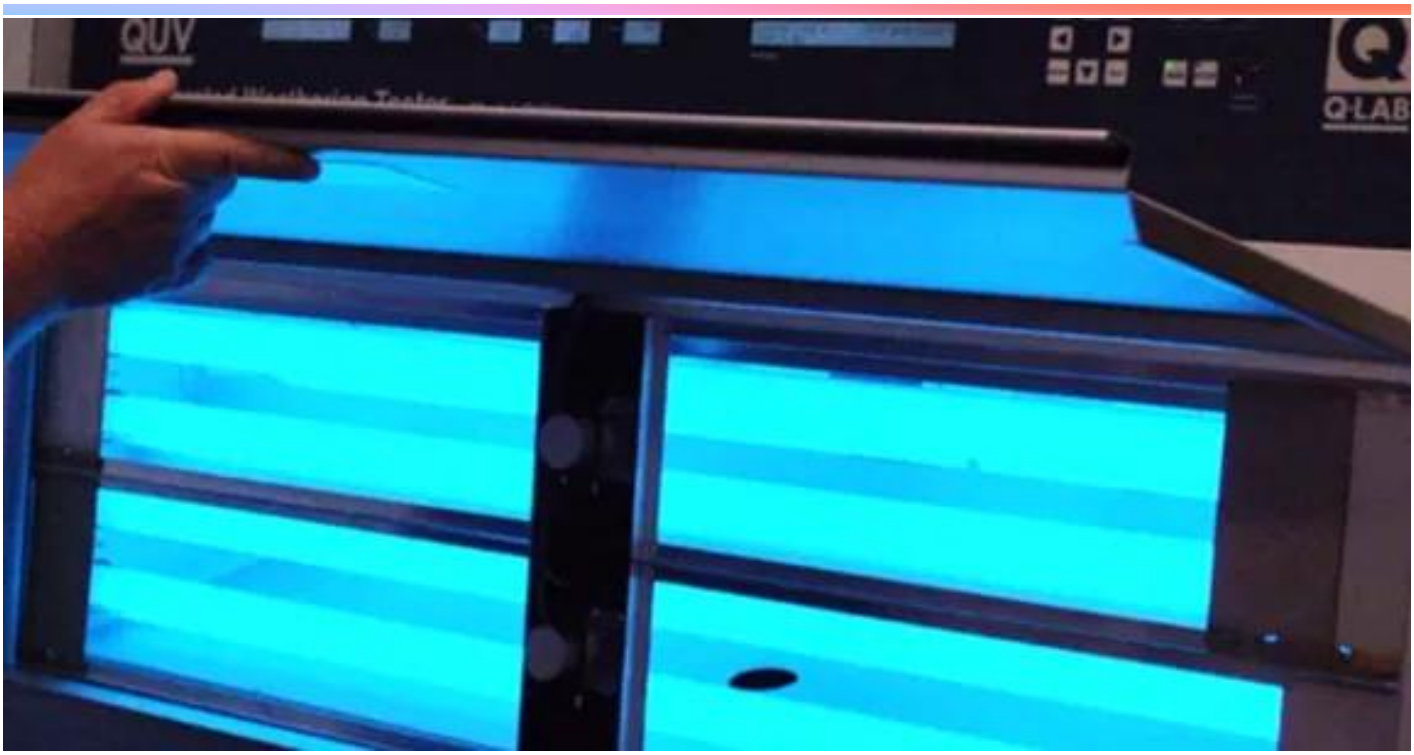
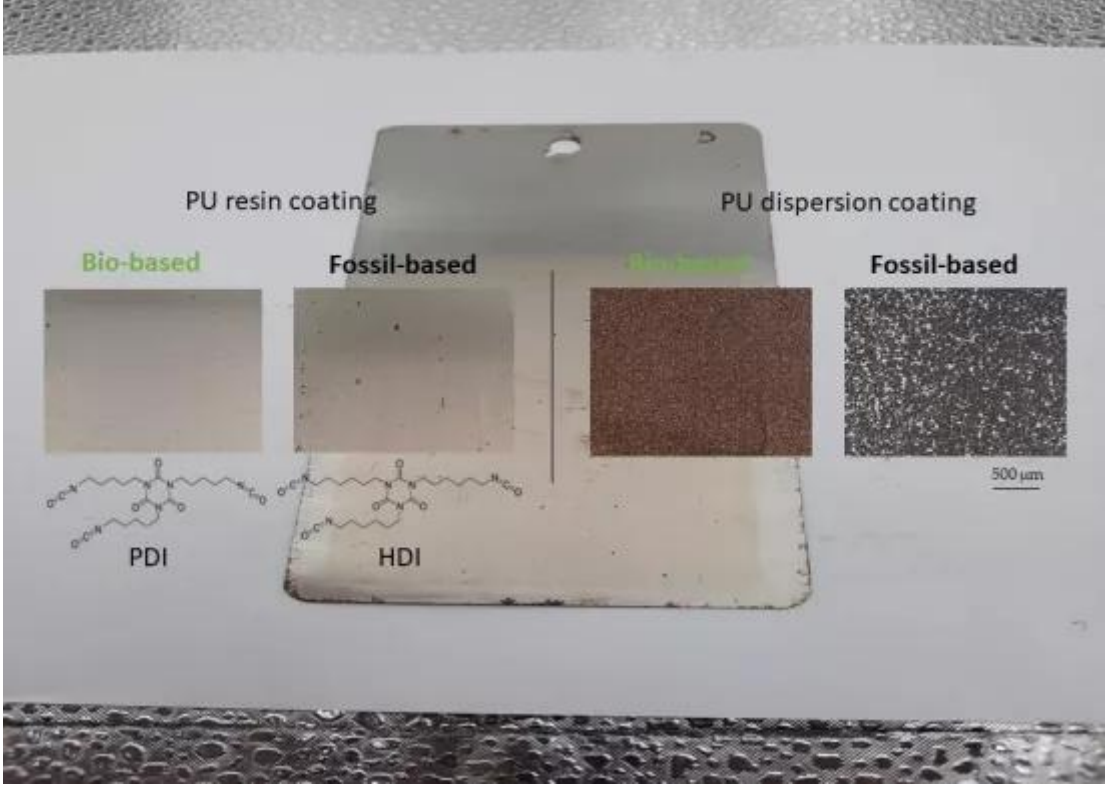


