



Lys, ilt og vands nedbrydning af maling

Udendørsmaling forvitrer gennem en række fysiske og kemiske mekanismer. En ingeniørmæssig forståelse af nedbrydningsprocesserne giver et solidt grundlag for at fortolke data fra accelererede test og for at vurdere relevansen af en given test.

Af Søren Kiil, DTU-Kemiteknik

Nedbrydning af maling udsat for solens ultraviolette (UV) stråler, varme, fugt og begroning er af stor betydning for både industri og privatpersoner. I de fleste tilfælde yder malingen beskyttelse af substratet (f.eks. træ eller metal) og giver samtidig en flot og ofte glansfuld overflade. Af termodynamiske årsager er alle organiske malinger udsat for forvitring (se eksempel i figur 1, side 26) og vil, i hvert fald i princippet, løbende blive omdannet til stabile slutprodukter som CO_2 og vand. Imidlertid er der stor forskel på, hvor hurtigt nedbrydningsprocesserne

forløber, afhængig af de anvendte malingsingredienser og eksponeringsbetingelser (f.eks. er akrylbinderne meget stabile overfor UV-stråling). For tidssvarende malinger af høj kvalitet, påført på korrekt vis, er forvitring typisk en langsom proces, som tager mere end 5 år. Inden da kan malingen dog fejle af andre årsager f.eks. vedhæftningssvigt grundet for meget fugt eller mekaniske/termiske påvirkninger. For biler skal det øverste lag af lak, der beskytter underliggende malingslag mod nedbrydning og giver glans, typisk kunne holde i 10 år. Træbeskyttelse har levetider på 5-10 år, og det afsluttende lag i et industrielt antikorrosivt malingsystem skal helst holde i 20 år ►



Figur 1. Epoxymaling som har været eksponeret for ultraviolet (UV) lys og fugt. Den røde del af malingen i højre side har ikke været eksponeret, den lyse del har været eksponeret for UV-lys. Det dannede lyse lag kaldes "kridtning" og skyldes pigmentstøv (TiO_2), som sidder tilbage efter at binderen (og måske andre komponenter) er blevet nedbrudt og eroderet væk. Til venstre i billedet ses en kunstig revne som skyldes, at malingspanelet har været brugt i en korrosionstest, hvor UV-lyseksponering blot er en del af forløbet. Foto: Andreas Paulsen, Hempel A/S, venligst udlånt og vist med tilladelse.

eller længere [1]. I malingsindustrien er der behov for hurtigt og pålideligt at kunne teste nye eller forbedrede malingsformuleringer. Accelererede test kan udføres i laboratorieudstyr (figur 2), hvor sollys imiteres med en høj strålingsintensitet og perioder med kunstig regn. En anden mulighed er udendørstest i klimatiske stabile regioner som f.eks. Miami, Florida, hvor der er høj strålingsintensitet kombineret med høj relativ fugtighed eller Phoenix, Arizona, hvor der ud over masser af sol er meget tørt. Af og til øges strålingsintensiteten yderligere ved brug af spejle, som fokuserer strålingen. Standardiserede test (f.eks. ISO) kan også indeholde cyklisk eksponering, hvor malingen, alt efter type og anvendelse, skiftevis udsættes for UV-stråling, regn, lave temperaturer, salttåge mv.

Det er vigtigt, at de accelererede test giver resultater, der pålideligt kan ekstrapoleres til den mere langvarige naturlige nedbrydning en maling udsættes for. Det er imidlertid ofte vanskeligt at gøre uden rent faktisk at udføre begge typer af test, fordi nedbrydningsmekanismerne er meget komplekse og kraftigt temperaturafhængige. Opbygning og kontinuerlig forbedring af matematiske modeller for nedbrydningsprocesserne er en mulighed for at understøtte udviklingen af relevante accelererede malingstest.

