

Simulering af fotoinitieret nedbrydning af maling

Beskyttende malingslag udsat for sollys, ilt og vand forvitrer gennem en række komplicerede fysiske og kemiske processer. Glasovergangstemperaturen af malingen og tilstedeværelsen af små mængder lysstabilisatorer har stor indflydelse på nedbrydningshastigheden.

Af Søren Kiil, DTU Kemiteknik

Solens ultraviolette (UV) stråler, ilt, fugt og begroning nedbryder tilsammen malinger og plastprodukter som vist med et par eksempler i figur 1 og 2. Grundet store udgifter til reparation af malingsystemer, som fejler på f.eks. en stålbro eller et skib, er det af stor industriel interesse at reducere nedbrydningshastighederne mest muligt. I en tidligere artikel i Dansk Kemi [1] blev det beskrevet, hvordan en matematisk model kan bruges til at kortlægge koblinger imellem kemiske reaktioner og transportfænomener i en malings nedbrydningsproces og dermed bidrage til en dybere forståelse af, hvordan malingerne potentielt kan forbedres. Modelverificeringen blev baseret på en række eksperimentelle studier af epoxy-amin-malinger i forskellige lagtykkelser og i nogle tilfælde indeholdende nano-pigmenter [2]. Kendetegnende for disse malinger var, at de havde en høj krydsbindingsdensitet og dermed en høj glasovergangstemperatur ($T_g > 100^\circ\text{C}$). Forskningsarbejdet er nu videreført til andre typer af epoxy-amin-"malinger" med en meget lav glasover-

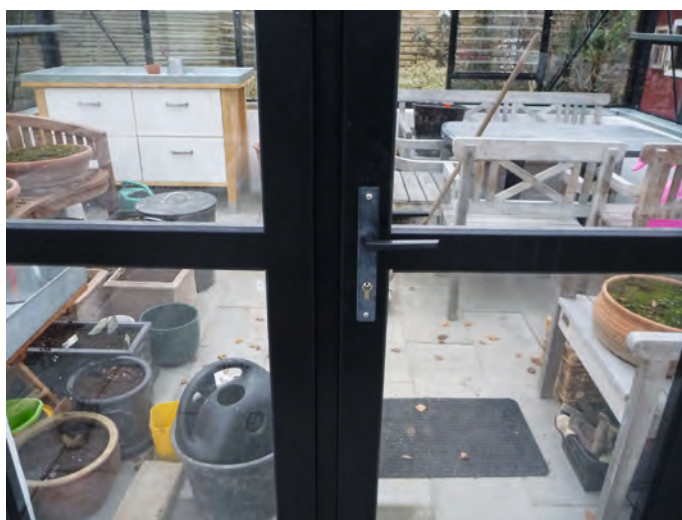
gangstemperatur ($T_g = -50^\circ\text{C}$) og effekten af additiver som UV absorberer og antioxidanter er blevet undersøgt [3].

Undersøgelser af malingsnedbrydning

Af termodynamiske årsager er alle udendørs malinger og plastmaterialer udsat for forvitring, og vil, i hvert fald i princippet, ende som stabile slutprodukter (CO_2 og vand) [4]. Nedbrydningsprocesserne forløber imidlertid med ret forskellige hastigheder afhængig af de anvendte malingsingredienser og eksponeringsbetingelser. I malingsindustrien og hos producenter af polymerbaserede produkter (f.eks. plastsolceller og malede metaltage) er der et vedvarende behov for hurtigt og pålideligt at kunne teste nye eller forbedrede formuleringer. Accelererede test kan udføres i laboratorieudstyr, hvor sollys imiteres med en høj strålingsintensitet og perioder med kunstig regn eller styring af den relative luftfugtighed. En anden mulighed er udendørstest i klimatiske stabile regioner [4]. Det er naturligvis vigtigt, at de anvendte accelererede test giver resultater, der pålideligt kan ekstrapoleres til den mere langvarige naturlige



