



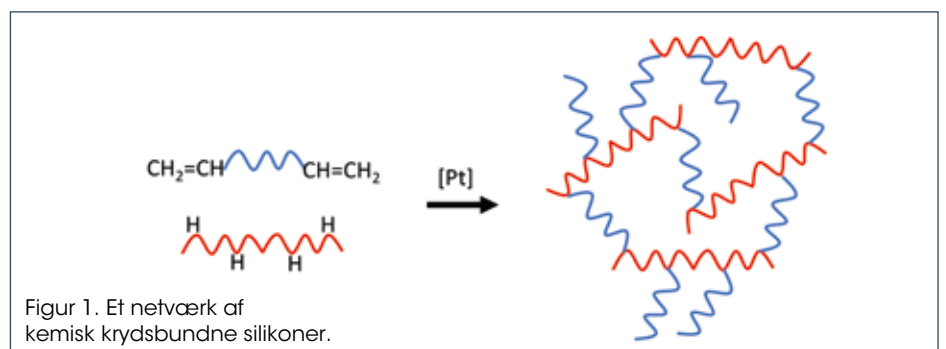
Foto: Janson Blackleya, unsplash

# Coatings uden opløsningsmidler via cykliske silikoner

En ny type af strækbare materialer, bestående udelukkende af cykliske polymerer, er første skridt på vejen mod coatings uden opløsningsmidler.

Af Nikoline S. Frederiksen og Anne L. Skov, Dansk Polymer Center, Kemiteknik, DTU

Konstruktioner, såsom vindmøller og skibe, dækkes af coatings for at beskytte dem mod vind og vejr og derved forlænge levetiden. For at gøre disse industrielle coatingformuleringer spraybare og dermed nemmere at påføre tilsættes flygtige organiske opløsningsmidler (også kaldet volatile organic



# MD Scientific Aps

www.md-scientific.dk

SkillPak færdigpakkede kolonner til  
oprensning og separation  
fra Tosoh Bioscience

