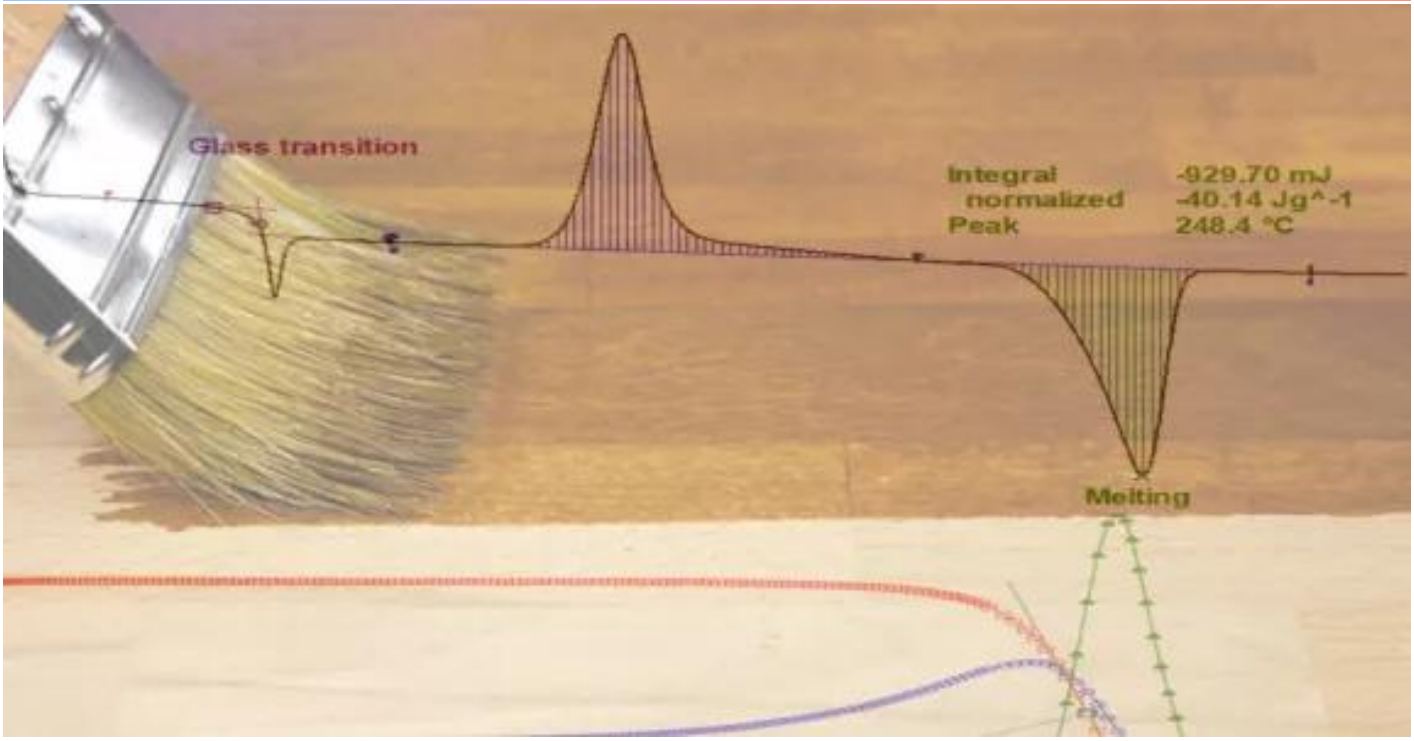



# Thermoanalytische karakterisering van biogebaseerde polymeercoatings

02 september 2022, 12:07

Pieter Samyn
Guido Heunen

**Recente onderzoeken en tests hebben aangetoond dat biogebaseerde coatingformuleringen soms klassieke fossiele polymeercoatings kunnen overtreffen. Zo kan het zijn dat deze coatings langer meegaan of beter presteren onder hoge belastingomstandigheden. In zijn testlabs beschikt Sirris over thermo-analytische testfaciliteiten voor het optimaliseren van coatingsamenstellingen en verwerkingsomstandigheden.**