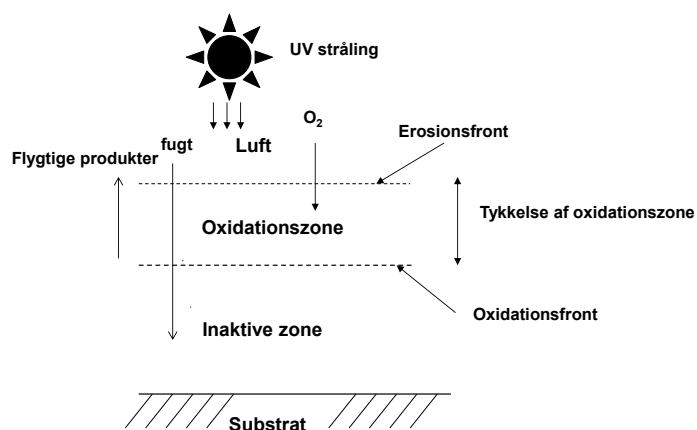
Figur 1. Kompostbeholder, som har været udsat for sollys og fugt igennem en årrække. Den (oprindelige) grønne farve bliver gradvist mere mat og hvidlig, fordi plastmaterialet (og eventuelt organiske pigmenter) nedbrydes og de hvide TiO_2 -pigmenter (som er tilsat for at give en høj dækkeevne) sidder tilbage på overfladen. Fænomenet kaldes kridtning.
Foto fra forfatterens have.



Figur 2. Håndtag, på et malet drivhus af aluminium, som har været udsat for sollys og fugt igennem en enkelt dansk sommer. Det er tydeligt, at produktet ikke er passende stabiliseret mod nedbrydning og hurtigt opnår et kedeligt mathvidt udseende. På indersiden af døren har håndtaget bevaret sin oprindelige pæne sorte farve.
Foto fra forfatterens have.

→ Fortsat fra side 14

nedbrydning en maling udsættes for. Opbygning og kontinuerlig forbedring af matematiske modeller for nedbrydningsprocesserne giver en mulighed for at understøtte udviklingen af relevante accelererede malingstest.



Figur 3. Skematisk illustration (tværsnit) af 2-komponent epoxymaling under lyseksponering. Bredden af oxidationssonen kan, alt efter malingstype og eksponeringsbetingelser, variere fra 2 til flere hundrede μm . I den inaktive zone er der ingen ilt. Gengivet på dansk efter [2].