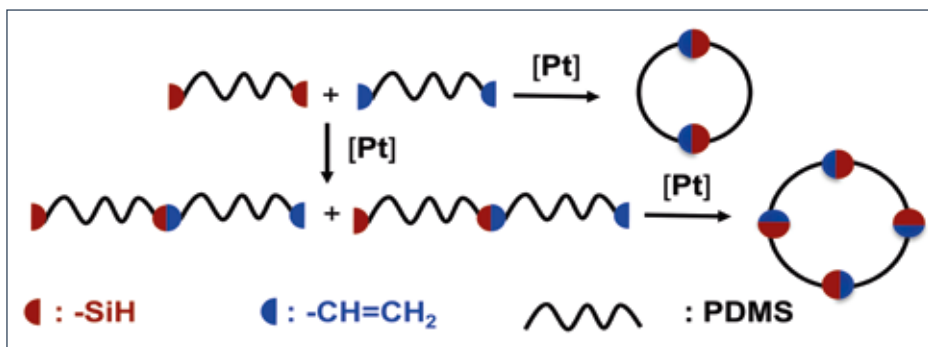


Med TOYOPEARL, TSKgel eller Ca<sup>++</sup>Pure-HA  
proceskromatografimedier

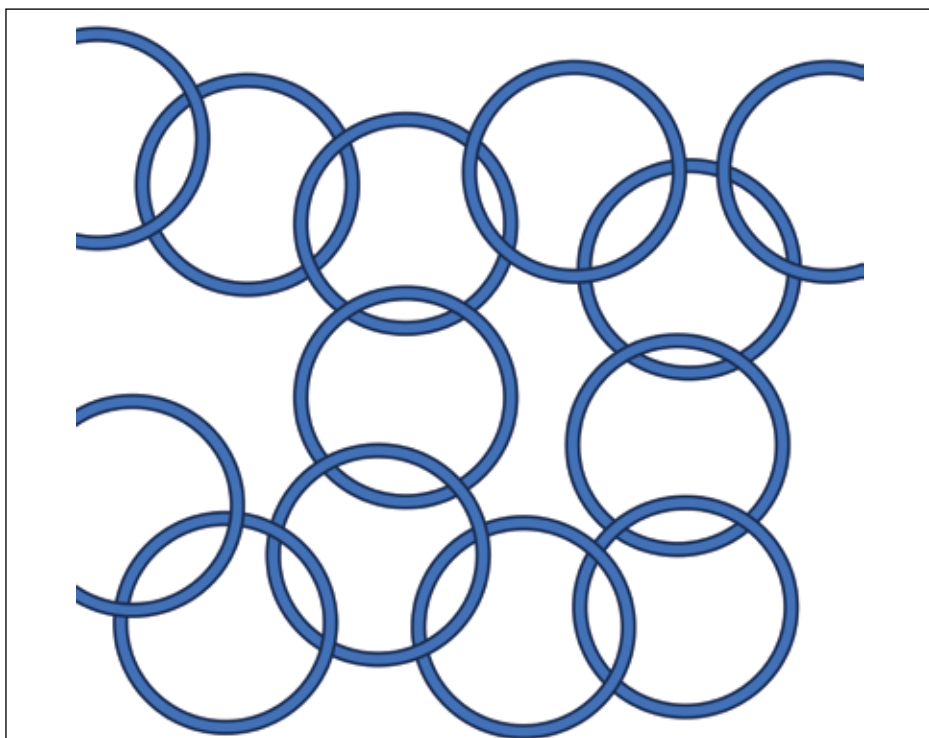
Bruges til evaluering af biomolekyler  
såsom monoklonale antistoffer, proteiner og oligonukleotider

Kontakt MD Scientific: [info@md-scientific.dk](mailto:info@md-scientific.dk)  
for mere information og priser





Figur 2. Formation af silikoneringe ved en reaktion mellem en silikone med en hydridfunktionalitet på to og en silikone med en vinylfunktionalitet på to.



Figur 3. Et olympisk netværk af cykliske polymerer, som udelukkende er bundet sammen af fysiske begrænsninger.

solvents, VOC). Når coatingen tørrer og de organiske opløsningsmidler fordampes, ender disse, ofte skadelige, stoffer i miljøet. Alene fra skibscodings ender mere end 350.000 tons opløsningsmidler årligt i naturen [1,2]. Målet med dette projekt er at fremstille en ny type af industrielt relevant silikonebaseret coating, der indeholder færre eller slet ingen opløsningsmidler, så disse ikke ender i naturen. Denne nye silikonebaserede coating skal bestå af cykliske silikonepolymerer. Herfra omtales silikonepolymerer, silikone.

I dette projekt er der blevet udarbejdet en metode til at fremstille polymer-netværk (elastomerer) udelukkende bestående af cykliske silikoner ved en simpel reaktion. Elastomerer fyldes ofte med uorganiske fyldstoffer, såsom silikapartikler, og finder stor anvendelse i coatings. Egenskaberne for denne nye

type materiale er blevet kortlagt, og det er vist, at de har en meget høj strækbarhed sammenlignet med klassiske silikoneelastomerer.

### Cykliske polymerer

Cykliske polymerer fremkommer fra klassiske lineære polymerer, der har foretaget en intramolekylær reaktion mellem dens to endegrupper og formet en ringstruktur. De har dermed ingen kædeender, hvilket giver dramatiske ændringer i flydeegenskaberne. Der har de sidste årtier været spekuleret i, hvordan cykliske polymerer inkorporeret i et netværk påvirker et netværks egenskaber sammenlignet med et netværk af lineære polymerer, men da cykliske polymerer indtil videre primært kun har kunnet produceres i meget lille skala, har eksperimentel forskning på området været meget begrænset [3,4].

