

Radiation technologie in industriële processen

In de coating- en printindustrie wordt permanent overgeschakeld naar meer duurzame procestechnologieën met de bedoeling om naast het energieverbruik eveneens de afvalstromen te verminderen. Het al of niet vermijden van de VOC (Vluchtige Organische Componenten) uitstoot (met mogelijke solventrecuperatie), is bovendien een essentiële factor in de keuze van de meest geschikte technologie. Radiation curing technologie biedt in deze context bijzondere mogelijkheden en neemt in de coatingwereld zienderogen een belangrijker plaats in.

De chemie van het radiation curing proces in een notendop.

De twee belangrijkste radiation curing technologieën die vandaag in industriële processen worden ingezet, maken gebruik van UV-radiation (UV-straling) of van elektron beam (e-beam). Onder curing wordt verstaan: het proces waarbij monomeren, oligomeren en zelfs polymeren onder invloed van straling polymeriseren. Het unieke aan polymerisatiereacties is dat met relatief weinig energie (nodig voor de initiatie) zeer lange polymeerketens en netwerken kunnen opgebouwd worden.

Afhankelijk van de chemische formulering verloopt de UV-curing polymerisatie via het mechanisme van radicalaire of via het mechanisme van kationische polymerisatie

De basissamenstelling voor radicalaire polymerisatie bestaat uit een mengsel van acrylaatmonomeren 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 acrylaatmonomeren (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 werkpaard voor kationische polymerisatie bestaat voornamelijk uit cyclo-aliphatische epoxiden met kationische foto-initiatoren (meestal onium zouten). Onder invloed van UV-straling reageert de foto-initiator met een actieve waterstofbron om een H-zuur te vormen, dat als eigenlijke initiator de kettingreactie van de epoxiden doet starten.

In tegenstelling tot UV radiation curing, waarbij de meeste reacties aan het oppervlak gebeuren omdat de absorptie van fotonen de wet van Lambert-Beer volgt, worden de reactieproducten bij het e-beam proces random doorheen de totale laagdikte gevormd. De elektronen hebben een primaire energie van 80 tot 150 keV en zijn in staat om door vaste stoffen en vloeistoffen te dringen. Door inelastische botsingen worden er ionen, radicalen en geëxciteerde moleculen gevormd waardoor allerlei processen kunnen geïnitieerd worden zoals cross-linking en polymerisatie.

Pro's en contra's.

Het spreekt voor zich dat de verschillende technologieën hun eigen specifieke voor- en nadelen hebben en dat de optimale keuze gerelateerd is aan de applicatie.

Niettegenstaande de radicalaire polymerisatie het meest wijdverspreid is, heeft ze ook haar beperkingen. Door aanwezigheid van zuurstof onder atmosferische omstandigheden wordt de curingsnelheid drastisch verlaagd, omdat zuurstof in staat is radicalen te vangen en daardoor de initiatiereactie kan verhinderen. De kationische polymerisatie wordt niet gehinderd door zuurstof maar eerder door hoge vochtigheid. De ultieme omzettingsgraad (vernetten) ligt bij kationische systemen hoger dan bij radicalaire systemen omdat het vernettingsmechanisme in principe kan blijven doorgaan na de UV-belichting. Een vergelijking van de pro's en contra's tussen radicalaire en kationische polymerisatie wordt samengevat in Tabel I.

Eigenschap	Radicalaire polymerisatie	Kationische polymerisatie
Zuurstof inhibitie	Ja	Nee
Inhibitie door vocht	Nee	Ja
Cure snelheid	Milliseconden	Seconden
Levensduur van actieve component	Kort	Lang
Post cure effecten	Kunnen adhesie verbeteren	Snelle 'donkere' reacties
Krimp	> 10 %	< 10 %
Adhesie	Goed	Beter (Kleinere krimp)
Raw Material Cost	Aanvaardbaar	Hoger

Tabel I: Vergelijking tussen radicalaire en kationische polymerisatie.