Nieuw onderzoek naar biogebaseerde polyurethanen in verweringstesten

13 december 2022, 12:44

Pieter Samyn

Polyurethanen kunnen dankzij hun uitstekende combinatie van eigenschappen in vele toepassingen worden gebruikt. Beschermende PU-topcoatings moeten weerbestendig zijn en de levensduur van stalen substraten verlengen. Ter ondersteuning van de overgang naar meer duurzame PU-coatings is onlangs een vergelijkend onderzoek gepresenteerd naar de prestaties van belangrijke biogebaseerde alternatieven voor PU-precursoren. Uit dit onderzoek blijkt dat het potentieel van biogebaseerde PU-coatings aanzienlijk is.



Polyurethanen (PU's) zijn veelzijdige polymeren die van belang zijn voor een groot aantal toepassingen zoals schuimen, lijmen, coatings, verven, pakkingen of elastomeren. PU kan worden gesynthetiseerd met uitstekende chemische, fysische en mechanische eigenschappen voor gebruik op maat, afhankelijk van de selectie van isocyanaten en polyolen. Beschermende PU-coatings staan in het bijzonder bekend om hun hoge duurzaamheid, UV-bestendigheid, chemische weerstand en hydrolytische stabiliteit. Bij een meer kritische beoordeling van de afbraak door verwering van PU-topcoatings is gebleken dat de opbouw van hydrofiele verbindingen tijdens de afbraak van de coating de absorptie van water bevordert, wat leidt tot de vorming van blaasjes op de oppervlakken van de coating na afwisselend een droge en natte omgeving.

Verwering

De faalmechanismen van een polymeercoating tijdens verwering worden beheerst door een complex geheel van fotochemische oxidatieprocessen en het ontstaan van reactieve plekken (bv. afsplitsing van polymeerketens, herschikking en verknoping die uiteindelijk scheurvorming in de hand werken). Deze reacties kunnen worden beheerst door de samenstelling van de blanke lak en de uithardingsomstandigheden te optimaliseren. Hieronder volgt een overzicht van de stand van de techniek op het gebied van biogebaseerde PU-coatings en de industriële toepassing ervan.

Biogebaseerde PU-precursoren

In een overgang naar biogebaseerde PU-kwaliteiten is onlangs een overzicht gepresenteerd van de belangrijkste biogebaseerde bronnen en industrieel beschikbare componenten voor de ontwikkeling van PU-precursoren. Enerzijds zijn verscheidene biogebaseerde polyolen industrieel beschikbaar en afgeleid van plantaardige oliën, koolhydraten, lignocellulose of eiwitten. Anderzijds blijven de kwaliteiten van commercieel beschikbare biogebaseerde poly-isocyanaten beperkt,

waaronder bijvoorbeeld pentamethyleendiisocyanaat (PDI) en zijn oligomeren, L-lysine-ethylester-diisocyanaat (LDI); en een hexamethyleendiisocyanaat(HDI)-allofanaat gecombineerd met palmolie.