Malingsystem og eksponeringsbetingelser

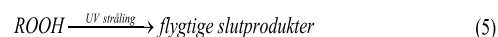
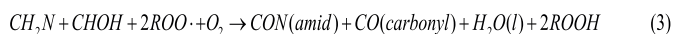
Det første kunstige UV-strålingskammer blev afprøvet i 1918 af firmaet Atlas, som lige siden har været førende på området. I den videnskabelige litteratur er der mange eksperimentelle studier af malingsnedbrydning. Der findes en række statistiske modeller, som kan bruges til at frembringe en korrelation 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 som gennemgået i [3].

I dette arbejde er der fokuseret på nedbrydning af to-komponent epoxy-amin-malinger (coatings), som danner et robust 3-dimensionelt netværk, når de hærder. Den type maling anvendes

des i stor stil i den tunge industri til antikorrosive formål [1]. Et andet anvendelsesområde er som isolatorer i elektronik og i forskellige kompositmaterialer, der udsættes for direkte sollys. Mange epoxymalinger er UV-lysfølsomme og derfor anvendes der ofte et afsluttende lag af f.eks. polyurethan [1]. Epoxymalinger repræsenterer et meget brugt referencesystem og eksperimentelle data er tilgængelige. Mest interessante er de data, som er publiceret af National Institute of Standards and Technology (NIST), USA. Hos NIST består det unikke kunstige eksponeringsapparat af en stor kugle (2 m i diameter), som kan fordele UV-stråling homogent i en række små kamre, hvor temperatur og relativ fugtighed kan kontrolleres meget præcist og individuelt [2]. Det betyder mange og præcise data for forskellige eksponeringsbetingelser på kort tid (de fleste data er dog holdt fortrolige). En sådan styring er ikke mulig i f.eks. apparaturet i figur 2, hvor den relative fugtighed og temperatur er bestemt af den anvendte strålingsintensitet og regnperioder. Her fokuseres på konstante UV-lyseksponeringsbetingelser med forskellige variationer i malingsformulering og relativ fugtighed. Malingen indeholder ikke UV-absorbere eller antioxidant.

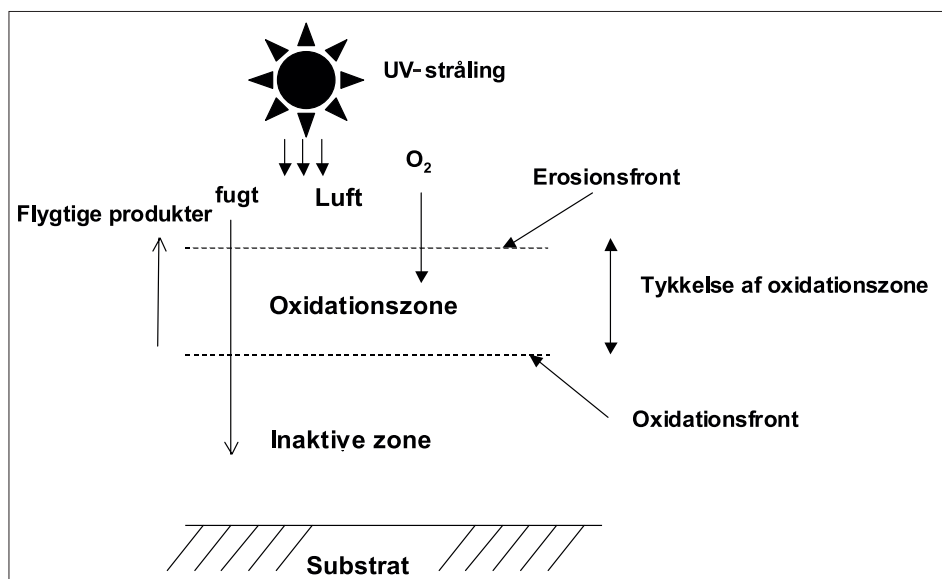
Nedbrydningsmekanismer

I figur 3 er der vist en meget forenklet skitse af den proces, som foregår, når en epoxy-amin-maling nedbrydes af sollys. Nedbrydningskemien er meget kompleks og simplificeres med følgende "closed-loop" mekanisme [3]:





Figur 2. Ultraviolet lyseksponeringsapparat på DTU-Chemical Engineering med mulighed for periodevis kunstig regn. Malingsprøverne er placeret bag den skrå grå plade og en række lysstofrør sørger for belysningen. Apparatet er udviklet af Atlas-koncernen og købt hos danske Strenometer A/S.