## Inleiding

Vandaag de dag worden verschillende kwaliteiten van biogebaseerde polymeercoatings gecommercialiseerd. In de plaats van de klassieke fossiele grondstoffen dienen plantgebaseerde oliën of grondstoffen met lignocellulose als bouwstenen voor nieuwe coatingharsen. Biogebaseerde producten zijn iets duurder, maar zouden een gelijkwaardige samenstelling en gelijke eigenschappen ten opzichte van fossiele coatings vertonen. Recente studies hebben echter aangetoond dat biogebaseerde coatings ook betere mechanische eigenschappen of een grotere slijtvastheid kunnen hebben. Intensieve tests hebben bijvoorbeeld uitgewezen dat binnen bepaalde bedrijfsomstandigheden biogebaseerde coatingformuleringen beter presteren dan de klassieke

fossiele polymeercoatings. Zo kan het zijn dat deze coatings langer meegaan of beter presteren onder hoge belastingsomstandigheden.

## Testen is een must

Voor de optimalisering van biogebaseerde coatingformulaties moet men een goed inzicht verkrijgen in hun intrinsieke eigenschappen door experimentele tests uit te voeren. Hoewel het vaak niet nodig is de volledige chemische analyse van hun samenstelling te kennen, bieden de thermoanalytische eigenschappen inzicht in hun moleculaire structuur en de daaruit voortvloeiende prestaties op macroschaal. De mechanische en micromechanische eigenschappen van polymeercoatings worden sterk beïnvloed door de temperatuur en de vervormingssnelheid. Op microschaal is het belangrijk de mobiliteit van de polymeerketens te begrijpen, omdat deze factor de mechanische materiaaleigenschappen, zoals elasticiteitsmodulus en vloeigrens, wijzigt. Het optreden van temperatuurgradiënten en/of de effecten van lokale wrijvingswarmte kunnen ook lokale veranderingen in de moleculaire mobiliteit veroorzaken en een overgang van bros naar ductiel inleiden. Voor amorfe polymeren biedt de glasovergangstemperatuur goede informatie over de interne moleculaire structuur, omdat het polymeer zich bij lagere temperaturen hard en bros gedraagt en bij hogere temperaturen zacht en vervormbaar wordt. Voor semikristallijne polymeren geeft het smelttraject informatie over de moleculaire structuur en de molecuulgewichtsverdeling; tegelijk bepaalt het de bovengrens van het gebruik.

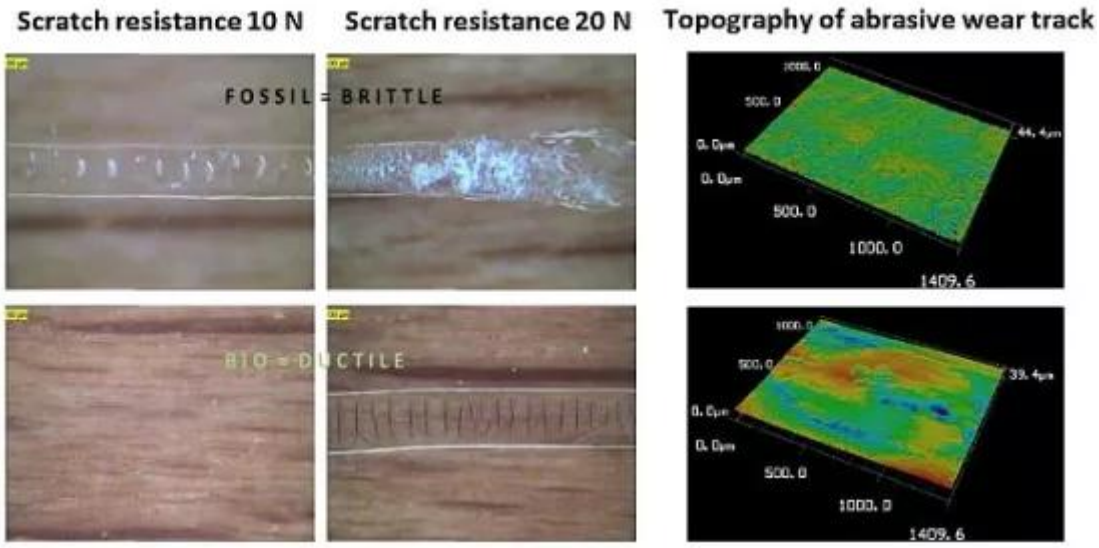
De thermische-analysetechnieken (DSC, DMA) zijn uitstekende hulpmiddelen om de intrinsieke eigenschappen en de kwaliteit van polymeren te detecteren. Dankzij de thermoanalytische kenmerken kan men hun prestaties beter begrijpen en/of anomalieën in hun structuur opsporen. De technieken worden vaak gebruikt bij kwaliteitscontrole en foutanalyse van polymeren. Deze technieken zijn beschikbaar bij Sirris en worden gebruikt in het kader van een interdepartementale samenwerking als hulp bij de materiaalkarakterisering en tot ondersteuning van bedrijven in de ontwikkeling van materialen.

