

Ljus Härdning (UV) – Hur fungerar det?



EB-Härdning.

Ljus härdning med fria radikaler – Akrylat.

Majoriteten av kommersiella ljushärdande system som finns på marknaden är s.k. fri radikal härdande. Huvudsakligen uppbyggda på olika akrylater. Dessa är de mest mångsidiga systemen p.g.a. den stora tillgängligheten av monomerer och oligomerer, med en rad olika egenskaper. **I ett fri radikal härdande system, avstannar polymerisationen helt då ljuset släcks.** Alla fri-radikal härdande system är också känsliga för syreinhibering, vilket innebär att omgivande syre i luften, förhindrar molekylerna i ytlaget på akrylaten att tvärbinda, vilket lämnar en blöt till klabbig yta efter härdning.

AKRYLAT: Kemisk sammansättning, vanligen monomerer och oligomerer, som innehåller grupper av $\text{CH}_2 = \text{CHCO}$.

Ljus härdning, Katjonisk – Epoxi.

Katjoniskt härdande system innehåller epoxi och / eller vinyleter ej akryler. Här är tillgängligheten på lämpliga monomerer / oligomerer mera begränsad samt betydligt svårare och avancerat att formulera dessa system. Tväremot de fri-radikal härdande akrylaterna **så fortsätter härdningen av sig själv då lampan släcks** (undantag finns). Ibland tar denna självhärdning lång tid, så därför behövs ofta en värmebakning. Fotoiniatorerna som används kan vara något giftiga och ev. restprodukter av dessa något frätande. Katjoniskt härdande system är EJ syreinhiberande, dock kan de förgiftas av hög luftfuktighet och sluta fungera (gäller framför allt äldre system).

EPOXI: En reaktiv del i en kemisk molekyl struktur enligt $\text{CH}_2\text{-}\backslash\text{CH}$.

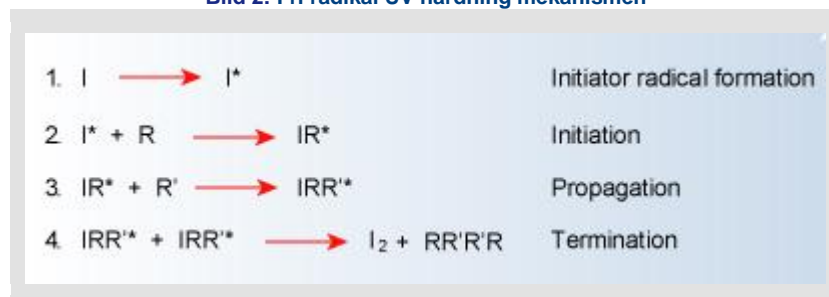
Fri-radikal härdning.

Det finns två fundamentala mekanismer för (Ljus) UV-härdning av lim och lack: Fri-radikal och Katjonisk. Den fria-radikal härdande mekanismen består av en kedjereaktion i följande steg:

1. Initiering av radikaler
2. Initiering
3. Förtätning
4. Slutlig tvärbinding

Reaktionen kan illustreras enligt: fotoiniatorn som används (1) och de reaktiva monomerna (R, R') som visas i bild 2. För att sedan skapa de fria radikalerna fodras en fotoiniator, som sönderdelas vid bestrålning och sedan (producerar) initierar fria radikaler och därefter startar en kedjereaktion. Syre i den omgivande luften kan delvis deaktivera fotoiniatorn eller delvis förhindra tillväxt av radikaler i produkten. Denna s.k. syreinhibering skapar korta polymerkedjor som i sin tur orsakar en klabbig yta och försämrade fysiska egenskaper i tunna skikt. Lyckligtvis så är förtätningen hög i de flesta ljushärdande system vilket minskar graden av syreinhibering. Genom att tillföra extra mycket ljus så ökar förtätningen ännu mer och syreinhiberingen minskar, för mycket ljus kan skada limmet.

Bild 2: Fri radikal UV härdning mekanismen



Katjonisk härdning.

Är ett av de två alternativ som idag finns för (Ljus) UV-härdning av lim o lack. I denna process bildas joner som initierar tvärbindingen och materialet stelnar. Denna process är inte känslig och ger ej någon syreinhibering som i ett fri-radikal härdande lim. Med katjonisk härdning erhåller man dessutom mindre linjär krympning och förbättrad vidhäftning.