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

E-CC betegner den gruppe i epoxymolekylet, som kan brydes af UV-stråling. CH_2N og CHOH er korte skrivemåder for de grupper i det hærde epoxynetværk, der er sårbare overfor radikalangreb ($\text{R}\cdot$ og $\text{ROO}\cdot$ er radikaler). Ilt spiller en rolle, og de dannede produkter består af amid- og carbonylgrupper.

Initieringsreaktionen (1) starter nedbrydningen. Herved dannes der reaktive radikaler, som efterfølgende oxideres ved reaktion (2). I reaktion (3) dannes oxidationsprodukterne amid og carbonyl. Reaktion (4) er en termineringsreaktion og reaktion (5) kan bevirke forgrening af mekanismen.

Det overordnede resultat er nedbrydning af det 3-dimensionelle netværk, hvorefter malingen forvitrer. I praksis har det vist sig, at der dannes en oxidationszone yderst i malingen, hvor selve nedbrydningen finder sted (figur 3). Zonen udgøres af en oxidationsfront, hvor iltkoncentrationen er nul, og en erosionsfront (malingsoverfladen), hvor omsætningsgraden (den procentvise nedbrydning) af netværket er konstant ($X_{\text{CL,max}}$). Det tager et vist stykke tid for en nypåført maling at nedbrydes til $X_{\text{CL,max}}$ på overfladen. Derfor observeres der en induktions-

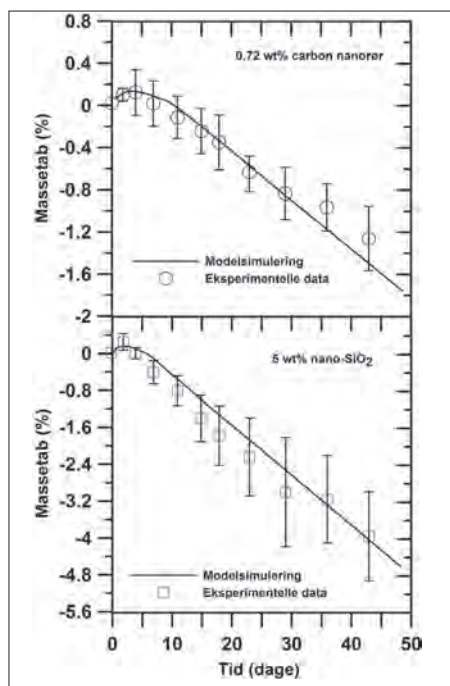
periode, inden erosionen sætter ind. Hastighederne af de to fronter vil efter en kort periode blive ens, hvorved den stabile bredde af oxidationszonen er etableret. For simple epoxy-aminmaling, med en høj krydsbindingsdensitet af netværket, udsat for konstante eksponeringsbetingelser, er zonen kun omkring $2\text{ }\mu\text{m}$ bred [3]. For mindre krydsbundne epoxysystemer og/eller cykliske eksponeringsbetingelser eller andre bindertyper kan zonen være meget bredere (f.eks. alkyder, se artikel i DAK [4]) og nogen gange udbrede sig gennem hele malingsfilmen [3].

Matematisk modellering af nedbrydningsprocessen

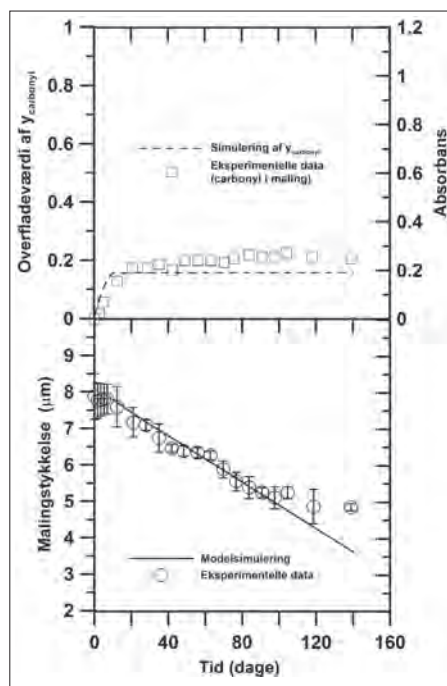
Der er udviklet en detaljeret matematisk model for en malingsfilm [3]. Modellen tager højde for følgende fænomener:

- Fotoinitierede oxidationsreaktioner (reaktion (1)-(5)).
- Permeabilitet af ilt.
- Absorption og diffusion af fugt.
- Reduktion af krydsbindingsdensitet i netværket.
- Udvikling og etablering af en stabil oxidationszone.