Eksponeringsbetingelser og malingssystem

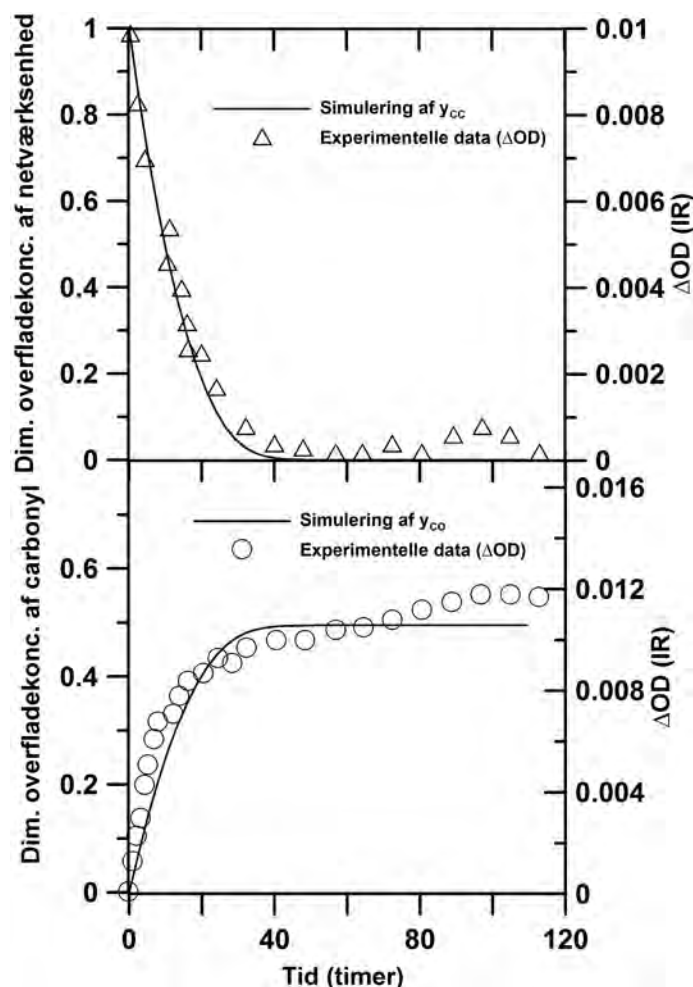
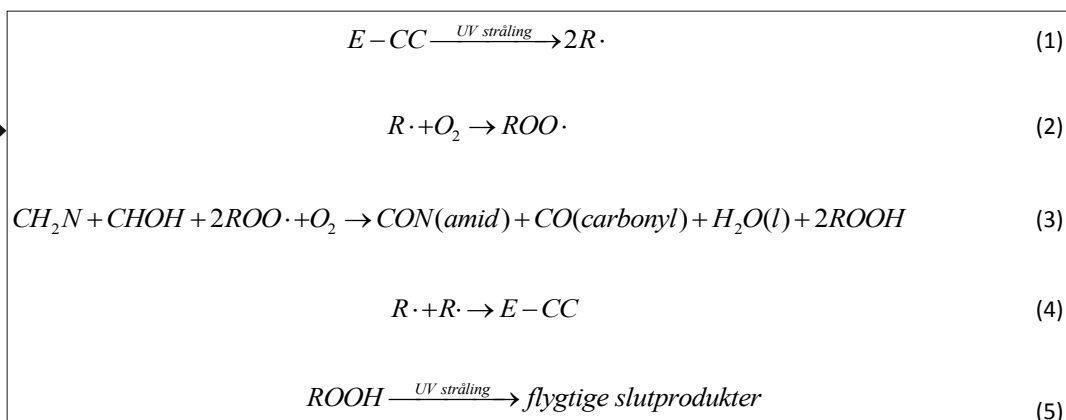
I den videnskabelige litteratur er der mange eksperimentelle studier af malingsnedbrydning og der findes en række statistiske modeller, som kan bruges til at frembringe en korrelation mellem laboratoriedata og forventet nedbrydning under naturlig eksponering [2]. Modeller baseret på en fysisk og kemisk forståelse af problemet findes kun i meget primitive udgaver. I indværende arbejde er der valgt at fokusere på nedbrydning af 2-komponent epoxy-amin-malinger (coatings), som danner et robust 3-dimensionelt netværk, når de hærder. Den malings-type anvendes i stor stil i den tunge industri til antikorrosive formål [5], men også som isolatorer indenfor for elektronik og i forskellige kompositmaterialer, der udsættes for direkte sollys. Mange epoxymalinger er UV-lysfølsomme, og derfor anvendes ofte i den tunge industri et afsluttende lag af f.eks. polyurethan. Epoxymalinger repræsenterer imidlertid et meget brugt referencsystem og eksperimentelle data, som kan bruges til modelverificering, er tilgængelige. Her vil blive fokuseret på konstante UV-lyseksponeringsbetingelser med forskellige variationer i malingsformulering.

Kemien bag malingsnedbrydning

En meget forenklet skitse af den proces, som foregår, når en epoxy-amin-maling nedbrydes af sollys er vist i figur 3.

Nedbrydningskemien er meget kompleks og må derfor simplificeres ved brug af følgende "closed-loop" mekanisme [2]:

hvor E-CC er kort for den gruppe i epoxymolekylet, som kan nedbrydes af UV-stråling. CH_2N og CHOH er korte skrivemåder for de grupper i det hærdede epoxynetværk, der er sårbare overfor radikalan-greb ($\text{R}\cdot$ og $\text{ROO}\cdot$ er radikaler). Som det ses spiller ilt en rolle