## Formulering en mechanische test van biogebaseerde polymeercoatings

In het kader van het BioCoat-project werden vergelijkende studies gevoerd naar de verwerkingsomstandigheden en de slijtvastheid van fossiele versus biogebaseerde polymeercoatings. Deze studies helpen de optimale bedrijfsomstandigheden voor het mengen te bepalen (en tegelijk de hogere viscositeit van biogebaseerde monomeren te beheersen) of wijzen op een specifiek slijtagegedrag tussen verschillende kwaliteiten van polymeercoatings. Meer in het bijzonder werden verschillende kwaliteiten van bio-acrylaatcoatings en bio-epoxycoatings geselecteerd en getest als bescherming voor houten vloeren.

De abrasietesten wezen uit dat de biogebaseerde coatingkwaliteiten onder specifieke testomstandigheden specifieke eigenschappen vertoonden, met een hogere belastbaarheid en een betere schuurweerstand. Dit kan worden verklaard door een nauwkeurige observatie van het slijtspoor, waar een beschermlaag wordt gevormd door de vervorming van de coatinglaag. Het slijtspoor van fossiele coatings was daarentegen gladder en werd gekenmerkt door een bros gedrag gevolgd door materiaalverwijdering. Men kwam tot dezelfde bevindingen bij de krasbestendigheidstests, met scheurvorming of vervorming, afhankelijk van de coatingkwaliteit (zie figuur 1).

Hoewel de chemische samenstelling van biogebaseerde en fossiele polymeercoatings gelijkwaardig zou zijn, blijven de variaties in de moleculaire microstructuur onduidelijk, wat het