De **biogebaseerde di-/poly-isocyanaten** kunnen technisch worden gesynthetiseerd uit aminozuren, furaanderivaten, koolhydraten (suikers), aromaten op basis van lignine, cashewnotenvloeistof en plantaardige oliën als precursoren. De synthese van een biogebaseerd PDI-poly-isocyanaat is geoctrooieerd (2015), waarbij een isocyanuraattrimeer wordt gevormd met minstens één allofanaatgroep erbij. Het PDI kan worden verkregen door fermentatieve bewerking uit lysine. Belangrijke parameters bij het vergelijken van de coatingformuleringen met PDI of HDI zijn het aantal hydroxyl(OH)-groep-bevattende groepen bedoeld voor vernetting van poly-isocyanaten. Vooral bij toenemende eisen ten aanzien van de robuustheid van een coatingsysteem qua weerbestendigheid, chemische weerstand, hoge slijtvastheid, glansbehoud en lichtechtheid wordt de voorkeur gegeven aan coatings met een hoog gehalte aan OH-groepen en een hoge vernettingsdichtheid. Verder verhoogt de toename van het OH-groepsgehalte de polariteit van de coating en beïnvloedt zij de watergevoeligheid.

Bovendien zijn **watergedragen PU-dispersies** (PUD's) meestal milieuvriendelijke producten, aangezien zij geen of zeer geringe hoeveelheden vluchtige organische stoffen (VOS) bevatten. De watergedragen verharders gebruiken stabilisatoren in hun structuur om een goede compatibiliteit met PU-dispersies in een waterig milieu tot stand te brengen. De hydrofilisatieroutes van polyisocyanaten kunnen plaatsvinden door toevoeging van emulgatoren door fysieke menging of door chemische modificatie, en door toevoeging van hydrofiliserende groepen aan de moleculaire structuur van het polyisocyanaat.

De eerste manier van emulgeren kan leiden tot migratie van de emulgatoren naar het coatingoppervlak, met verlies van hardheid en chemische weerstand tot gevolg. Daarom wordt de voorkeur gegeven aan anionisch gehydrofiliseerde polyisocyanaten die kunnen worden gesynthetiseerd in combinatie met een ionisch zout.

Potentieel van biogebaseerde PU-coatings

Uit een beoordeling van PU-coatings op biologische basis blijkt dat zij een aanzienlijk potentieel hebben om te worden gebruikt als industriële producten, met een gedeeltelijke of volledige vervanging van PU op aardoliebasis, wat extra milieuvoordelen oplevert. Tegelijkertijd kunnen de variaties in prestaties ook extra voordelen van biogebaseerde kwaliteiten opleveren. Er wordt beweerd dat biogebaseerd diisocyanaat, gesynthetiseerd uit oliezuur en vetzuurdiesters, wat een niet-fosgeenroute is, PU oplevert met vergelijkbare fysische eigenschappen als PU uit aardolie, en in sommige gevallen zelfs met een hogere treksterkte. De recente ontwikkelingen op het gebied van de synthese van di- en poly-isocyanaten uit hernieuwbare bronnen wijzen erop dat het uiteindelijke nut en de waarde van deze biogebaseerde monomeren alleen kunnen worden beoordeeld door een gedetailleerde validatie van specifieke eindgebruikerstoepassingen uit te voeren. In dat opzicht is samenwerking tussen de industrie en onderzoeksinstituten geboden om de voordelen in termen van unieke en betere eigenschappen en prestaties van biogebaseerde coatings ten opzichte van bestaande commerciële traditionele coatings op basis van aardolie in kaart te brengen.

In recent onderzoek werden de prestaties van een uit ruwe olie gesynthetiseerd alifatisch isocyanaat (d.w.z. HDI of hexamethyleendiisocyanaat) vergeleken met een alternatieve verharder, gesynthetiseerd door fermentatie van biomassa (d.w.z. PDI of pentamethyleendiisocyanaat).

Aangezien de chemische structuur van het biogebaseerd PDI iets anders is, met een alifatische keten van vijf in plaats van zes koolstofatomen, zijn vrijwel gelijke tot betere prestaties als beschermende coating aangetoond.

De toepassing van biogebaseerde PU-coatings resulteerde in lagere droogtijden en een hogere hardheid met een vergelijkbare glans, chemische weerstand en mechanische weerstand. Met name de weerstand van biogebaseerde coatings na QUV-versnelde verweringstesten was beter dankzij de betere hydrofobiciteit van de biogebaseerde PDI-verharder. Er was een positieve geleidelijke trend in de prestaties bij stapsgewijze vervanging van fossiel-gebaseerde door biogebaseerde bestanddelen.

Deze studie werd uitgevoerd als een demonstrator voor het VLAIO-COOCK BioCoat-project (2020-2022), waarover meer informatie te vinden is op deze webpagina. De studie kan hier gratis worden gedownload.

Bron:

P. Samyn, J. Bosmans, P. Cosemans, Weatherability of Bio-based versus Fossil-based Polyurethane Coatings, Proceedings MDPI 3rd International Electronic Conference on Applied Sciences, December 2022.

Photo: Sirris ©

Auteurs



Pieter Samyn