Nackdelar som råder är att fotoinitiatorerna som används kan vara känsliga för fukt och basiska ämnen. Samt att en del mycket små delar av fotoinitiatorerna, kan innehålla korrosiva delar.

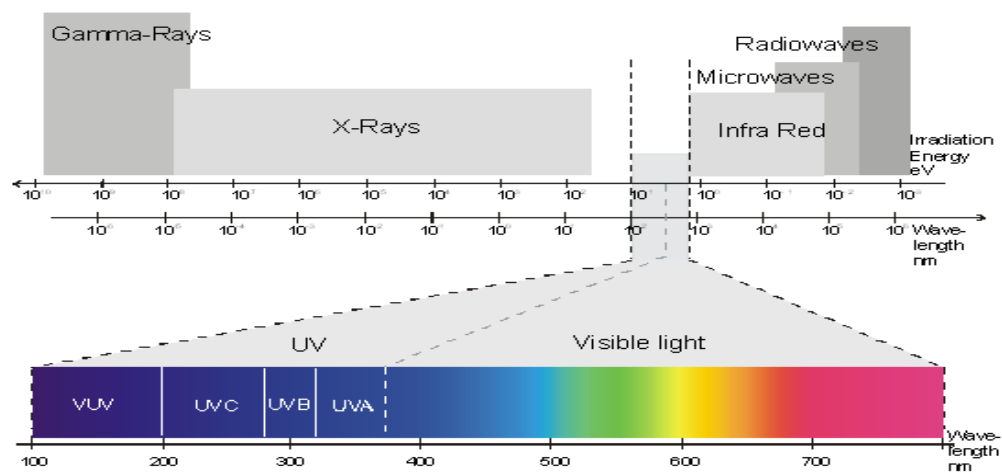
UV Lampor.

De vanligaste UV-lamporna som används för att härda lack och lim är s.k. Kvicksilverlampor, pulsade xenon lampor eller lasrar. Dessa genererar vanligen elektromagnetisk strålning inom 250 till 600 nm (nano meter). De producerar även en dos av infraröd strålning (IR) som värme och detta hjälper till i själva härdprocessen att utvärda materialet samt att frigöra ev. inbyggd stress. Pigment i ljushärdande material blockerar eller rent av sprider ljuset beroende på typ av pigmentering.

När det gäller att härda ljushärdande lim så finns det en uppsjö av utrustningar på marknaden. Här gäller det att se upp så att man inte blir lurad.

Vilken typ av lampa behöver du? Spot-härdning eller flod-härdning över större yta? Hur mycket ljus effekt? Vilken typ av ljus, Synligt ljus (VIS), UVA, UVB, UVC, EB? Kan ev. IR skada applikationen som följer ljuset i alla lampor av denna typ? Hur länge håller glödlampan, vilken degradering? Vad får apparaten kosta? Hur kan jag verifiera ljuset i min produktion? Finns UV-mätare, ljusmätare? Vad kostar den? Hur certifierar jag den och till vilka kostnader, samt hur ofta?

Det finns massor av frågor man kan ställa sig och det är inte alltid lätt att hitta en seriös leverantör som kan besvara alla frågor och hjälpa den "nödständle" rätt i UV-djungeln.



Vanligt UV-spektrum 300 – 500 nm som används för härdning av lim.



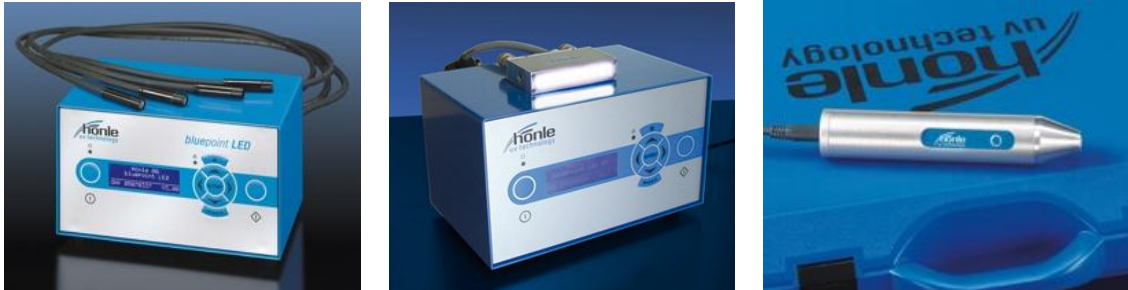
Hönlé-lampa >14.000 mW/cm²

UVACUBE

UVAPRINT

LED-Lampor.