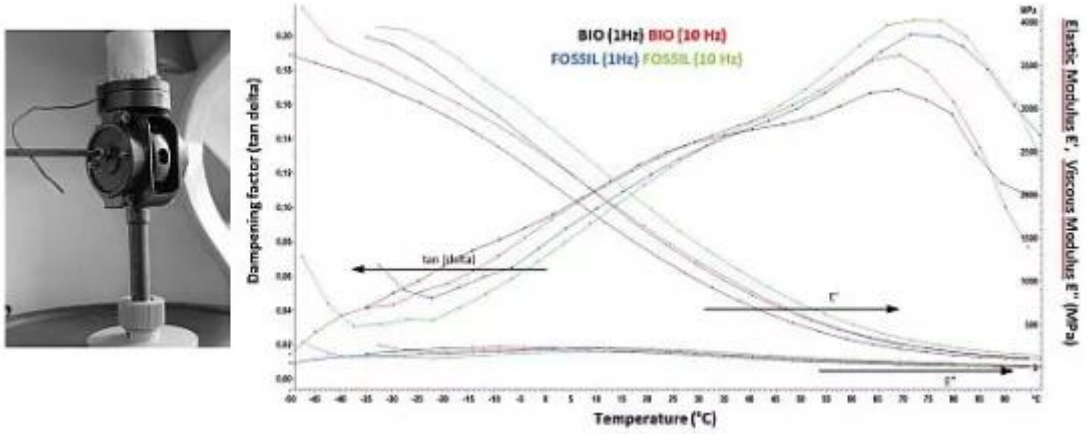



Figuur 1. Mechanische prestaties van fossiele coatings met bros gedrag en van biogebaseerde coatings met ductiel gedrag.

## DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

De evolutie van de mechanische eigenschappen, in het bijzonder de stijfheid en de visco-elastische eigenschappen, kan worden opgemeten als een functie van de temperatuur door middel van de DMA-analyse. Een klein materiaalmonster wordt cyclisch belast bij een bepaalde frequentie en de vervorming wordt in twee componenten gemeten: een in-fase component die kenmerkend is voor het elastische gedrag en een uit-fase component die kenmerkend is voor het visco-elastische (tijdsafhankelijke of vertraagde) gedrag. De reactie van het materiaal wordt bestudeerd volgens de zogenaamde tijd-temperatuur superpositie, waarbij het testen van een materiaal onder hoge vervormingssnelheden overeenkomt met het testen bij lage temperaturen.

Als resultaat van de vergelijkende tests tussen biogebaseerde en fossiele coatings, worden de elasticiteitsmodulus (E'), de viscositeitsmodulus (E'') en de mechanische dempingsfactor (tan delta) als een functie van de temperatuur weergegeven in figuur 2. Uit de grafiek blijkt duidelijk dat de polymeercoatings bij een stijgende temperatuur geleidelijk zachter worden. Meer in het bijzonder vertonen biogebaseerde coatings een lagere elasticiteitsmodulus (E') en zijn ze dus zachter. Deze laatste eigenschappen kunnen inderdaad het smerend vermogen van de coating verbeteren, zoals tijdens de slijtagetest werd waargenomen. Interessanter is dat de viscositeitsmodulus (E'') voor biogebaseerde coatings hoger is dan voor fossiele coatings, wat ook blijkt uit de hogere waarde van de dempingsfactor (tan delta), vooral in het werkgebied van 0 tot 35 °C. De gegevens over de mechanische demping bieden unieke informatie, omdat ze een maat vormen voor de opname van mechanische energie. De hogere demping voor biogebaseerde coatings loopt inderdaad parallel met de meer ductiele eigenschappen die tijdens de slijtagetest werden waargenomen. De hogere dempingsfactor houdt intrinsiek verband met een moleculaire structuur met meer rotatievrijheid van de polymeerketensegmenten, terwijl de structuur van biogebaseerde polymeren zou kunnen worden gekenmerkt door een fractie van moleculen met een kleiner molecuulgewicht. Deze fractie biedt inderdaad voordelen voor een beter smerend vermogen tijdens mechanische tests.