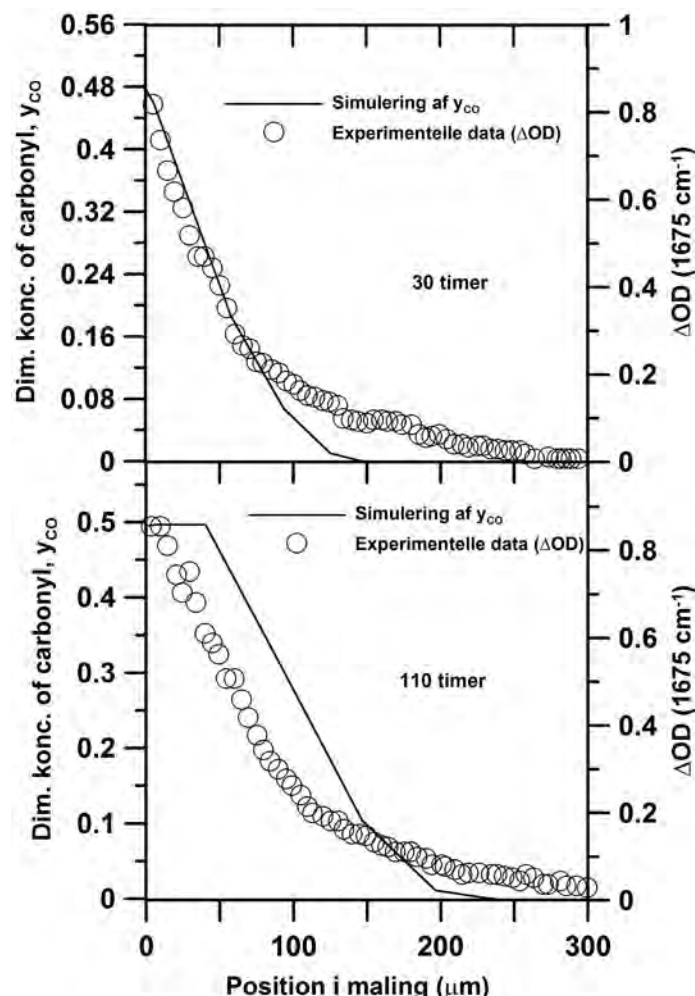
Figur 4. Sammenligning af modelsimuleringer (linjer) med eksperimentelle data (symboler) for to epoxy-amin malinger ($T_g = -50^\circ\text{C}$) udsat for konstant ultraviolet lyspåvirkning. De eksperimentelle data stammer fra Mailhot *et al.* [6]. Temperaturen er 60°C og den relative fugtighed er ukendt. Resterende betingelser og modelparametre kan findes i [3]. Gengivet på dansk efter [3]. Betegnelsen "Dim." i figuren er kort for "Dimensionsløs". OD=optisk densitet, IR=infrarød.

og de dannede produkter består af amid- og carbonylgrupper. Initieringsreaktionen (1) starter nedbrydningen, hvorved reaktive radikaler dannes, som efterfølgende kan oxideres ved reaktion (2). Nu kan der dannes oxidationsprodukter, amid og carbonyl, i reaktion (3). Reaktion (4) er en termineringsreaktion og reaktion (5) kan bevirke forgrening af mekanismen. Det overordnede resultat af ovenstående er en nedbrydning af det 3-dimensionelle netværk, hvorved malingen forvitrer. ►

Simulering af nedbrydningsprocessen

Til kvantitativ beskrivelse af processen er blevet udviklet en detaljeret matematisk model for en malingsfilm [2,3]. Modellen tager højde for følgende fænomener:

- Fotoinitierede oxidationsreaktioner (reaktioner (1)-(5) ovenfor)
- Permeabilitet af ilt
- Absorption og diffusion af fugt
- Reduktion af krydsbindingsdensitet i netværket
- Udvikling og etablering af en stabil oxidationszone
- Tilstedeværelsen af UV- absorbere og visse antioxidant