Flera olika **Light-Emitting-Diod** system finns på marknaden, där man erbjuder s.k. LED system i standard eller kundanpassade varianter för specifika applikationer. Den stora skillnaden med dessa härdlampor är att "lamp" LED-livslängden är avsevärt mycket längre, utan vidare över 10.000 timmar samt att LED:s inte degraderar i ljusstyrka med tiden. Antingen fungerar de eller inte, det finns inga mellanlägen och idag är kvalitén så hög att de fungerar mycket bra. Här kommer exempel på några system:



Priserna varierar mycket på alla dessa lampor men generellt ligger en bra UVA-lampa med fiber på ca SEK 50.000:- och denna lämnar då över 10.000 mW/cm². En budget lampa på runt 5.000 mW/cm² hamnar nog runt ca SEK 25.000:- med fiber. Om vi kikar på en box-lampa typ UVACUBE så talar vi om ca 18.000:- till ca 65.000:-. Sedan tar vi klivet till de riktigt stora samt kraftfulla lamporna, som UVAPRINT, nu hoppar prislappen upp över SEK 80.000:- för ett enkelt system men då får man också massor med ljus! Många olika optioner förekommer.

EB härdning (Elektron stråle).

Elektron stråle härdning, påminner om den fria radikal mekanismen. Här accelereras elektronerna till att ge betydligt högre energi och elektronerna själva har tillräcklig med energi till att initiera härdningen. Elektronerna har möjlighet att frigöra kemiska bindningar och att generera joner. Jonerna transformerar sig själva till fria radikaler, vilka sedan initierar polymerisationen.

EB-mekanismen själv behöver egentligen ingen fotoinitiator. Hur som helst, med denna bombardering av elektron strålning får man bättre penetrering i tjocka limspalter och mindre interferens av pigment.

Helt klara coatings upp till 20 mils (0,5 mm) eller pigmenterade coatings upp till 15 mil (0,4 mm) kan härddas ut i en EB-utrustning (Fusion). Frånvaro av fotoaktiva fragment (initiator) i dessa coatings gör att den härdade slutprodukten får bättre stabilitet, samtidigt som dessa polymerer anses mindre miljöpåverkande.

Detta kan ses som en fördel, men kostnaden för en EB-utrustning är relativt hög, upp runt SEK 100.000.- och däröver, detta gör att en EB lämpar sig främst till stora serier & stor produktion.

Högeffekt elektron acceleratorer används i dessa EB-system. De kan generera effekter upp till 200 KW som ger möjlighet att härda mycket tjocka skikt, pigmenterade hartser på ett bättre sätt än med "vanliga" UV-lampor. Själva EB-källan är en glödtråd i en avancerad vakuumkammare som värms upp till hög temperatur och sedan drivs den med hög ström.

NOTERA: Om limmängden är mycket liten – då behövs mer energi för att erhålla full tvärbinding i limmet. **Ju mindre lim – dess då mer energi!** En tunn limfog under 10 mikrometer kan behöva 5 till 10 gånger längre tid för att härda ut än en 50 mikrometer tjockt lager av samma lim.

Tvärbindnings mekanismer.

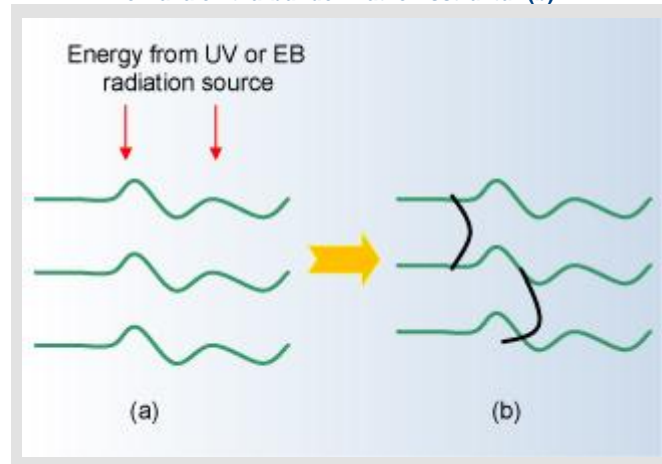
Meningen med strålningen som används är att tvärbinda (bild1) och härda organiska hartser till hållbara fogar och ytskydd med excellenta egenskaper, med goda kemiska och fina temperatur egenskaper. Med (ljus) strålningshärdning följer många frågor man bör ställa sig, här är några:

Vilken typ av strålningskälla? - Hur mycket effekt har den, räcker effekten, rätt ljus?
Vilket ljushärdande material? – Kan det härddas med lampan? Möter limmet mina krav?

