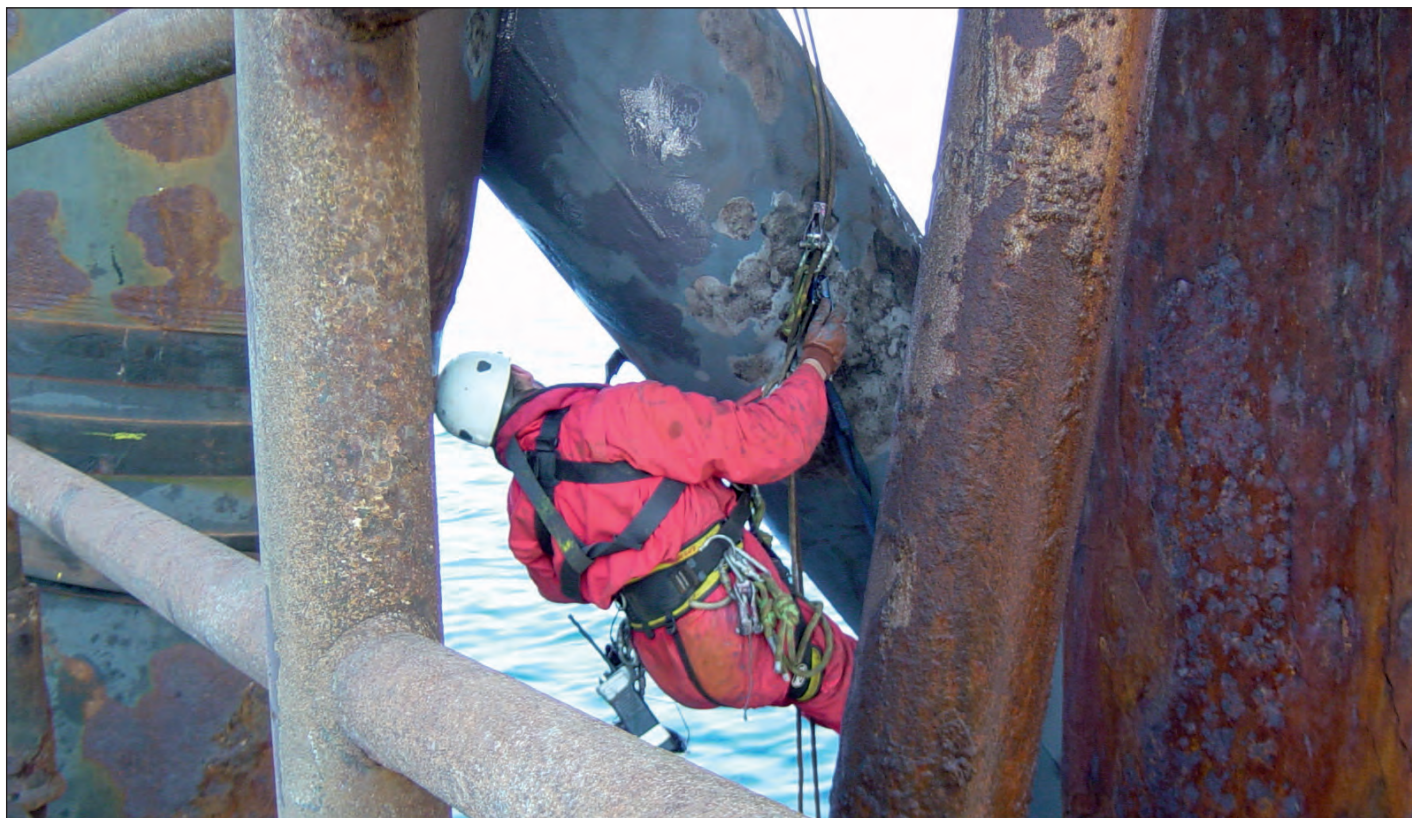




Figur 1. Undersøgelse af overfladebehandlingen på et stålfundament på en vindmølle placeret offshore. Billede gengivet med tilladelse fra Hempel A/S.