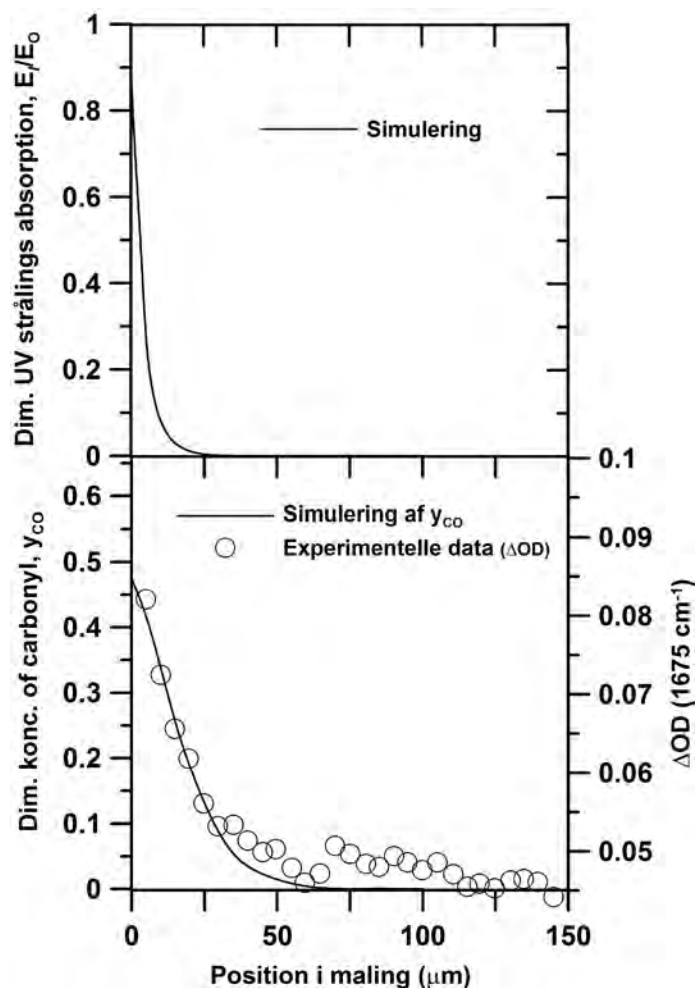
Figur 5. Sammenligning af modelsimuleringer (linjer) med eksperimentelle data (symboler) for to bløde epoxy-amin-malinger ($T_g = -50^\circ\text{C}$) udsat for konstant ultraviolet lyspåvirkning. I den øverste figur er y_{CO} en dimensionsløs koncentration af carbonylgrupper. De eksperimentelle data stammer fra Mailhot *et al.* [6]. Resterende betingelser og modelparametre kan findes i [3]. Gengivet på dansk efter [3].

Det overordnede formål med modellen er et værktøj, som kan estimere nedbrydningshastigheden til forskellige tidspunkter og positioner i malingsfilmen under givne eksponeringsbetingelser. Antagelser, ligninger og parameterestimeringer er beskrevet detaljeret i [2,3]. Udviklingen i glans over tid er ikke medtaget.

Forsøg og simuleringer med malinger med en lav glasovergangstemperatur

Som diskuteret i den tidligere artikel [1] har det vist sig, at for malinger med en høj glasovergangstemperatur dannes oxidationszonen helt øverst i malingen, hvor selve nedbrydningen finder sted. Zonen udgøres af en oxidationsfront, hvor iltkon-