Een tweede nadeel van UV-radiation technologie is de noodzaak van het gebruik van foto-initiatoren. Omwille van de fabricagesnelheden en omwille van de zuurstofinhibitie onder atmosferische omstandigheden, worden er aanzienlijke hoeveelheden (soms tot 20%) initiatoren gebruikt. Sommige initiatoren (zgn. Type I) worden rechtstreeks gesplitst door de UV-fotonen in radicalen terwijl andere (zgn. Type II) werken op basis van waterstofabstractie door gebruik te maken van aminesynergisten. Het intrinsiek nadeel bij het gebruik van de foto-initiatoren en synergisten is de mogelijke vergeling bij conserveren. In deze optiek geeft het gebruik van e-beam een beter compromis omdat er geen initiatoren nodig zijn. De investeringsdrempel is echter aanzienlijk groter.

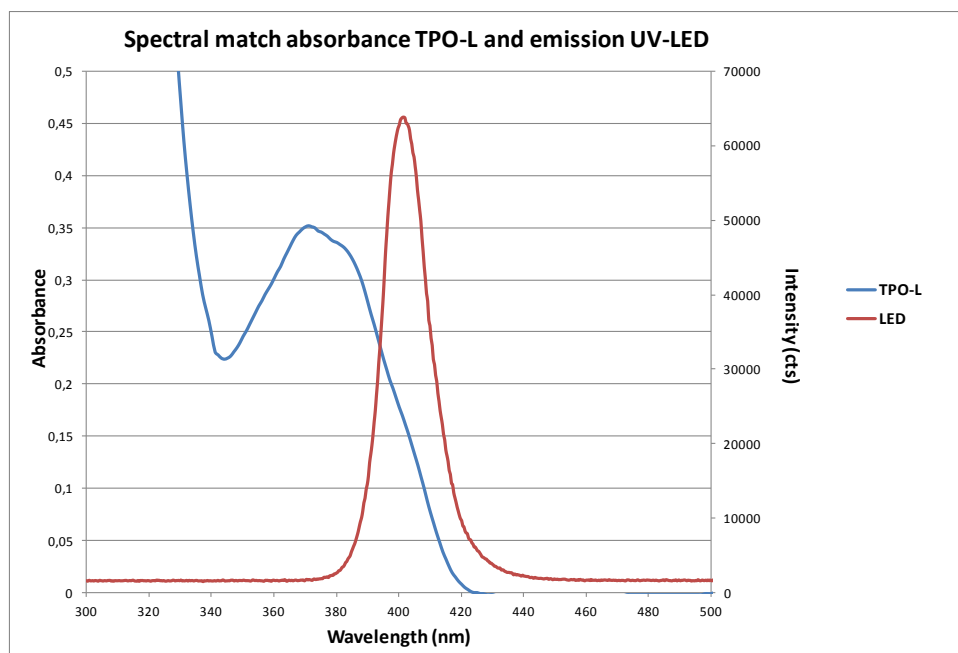
Industriële implementatie

De klassieke manier om UV-stralen op te wekken voor het gebruik in industriële coatingprocessen gebeurt d.m.v. zogenaamde Hg (kwik)-damplampen. Kwikdamplampen hebben het voordeel van een hoge energie output, maar hebben het nadeel dat de energie output afneemt met de levensduur van

de lamp (energie opvolging noodzakelijk) en dat er enorme hoeveelheden warmtestraling vrijkomt op het substraat. Hierdoor worden kwikdamplampen ongeschikt bij het gebruik van thermisch vervormbare folies (Polyprop bijvoorbeeld). Bovendien hebben ze een trage start-up tijd waardoor ze continu ingeschakeld blijven tijdens het fabricageproces, zodat er een heleboel nuttige energie wordt verspild.