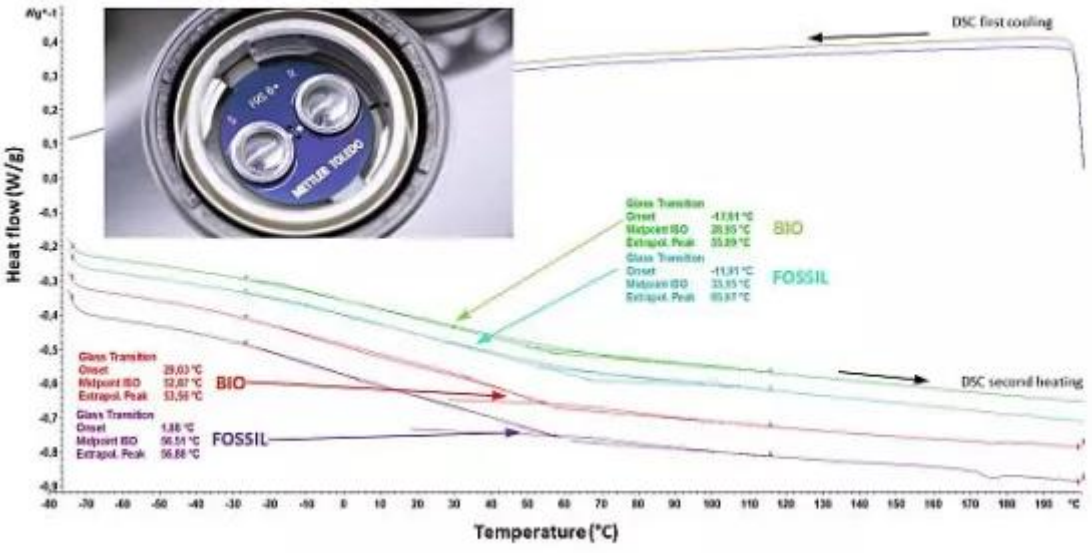



Figuur 2. Resultaat van de DMA-test voor biogebaseerde en fossiele polymeercoatings: biogebaseerde coating 1 Hz (zwart), biogebaseerde coating 10 Hz (rood), fossiele coating 1 Hz (blauw), fossiele coating 10 Hz (groen).

## DSC (Differential Scanning Calorimetry)

De primaire en secundaire thermische overgangen tijdens het opwarmen van een polymeer worden gedetecteerd aan de hand van een DSC-analyse, waarbij de variaties in de warmtestroom naar een polymeermonster ten opzichte van een referentiemonster worden gemeten. In het bijzonder wordt de glasovergangstemperatuur van amorfe polymeren bepaald als een kenmerkende eigenschap, waarbij het polymeer van een hard en bros in een zachter en meer rubberachtig materiaal verandert. Dit gedrag houdt verband met de relaxatie van de moleculaire ketens en onthult dus informatie over de moleculaire structuur en de organisatie van de polymeerketens.

Een vergelijkende DSC-analyse tussen biogebaseerde en fossiele acrylaatcoatings wordt geïllustreerd in figuur 3 die de warmtestroomkrommen toont tijdens de tweede verhittingscyclus tussen -80 en 200 °C met variaties in glasovergangstemperaturen. De glasovergangstemperatuur neemt duidelijk toe voor polymeren met een hogere vernettingsgraad.,. De glasovergangstemperatuur van de biogebaseerde coatings is enkele graden lager dan die van de fossiele coatings, wat op een hogere moleculaire mobiliteit van de biogebaseerde coatings wijst. Dit gedrag houdt inderdaad verband met de betere abrasieweerstand van de biogebaseerde coatings, omdat deze materialen minder bros zijn. Het verschil in de glasovergangstemperatuur kan in verband worden gebracht met de aanwezigheid van een polymeerfractie in biogebaseerde coatings met een laag moleculair gewicht, wat de smeereigenschappen mogelijk maakt. Een vergelijking van de verschillende methoden voor thermische analyse toont dat de DMA- en DSC-technieken elkaar goed aanvullen en een verschillende gevoeligheid hebben om de thermische overgangen te detecteren.




Figuur 3. Resultaat van de DSC-test voor biogebaseerde en fossiele polymeercoatings: biogebaseerde coating met lage vernetting (groen), fossiele coating met lage vernetting (blauw), biogebaseerde coating met hoge vernetting (rood), fossiele coating met hoge vernetting (paars).

### Toegang tot de thermoanalytische testlabs

Sirris biedt zijn klanten thermoanalytische diensten (DSC, Flash-DSC, TMA en DMA) voor een brede waaier van materialen.

Ontdek de beschikbare analysetechnieken in de Sirris Testlabs op https://testlabs.sirris.be/test/#plastics of neem contact met ons op!

## Auteurs



Pieter Samyn



Guido Heunen