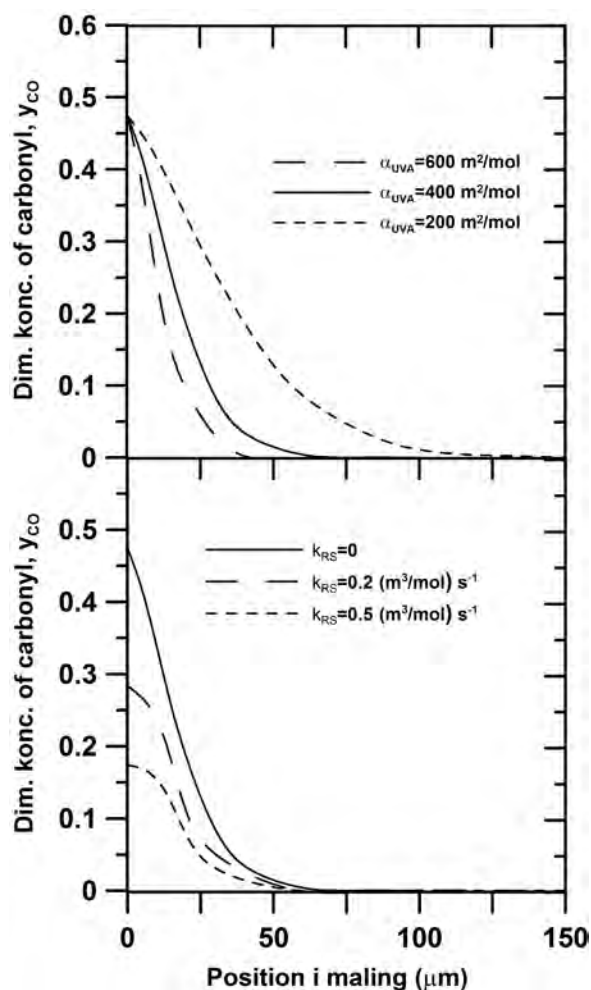
centrationen er nul, og en erosionsfront (malingsoverfladen), hvor omsætningsgraden (den procentvise nedbrydning) af netværket er konstant. Hastighederne af de to fronter vil efter en kort periode blive ens, hvorved den stabile bredde af oxidationszonen er etableret. Oxidationszonen er i dette tilfælde kun omkring $2\text{ }\mu\text{m}$ bred og nedbrydningshastigheden er domineret af ilt-diffusionshastigheden igennem oxidationszonen. I figur 4 og 5 er vist simuleringer og eksperimentelle data for en blød epoxy-amin-”maling” med en glasovergangstemperatur på kun -50°C . Eksponeringsbetingelserne er konstante og malingen indeholder ingen lysstabilisatorer. De eksperimentelle data i figur



Figur 6. Sammenligning af modelsimuleringer (linjer) med eksperimentelle data (symboler) for en ”blød” epoxy-amin-maling ($T_g = -50^\circ\text{C}$, 3 wt % UV-absorber) udsat for konstant ultraviolet lyspåvirkning i 30 timer. De eksperimentelle data stammer fra Mailhot *et al.* [6]. Betingelser er som i billedteksten til figur 4. Resterende betingelser og modelparametre kan findes i [3]. Gengivet på dansk efter [3].

4 er opnået med reflektiv infrarød spektroskopi (IR) og data i figur 5 er målt ved brug af mikro-FTIR (kombination af IR og mikroskopi). Bemærk, at simuleringer og målinger ikke kan sammenlignes direkte mht. aktuelt koncentrationsniveau, fordi eksperimentelle data kun er tilgængelige som en optisk målt parameter. Det ses dog tydeligt, at den simulerede tidsmæssige udvikling i figur 4 er i god overensstemmelse med eksperimentelle data. Justerbare parametre anvendt er ilt-diffusionskoefficienten i oxidationszonen, den molære absorptionskoefficient af de dannede carbonylgrupper og hastighedskonstanter for reaktionerne (1) og (2). Modsat malingerne omtalt i [2], forekommer der ikke nogen erosion i de 110 timer forsøgene varede. En

interessant observation i figur 5 er, at oxidationszonen er hele 250 μm efter blot 30 timer. Det er en meget bred oxidationszone sammenlignet med de 2 μm som malingerne med høj glasovergangstemperatur udviste. Profilerne ændrer sig ikke meget fra 30 til 110 timer, og det skyldes, at epoxybinderen hurtigt nedbrydes ved overfladen, som det ses i figur 4. Simuleringer er i rimelig god overensstemmelse med profilerne i figur 5, om end det ikke er muligt at få et perfekt match. Usikkerheden på målingerne i figur 5 er ukendte, og derfor giver det ikke mening at ændre på modellen før mere detaljerede målinger bliver tilgængelige. Udfordringen med de eksisterende simuleringer