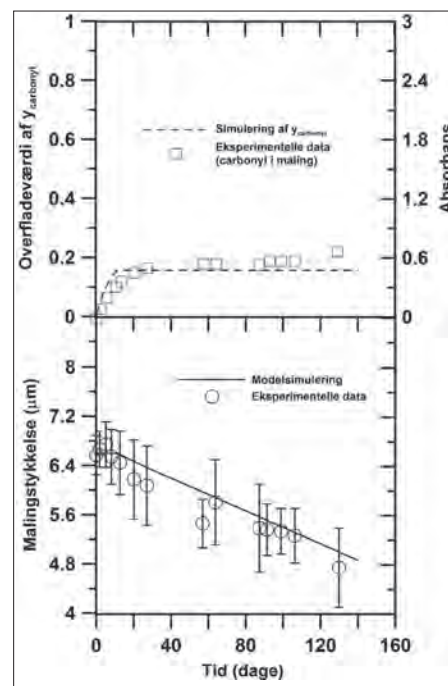
Det overordnede formål med modellen er at kunne estimere



Figur 4. Sammenligning af modelsimuleringer (linjer) med eksperimentelle data (symboler) for to epoxy-amin-malinger med nano-pigmenter udsat for konstant ultraviolet lyspåvirkning. De eksperimentelle data stammer fra Nguyen *et al.* [6]. Temperaturen er 50°C og den relative fugtighed 75%. Resterende betingelser og modelparametre kan findes i [3]. Gengivet på dansk efter [3].



Figur 5. Sammenligning af modelsimuleringer (linjer) med eksperimentelle data (symboler) for to epoxy-amin malinger udsat for konstant ultraviolet lyspåvirkning. I den øverste figur er y_{carbonyl} en dimensionsløs koncentration. De eksperimentelle data stammer fra Rezig *et al.* [7]. Temperaturen er 50°C og den relative fugtighed 75%. Resterende betingelser og modelparametre kan findes i [3]. Gengivet på dansk efter [3].



Figur 6. Sammenligning af modelsimuleringer (linjer) med eksperimentelle data (symboler) for to epoxy-amin-malinger udsat for konstant ultraviolet lyspåvirkning. De eksperimentelle data stammer fra Rezig *et al.* [7]. Temperaturen er 50°C og den relative fugtighed 9%. Resterende betingelser og modelparametre kan findes i [3]. Gengivet på dansk efter [3].

nedbrydningshastigheden til forskellige tidspunkter og positioner i malingsfilmen under givne eksponeringsbetingelser. Antagelser, ligninger og parameterestimeringer er beskrevet i [3]. Her fokuseres der på resultaterne. Der anvendes enkelte justerbare parametre, diffusionskoefficienten af ilt i oxidationszonen, hastighedskonstanter for reaktion (1) og (4), og omsætningsgraden af netværket på overfladen af malingen, når erosionen begynder ($X_{\text{CL,max}}$) [3]. Modellen er udviklet med henblik på industrielle to-komponent-systemer, hvor nedbrydningen, udtrykt som massetab eller reduktion af filmtykkelsen, er af hovedinteresse. Udviklingen i glans over tid er ikke medtaget.