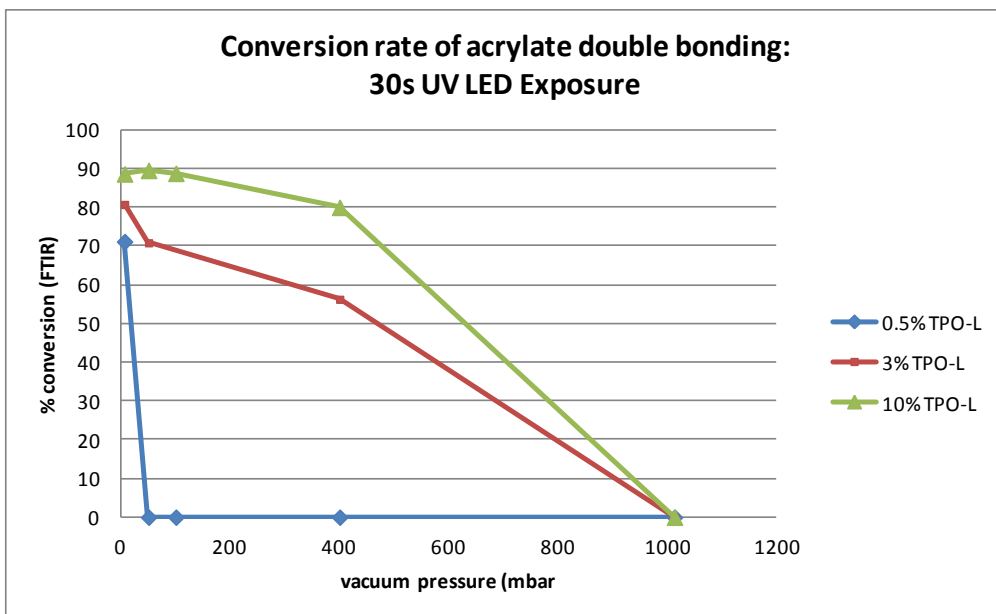
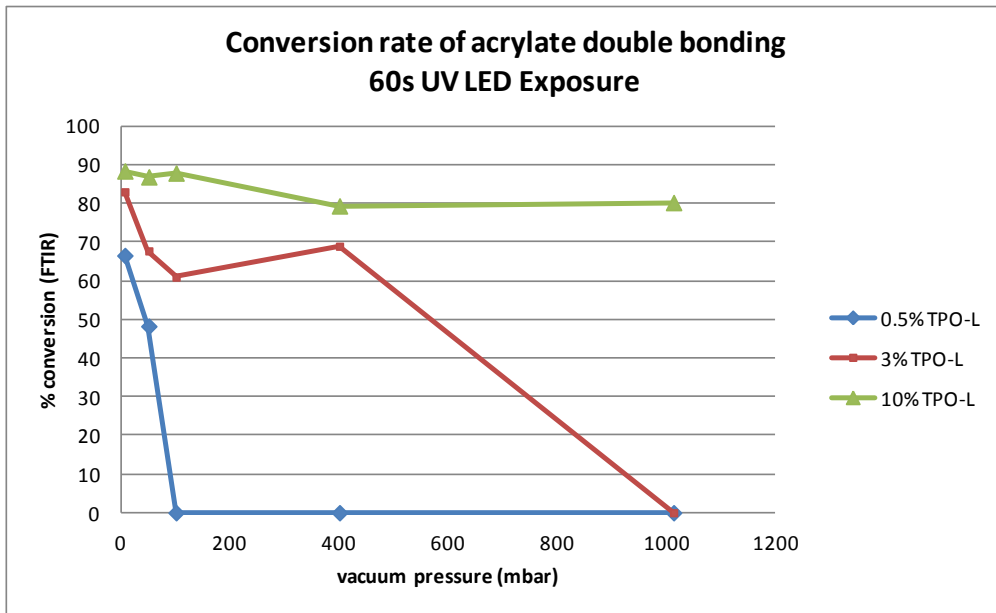
De recente ontwikkeling van UV-LED's met piekvermogens tot 16 W/cm^2 bij golflengtes van 365, 395 en 405 nm, biedt de mogelijkheid om de energiehuishouding van het curingproces verder te optimaliseren. LED's hebben nagenoeg geen start-up tijd en kunnen bijgevolg veel efficiënter worden aangestuurd in het fabricageproces. Door de geringe warmtestraling zijn ze bovendien inzetbaar voor dunne thermisch gevoelige plastic folies, zonder dat deze tijdens het curingproces vervormen.