Figur 7. Simuleringer af dimensionsløse koncentrationsprofiler af carbonylgrupper i en termohærdende maling ($T_g = -50^\circ\text{C}$) med lysstabilisatorer. Øverst er anvendt forskellige værdier for den molære absorptionskoefficient af UV-absorber og nederst for hastighedskonstanten for reaktion (6). Koncentrationen af UV-absorber er i begge tilfælde 3 vægt %. Andre betingelser er som i billedteksten til figur 4. Gengivet på dansk efter [3]

er, at de skal matche de eksperimentelle data i figur 4 og 5 på samme tid, og da den molære absorptionskoefficient kun har meget lille indflydelse på resultaterne, er det kun ildt diffusionskoefficienten og de to hastighedskonstanter, der kan bruges som egentlige justerbare parametre.

Effekt på nedbrydningshastigheden af lysstabilisatorer

Det er almindelig praksis, at maling, der skal udsættes for solens nedbrydende stråler, tilsættes lysstabilisatorer. Det kan enten være UV-absorbere, som absorberer strålingen og omdanner den til varme, eller antioxidant, f.eks. de såkaldte HALS ►

FLYTTE TIL KØBENHAVN?

Flyt til Vallengsbæk Strand



2.995.000,-

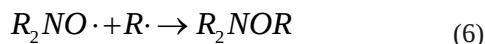


20 min. til lufthavn
25 min. til city
5 min. til båd og strand
10 min. til skole

home

Kontakt Michael Rask - Tlf. 25 29 09 00

("hindered amine light stabilizers") additiver, hvor nitroxylradikaler, $R_2NO\cdot$, omdanner meget reaktive radikaler, $R\cdot$, fra nedbrydningsprocessen til mere stabile og dermed mindre skadelige forbindelser:



Ofte bruges en kombination af UV-absorbere og antioxidant, da UV absorbere alene, ifølge Beer-Lamberts lov, ikke kan beskytte de yderste mikrometer af en maling. I figur 6 (side 36) er vist simuleringer og eksperimentelle data efter 30 timers eksponering for en maling med 3 wt. % UV-absorber tilsat. I dette tilfælde er nedbrydningshastigheden tilstrækkelig lav til, at der ingen koncentrationsprofil af ilt forekommer (ikke vist). I figur 6 (øverst) er vist reduktionen i UV-stråling som funktion af position, og det ses at UV-strålingen reduceres til meget lave værdier allerede i de yderste 25-50 μm , og det er grunden til at indtrængningsdybden falder fra 250-300 μm i den ikke-stabiliserede maling (figur 5) til omkring 60 μm i den stabiliserede version. De dominerende mekanismer for malingsnedbrydningen kan altså skifte, alt efter hvilken malingsformulering, der anvendes.

I figur 7 (side 37) er vist simuleringer af, hvordan den molære absorptionskoefficient af UV-absorberen påvirker nedbrydningen af malingen. Det ses, at ganske store ændringer i værdien af denne parameter er nødvendig for at påvirke simuleringen. Det skyldes, at den mindste værdi på 200 mol/m^2 allerede er ret høj. Bemærk, at overfladekoncentrationen af carbonyl er uafhængig af UV-absorberen, fordi Beer-Lamberts lov ikke tillader beskyttelse ved absorption på selve overfladen. Nederst i figur 7 ses, hvordan værdien af hastighedskonstanten for reaktion (6) påvirker oxidationsprofilen i malingen. Det er især den yderste del af oxidationszonen (inkl. selve overfladen) som påvirkes, fordi dannelseshastigheden af radikaler er højest her. Figur 7 giver derfor et interessant indblik i, hvorfor kombinationen af UV-absorbere og HALS-additiver fungerer så fint. For en given malingsformulering må der, i praksis, optimeres på, om den ekstra udgift til de forholdsvis dyre additiver opvejes af

den længere levetid af malingen. Sundhedsmæssige aspekter af og eventuel udsivning af visse additiver fra malingen skal også medtages i overvejelserne.