Forsøg og simuleringer med malinger indeholdende nano-pigmenter

Modellen er verificeret mod tre uafhængige eksperimentelle undersøgelser. Her fokuseres der først på forsøg med epoxy-amin-malinger tilsat nano-pigmenter, hhv. 5 vægt% nano-SiO₂ og 0.72 vægt% carbon-nanorør. I figur 4 ses det, hvordan modellen beskriver de eksperimentelle data for begge typer af pigmenter. Først stiger malingsens masse, fordi malingen optager fugt (den relative fugtighed i kammeret er fastholdt på 75%). Samtidig dannes en porøs oxidationszone, hvilket giver et massetab, men fugtoptaget er dominerende. Når der er brudt tilstrækkelig mange netværksbindinger på overfladen, begynder erosionen, og massetabet øges nu indtil der er opnået en konstant nedbrydningshastighed. På det tidspunkt er der opnået en stabil bredde af oxidationszonen og diffusion af ilt har nu en væsentlig indflydelse på nedbrydningshastigheden. For malingen med nano-SiO₂ er værdien af alle de justerbare parametre de samme som for den pigmentfri maling (ikke vist), og den eneste forskel

mellem de to skyldes en forskellig filmtykkelse. Det har altså ikke nogen effekt at tilsætte 5 vægt% nano-SiO₂. Derimod er der en betydelig effekt af at tilsætte carbon-nanorør. Den stabile erosionshastighed (ikke vist) reduceres med 36%, når malingen kun indeholder 0.72 vægt% af denne pigmenttype. Effekten er højst sandsynligt mekanisk, selvom der også må forventes en vis absorption af UV-lyset. Det blev bekræftet af, at det gode fit i figur 4 blev opnået ved at øge $X_{\text{CL,max}}$ fra 0.4 for den pigmentfrie maling til 0.6. Rent fysisk betyder en højere værdi af $X_{\text{CL,max}}$, at flere bindinger i netværket skal brydes før erosionen sætter ind.

Effekt på nedbrydningshastigheden af den relative fugtighed

I figur 5 (nederst) er vist, hvordan erosionen af en pigmentfri maling udvikler sig over tid for en relativ fugtighed på 75%. Det ses, at simuleringer kan beskrive de eksperimentelle data. Læg mærke til, at der de første 10 dage ikke er nogen erosion. Først skal der opnås en given nedbrydning af netværket på malings overflade, hvorefter der hurtigt opnås en konstant erosionshastighed. Øverst i figur 5 er vist, hvordan den dimensionsløse koncentration af carbonylgrupper udvikler sig. Det ses, at modellen fint beskriver det tidsmæssige forløb, indtil en konstant værdi er opnået. I figur 6 ses data for den samme maling, men for en relativ fugtighed på 9%. Den stabile erosionshastighed er nu reduceret med mere end 50%, men induktionstiden er stadig 10 dage. Den eneste modelparameter, der kan forklare disse observationer, er diffusionskoefficienten af ilt i oxidationszonen. Det er i god overensstemmelse med, at diffusionskoefficienten er en funktion af malingsens glasovergangs-

temperatur, som igen er en funktion af malingens vandindhold [5]. Vand spiller derfor en meget vigtig rolle i nedbrydningen af maling.

Kunstig eksponering versus naturlig eksponering

De eksperimentelle data brugt til modelverificering er alle for konstant UV-lyseksponering, hvor det har vist sig, at diffusion af ilt er begrænsende for nedbrydningen. I praksis vil der imidlertid optræde perioder uden lys (nat), hvor ilt har tid til at diffundere ind i malingen. Reaktionshastighederne vil være væsentlig lavere, når der tilsættes UV-absorbere og/eller antioxidant. I tilfælde, hvor bredden af oxidationszonen er langt større, kan det tænkes, at nedbrydningshastigheden hovedsagelig er bestemt af carbonylabsorption af UV-stråling [3]. Det er fundet, at erosionshastigheden er 4-6 gange højere for naturlig eksponering (angivet som energi afsat, J/m^2) sammenlignet med kunstig eksponering af epoxymalinger [3].