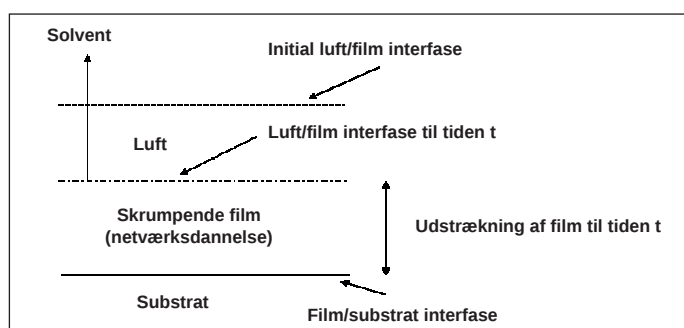
Solventafdampning, kemisk reaktion og netværksdannelse i en og samme maling

En række forskellige kemiske og fysiske fænomener finder sted samtidigt under hærningen af en industriel maling. Processen gennemgås med udgangspunkt i en ny matematisk model

Af Søren Kiil, DTU-Kemiteknik

Store stålkonstruktioner som boreplatforme, vindmøllefundamenter, rørledninger, containere, og procesudstyr kræver god korrosionsbeskyttelse [1] (figur 1). Det opnås typisk med højtydende malinger (coatings), der pålægges i 3-5 lag med en totaltykkelse på mindst 200 μm . De industrielle coatings er baseret på kemisk (ofte katalytisk) hærning af 2 eller flere reaktanter i en flygtig solventblanding. De bedst kendte eksempler er 2-komponent coatings baseret på polyepoxid/polyamin eller polyol/polyisocyanat, hvor reaktanterne blandes umiddelbart før påføring. Systemerne kan i øvrigt også anvendes til visse former for autolakker og en række andre produkter.

Solventerne er til stede for at sikre en passende viskositet og



Figur 2. Skematisk illustration (tværsnit) af solventbaseret, 2-komponent coating under samtidig solventafdampning og kemisk hærning. Gengivet på dansk efter [3].

for at opnå et tilstrækkelig langt "pot life". Det er den tid, der går fra komponenterne er blandet, og til viskositeten er blevet for høj til, at malingsarbejdet kan fortsættes. Solventafdamning og kemisk hærkning foregår altså simultant. Kunsten er at opnå en mekanisk robust og svært gennemtrængelig malingsoverflade med lavt indhold af restsolvent, der kan give malingsdefekter, og samtidig undgå for lang tørretid. Derudover vil man ud fra et økonomisk og miljømæssigt synspunkt helst have så lavt indhold af solvent som muligt i disse "high-solids"-coatings. Vandbaserede malinger er ofte ikke et muligt alternativ, bl.a. bliver tørretiden meget lang, hvis den relative fugtighed i den omgivende (hav)luft er for høj.

Matematiske modeller for hærdeprocessen kan understøtte optimering af formuleringer og anvendes til at give et indblik i, hvilke parametre der har betydning for at opnå et godt slutresultat.

Mekanismer for solventafdamning og katalytisk hærkning

I figur 2 er vist en skitse af den proces, som foregår når en solventbaseret coating er påført et substrat. Her betragtes udelukkende "filmpåføring", mens industrielle applikationer typisk involverer påføring med sprayudstyr. Solventerne begynder med det samme at fordampe, og de lav-molekylære bindere og krydsbindere (hærdere) begynder at reagere med hinanden. Det øger den gennemsnitlige molekylvægt af de reagerende komponenter, og gradvist dannes der et 3-dimensionelt netværk ved



Figur 3. Bil med moderne malingssystem. Øverste lag kan være en 2-komponent polyurethanlak til beskyttelse af de underliggende malingslag mod ultra-violet stråling. Lakken giver samtidig malingssystemet en høj glans.

krydsbinding [2]. I trin 1 er bindere, krydsbindere, katalysator og produktet, der dannes opløst i solventerne, og komponenterne opkoncentreres efterhånden, som solventerne forsvinder ud af filmen. Der er ikke nogen koncentrationsgradier i