### Netværk af silikone

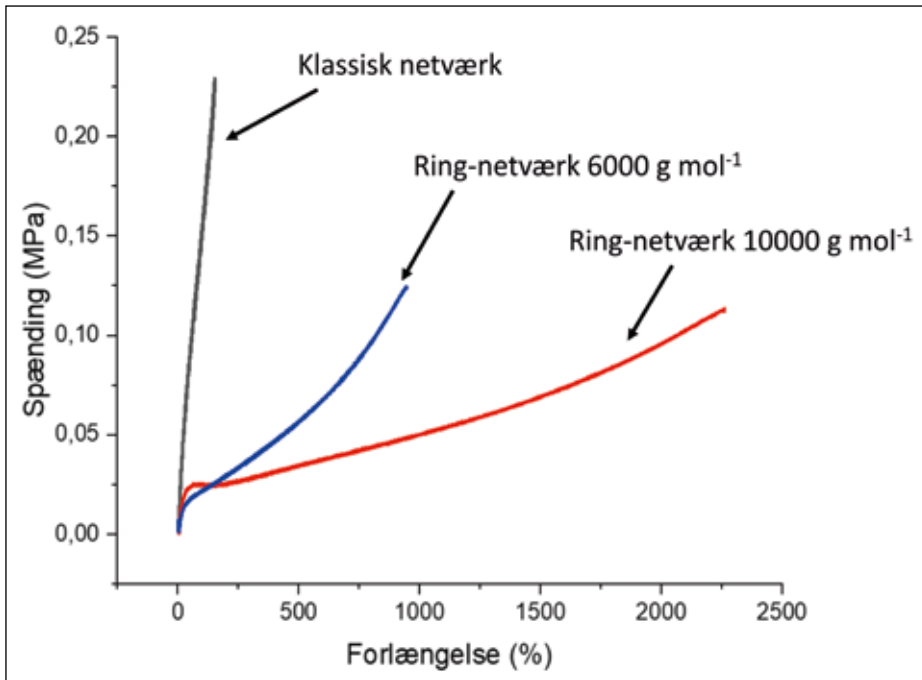
Silikone er flydende og kan kemisk krydsbindes for at opnå en netværksstruktur og dermed blive til et fast, elastisk materiale, nemlig en elastomer. Figur 1, side 6, viser en af de mest brugte reaktioner for at krydsbinde silikoner: en platinkatalyseret reaktion mellem en silikone, som indeholder mere end to funktionelle hydridgrupper, og en silikone med to funktionelle vinylgrupper [5,6].

Det mest interessante ved cykliske polymerer i forhold til anvendelsesmuligheder, er, hvilke typer af netværk de kan indgå i. Først og fremmest er der muligheden for at lave et netværk udelukkende bestående af cykliske polymerer, hvor de er bundet sammen af de fysiske begrænsninger, der opstår, når ringe er sammenkædede, et såkaldt "olympiske ringe"-netværk. Derudover kan man have et netværk blandet af lineære og cykliske polymerer, hvor de lineære polymerer tråder de cykliske polymerer.

I forhold til projektet om at fremstille en coating uden opløsningsmidler er ideen at blande små lavviskøse cykliske silikoner med lange lineære silikoner med en høj viskositet. De små cykliske silikoner vil derved fungere som opløsningsmiddel og sænke viskositeten af blandingen og gøre den spraybar. Når de lineære silikoner tråder de cykliske silikoner, vil interaktionerne mellem de to typer polymerer få viskositeten til at stige igen. Ved at blande lineære og cykliske polymerer med fyldstoffer i det rigtige forhold er det muligt at opnå et system, der er tiksotropisk (*thixotropic*), altså et system der er flydende, når de udsættes for en kraft, men opfører sig som et fast stof, når det ikke udsættes for en kraft.

### Netværk af cykliske silikoner

Som allerede nævnt, kræver det en silikone med to vinylgrupper og en silikone med mere end to hydridgrupper for at krydsbinde til en fast silikoneelastomer. Ved at krydsbinde en silikone med to hydridgrupper med en silikone med to vinylgrupper burde man derfor ende med én lang viskøs silikone. Men da vi krydsbandt to silikonekæder med endegrupper af henholdsvis to vinyler og to hydridider, opnåede vi i stedet for en elastomer. En forklaring på dette fænomen kunne være, at der i stedet for lange polymerkæder bliver dannet polymerringe, som vist i figur 2. Det givne materiale er på den måde bundet sammen af fysiske overlappende, der



Figur 4. Stræktest for to ringnetværk sammenlignet med et traditionelt netværk.

ikke kan vikles ud, som i et netværk af olympiske ringe, se figur 3.