Konklusion

Matematiske modeller kan give et interessant indblik i de styrende mekanismer for nedbrydning af maling under forskellige eksponeringsbetingelser. Sådan information er værdifuld i sammensætningen af relevante accelererede test og i fortolkning af data fra eksponeringstest. I første omgang er mekanismerne kortlagt for en simpel to-komponent malingstype under de simplest mulige eksponeringsbetingelser. Det fremtidige mål er at videreudvikle modellen til dynamiske (cykliske) betingelser og efterfølgende at komme tættere på kommercielle malings-systemer (andre bindertyper og maling tilsat pigmenter og additiver). Det vigtigste er at skabe grundlæggende viden om de komplekse processer for derved at øge mulighederne for at forbedre maling. En mere dristig målsætning er at blive i stand til at kunne estimere naturlig nedbrydning på baggrund af data fra accelererede (cykliske) test. Data fra sidstnævnte skal i givet fald anvendes til at "kalibrere" modellen (dvs. bestemme værdierne af de relevante justerbare parametre). Derved kan man forestille sig en reduktion i testtid, i hvert fald hvad angår sol og vands samtidige påvirkning af malingen.

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

Tak til Hempel Fonden for støtte til forskningsarbejdet.

E-mail-adresse

Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

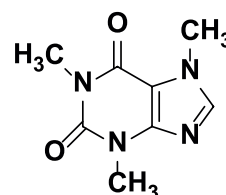
Referencer

1. Sørensen, P.A., Kiil, S., Weinell, C.E., Dam-Johansen, K., Anticorrosive coatings – a review, JCT Research 6(2) 135-177 (2009).
2. Martin, J.W., Chin, J.W., Byrd, W.E., Embree, E., Kraft, K.M. An integrating sphere-based ultraviolet exposure chamber design for the photo-degradation of polymeric materials., Polymer degradation and stability 63 297-304 (1999).
3. Kiil, S. Model-based analysis of photoinitiated coating degradation under artificial exposure conditions, JCT Research (accepteret, nov. 2011), open access artikel (gratis download mulig fra tidsskriftshjemmesiden med angivelsen DOI 10.1007/s11998-011-9383-5). 24 sider.
4. Strange, M., Bach, D. FTIR mikroskopi – nye muligheder for analyse og visualisering, Dansk Kemi 92(11) 28-31 (2011).
5. Schulz, U. Accelerated testing, Vincentz, 2009.
6. Nguyen, T., Pellegrin, B., Bernard, X., Gu, J., Gorham, P., Stutzman, P., Shapiro, A., Byrd, E., Chin, J. Degradation and nanoparticle release of nanocomposite coatings exposed to UV radiation, Coatings Science International, Nordwijk, The Netherlands, Book of abstracts, 16-21 (2010).
7. Rezig, A., Nguyen, T., Martin, D., Sung, L., Gu, X., Jasmin, J., Martin, J. Relationship between chemical degradation and thickness loss of an amine-cured epoxy coating ex-posed to different UV environments JCT Res. 3(3) 173-184 (2006).

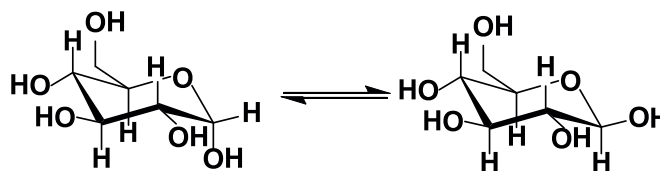


NYT OM... ... Kvik med kaffe

Både kaffe og sukker stimulerer kognitive funktioner i hjernen. En undersøgelse med NMR-skanning af 40 studerende konkluderer nu, at glukose plus koffein forbedrer koncentrationsevnen mere end de enkelte stoffer for sig. Både hukommelse og indlæ-



Koffein



glukose

ring forbedres af glukose eller koffein, men kombinationen virker åbenbart synergistisk. Forsøgspersonerne var delt i fire hold – et med placebo, et med 75 g glukose, et med 75 mg koffein og et med 75 g glukose plus 75 mg koffein. Gruppen med glukose plus koffein viser forbedret koncentrationsevne, indlæring og hukommelse ift. grupperne med enten glukose eller koffein.

Carsten Christophersen

Glucose and caffeine effects on sustained attention: an exploratory fMRI study. J. M. Serra-Grabulosa, A. Adan, C. Falcón og N. Bargalló. *Human Psychopharmacology: Clinical and Experimental* doi: 10.1002/hup.1150 (2010)