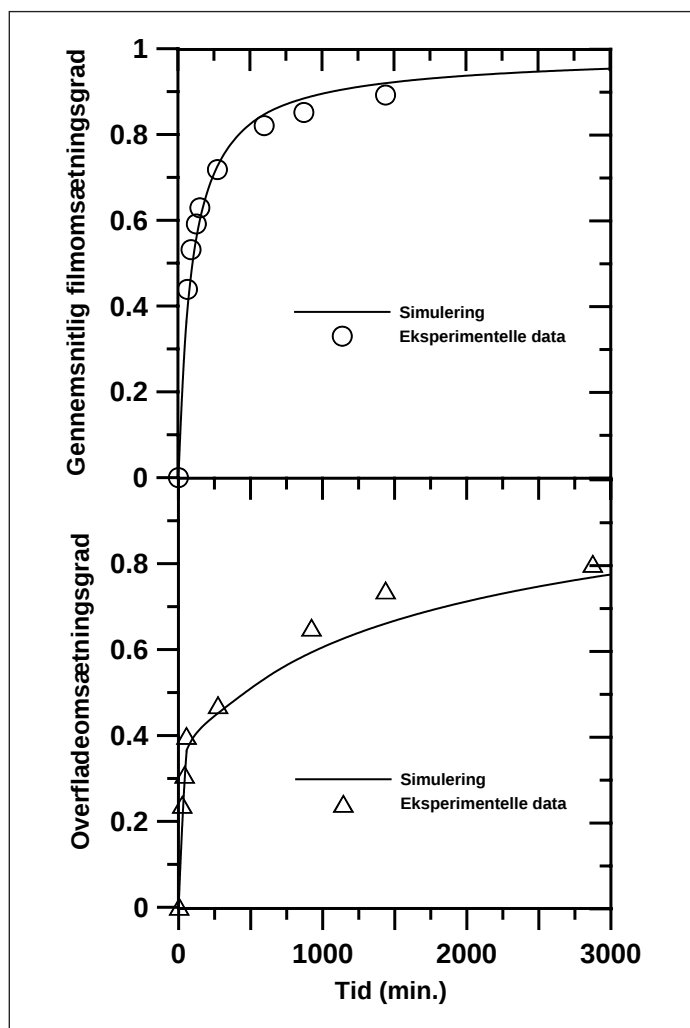
Klinisk tastatur i hygiejnisk design

GreenMatics dansk udviklede tastaturer er forseglet med industriel silikone, har lavprofilerede taster, er vandtætte og lette at rengøre med kliniske rengøringsmidler. GreenMatics tastaturer er derfor særdeles velegnede i miljøer, hvor der stilles store krav til hygiejnen. Fås både med og uden touchpad.

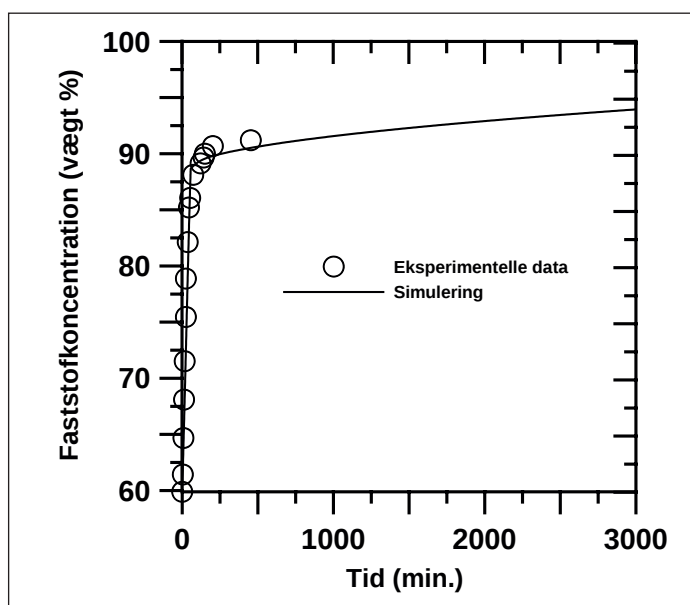


GreenMatic

Lundeager 24 | Postboks 42 | 2791 Dragør | Tel. 7020 4840 | salg@klinisktastatur.dk | www.klinisktastatur.dk



Figur 4. Omsætningsgrad af binderreaktant som funktion af tiden. Øverst er det den totale omsætningsgrad af hele filmen og nederst er det omsætningsgraden ved overfladen. Simuleringer er givet ved linjer og eksperimentelle data ved symboler. Temperaturen er 25°C, solventindholdet 40 vægt%, 500 ppm katalysator er anvendt, filmtykkelsen til start er 40 µm og vindhastigheden er som "laboratorieforhold". Gengivet på dansk efter [3].