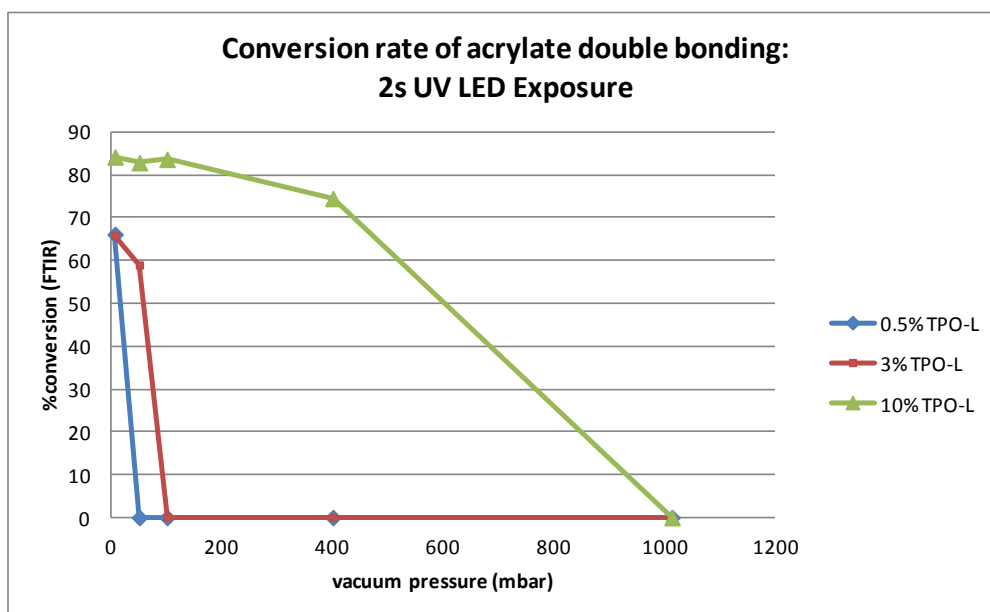
De keuze van de foto-initiator is zeer specifiek, gezien het specifieke spectrum van de UV-LED. Klassieke foto-initiatoren die voor UV-LED gebruikt worden, zijn onder andere de zogenaamde acylphosphinoxides, al of niet gecombineerd met thioxanthonen. Figuur 1 geeft het absorptiespectrum weer van TPO-L (2, 4, 6-trimethylbenzoylphenyl phosphinate) in vergelijking met een UV-LED lichtbron (2 W/cm^2).



Figuur 1: Vergelijking van het absorptiespectra van TPO-L met het emissie spectrum van een luchtgekoelde UV-LED met een piek emissie bij 400nm.

Zoals reeds eerder vermeld is zuurstof een belangrijke inhibitor van het curingproces. Figuur 2 illustreert de winst in gevoeligheid bij het curen van een laag viskeus difunctioneel acrylaatmengsel met variërende concentratie aan TPO-L door middel van een UV-LED belichting onder gereduceerde atmosferische druk (van 1 atm tot 6 mbar). De omzetting van de acrylaat dubbele binding werd als maatstaf voor de polymerisatie gebruikt. Deze omzetting kan afgeleid worden uit het FTIR spectrum dat voor elk monster werd opgemeten (dit is vooral een maatstaf voor de oppervlaktecurve, die het meest aan zuurstofinhibitie onderhevig is).





