketens geven een elastisch netwerk dat vlot vervormbaar is. Indien de "linker" ook onderlinge zwakke interacties toelaat kan het dempend vermogen van de coating beïnvloed worden. Door het fijn stellen van al deze parameters kunnen coatings ontwikkeld worden die unieke fysische eigenschappen combineren met chemische functionaliteiten.



Figuur 3: combinatie van mono- en polyfunctionele monomeren en oligomeren levert een polymeernetwerk dat is opgebouwd uit moleculaire veren, dempers en knooppunten waardoor veelzijdige fysische eigenschappen kunnen gerealiseerd worden.

Tot nu toe hebben we ons beperkt tot coatings die enkel fotoinitiatoren en monomeren / oligomeren bevatten. Uiteraard kunnen tal van andere functionaliteiten worden geïncorporeerd in de polymeermatrix. Zo kunnen pigmenten worden toegevoegd voor decoratieve en grafische toepassingen. Ook brandvertragers of andere functionele bouwstenen die reageren op een externe stimulus (zoals licht, temperatuur, vocht) behoren tot de mogelijkheden.

UV-coatings zullen daarom verder uitgroeien tot een belangrijke technologische peiler in industriële omgevingen waarbij flexibiliteit, ecologie en economische slagkracht steeds aan belang toenemen.

In een volgend artikel gaan we dieper in op de interactie van het fotoinitiatiesysteem en het type UV-belichting (Hg, Fe, Ga gedopeerd, LED).

Voor verdere informatie:

Geert Deroover - ChemStream
www.chemstream.be