Figur 5. Solventafdamning fra film som funktion af tiden. Simuleringer er givet ved linjer og eksperimentelle data ved symboler. Eksperimentelle betingelser som i figur 4. Gengivet på dansk efter [3].

filmen, og solventets fordampningshastighed er udelukkende bestemt af massetransport fra filmoverfladen til den omgivende luft. Lufttemperatur, vindhastighed og solventkoncentration i film og luft påvirker fordampningshastigheden. På et tidspunkt falder fordampningshastigheden meget kraftigt, og trin 2 er initieret. Årsagen til faldet er, at filmen antager en glastilstand, der sætter ind, når filmens glasovergangstemperatur bliver lig med malingens temperatur. Glasovergangstemperaturen, der f.eks. kan stige fra -50 til 80°C under hærdeningen, afhænger af solventkoncentration, omsætningsgrad af reaktanter og i nogle tilfælde graden af krydsbindingsdensitet (antal bindinger pr. volumenenhed) i netværket. Glastilstanden gør, at solventmolekyler transporteres meget langsomt igennem filmen. Samtidig kan hastigheden af den kemiske hærdening blive reduceret, da de funktionelle grupper i de reagerende polymerkæder i netværket lokalt får sværere ved at bevæge sig hen til hinanden. Fordampnings- og krydsbindingshastighed er koblede fænomener, og den færdige films egenskaber afhænger af solventer, bindere, krydsbindere og påføringsforhold såsom temperatur, filmtykkelse, vindhastighed og substrattype.

Matematisk modellering

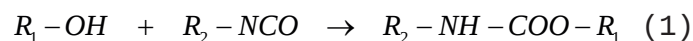
Til kvantitativ beskrivelse af processen er der udviklet en detaljeret matematisk model for en malingsfilm [3]. Modellen tager højde for følgende fænomener:

- ekstern og intern massetransport af solvent i filmen
- katalytisk og autokatalytisk kemisk hærdening
- glasovergangstemperatur, gennemsnitlig molekylvægt og krydsbindingsdensitet af filmen
- mobilitetsrestriktioner af det reagerende netværk
- opkoncentrering af reaktanter og reaktionsprodukt over tid på grund af solventfordampning

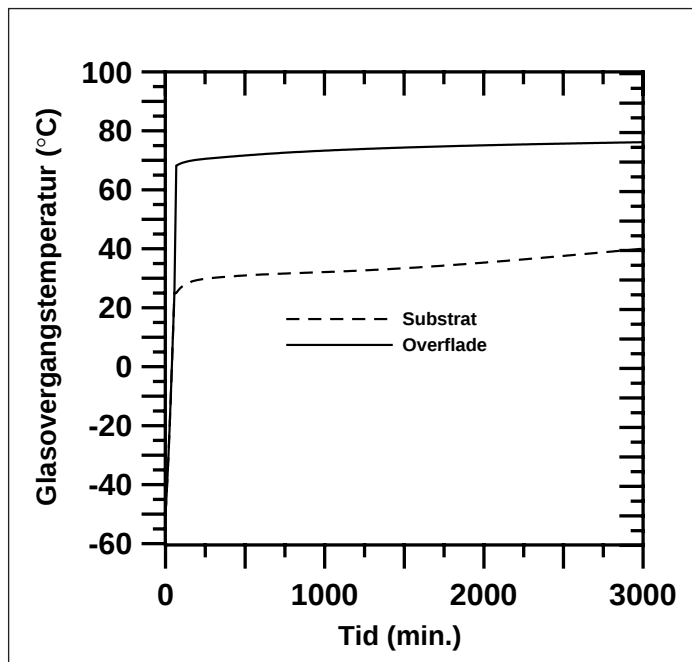
Det overordnede formål med modellen er et værktøj, som kan estimere solventindhold, omsætningsgrader af reaktanter og krydsbindingsdensiteter til forskellige tidspunkter og positioner i malingsfilmen under givne påføringsbetingelser. Antagelser, ligninger og parameterestimeringer er beskrevet detaljeret i [3] og her vil blive fokuseret på resultaterne. Blot skal det nævnes, at der anvendes en uafhængig ligning til beskrivelse af glasovergangstemperaturen som funktion af solventkoncentration og omsætningsgrad, og at der anvendes enkelte justerbare parametre, som er grundigt diskuteret og evalueret i [3].