Figuur 2: Conversie van acrylaat dubbele binding in functie van TPO_L concentratie en belichtingstijd.

Hieruit blijkt duidelijk dat bij diep vacuüm (d.w.z. lage zuurstofconcentratie) zelfs bij lage concentraties aan initiator, substantiële conversiegraden worden bereikt. Curing onder inerte atmosfeer (meestal stikstof) is dan ook een veel gebruikte technologie om de curingsnelheid en de omzettingsgraad te verhogen. Nadeel van deze methode is de additionele kostprijs.

Zuurstofinhibitie wordt eveneens bepaald door de diffusiesnelheid waarmee de zuurstofmoleculen in de laag kunnen penetreren. Enkele vereenvoudigde berekeningen op basis van de diffusie indringdiepte δ en de wet van Fick:

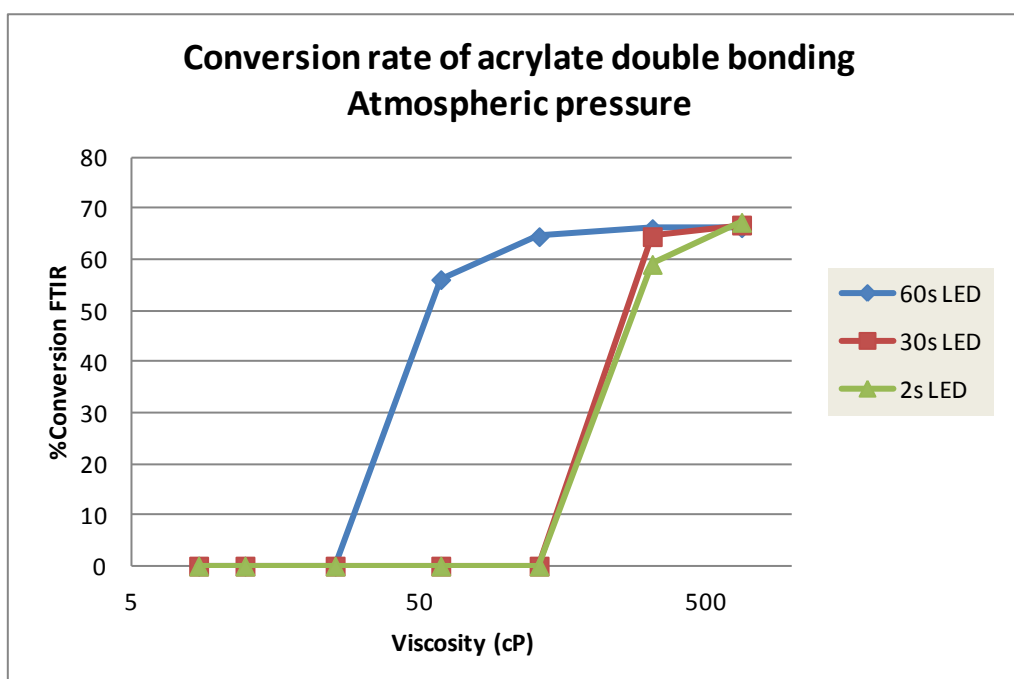
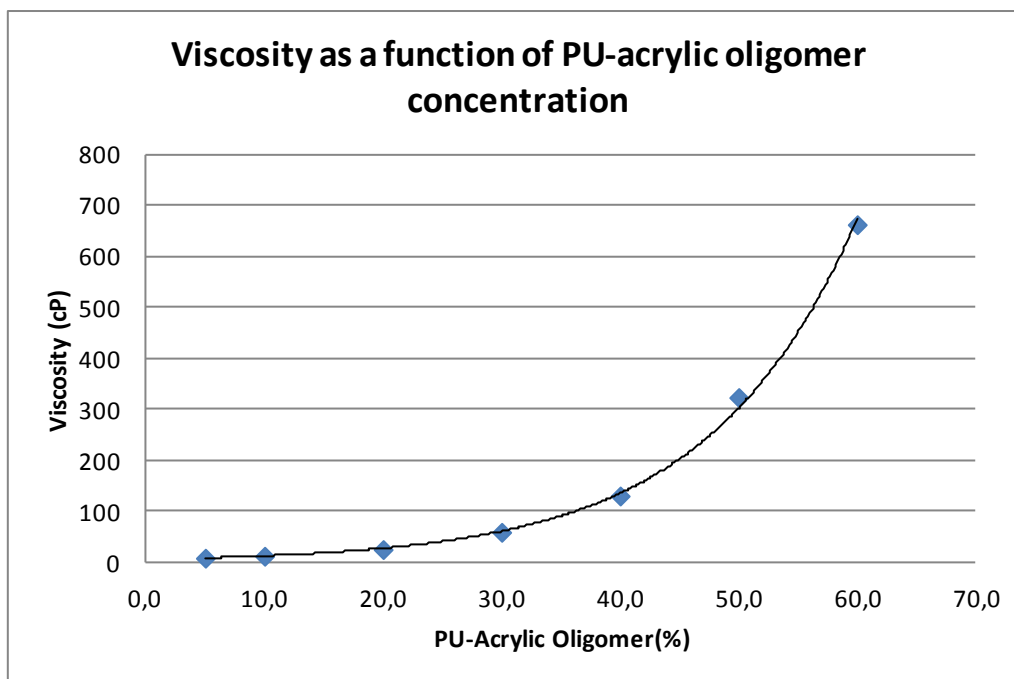
$$\delta \propto \sqrt{D \cdot t}$$