Mekanisk o fysisk interaktion? – Harmoniserar lim & ljus med övriga ingående material?
Egenskaper hos den härdade produkten? – mjuk, hård, genomskinlig, krymp, stress?

Ljus (strålningshärdande) coatings & lim reagerar genom ljusbombning på omättade delar i oligomerer och monomerer, här bildas dubbelbindningar. På dessa aktiva ytor har dessa möjligheter att bilda större polymerer och tvärbundna nätverks strukturer.

Figure 1: Interaktion mellan UV o EB i en linjär polymer (a) för att erhålla en tvärbunden nätverksstruktur (b).



Vidhäftningsförmågan och de kohesiva egenskaperna hos lim o lack påverkas av strålningsdosen! När dosen ökas så ökar molvikten i materialet, fästförmågan minskar och den kohesiva styrkan i limmet ökar (limmet blir sprödare). Temperaturtålighet och kemisk resistens ökar också, vilket kan vara positivt. Därför är det viktigt att man har rätt process-fönster för varje applikation så att man får ut mesta möjliga ur limmet, men varken över eller under härdar.

Självfallet är det också viktigt att man väljer rätt lamp, rätt effekt, rätt strålningsdos med rätt våglängd. Lämplig ljuskälla för att härdas ytskydd (coatings) är en UV eller ev. EB-lampa. UV är absolut vanligast, EB när det gäller stora volymer – massproduktion, eftersom med EB följer stora investeringskostnader.

Fördelar med strålnings-härdning.

När det gäller strålningshärdning så är UV-ljus (300-400 nm) det absolut vanligaste, omkring 90% av allt material som härdas med strålning utgör UV. EB härdning utgör endast en liten del och endast i större produktion. VL (Visible Light) "Blåljushärdande" utgör en än mindre del. Används där man helt vill undvika värme (IR följer ej med detta ljus, det är helt bortfiltrerat). Där man önskar härdas genom olika keramer eller plastmaterial. När du går till tandläkaren och har hål i tänderna, lagar han nu för tiden hålen med tandkomposit som är blåljushärdande.

Egenskaperna hos strålningshärdade ytskydd, lack, coatings är ofta överlägsna andra liknande material. Anledningen till dess popularitet är primärt att man med dessa material kan öka sin produktivitet, få en snabb process med minsta tänkbara miljöpåverkan.

Primära applikationer för strålningshärdande polymerer, inklusive bläck, lim och lack, så är lack (coatings) absolut det största segmentet. Några av de stora applikationerna hittar man i vardags applikationer så som: golvsivor, metall o trädetaljer – möbler, elektriska kablar, olika omslagspapper, pappers o plastmuggar, tidningsomslag, förpackningar – kartong, läderskydd, CD's, DVD's.

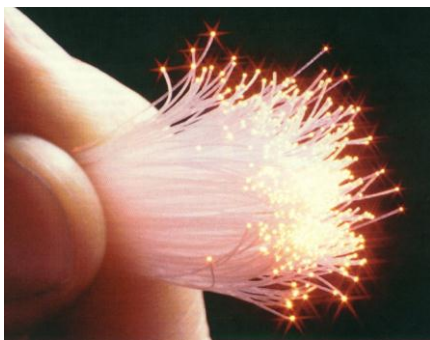
Trots alla dessa fördelar som strålningshärdande polymerer har så kan det ibland vara svårt att övertyga att dessa material lämpar sig bäst. Detta beror huvudsakligen på att med ljushärdande polymerer följer relativt stora investeringar i lämpliga härdutrustningar. Framför allt i stora projekt, där

det behövs mycket ljus. Många gånger tar man hem dessa tunga investeringskostnader relativt snabbt med den snabba process som man får, mindre energikostnader, minskad destruktionshantering, lägre arbetskostnader, minskad produktionstid och mindre fysisk maskinyta på industrigolvet.

Självfallet konkurrerar andra teknologier över dessa breda marknader, detta inkluderar konventionell pulver beläggning, vattenbaserade coatings och nya lösningsmedels baserade material som är formulerade att möta de nya regionala miljökraven.