### Egenskaber for et netværk af cykliske silikonepolymerer

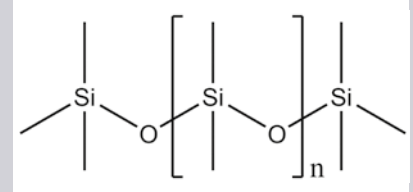
Efter at have fremstillet materialer udelukkende af cykliske silikoner, er egenskaberne blevet karakteriseret og kortlagt. En af de egenskaber, der viste sig at være særdeles interessant, er de cykliske netværks strækbarhed. Som det ses i figur 4, så kan netværkene, som består af cykliske silikoner, strækkes mange gange mere end et lineært silikonenetværk, og det er muligt at fremstille netværk af cykliske silikoner, der kan

strækkes mere end 2.000 procent. Det betyder, at en prøve på 1 cm kan strækkes til mere end 21 cm.

En forklaring på, at ringnetværkene er så meget mere strækbare end de klassiske kemisk krydsbundne netværk, er, at der ikke er nogen faste kemiske krydsbindinger, men at ringene er låst sammen på grund af deres struktur. Dette medfører en struktur, hvor ringene er mere dynamiske og mobile end deres lineære modparter, hvor kædeenderne er begrænset af at være bundet til krydsbinderen.

### Fra ringnetværk til coating

Selvom vi har fundet en simpel metode



Figur 5. En silikonepolymer.

■ Silikone refererer som regel til polysiloxan, som er en gruppe af polymerer, som har en hovedkæde bestående af skiftevis silicium- og oxygenatomer. Sammenlignet med polymerer med en kulstof-kulstof hovedkæde, er silikonepolymerer mere fleksible og har en højere termisk stabilitet. Derudover er de biokompatible og ikke giftige, er elektrisk isolerende og er vandafvisende. Disse egenskaber giver silikone en bred anvendelse, og de bruges blandt andet i implantater, kontaktlinser, fuger, køkkengrej og smøremidler [7].

til at fremstille netværk udelukkende bestående af cykliske silikoner, som tilmed har fantastiske strækegenskaber, forbliver opgaven med at fremstille et coatingsystem med de cykliske silikoner dog en stor udfordring, da formuleringen skal leve op til mange andre krav end blot mekaniske egenskaber. Men når det forhåbentligt lykkes, så kigger vi mod en potential miljømæssig besparelse på 350.000 tons giftige opløsningsmidler om året, hvis alle coatings formuleres ud fra den nye formuleringstrategi.

E-mail:

Anne L. Skov: al@kt.dtu.dk

### Referencer

1. European Coatings, Marine coatings market: Floating towards slight growth, 2021. <https://www.european-coatings.com/news/markets-companies/marine-coatings-market-floating-towards-slight-growth/> tilgået 31. juli 2023.
2. Ved antagelse af 400 g opløsningsmidler per L coating  $890 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot 400 \text{ g L}^{-1} = 353.000 \text{ ton}$ .
3. P.G. de Gennes. Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press, Ithaca, USA. First edition, 1979.
4. J.A. Semlyen. Cyclic Polymers. Elsevier, London, England. First edition, 1986.
5. B. Marciniak. Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances. Springer Dordrecht, Netherlands, 2009.
6. P. Mazurek, S. Vudayagiri, A.L. Skov. How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review. Chemical Society Reviews, 48(6): 1448–1464, 2019.
7. J.R. Fried. Polymer Science and Technology. Prentice Hall, New York, USA. Third edition, 2014.



Foto: Dominik Kempf, unsplash.