met

- D: diffusiecoëfficiënt van zuurstof, afhankelijk van de viscositeit.
Voor water is $D_{\text{Zuurstof}} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ en voor typische monomeermengsels varieert de diffusiecoëfficiënt voor zuurstof van $D_{\text{Zuurstof}} = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ tot $D_{\text{Zuurstof}} = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$.
- t: belichtingstijd.
Typische tijden variëren van 0,5 tot 5 sec.

laten toe een schatting te maken van de indringdiepte die kan variëren van 0,1 tot 10 μm .

Een interessante bedenking is dat de curingsnelheid toeneemt met de viscositeit van de lagen. Het gebruik van hoogmoleculaire monomeren (poly-functioneel) is in dit opzicht alleen maar voordelig. In figuur 3 wordt dit fenomeen geïllustreerd door de curing van een mengsel van di- en trifunctionele acrylaatmonomeren en een geacryleerd polyurethaan met stijgende viscositeit.



Figuur 3: Conversie van acrylaat dubbele binding in functie van viscositeit (PU-acrylaat concentratie) en belichtingstijd.

Voor zeer dikke pakketten (meerdere 100-den microns) en voor opake lagen, waar de indringdiepte van het UV-licht te beperkt is, biedt elektron beam technologie een oplossing. Ook hier moet de zuurstofinhibitie onder controle gehouden worden door het creëren van inerte atmosferische voorwaarden.

Applicatie- en marktgerichte benadering

De implementatie van de UV-curing technologie als duurzame toekomstgerichte technologie in het productieproces (coating of printing proces), vraagt de nodige kennis om tot een optimale klantgerichte oplossing te komen.