Bild 3: Fördelar och nackdelar - Strålningshärdande material

FÖRDELAR	NACKDELAR
Vanligtvis inga lösningsmedel, inga VOCs, ej brandfarligt	UV-ljus måste träffa fotoinitiatorn, för att härda, därför kan komplexa geometrier bli svåra att producera
Fantastiska egenskaper, hög genomskinlighet, helt glasklara, hög kemikaliebeständighet, hårdhet, reptålighet mm	UV kanske inte härdar coatings om det rör sig om tjocka skikt, EB skulle fungera där, men dyrt!
Lena ytor! (Olikt pulver lack och vissa spray coatings)	UV-genererar värme, (IR), kan vara en nackdel för värme känsliga komponenter, eller en fördel för limmet i sig om det behöver värmebakas.
Användaren bestämmer när limmet, lacken skall härda – det är inte limmet som bestämmer över dig!	
Lång brukstid! Lång öppntid!	Kapital kostnader, lampor etc.
Reducerad destruktionsarbete, sop och rengöring.	Material kostnader
Spar energi, inga stora ugnar behövs!	Kanske ej kostnadseffektivt för breda applikationer
Reducerad golv yta för produktion	Vissa "äldre" formuleringar har s.k. post-cure instabilitet, gulnar i solljus!
Låg temperatur process! Lösningmedelsfri! Kan limma, coata på låg temp smältande plaster.	Syreinhibering, problem i vissa applikationer! Gäller dock ej UV-epoxi.
Mycket snabb produktion, härdar blixtnabbt	Limmet, lacken kan vara klassificerad: Irriterande!
Möjlighet till In-line process och minimal tillv steg	Ej FDA klassat.
Tillgång till, en rad olika kemier, formuleringar, mycket att välja på!	Några leverantörer har USP class 6 (ISO 10993) som t.ex. Panacol och Epoxy Technology, Inc med flera.



Sist men inte minst! Hur verifierar du ditt ljus?

När du använder UV-Ljushärdande lim i din produktion så måste du verifiera ditt ljus! Kontrollera att glödlamporna i systemen fortfarande ger tillräckligt med ljus. En kvicksilverglödlampa degenererar inlång snabbt... redan efter 10 timmar i drift kan den ha tappat -10%, efter 100 timmar -30%. Vi har hittat lampor som tappat 50% redan efter 75 timmar! Och detta är definitivt inte bra. Råd bot på detta och skaffa dig en UV-mätare, en s.k. Radiometer: Tänk på att olika s.k. Radiometers kalibreras efter olika standarder, en amerikansk resp europeisk mätare kan ge helt olika värden!!!



GENERELLA DATA:

	AKRYLAT	EPOXI
Härd funktion:	Fria radikaler	Kationisk
"Dark cure":	Nej	Ja
Trigg härd:	Nej	Ja
Härd tid:	< 15 sek	20 – 60 sek
Värme Härd:	Option*	Option *
Krymp:	normalt 2-4 % **	normalt 1-2 % **
Tg:	normalt <+100 C***	upp till +210 C
Arb temp:	normalt –40 till +150 C	normalt –50 till >+200C
H ₂ O absorp:	1-4%	0,5 – 2%
Hälso – Klass:	Irriterande Xi	Irriterande Xi
Lukt:	Karakteristisk akryl doft	Vanligen ingen, eller liten
Utgasning:	Normal	Låg
LC försegling:	Nej	Ja

* = Somliga UV-lim behöver en värmebakning efter ljushärdning för att nå full härdning. Samt att en värmebakning oftast ger mindre utgasning.

**= Om limmet ifråga har en hög fyllnadsgrad av t.ex. aluminiumoxid så blir självfallet den linjära krympningen i materialet mindre!

***= Förekommer enstaka akrylater med Tg över +100C, vanligen är dessa s.k. hybridsystem.

Förklaringar:

"Dark Cure" = ett begrepp som betyder att limmet sluthärdar efter att ljuset avlägsnats.

Trigger härdande = betyder, att man initierar limmet med en liten dos ljus, därefter har man en kort stund på sig att montera sina detaljer och därefter börjar själva sluthärdningen, som i regel kan påskyndas med lite värme.

Tg = Glasomvandlingstemperatur, (Eng: Glass Transition Temp). Mjukningspunkt i materialet.

GA Lindberg AB

Tel: +46 8 703 02 00 Fax +46 8 703 03 48 info@galindberg.se www.galindberg.se

Detta dokument är skapat från varierande information på internet, samt information från våra leverantörer och partners, från lärdomar och erfarenheter under de senaste 35 åren inom lim branschen.