Eksperimentel verifikation af model

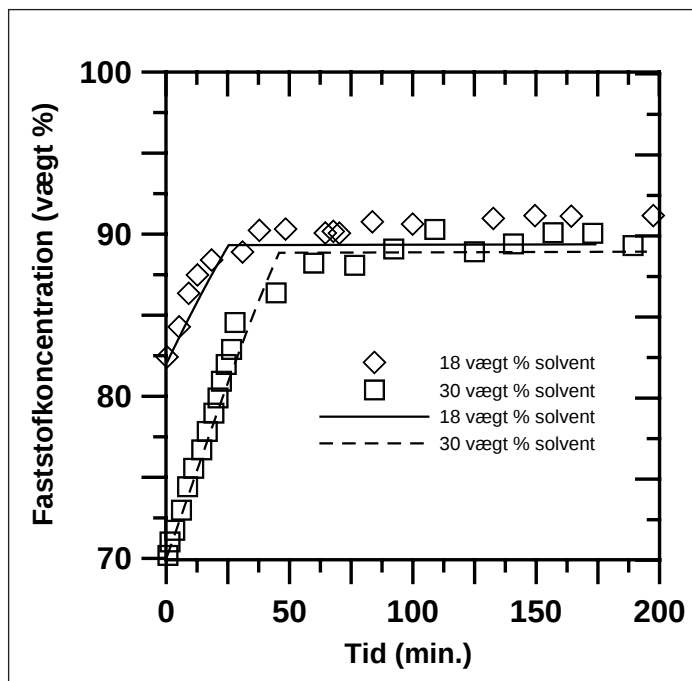
Modellen er verificeret mod eksperimentelle data opsamlet af Dušková-Smrčková og Dušek [4]. Det kemiske system består af en polyol, en polyisocyanat, et solvent, og en organotin-katalysator. Det anvendes f.eks., når man ønsker en klar film øverst i et bilmalingssystem til beskyttelse mod sollys (figur 3). Kemien kan skrives skematisk som:



hvor R_1 og R_2 er organiske grupper. Bemærk, at hvert reaktantmolekyle indeholder 2-4 funktionelle grupper (OH eller NCO). "Poly" henviser altså i denne sammenhæng til mange funktionelle grupper og ikke til en polymer. Produktet på højresiden er en polyurethan. I figur 4 og 5 er vist data og simuleringer for omsætningsgrad af reaktanter og solventafdam-



Figur 6. Simulering af den transiente udvikling i glasovergangstemperaturen i filmens top ("overflade") og bund ("substrat"). Eksperimentelle betingelser som i figur 4. Gengivet på dansk efter [3].



Figur 7. Solventafdampning fra to film med forskelligt solventindhold som funktion af tiden. Simuleringer er givet ved linjer og eksperimentelle data ved symboler. Eksperimentelle betingelser som i figur 4 undtagen filmtykkelsen som her er 200 μm , og der er mere "vind" i laboratoriet. Gengivet på dansk efter [5].

ning for det samme forsøg. Målinger af solventafdampning er opnået ad gravimetrisk vej, mens omsætningsgraderne er bestemt med infrarød spektroskopi. Det kan ses, at der opnås en ganske god overensstemmelse mellem model og forsøg. I figur 5 ses også det meget tydelige fald i fordampningshastighed, der optræder, når filmen når glastilstanden, og solventdiffusionskoefficienten i filmen antager en meget lav værdi. Figur 4 (øverst) viser, hvordan den gennemsnitlige omsætningsgrad for filmen, efter overgang til glastilstanden, bliver

Sterile væsker og damp prøver



GEMÜ **BioStar**® Sampling System. Det innovative automatiske prøveudtagningssystem til analyse af rene medier

- **Sterilt fra anlæg til laboratorium**
Steril Dampprøve, aseptisk prøveflaske og håndtering uden kontaminering
- **Automatisk, programmerbar og personsikker håndtering**
Berøringsfri automatisk prøvetagningsmetode til eliminering af potentiel kontaminering af prøven, og minimal risiko for væskeskoldning af personer som betjener enheden
- **Ensartet, pålidelig og tidsbesparende**
Automatiseringen af processen giver vedvarende og gentagelsesnøjagtige prøver, hvilket reducerer den tid der kræves af det kontrollerende personale for at foretage prøveudtagningen
- **Nem at installere – let at betjene**
Simple tilslutninger og nem at idriftsætte. Luftkølet udgave som er mobil eller som fast installeret unit. Høj gentagelsesnøjagtighed og lette programmerbare processer.

GEMÜ®

GEMÜ ApS · Industriparken 16-18 · DK-2750 Ballerup
Tel. 70 222 516 · Telefax 70 222 518 · info@gemue.dk · www.gemue.dk

højere end filmens omsætningsgrad ved overfladen (nederst). Ifølge modellen kan det forklares med mobilitetsrestriktioner for de funktionelle grupper i det voksende netværk. Før glas-tilstanden er der ingen transportbegrænsninger for solvent i filmen, men i det øjeblik filmen går i glas-tilstand, falder intrafilm solventdiffusionskoefficienten. Dermed bliver overfladekoncentrationen af solvent meget tæt på nul. Det betyder, at glasovergangstemperaturen ved overfladen bliver væsentligt højere end i resten af filmen, hvor der stadig er en vis mængde solvent, som kan blødgøre strukturen. Dermed opstår der flest mobilitetsrestriktioner ved overfladen, som leder til en lavere omsætningsgrad her end alle andre steder i filmen. Grunden til, at omdannelsen ikke går helt i stå ved overfladen skyldes den autokatalytiske reaktion fra urethangrupper [3].