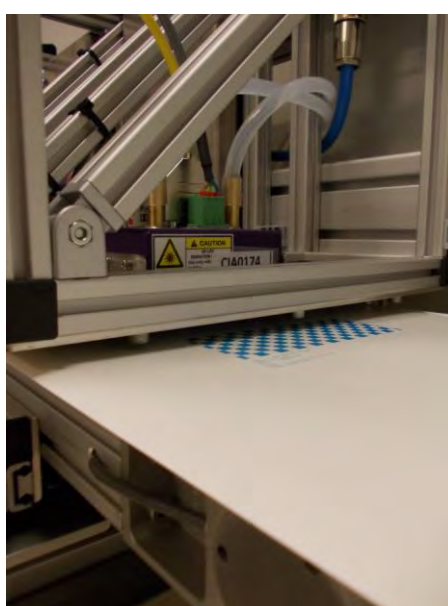
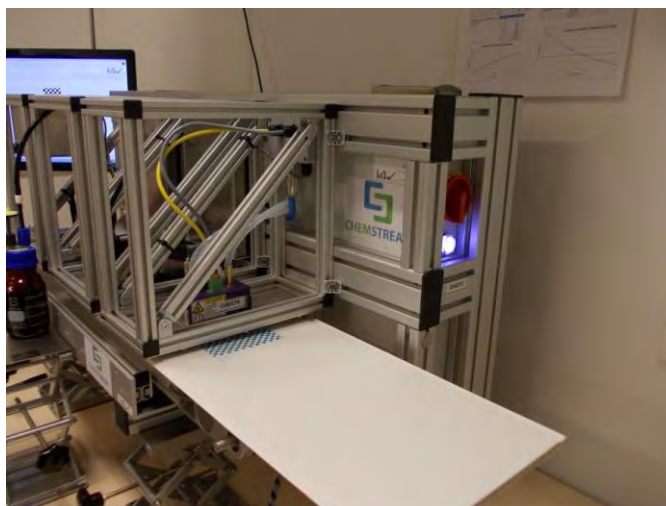
De grote verscheidenheid aan substraten waarop de UV-coatings kunnen aangebracht worden, weerspiegelt zich bovendien in de verscheidenheid van de chemische formuleringen die klantspecifiek dienen ontworpen te worden. Zelfs moeilijk te becoaten substraten kunnen door een in-line plasmabehandeling met een aangepaste UV-formulering afgewerkt worden.



Figuur 4: Plasma cleaning en activatie van substraat

Niettegenstaande hoge viscositeit en inerte atmosferische omstandigheden gunstig zijn voor de cure-snelheid, worden de limieten dikwijls opgelegd door de manier van aanbrengen en het investeringspotentieel. Een extreem voorbeeld zijn de UV inkjet ink formuleringen met viscositeiten kleiner dan 20 mPas. Deze lage viscositeit is noodzakelijk voor een consistent jetting proces met drop on demand (DOD) piezo printkoppen (bijvoorbeeld Kyocera KJ4A printhead vraagt een viscositeit van 6 mPas bij jetting temperatuur). Het spreekt voor zich dat in dit geval de keuze van de monomeren veel beperkter is in vergelijking met formuleringen voor andere opdraagtechnieken (roller coating, zeefdruk...).

Echter door een slimme keuze van laag viskeuze monomeren en foto-initiatoren kunnen UV LED-curable inkten ontworpen worden die in lijn met het coatingproces worden geprint aan hoge snelheden. In Figuur 5 wordt de experimentele testopstelling weergegeven voor het printen van een Cyaan UV-LED curable inkt op PVC-kanaalplaten die al of niet voorzien kunnen worden van een antistatische krasbestendige UV vernis. Snelheden tot 50 m/min in combinatie met een UV-LED belichtingsbron van $8\text{W}/\text{cm}^2$ worden mogelijk.



Figuur 5: Experimentele opstelling voor het ontwerpen van laag viskeuze UV inkjet inkt in lijn met het coatingproces

Besluit:

Radiation curing technologie biedt enorme mogelijkheden om industriële coating- en printprocessen om te schakelen naar meer duurzame fabricageprocessen. Het beheersen van de onderliggende chemische processen (polymerisatiereacties tijdens het curen) en de op maat ontworpen chemische formuleringen moeten ervoor zorgen dat zowel de performance van het eindproduct als het fabricageproces optimaal op elkaar worden afgesteld.

Voor verdere info, contacteer Frank De Voeght

frank.devoeght@chemstream.be – www.chemstream.be