Konklusion

Der kan opnås et interessant indblik i de styrende mekanismer for nedbrydning af maling under forskellige eksponeringsbetingelser ved brug af matematiske modeller. Sådant information er værdifuld i sammensætningen af relevante accelererede test og i fortolkning af data fra eksponeringstest. I første omgang er mekanismerne kortlagt for simple 2-komponent malingstyper, med og uden udvalgte pigmenter og lysstabilisatorer, og under de simplest mulige eksponeringsbetingelser. Det fremtidige mål er at videreudvikle modellen til dynamiske (cykliske) betingelser og at komme tættere på kommercielle malingsystemer.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til referencerne [2-4].

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsarbejdet.

E-mail

Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

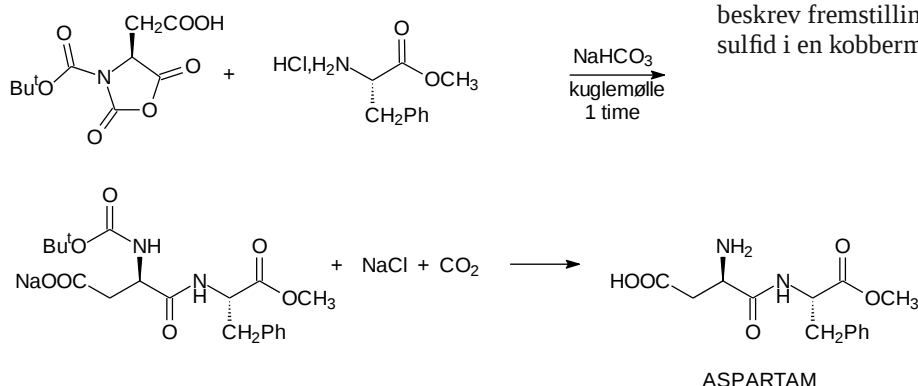
Referencer

1. Kiil, S. (2012), Lys, ilt og vands nedbrydning af maling, Dansk Kemi, 93(1-2), 25-28.
2. Kiil, S. (2012) Model-based analysis of photoinitiated coating degradation under artificial exposure conditions, JCT Research, 9(4), 375-398, open access artikel (gratis download mulig fra tidsskriftshjemmesiden med angivelsen DOI 10.1007/s11998-011-9383-5).
3. Kiil, S. (2013) Mathematical modeling of photoinitiated coating degradation: effects of coating glass transition temperature and light stabilizers, accepteret til publikation i tidsskriftet Progress in Organic coatings.
4. Schulz, U. Accelerated testing, Vincentz, 2009.
5. Sørensen, P.A., Kiil, S., Weinell, C.E., Dam-Johansen, K. (2009) Anticorrosive coatings – a review, JCT Research 6(2) 135-177.
6. Mailhot, B., Morlat-Therias, S., Ouahioune, M., Gardette, J. (2005) Study of the degradation of an epoxy/amine resin 2: kinetics and depth-profiles, Macromol. Chem. Phys. 206 585-591.

Nyt om ...

... Mekanisk syntese af peptider

Små peptider har fået en voksende betydning for den farmaceutiske industri og også indenfor andre område som f.eks.



sødemidlet aspartam, Nutrasweet, som bl.a. er sødemidlet i Cola-Light. De gængse syntesemetoder for peptider anvender ofte store mængder af solventer. Der er nu publiceret en solventfri syntesemetode, hvor man "hamrer" udgangsmaterialerne sammen i en kuglemølle, en vandret roterende cylinder indeholdende stålkugler. Det er samme metode, man anvender ved fremstilling af maling. Der er ved denne metode opnået udbytter på 90-100%. Nedenfor er vist syntesen af aspartam. Metoden kan også bruges til større peptider.

Kemiske reaktioner frembragt ved mekanisk kraft er beskrevet allerede i oldtiden af Theophrastus af Eresus, der i 315 f.Kr. beskrev fremstilling af kviksølv ved rivning af kviksølv(II)sulfid i en kobbermorter med en kobberpistil.

Carl Th.

For Chemists, it's back to the Grind, *Chemical and Engineering News*, January 14, 2013, side 35.
Solvent-Free Synthesis of Peptides *Angewandte Chemie International Edition* **121**, 2009, side 9482.