Glasovergangstemperaturen stiger under hærkning

Som nævnt stiger filmens glasovergangstemperatur (T_g) under solventafdamning og kemisk hærkning. I figur 6 viser simuleringer, hvordan der efter overgang til glas-tilstanden ($T_g = 25^\circ\text{C}$) bliver forskel på glasovergangstemperaturen i toppen og bunden af filmen. Før glas-tilstanden er der ikke nogen gradienter i filmen, men når glas-tilstanden nås, bevirker den lave solventkoncentration ved overfladen, at glasovergangstemperaturen bliver langt højere her end i bunden af filmen. Den fuldt hærdede og solventfrie maling har en eksperimentel glasovergangstemperatur på 80°C , [3].

Parameterstudium

Modellen er efter verificering blevet brugt til at undersøge effekten på solventafdamning og kemisk hærkning af forskellige parametre [5]. Som eksempel diskuteres indflydelsen af

solventkoncentration. Viskositet og pot life påvirkes begge kraftigt af solventindholdet, og denne parameter er derfor interessant. Pot life forlænges, når solventkoncentrationen stiger, fordi reaktantkoncentrationerne falder, hvorved også reaktionshastigheden reduceres. Figur 7 viser simuleringer og eksperimentelle data for, hvordan solventafdamningen påvirkes, når startkoncentrationen af solvent ændres fra 18 til 30 vægt%. Det ses, at modellen ganske præcist forudsiger de eksperimentelle data inkl. overgangen til glas-tilstand, hvor fordampningshastigheden falder meget kraftigt. Overgangen optræder tidligere, jo lavere startsolventindhold filmen har. Det skyldes, at glasovergangstemperaturen er en kraftig funktion af solventindholdet og jo mindre solventindhold, jo hurtigere nås glas-tilstanden. I [5] er vist flere sammenligninger mellem simuleringer og eksperimenter, hvor solventindholdet øges helt op til 60 vægt% og en række filmegenskaber er simuleret under forskellige betingelser.

Konklusion

Modelværktøjet er i princippet klar til brug. Næste skridt er at bestemme modelparametre for en række relevante coatingssystemer og foretage yderligere sammenligninger mellem model og eksperimentelle data. På den måde kan modellen bringes fra et forsknings- til et formuleringsværktøj. Således kan det undersøges og udforskes ved simuleringer, hvordan en coating skal designes mht. solventindhold, filmtykkelse og katalysator-koncentration under givne temperaturforhold, vindhastighed og evt. solventkoncentration i luften. Der ønskes så hurtig tørring som muligt, passende filmegenskaber, så lave solventemissioner og så få malingsdefekter som muligt. Modellen kan, i princippet, udvides til at inkludere coatingpåføring med sprayudstyr. Slutteligt skal det nævnes, at de valgte bindersystemer, pigmenter og additiver naturligvis også har stor betydning for slutresultatet.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til referencerne [3,5].

Tak til J.C. Hempel's fond for støtte til forskningsarbejdet.

E-mail-adresse

Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

Referencer

1. Sørensen, P.A., Kiil, S., Weinell, C.E., Dam-Johansen, K., Anticorrosive coatings – a review, JCT Research, 6(2) (2009) 135-177.
2. Dušek, K., Havlicek, I., Diffusion-controlled kinetics of cross-linking, Prog. Org. Coat. 22 (1-4) (1993) 145-159.
3. Kiil, S., Quantification of simultaneous solvent evaporation and chemical curing in thermoset coatings, JCT Research, 7(5) (2010) 569-586.
4. M. Dušková-Smrčková, K. Dušek, Processes and states during polymer film formation by simultaneous crosslinking and solvent evaporation, J. Materials Science 37 (2002) 4733-4741.
5. Kiil, S., Mathematical modelling of simultaneous solvent evaporation and chemical curing in thermoset coatings: A parameter study, accepteret til tidsskriftet Prog. Org. Coat. Forventes publiceret i januar 2011.

**Repræsentativ
Formaling og Sigtning**

SKANLAB **NYHEDER**

Retsch
Solutions in Milling & Sieving

www.skanlab.com
retsche@skanlab.com



Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk

