

BACK TO BASICS

DEEL II

UITHARDING VAN POLYESTER- EN VINYLESTERHARSEN.

Uitharding van onverzadigde polyesterharsen bij kamertemperatuur.

Polyesterharsen kunnen bij kamertemperatuur tot uitharding worden gebracht door het toevoegen van een harder en een versneller. Uitharding betekent in dit geval dat de onverzadigde polyester en de styreen waarin het is opgelost, met elkaar reageren en een vaste massa of kunststof vormen. Tijdens deze reactie ontwikkelt zich warmte en treedt er een volumekrimp op.

Achtereenvolgens doorloopt de polyester de volgende fasen:

- vloeibare fase
- geleiachtige fase
- rubberachtige fase
- uitgeharde fase

De snelheid waarmee en dus de tijd waarin deze gehele overgang plaats vindt is afhankelijk van een aantal factoren waarvan de belangrijkste zijn:

- de aard van de polyesterhars
- de aard van de harder en de versneller
- de hoeveelheid harder en versneller
- de temperatuur van de hars en de omgeving
- de hoeveelheid harsmassa of de laagdikte van het laminaat
- aanwezigheid van vulstoffen, pigmenten en andere hulpstoffen
- de verwerkingsomstandigheden

Elk van deze invloeden is verschillend en het is belangrijk voor de kwaliteit van het eindproduct deze factoren goed te kennen en waar mogelijk te optimaliseren.

Begrippen:

Onderstaand wordt een aantal vaak gebruikte termen nader toegelicht:

- harder: chemische stof die aan de hars wordt toegevoegd teneinde een uitharding tot stand te brengen. Het betreft een organisch peroxide, ook wel katalysator of initiator genoemd.
- Versneller: hulpstof die de werking van de harder regelt en versnelt.
- Vertrager (inhibitor): hulpstof die de werking van de harder kan vertragen.
- Geltijd, gateringstijd: de tijd die verloopt tussen het toevoegen van de harder/versneller en het optreden van de eerste gateringverschijnselen.

- Gel, gelling: het overgaan van de vloeibare fase van de hars naar een gelatineuze toestand. Bij het intreden van de gel kan de hars niet meer verwerkt worden.
- Exotherme warmte: de warmte die tijdens het uithardingsproces ontstaat, ongeveer vanaf het moment van gelling. De optredende warmte versnelt de verdere uitharding.
- Piek exotherm, piektemperatuur: de hoogste temperatuur welke tijdens het uitharden optreedt.
- Luchtinhibitie: het verschijnsel dat de aan de lucht blootgestelde oppervlakte van de uithardende of uitgeharde hars min of meer kleverig blijft. Een gelcoat dient bv. enige luchtinhibitie te vertonen, een topcoat daarentegen moet kleefvrij uitharden.
- Eindhardheid: de maximale hardheid die kan worden verkregen.
- Lossingstijd: de tijd die verloopt tot het product uit de mal kan worden genomen.
- Hardingstijd: de tijd die verloopt totdat een volledige uitharding is bereikt.

Werking van de harder en de versneller.

Polyesterharsen zijn samengesteld uit de eigenlijke polyester en het oplosmiddel/monomeer styreen. Beide bevatten onverzadigde groepen, de zgn. Dubbele bindingen. Het is de taak van de harder om deze te activeren zodat de dubbele bindingen van zowel polyester als styreen open gaan en met elkaar reageren, dat wil zeggen een nieuwe binding aangaan. De losse moleculen van polyester en styreen gaan daarbij over in één groot driedimensionaal netwerk, de uitgeharde polyester. In feite is het niet de harder die dubbele bindingen opent, maar wordt deze taak verricht door actieve groepen die ontstaan wanneer de harder (peroxide) ontleedt. Dit ontleden kan op gang gebracht worden door de temperatuur van het hars/hardermengsel te verhogen of door aan het mengsel een “ontledende” hulpstof toe te voegen, de versneller. De geltijd, hardingstijd en lossingstijd worden alle bepaald door de snelheid waarmee de ontleding van de harder plaatsvindt. Deze ontledingssnelheid en dus de snelheid waarmee de polyesterhars uithardt is afhankelijk van de aan de hars toegevoegde hoeveelheden harder en versneller, alsmede van de temperatuur van het harsmengsel. Daarnaast is ook de aard van de polyesterhars van invloed o.a. door het gehalte aan vertrager (inhibitor), een stof die in iedere polyesterhars aanwezig is. De hoeveelheid vertrager in de hars is mede bepalend voor de geltijd die de hars van nature al door de harsfabrikant meegeleverd krijgt. In sommige gevallen is het wenselijk dat bij de verwerking van de hars nog wat extra vertrager wordt toegevoegd teneinde een optimale verhouding tussen verwerkingstijd en uithardingstijd te verkrijgen, bv. in warme perioden.

Typen harder en versneller.

Er is een groot aantal harders voor de uitharding van polyesterharsen beschikbaar. Veel van deze harders zijn ontwikkeld voor specifieke toepassingen. De meest gebruikelijke voor verwerking bij kamertemperatuur zijn:

- methylethylketon peroxide: dit wordt meestal geleverd als een 50%-ige oplossing; andere concentraties die voorkomen zijn bv. 30%-ige en 60%-ige oplossingen. De bij MEK-peroxyde behorende versneller is kobaltversneller, meestal als 1%-ige oplossing; andere gebruikelijke concentraties zijn een 6%-ige of 10%-ige oplossing, meestal voor het “voorversnellen” van grotere hoeveelheden polyesterhars.
- Acetylacetonperoxyde: meestal verkrijgbaar in een 40%-ige oplossing. De hierbij behorende versneller is eveneens kobaltversneller.
- Benzoylperoxyde: Dit is van nature en vaste stof, die voor verwerking geleverd wordt in een 50%-ige concentratie, als een fijn poeder, een pasta, of een vloeibare suspensie. Bij benzoylperoxyde horen amineversnellers. Hiervan zijn gewoonlijk 3 typen verkrijgbaar, met verschillende reactiviteiten:
 - diethylaniline (DEA), met een geringe reactiviteit.
 - dimethylaniline (DMA), met een gemiddelde reactiviteit.
 - dimethyl-para-toluidine (DMPT), met een zeer hoge reactiviteit.

Deze versnellers worden meestal in een 10%-ige concentratie toegepast, soms ook wel geconcentreerd, d.w.z. 100%-ig.

Benodigde hoeveelheden harder en versneller.

Omdat de harder bij de chemische reactie van de hars verbruikt wordt is een zekere hoeveelheid als minimum noodzakelijk. Dit percentage ligt bij circa 1 gewichtsprocent van een 50%-ige concentratie (de meest gebruikelijke handelsvorm). Aan de andere kant kan een teveel aan harder schadelijk zijn en dient een overmaat te worden vermeden. Gemiddeld ligt het maximum bij circa 2 gewichtsprocenten, op de harshoeveelheid gerekend. Wat de versneller betreft zijn er wat grotere spreidingen mogelijk in de aan de hars toe te voegen hoeveelheden. Toch dient er een zekere verhouding tussen hoeveelheid harder en versneller in acht te worden genomen. Indien een minimale hoeveelheid harder wordt toegepast mag men niet ter compensatie de hoeveelheid versneller tot een maximum opvoeren. De kans is dan groot dat er te weinig harder overblijft voor een goede doorharding van de hars. Door middel van de percentages harder en versneller kan men binnen ruime grenzen de geltijd en in zekere mate ook de uithardingstijd en dus de lossingstijd naar believen variëren. Hoe groter het percentage harder en versneller, des te korter is de geltijd en dus de uithardingstijd. Te veel harder en versneller kan echter leiden tot een te heftige reactie met als gevolg te veel exotherme warmte, scheuren, vervorming, verkleuring e.d. Het is dus zaak te zoeken naar een goed compromis tussen de gewenste gel- en uithardingstijd aan de ene kant en de eindeigenschappen aan de andere.

Vele polyesterharsen van Jotun Polymer zijn al voorzien van een vaste hoeveelheid versneller; in dat geval is slechts een beperkte keuze van de geltijd mogelijk, nl. door het percentage harder te variëren tussen bv. 1 en 2 gewichtsprocenten. In een aantal gevallen staat onze afnemers een reeks van 2 of meer gelijksoortige voorversnelde harsen, echter met verschillende geltijden, ter beschikking, bijvoorbeeld:

	Norpol:	Geltijd: (1% catalyst no. 1, 23°C)
- zeer korte geltijd :	44 M-71	8-13 min.
- korte geltijd:	44 M-75	15-25 min.
- normale geltijd:	44 M-85	35-45 min.
- lange geltijd:	44 M-87	50-60 min.
- zeer lange geltijd:	44 M-92	70-90 min.

Naast deze variaties in geltijd kan men nog kiezen uit verschillende graden van warmteontwikkeling; dit is belangrijk indien men wil voorkomen dat een te grote warmteontwikkeling optreedt indien men dikkere lagen in één bewerking wil vervaardigen en dus ook laten uitharden. Als voorbeeld een reeks ongeveer gelijksoortige voorversnelde harsen met de gelijktijdig uit te harden laagdiktes:

	Norpol	Aanbevolen laagdiktes
- veel warmteontwikkeling:	44-70	1-4 mm
	o	1-5 mm
- matige warmteontwikkeling:	44-80	3-8 mm
- geringe warmteontwikkeling:	44-92	4-12 mm

Opm. Harstypen met een geringe warmteontwikkeling hebben vaak een lange geltijd, zodat er voldoende tijd beschikbaar is voor het opbouwen van dikke lagen in één bewerking.

Vertrager of inhibitor.

Een vertrager is een stof waarmee men de geltijd van een hars kan verlengen zonder de doorhardingssnelheid noemenswaardig te verlagen. Een vertrager kan in een aantal gevallen nut bewijzen. Wanneer men voorversnelde harsen toepast kan de geltijd n warme periodes zo kort worden dat men al

gauw minder dan de aanbevolen hoeveelheid harder zou moeten toevoegen; in dat geval is het beter om de aanbevolen gemiddelde hoeveelheid harder te gebruiken en de geltijd te verlengen door wat vertrager toe te voegen. Ook indien men zelf versneller aan de hars toevoegt en men wil een snelle doorharding combineren met een lange geltijd, kan het extra toevoegen van wat vertrager de beste oplossing zijn. De meest gebruikte vertrager is een 10%-ige oplossing van PTBC (para-tertiar-butyl-catechol). Met een toevoeging van 0.1 à 0.2% aan de hars kan men de geltijd ongeveer verdubbelen of verdrievoudigen. Een nog sterkere vertraging is meestal niet wenselijk.

Voor- en nadelen van diverse versnellers.

Kobaltversnellers:

Voorbeelden zijn: - Norpol 9800; 10%-ige kobaltversneller

- Norpol 9802, 1%-ige kobaltversneller

De voordelen van kobaltversnellers zijn:

- weinig invloed op de kleur van het eindproduct.
- Geen invloed op de stabiliteit van de hars.
- Geen verkleuring door UV-licht.
- Weinig invloed op luchtinhibitie.

De nadelen van kobaltversnellers zijn:

- gevoelig voor vocht.
- Gevoelig voor vulstoffen en pigmenten.

Amineversnellers:

De voordelen van amineversnellers zijn:

- ongevoeligheid voor vocht.
- Nagenoeg ongevoelig voor vulstoffen en pigmenten.

De nadelen van amineversnellers zijn:

- geeft aan de hars een gele tot bruine kleur.
- Verkleurt onder invloed van UV-licht.
- Vermindert de stabiliteit van polyesterhars aanzienlijk.

Keuze van het harder/versneller-systeem.

We hebben gezien dat de belangrijkste harder/versneller-systemen voor uitharding van polyester bij kamertemperatuur zijn:

- MEK-peroxyde met kobaltversneller.
- Acetylacetonperoxyde met kobaltversneller.
- Benzoylperoxyde met amineversneller.

De betekenis van het systeem benzoylperoxyde/amineversneller is echter in de afgelopen jaren sterk afgenomen en vervangen door acetylacetonperoxyde/kobaltversneller, dat minder nadelen heeft. Een nadeel van het systeem benzoylperoxyde/amineversneller, nl. het feit dat weliswaar een snelle uitharding bereikt wordt die echter minder volledig verloopt dan met andere systemen, wordt door het gebruik van acetylacetonperoxyde omzeild. Benzoylperoxyde wordt in hoofdzaak nog in plamuurpasta's toegepast en in speciale gevallen bij lage temperatuur en/of grote vochtigheid. Verreweg het meest gebruikelijke systeem is

MEK-peroxyde/kobaltversneller. In het programma van Jotun Polymer is een aantal types MEK-peroxyde opgenomen voor verschillende toepassingen.

Peroxides.

Iedere verwerker van polyesterhars kent de peroxides die in zijn werkplaats worden gebruikt voor het uitharden. De standaard peroxide die vrijwel door iedereen wordt gebruikt is de bekende MEK peroxide. Geheel afhankelijk van de applicatie technieken die worden toegepast komen in een aantal gevallen ook andere soorten peroxides voor. De algemene kennis van peroxides bij de polyesterhars verwerker is in veel gevallen beperkt tot het dagelijks gebruik van de hem bekende typen.

Dit gedeelte van back to basics gaat in op de mogelijkheden die er zijn om met peroxides te sturen in uw productie. Binnen uw productie moet er per opdracht gekeken worden naar een stuk productietechniek. Als er in die productietechniek een hogere laagdikte in een arbeidsgang gemaakt moet worden, dan zal het gebruik van de standaard peroxide de nodige problemen en dikwijls ook uitval met zich meebrengen. Basiskennis van peroxides kan op voorhand voorkomen dat er tijd en materiaal verloren gaan in de productie. Zelfs binnen de range van MEK peroxides bestaat al een grote verscheidenheid aan producten die ieder op zich, toepasbaar zijn in een niet standaard applicatie proces.

Het gebruik van de standaard hars met de standaard MEK peroxide zal voor het grootste deel van de productietijd voldoen. Indien uw omstandigheden echter sterk wijzigen kunt U in eerste instantie het percentage peroxide wijzigen. Dikwijls geeft dit niet het beoogde effect omdat met de temperatuur het geheel aan factoren die de cure en de doorharding beïnvloeden maar beperkt gecompenseerd kunnen worden door het percentage peroxide.

Afstemming van de hars op de afwijkende omstandigheden is dikwijls niet snel genoeg realiseerbaar en de risico's van het zelf toevoegen van extra versnellers of vertragers is groot. Voor de hierboven genoemde omstandigheden is het mogelijk om de productie te sturen met een ander type peroxide, zodanig dat U toch kan voldoen aan de door U gewenste gelijden en snijtijden.

De grote variëteit aan "standaard" harsen die door Jotun wordt aangeboden is voor onze afnemers een voordeel, want een op maat aangeleverd product heft voor U vele voordelen. Door onze kennis van de "hars" en de "peroxide" te combineren met uw specifieke omstandigheden kunnen wij voor een groot aantal problemen een op maat gesneden advies geven.

In deze serie gaan wij in op vier hoofdgroepen van peroxides. De meest gebruikte hiervan is de welbekende Methyl-Ethyl-Keton peroxide. Soms kortweg MEK-P genoemd. Een 50 procentige peroxide met een actief zuurstof gehalte van +/- 9%.

Tijdens het productie proces van de peroxide ontstaan in principe 3 verschillende peroxides.

- waterstofperoxide
- mono-methyl-ethyl-keton peroxide
- di-methyl-ethyl-keton peroxide.

De kwaliteit van een peroxide wordt gekenmerkt door het gehalte water dat achterblijft. Hoe lager het watergehalte, des te beter de kwaliteit.

De drie soorten peroxide kunnen onderling in verschillende verhoudingen aanwezig zijn. Deze verhoudingen kenmerken de grote verscheidenheid aan types die in de markt verkrijgbaar zijn. Een laag gehalte waterstof peroxide geeft een langere gelijden. Vanaf het moment van toevoegen van de peroxide aan de polyesterhars zullen eerst de daarin aanwezige vertragers (inhibitoren) door de peroxide worden geneutraliseerd. In sommige harsen, vooral met langere gelijden is een gedeelte van de toegevoegde peroxide noodzakelijk om deze vertragers te neutraliseren. En minimum hoeveelheid peroxide in een hars met een lange gelijden kan daardoor de uitharding aanzienlijk verstoren.

Vanaf het gelstadium gaat het mono peroxide een actieve rol spelen. Het mono peroxide bepaalt de cure in de mal totdat het zover is verbruikt dat het di-peroxide gaat reageren. Geheel afhankelijk van de uithardingsomstandigheden zal een gedeelte van het di-peroxide gebruikt worden. Het di-peroxide reageert nog door als het product al gelost is en deze reactie zal bij kamertemperatuur enige maanden in beslag nemen.

Met deze gegevens over de samenstelling en de werking van de MEK peroxide is het dus mogelijk, om bij variërende omstandigheden, producten en laminaatopbouw, de juiste peroxide te kiezen voor uw productiemethode.

Peroxides zijn altijd door middel van een zogenaamd “flegmatiserings vloeistof” geschikt gemaakt voor opslag, transport en gebruik. MEK peroxides worden voornamelijk in hoogmoleculaire vloeistoffen opgelost. Een voorbeeld is Di-octyl-phtalaat (weekmaker). De meest voorkomende verhouding is 50% peroxide en 50% flegmatiseringsmiddel. Bij het toepassen van een overmaat aan peroxide in een uithardingssysteem, voegt U de helft van het percentage peroxide, aan weekmaker toe. Vooral in chemisch resistente systemen kan dit van negatieve invloed zijn op de eindeigenschappen.

CHP – Cyclo-hexanon peroxide.

Mede door de chemische structuur van de CH peroxide, geven deze peroxides een veel rustiger verloop in uitharding dan MEK peroxides. Ook in CH peroxides komt waterstof peroxide voor en ook hier is het gehalte aan waterstof peroxide bepalend voor de geltijd. Afhankelijk van de verhouding tussen deze twee componenten zal de uitharding op een bepaalde manier verlopen. Het gehalte aan actief peroxide is in CH peroxide veelal veel lager dan in MEK peroxide. Door gebruik te maken van combinaties van flegmatiseringsmiddelen, met o.a. di-aceton-alcohol kan men bepaalde eigenschappen van het peroxide beïnvloeden. CH peroxides worden veel toegepast in blanke gelcoats en in polyester gietmassa's. Met CHP is de cure karakteristiek van grotere massa's beter te sturen en hieraan gerelateerd de piek exotherm van de uit te harden massa. CH peroxides worden ook in ISO en ISO/NPG harsen toegepast, vooral wanneer er dikkere laminaten gemaakt moeten worden.

AAP- Acetyl-aceton peroxide.

AA peroxides staan bekend als de snelle peroxides die gebruikt worden wanneer korte cycletijden vereist zijn. Ook binnen de range van de AA peroxides zijn een aantal typen verkrijgbaar. De verhouding met de ook hierin aanwezige waterstof peroxide is hiervoor bepalend. AA peroxide wordt veel toegepast in o.a. koudperstechnieken. Door de relatief snellere ontleding nadat de waterstofperoxide is weggereageerd tot aan de geltijd, ontstaan er in vergelijking met een MEK peroxide hogere piek exotherm. Omdat in vergelijking met een MEK peroxide een groter gedeelte van de peroxide ineens verbruikt wordt, is de aanvangshardheid van een product met AA peroxide hoger, maar het rest styreengehalte kan door de mindere na cure gemiddeld hoger blijven in vergelijking met MEK peroxide. AA peroxides geven in gelcoats en vooral in lichte kleuren een groenverkleuring en zijn daardoor voor gelcoats ongeschikt. In ISO en ISO/NPG harsen heeft een AA peroxide een wat grotere hoeveelheid cobalt nodig voor het bereiken van dezelfde geltijden met MEK P, de doorcure voor ontmalling is daarbij belangrijk sneller.

BP Benzoil Peroxide.

Het meest bekende gebruik van benzoil peroxide is in plamuren en vul of verlijmingpasta's. Als versneller wordt een amine verbinding gebruikt. Benzoil peroxide zal bij verhoogde temperatuur (50-60°C) spontaan tot ontleding overgaan. De stabiliteit van een harsmengsel met 2 of 4% benzoil peroxide is afhankelijk van de basishars ruim 8 uur. Met kan bij een verhoogde proces temperatuur de dagvoorraad polyesterhars met de benzoil peroxide in één keer aanmaken en daarna verwerken. Met benzoil peroxide kan men, in combinatie met een uitgebalanceerd versnellersysteem, zonder tot overdosering over te gaan geleringstijden bereiken kleiner dan 2 minuten. Het gebruik van deze peroxide in de hedendaagse productie systemen is echter beperkt.

Samenstelling MEK peroxide.

	Kat. N° 1	Kat. N° 11
1. Waterstof Peroxide	1.0	0.4
2. Mono-MEK Peroxide	6.0	3.2
3. Di-MEK Peroxide	2.1	5.7
Gehalte peroxide	9.1	9.3

- H-O-O-H

- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H-O-O-C-O-O-H} \end{array}$

C_2H_5

3. $\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H-O-O-C-O-O-C-O-O-H} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

ZIE PAG. 12

ZIE PAG 13

ZIE PAG 14 TEM 16

Versnellers.

Daar de uitharding van onverzadigde polyesterharsen en vinylesterharsen bij kamertemperatuur niet of nauwelijks gerealiseerd kan worden, dient men gebruik te maken van versnellers (ook wel ontleedende hulpstoffen genoemd). Deze versnellers brengen de polymerisatie reactie op gang. Afhankelijk van het soort peroxide dient men een bepaald soort versneller te gebruiken.

Kobaltversnellers.

Bij de methylethylketonperoxides, cyclohexanonperoxides en acetylacetonperoxides kunt u gebruik maken van de kobaltversnellers. Dit is de meest gebruikte versneller. Een kobaltversneller is een diep violette vloeistof (metaal). Welke de radicaal vormingsreactie, in combinatie met een peroxide start.

Kobaltversnellers hebben weinig invloed op de kleur van het eindproduct, geven geen stabiliteitproblemen, verkleuring door het UV-licht en hebben weinig invloed op het geven van luchtinhibitie in de hars, na inmengen van uithardingsmiddelen. Kobaltversnellers zijn, daarin tegen wel gevoelig voor vocht en invloeden van vulstoffen en pigmenten. Afhankelijk van de aanmaak grootte en de toe te voegen hoeveelheid bestaan er diverse concentraties, nl. 10%-ige, 6%-ige en 1%-ige oplossingen.

Concentraties.

Deze concentraties kobalt kunnen opgelost zijn in styreen, ftalaat weekmaker of terpentijn (white spirit). Afhankelijk van de moeilijkheidsgraad van inmengen, stabiliteit en concentratie maakt men gebruik van één van deze types. Een weekmaker geeft een betere stabiliteit, maar is moeilijk in te mengen. Voorbeelden:

- versneller Norpol 9800 > 10%-ige kobalt opgelost in white spirit
- versneller Norpol 9802 > 1%-ige kobalt opgelost in styreen.

De geadviseerde hoeveelheid kobalt versneller, uitgaand van een 10%-ige kobalt dient gevarieerd te worden tussen de 0.03 tot 0.5% berekent op de hars. De 1%-ige kobalt dient gevarieerd te worden tussen de 0.3 en 5%.

Amine versnellers.

Bij de uitharding van polyester- en /of vinylesterharsen met een benzoyl peroxide dient men gebruik te maken van een amine versneller. Daar de benzoyl peroxide meestal een poeder of pasta is, geeft dit systeem bij het verspuiten met de huidige apparatuur problemen. Het voordeel van dit uithardingssysteem t.o.v. hierboven beschreven systeem is dat deze minder vocht en temperatuurgevoelig is en nagenoeg ongevoelig voor vulstoffen en pigmenten. De mogelijke nadelen van amine versnellers zijn, dat ze een beperkte potlife geven: een gele tot bruine kleur na uitharding geven en gevoelig zijn voor UV- licht, in uitgehard stadium.

Afhankelijk van toepassing kunt U gebruik maken van een drietal amine versnellers.

Dimethylaniline (DMA)

- de meest gebruikte versneller

Diethylaniline (DEA)

- geeft een langere geltijd

Dimethylparatoluïdine (DMPT)

- deze versneller geeft zeer korte geltijden

Het benzoyl peroxide/amine systeem wordt zeer veel gebruikt bij plamuren.

Amine versnellers zijn in 10%-ige en 100%-ige concentraties te verkrijgen. Dosering van een 100%-ige dimethylaniline (DMA/Norpol 9825) 0.05 tot 0.4%. Een 10%-ige oplossing Norpol 9826 is 0.5 – 4%.

Bij zowel de diethylaniline (DEA) als de dimethylparatoluidine (DMPT) kunt U bij een 100%-ige 0.20 tot 0.4% aanhouden en bij een 10%-ige oplossing 2.0% tot 4.0% berekend op de hars.

Naast de hierboven beschreven versnellers bestaan er ook nog speciale versnellers, die meestal uit een combinatie zijn samengesteld van de eerder beschreven versnellers.

In sommige gevallen dient de amine-versneller dan als promotor. Een promotor geeft een kortere geltijd en een snellere doorharding, wat wenselijk is bij een productie met korte cyclus tijden zoals: injectie, persen en polyesterbeton. Ook wanneer men met dunne laagdiktes werkt dient men een promotor te gebruiken.

Bij vinylesterharsen is dit meestal voorgeschreven. De meest gebruikte promotor is de dimethylaniline (DMA). Toevoeging: 0.5% tot 0.10% van een 100%-ige versneller (Norpol versneller 9825).

Inhibitoren.

Inhibitoren, ook wel vertragers genoemd, zijn stoffen die de polyester- of vinylesterhars kunnen vertragen qua geltijd, zonder de doorhardingssnelheid noemenswaardig te verlagen. Wanneer men voorversnelde harsen toepast kan de geltijd in warme periodes zo kort worden dat men al gauw minder dan de aanbevolen hoeveelheid verharder zou moeten toevoegen, wat weer een slechtere doorharding geeft. De meest gebruikte vertrager is PTBC (para-tertiar-butyl-catechol). Deze vertrager is zowel in een 10%-ige als een 1.0%-ige oplossing beschikbaar in de markt. (Oplossingen in styreen en/of weekmaker ftalaat). Voorbeeld: Norpol vertrager 9853 (10%-ige oplossing) Dosering: 0.05 – 0.2% berekend op de hars.

Recepten

Bij een standaard polyesterhars maakt men meestal gebruik van 1.0% kobalt Norpol 9802 en +/- 2.0% methyl ethyl keton peroxide Norpol Catalyst N 1, indien men een snellere doorharding wenst is het mogelijk nog 0.05 – 0.1% amine (DMA 100%-ig, Norpol 9825) toe te voegen. Zodra men gebruik maakt van een acetyl aceton peroxide (Norpol Catalyst N° 3) in dezelfde gewichtsverhouding, krijgt men bij een nagenoeg zelfde geltijd een snellere doorharding.

Bisfenol en vinylesterharsen dienen te worden uitgehard met vrij veel kobalt 2.0% (1%-ige Norpol 9802) en bij dunne lagen met een extra promotor (DMA Norpol 9826 10%-ig), daarna moet een speciaal type peroxide gebruikt worden, nl. een type met een laag waterstofperoxide gehalte, i.v.m. gasvorming (Norpol Catalyst N 11).

Kruissysteem.

Bij lage temperaturen van bijv. 10 tot 15°C, of bij bv. koudpersen, is het mogelijk om de geltijd en doorhardingssnelheid van een harsmengsel aanzienlijk te verkorten. Dit door gebruik te maken van twee verschillende verharders en/of versnellers. Een korte geltijd kan verkregen worden door aan de helft van de hars naast 2.0% methyl ethyl keton peroxide nog ca. 0.5% van een 10% ige dimethylaniline (DMA Norpol 9826) toe te voegen. En aan de andere helft 1 à 2% kobalt 1%-ige (Norpol 9802) samen met een 2.0% benzoylperoxide. Door dit mengsel 50 : 50 te mengen behaalt men een korte gelerings- en doorhardingstijd.

	I	II
Hars	100 dln.	100 dln
Kobalt 1%-ige	1 dl	-
DMA 10%-ige	-	0.5 dl
MEKP	-	2.0 dln
BPO	2.0	-

Polyesterharsen: factoren die de uitharding beïnvloeden.

Polyester- en vinylesterharsen kunnen bij omgevingstemperatuur tot uitharding worden gebracht door toevoeging van een bepaalde hoeveelheid initiator (katalysator, organisch peroxide) en een versneller. De hoeveelheden die van deze stoffen worden toegevoegd bepalen voor een belangrijk gedeelte de snelheid waarmee het geleren en daarna de verdere uitharding plaatsvinden. Het is derhalve van belang behalve het selecteren van de juiste soort peroxide en versneller ook voor het toevoegen ervan te weten welke hoeveelheden het best tot het beoogde doel leiden. Naast initiator en versneller kunnen andere factoren een rol spelen bij de snelheid van polymeriseren en de uithardingsgraad die uiteindelijk bereikt wordt. We noemen als belangrijkste invloeden:

- temperatuur
- massa, laagdikte
- vulstoffen, pigmenten en andere additieven
- licht, zonnestraling
- tocht
- luchtinhibitie

We zullen deze factoren eens nader bekijken:

Temperatuur.

De polymerisatie van polyester- en vinylesterharsen is een chemische reactie. Zoals bij de meeste chemische reacties het geval is gaat ook het uitharden van harsen sneller naarmate de temperatuur hoger is. Iedere 10°C temperatuurverhoging verhoogt de reactiesnelheid met een factor 2 à 3. Zo zal een bepaalde hars die bij 20°C een geltijd van bv. 30 minuten heeft, bij 25°C reeds na ongeveer 18 minuten geleren en bij 30°C na ca. 12 minuten. Omdat zulke temperatuurverschillen in ons klimaat voor kunnen komen dient men hierop bedacht te zijn wanneer men de hars met de diverse ingrediënten gaat mengen. De beste methode om in een bedrijf tot een reproduceerbaar resultaat te komen is een goede klimaatbeheersing in de verwerkingsruimte. Een ideale temperatuur voor het vervaardigen van laminaten is 20°C à 23°C. Wanneer men er in slaagt om de werkplaatstemperatuur binnen deze grenzen te houden zal men weinig problemen ondervinden met afwijkende geltijden. Verwerkingstemperaturen onder 18°C worden ontraden, niet alleen omdat men te maken krijgt met langere geltijden, maar vooral omdat bij lage temperaturen een onvolledige uitharding plaatsvindt. Boven een temperatuur van 25°C kan men te maken krijgen met korte geltijden, zodat het wenselijk wordt om extra inhibitor aan de hars toe te voegen. Vele harsen bevatten bij levering al een versneller-systeem, waardoor het niet mogelijk is dit percentage te verlagen. Het verminderen van de hoeveelheden toe te voegen initiator is slechts in beperkte mate mogelijk; de enige mogelijkheid om in warme periodes tot een normale geltijd te komen is het toevoegen van wat extra inhibitor (bv. 0.1 à 0.2% van een 10%-ige oplossing van PTBC in styreen, zoals het Jotun product Norpol 9853). Harsen die naar tropische gebieden verstuurd worden krijgen meestal al een extra hoeveelheid inhibitor mee. Bij sommige veel gebruikte harsstypen die al voorversneld zijn bestaat de mogelijkheid om een keuze te maken uit meerdere geltijden, zodat men bij het inkopen rekening kan houden met het naderende seizoen.

Voorbeeld:

Geltijden 23C, met 1 % Catalyst No 1:

Norpol 44 M-73	-	15-20 minuten
Norpol 44 M-85		34-45 minuten
Norpol 44 M-92		70-90 minuten

Een nog betere flexibiliteit verkrijgt men echter door harsen in te kopen welke niet voorversneld zijn, bv. Norpol 44 M-25. Men kan dan zelf de versneller toevoegen en de hoeveelheid hiervan direct afstemmen op de heersende temperatuur.

Ook met de hoeveelheid toe te voegen initiator kan tot op zekere hoogte een variatie van de geltijd worden verkregen. Bij veel standaard polyesterharsen wordt een percentage van 1% MEK – peroxide aanbevolen; wordt de temperatuur wat hoger, dan mag men dit percentage verminderen tot 0.75%. Minder is beslist niet goed. Bij een lage temperatuur kan het percentage MEK- peroxide tot maximaal 2% worden opgevoerd. Overigens wijzen wij er op dat MEK- peroxides verkrijgbaar zijn met variërende reactiviteit. Dit kan bv. van belang zijn bij spuitapparatuur waarbij het peroxide niet nauwkeurig op een laag percentage ingesteld kan worden. Men kan dan kiezen voor een minder reactief type peroxide en daar meer van gebruiken.

Massa en laagdikte.

Wanneer een hars van initiator en versneller is voorzien en goed gemengd, zal het enige tijd duren alvorens het stadium van gel intreedt. Omdat er in deze periode al een chemische reactie plaats vindt zal de hars een kleine temperatuurverhoging ondergaan. Indien men de temperatuur meet in een pot hars van bv. een paar honderd gram, dan zal men zien dat, bij een begintemperatuur van 20°C, de temperatuur tot ca. 26°C is opgelopen op het moment dat de gel intreedt. Indien echter met hetzelfde harsmengsel een laminaat is vervaardigd van enkele millimeters laagdikte, dan zal de ontstane warmte snel aan de mal en de lucht worden afgegeven, zodat op het moment van geleren een nauwelijks meetbare temperatuurverhoging heeft plaatsgevonden. Hoe groter de laagdikte, des te hoger is ook de temperatuur welke voor het moment van geleren en tijdens het uitharden optreedt. Omdat de voor het geleren optredende temperatuur de reactie versnelt zal de hars in een pot of in een dik laminaat wat eerder geleren dan in een laag van 1 of 2 mm. Dit verschil in geltijd is overigens meestal beperkt tot niet meer dan enkele minuten en is dus nauwelijks storend. Bij laminaten, gietstukken e.d. kan echter wel degelijk een nadelig effect optreden bij het uithardingsverloop. In dikke laminaten en gietstukken kan de ontstane reactiewarmte niet voldoende afgevoerd worden en hoopt zich op, vooral in de kern. Deze warmte doet de reactie nog sneller verlopen, waardoor er een kettingreactie plaatsvindt en plaatselijk een zodanig hoge temperatuur optreedt dat verkleuringen, krimpeffecten en barstjes ontstaan. Men spreekt dan wel van “verbranden”. Veelal is dit ongewenst en moeten maatregelen genomen worden om dit te voorkomen of te beperken. Dit kan door minder grote laagdiktes ineens op te brengen, door type en hoeveelheid initiator en versneller aan te passen, of door een andere harskeuze. Sommige harstypen zijn verkrijgbaar met variërende temperatuurontwikkeling, waardoor het mogelijk is de keuze af te stemmen op de voorziene laagdikte van een laminaat.

Voorbeeld:

<u>Harstype:</u>	<u>Aanbevolen laagdikte:</u>
Norpol 42 – 70	1 – 4 mm
Norpol 42 – 71	2 – 6 mm
Norpol 42 – 80	3 – 7 mm
Norpol 42 M – 92	5 – 15 mm

Het is niet raadzaam om een harstype, bedoeld voor grote laagdiktes, in zeer dunne laminaten toe te passen, omdat daardoor een te trage doorharding kan plaatsvinden.

De invloed van additieven.

Indien men aan een hars stoffen toevoegt die nodig zijn voor een goede verwerking of voor bepaalde gebruikseigenschappen, dient men zich tevoren te vergewissen van eventuele invloeden van deze stoffen op de reactiesnelheid en de graad van doorharding.

Veel pigmenten bv. zijn voor polyesters niet geschikt omdat ze de uitharding te veel vertragen. De speciale pigmentpasta's welke door o.a. Jotun Polymer worden aangeboden zijn zorgvuldig geselecteerd en zijn dan ook nauwelijks van invloed op de uitharding. Desondanks dient men zich te houden aan de aanbevolen hoeveelheden, omdat een te royale toevoeging vertragend kan werken op de uitharding en de maximale eigenschappen niet worden verkregen. De meeste vulstoffen die voor toevoeging aan harsen op de markt worden gebracht hebben geen of weinig invloed op de uitharding, mits ze droog zijn. "Vreemde" vulstoffen moeten eerst op hun bruikbaarheid getest worden. Ook pasta's en vloeistoffen voor het verkrijgen van vlamdovende eigenschappen zal men kritisch moeten bekijken, aangezien ze vaak een weekmakend effect op harsen hebben. Soms worden vulstoffen in zeer grote hoeveelheden aan harsen toegevoegd, bv. in polyesterbeton. Let er in dat geval op dat deze vulstoffen minstens op de verwerkingstemperatuur gebracht zijn en dat ze droog zijn. Omdat grote hoeveelheden vulstof veel van de reactiewarmte van de hars opnemen, kan het raadzaam zijn hiervoor een reactief harsstelsel te kiezen.

Licht

Diffuus daglicht en normaal kunstlicht zijn niet of nauwelijks van invloed op de geltijd en de uitharding van de harsen. Ultraviolette straling heeft alleen in combinatie met speciale uithardingssystemen een versneld effect. In sommige gevallen wordt UV- straling met behulp van UV- lampen gebruikt om polyesterhars te polymeriseren. Infraroodstraling heeft een sterk versnellende invloed op het geleren en het uitharden; het is derhalve af te raden de hars te verwerken in direct opvallend zonlicht, omdat hierdoor de geltijd sterk verkort wordt en voortijdige reactie kan plaatsvinden.

Tocht

Indien een sterke luchtstroom over een laminaat plaatsvindt, zal extra styreen verdampen en dit heeft een afkoelende werking. Dit zal in een laminaat niet van grote invloed zijn, bij een gelcoat kan dit echter leiden tot een zodanige afkoeling, gepaard gaande met een tekort aan styreen in de dunne laag, dat een sterk vertraagde uitharding het gevolg is. Dit kan leiden tot een onvoldoende weerstand tegen een volgende laag vloeibare hars die op de gelcoat wordt aangebracht, met als gevolg oplossen of rimpelen van de gelcoat. Voorkom derhalve een te sterke afzuiging bij een gelcoat of laminaat wanneer de gel nog niet is begonnen.

Luchtinhibitie.

Bij alle open mal technieken is een deel van de nog niet in geltoestand verkerende hars aan de lucht blootgesteld. Daarbij treden twee verschijnselen op.

- uit de hars die direct aan de lucht is blootgesteld verdampt een deel van de daar aanwezige styreen. Dit heeft tot gevolg dat in dit dunne oppervlaktelaagje te weinig styreen overblijft voor een goede uitharding van dit dunne toplaagje.
- Zuurstof uit de lucht lost enigszins op in hetzelfde oppervlaktelaagje van de hars. Deze zuurstof heeft een sterk vertragend effect op de uitharding van de hars in dit dunne toplaagje. Men noemt dit verschijnsel "luchtinhibitie" of ook wel "zuurstofinhibitie".

Beide invloeden zorgen er samen voor dat de aan de lucht blootgestelde hars niet goed uit kan harden. Het dunne laagje niet uitgeharde hars voelt dan ook gedurende enige tijd wat kleverig aan en blijft enigszins ruiken. Meestal is de kleverigheid na een paar dagen wel weg; de dunne laag is dan echter niet uitgehard, maar slechts opgedroogd en heeft geen sterkte eigenschappen of weerstand tegen water en chemische stoffen. Omdat dit laagje maar zeer dun is (10 à 30 micron) is de nadelige invloed niet erg groot. Wanneer deze laag in aanraking komt met water of vochtige lucht zal de opgedroogde hars gaan verzeppen, hetgeen zichtbaar wordt doordat het laagje wit en ondoorzichtig wordt. Na verwijdering met een oplosmiddel of door borstelen is het probleem over, maar zijn de glasvezels van een laminaat onvoldoende beschermd door hars. Het hierboven beschreven kleeflaagje treedt niet op wanneer in de hars een kleine hoeveelheid vaste paraffine is opgelost. Deze paraffine vormt een dun vlies aan de oppervlakte, waardoor zowel de verdamping van styreen als de luchtinhibitie zodanig worden bedwongen dat geen kleeflaag ontstaat. Sommige harsen, waaronder ook de zogenaamde LSE harsen zijn door de harsfabrikant al van een kleine

hoeveelheid paraffine voorzien, zodat hierbij geen kleeftlaag optreedt. Ook topcoats bevatten paraffine. Een topcoat heeft als belangrijkste functie het afdekken van glasvezels aan de ruwe zijde van een laminaat, maar dient tevens om een kleefvrij oppervlak te verkrijgen. Voorts zorgt een topcoat er voor dat de er mee behandelende oppervlakte niet langdurig naar styreen blijft ruiken.

Het verschijnsel van luchtinhibitie kan verder vooral storend werken wanneer een gelcoat is aangebracht in negatieve mallen. Wanneer een gelcoat d.m.v. spuiten of met de kwast in een mal is aangebracht verdampt een deel van de styreen uit de oppervlakte. Omdat deze styreendampen zwaarder zijn dan lucht, blijven ze in de mal hangen. Die styreendampen reageren met zuurstof in de lucht, waarbij een chemische verbinding ontstaat die zeer vertragend werkt op de uitharding van de gelcoat. Deze blijft dan lang vloeibaar en kleverig en kan zelfs onvoldoende uitharden. Men kan dit verschijnsel voorkomen door de mal na het aanbrengen van de gelcoat te kantelen, zodat de styreendampen er uit “vallen” of men kan de styreendampen voorzichtig wegzuigen.

De uithardingsgraad van polyester- en vinylesterharsen.

Wanneer de hars eenmaal begonnen is met het geleren zullen de harsmoleculen via styreen “bruggen” met elkaar verbonden worden. Dit chemische proces verloopt in het begin, afhankelijk van de temperatuur, vrij snel, maar naarmate de uitharding vordert gaat het steeds langzamer. Ook wanneer de hars al goed uitgehard lijkt te zijn vindt er nog steeds een reactie plaats die in theorie pas ophoudt wanneer alle hars en styreenmoleculen in één groot molecuul met elkaar verbonden zijn. In feite wordt deze ideale toestand nooit bereikt en moeten we met iets minder genoegen nemen. Voor het bereiken van zo goed mogelijk mechanische eigenschappen, duurzaamheid en chemische resistentie is het van groot belang dat de ideale uitharding zo dicht mogelijk wordt benaderd. Dit is mogelijk door vooral te letten op alle volgende punten:

- het juiste uithardingssysteem, d.w.z. de bij de hars en de toepassing best passende combinatie van initiator en versneller, alsmede de juiste hoeveelheid hiervan.
- Het verwerken van de hars bij tenminste de aanbevolen temperatuur
- Het voldoende tijd nemen voor de uitharding bij de aanbevolen temperatuur
- Het naharden van de hars bij verhoogde temperatuur.

Indien de hars is verwerkt bij normale temperaturen, d.w.z. bij 18 à 23 °C, zal het circa 3 weken bij deze temperatuur duren totdat men kan aannemen dat een “redelijke” graad van uitharding is verkregen. Bij langer wachten zullen de eigenschappen nog verder verbeteren maar voor vele toepassingen is deze uithardingsgraad “voldoende”. Echter, indien men de optimale eigenschappen wil verkrijgen is een verdere doorharding noodzakelijk. Dit is met name voor kritische toepassingen van belang, zoals bij producten welke een maximale chemische resistentie, temperatuurbestandheid of mechanische eigenschappen en hardheid moeten bezitten. Vooral een optimale chemische bestandheid is alleen te verkrijgen bij een maximaal uitgeharde hars en een naharding bij verhoogde temperatuur is dan ook beslist noodzakelijk. Om vast te stellen in welke mate de doorharding van een hars heeft plaatsgevonden staan ons diverse methoden ter beschikking. Daartoe kunnen we de volgende metingen verrichten:

- de hardheid van de hars (Barcol, Persoz-hardheid)
- het reststyreeengehalte
- het HDT (heat distortion temperature)

Geen van deze methoden is echter geschikt om onmiddellijk aan een eindproduct vast te kunnen stellen hoever de doorharding gevorderd is. De eenvoudigste test is het bepalen van de hardheid met een Barcol hardheidsmeter. Deze methode is echter alleen goed geschikt voor niet-versterkte hars, dus voor gelcoats van voldoende laagdikte. Maar ook dan nog is de bepaling niet erg nauwkeurig en kan alleen een indicatie verkregen worden over de doorharding. De andere beproevingen zijn nauwkeuriger, maar kunnen alleen in een daarvoor uitgerust laboratorium worden uitgevoerd. De beste methode is de bepaling van het reststyreeengehalte, d.w.z. men stelt vast hoeveel niet gebonden styreen na een bepaald tijdsverloop nog in het uitgeharde product voorhanden is. Bij uitharding van een ca. 4 mm dik laminaat met de gebruikelijke

hoeveelheden MEK peroxide en kobaltversneller kan men bij een uithardingstemperatuur van 20°C de volgende gemiddelde reststyreen gehalten vaststellen:

	<u>Ortho – hars</u>	<u>iso – hars</u>	<u>vinylester</u>
Na 24 uur	5%	8%	8%
Na 8 dagen	3.5%	6%	6.5%
Na 15 dagen	3%	5%	5.5%
Na 28 dagen	2.5%	4.25%	5%

Zonder temperatuurverhoging gaat het reststyreeengehalte na 1 maand nog maar langzaam omlaag, ten dele echter ook door verdamping uit het laminaat. Wanneer geen al te hoge eisen aan en product worden gesteld zal een zeker gehalte aan reststyreen geen probleem vormen. Voor andere producten echter, bv. wanneer een maximale chemische resistentie verlangd wordt, moet zoveel mogelijk van de nog aanwezige styreen alsnog gebonden worden door naharding bij verhoogde temperatuur. Daarbij dient men te streven naar een reststyreenpercentage van minder dan 1% of liever nog maximaal 0.5%. Dit gebeurt met name bij opslag- en transporttanks voor chemische stoffen en levensmiddelen, buizen en bv. ook zwembaden. Naharding is ook wenselijk voor producten die snel in gebruik genomen moeten worden of die een verbetering van de mechanische eigenschappen behoeven. Een aparte groep vormen de zelfdovende of vlamvertragende harsen. De beste zelfdovende eigenschappen worden alleen verkregen indien geen resten vrij styreen meer in het laminaat voorhanden zijn.

De temperatuur waarbij wordt nagehard is afhankelijk van de gebruikte hars en het uithardings systeem. Hoe hoger de temperatuur, des te beter de doorharding plaatsvindt. De beste naharding vindt plaats wanneer deze temperatuur de “heat distortion temperature” van de gebruikte hars benadert. De tijd voor deze naharding kan men stellen op tenminste 2 uur, bij voorkeur echter nog enkele malen langer. In de praktijk is de ideale nahardingstemperatuur slechts in weinige gevallen haalbaar en moet men genoegen nemen met een lagere temperatuur, dan echter wel gedurende langere tijd. Het is moeilijk hiervoor vaste richtlijnen te geven, daar dit afhankelijk is van harstype, laagdikte en gestelde eisen. In veel gevallen worden niet al te hoge eisen gesteld en wordt met naharding gedurende een aantal uren tot een etmaal bij 35° à 50°C al veel bereikt. Voor een optimale chemische resistentie echter is een temperatuur van 80°C of meer gewenst. Producten die met levensmiddelen in aanraking komen en dus de smaak niet mogen beïnvloeden vereisen nog een nabehandeling met stoom. Hieronder volgt nog een overzicht van de gemiddelde reststyreegehalten in een met MEK peroxide en kobaltversneller uitgeharden laminaat van 4 mm dikte, dat 24 uur later gedurende 8 uur bij 80°C werd nagehard:

	<u>Ortho hars</u>	<u>iso hars</u>	<u>vinylester</u>
Na 24 uur bij 20°C	5%	8%	8%
Na 4 weken bij 20°C	2.5%	4.25%	5.5%
Na 24 uur bij 20°C			
Gevolgd door 8 uur bij 80°C	0.2%	0.4%	0.5%

Heat distortion temperature (testmethode ASTM D 648-82.

De “heat distortion temperature” (HDT) of warmtevervormingstemperatuur is een waarde die enig inzicht geeft in de temperatuurbestandheid van een uitgeharden hars. Deze waarde wordt vastgesteld door een op 2 punten ondersteund en in het midden met een bepaald gewicht belast proefstaafje bloot te stellen aan oplopende temperaturen. Op zeker moment zal het proefstaafje een bepaalde doorbuiging ondergaan. De temperatuur waarbij dat gebeurt noemt men de warmtevervormingstemperatuur of HDT. De proef wordt alleen gedaan bij onversterkte harsen en dient eigenlijk alleen om de warmtebestandheid van harsen te vergelijken. Omdat bij de warmtevervormingstemperatuur de mechanische eigenschappen van een hars en dus ook een laminaat sterk verminderen wordt de HDT waarde vaak gehanteerd om de maximale gebruikstemperatuur van een product aan te duiden.

De HDT waarde zoals deze meestal in de data gegevens van een hars vermeld wordt is de optimale waarde die bij een goede uitharding haalbaar is. Vele orthoftaalzure harsen hebben een HDT van 60 à 90°C; bij isoftaalzure harsen is dit veelal enkele tientallen graden hoger, tot ca. 125°C. Sommige vinylesterharsen kunnen een waarde van 160°C bereiken. De HDT van elke hars is in principe alleen haalbaar wanneer die hars wordt uitgehard of nagehard bij ongeveer die temperatuur. Indien een hars een laag HDT heeft zal ook zonder naharding een warmtevervormingstemperatuur bereikt worden die slechts weinig onder de voor die hars geldende HDT ligt. Hoe hoger echter de HDT van een hars is, des te moeilijker is het om die waarde te bereiken. Zo zal een hars met een HDT van 100°C zonder naharding bij verhoogde temperatuur daar enkele tientallen graden onder blijven.

Het moge duidelijk zijn dat voor producten die een goede temperatuursbestandheid moeten bezitten, behalve een juiste harskeuze ook een naharding bij verhoogde temperatuur nodig is.

Meetmethoden.

Zoals in het gedeelte over de eigenschappen van polyesterharsen in leveringsvorm is verteld, worden deze eigenschappen met bepaalde apparatuur gemeten.

Van iedere batch polyesterhars die wordt gemaakt worden een aantal specifieke waarden zoals viscositeit en geltijd bepaald. Niet alle gegevens worden bepaald, want krimp is afhankelijk van het styreen percentage en door het bepalen van het styreen gehalte valt de krimp voor een bepaalde hars altijd binnen de waarden die voor die hars gelen. De twee meest belangrijke gegevens voor een hars die in de fabriek bepaald worden en op een leverings specificatieblad voorkomen zijn de viscositeit en de standaard geltijd. Bij het meten van de specificaties van een hars moet men aan een groot aantal voorwaarden voldoen voordat men de meting kan verrichten. De meetapparatuur moet beschreven zijn en voldoen aan de eisen van de nauwkeurigheid waarvoor de meting wordt toegepast. De meetomstandigheden de omgeving, moet ook voldoen aan een aantal minimum voorwaarden. Het monster, waaraan de meting wordt verricht moet ook aan een aantal criteria voldoen om er een meting mee uit te kunnen voeren. Als voorbeeld, kan men bepalen dat elk monster dat langer dan 24 uur in een plastic verpakking heeft gezeten, ongeschikt is voor het bepalen van een eigenschap die moet voldoen aan een specificatie. Alleen door het stellen van strenge regels kan men ook na maanden een monster van een klant vergelijken met het originele monster dat van iedere batch bewaard wordt. U kunt zich voorstellen dat een productie eenheid als de gelcoatfabriek van Jotun in Sandefjord over een enorm aantal van dat soort productie monsters moet beschikken.

Ongeacht wat voor soort vraag of opmerking er over een product gemaakt wordt, het chargennummer, dat altijd op de verpakking staat, is de enige manier om uit die enorme verzameling blikjes het originele monster terug te vinden. Ook voor onze afnemers is het noteren van het chargennummer bij binnenkomst van het product een goede zaak. Het komt voor dat er binnen één zending twee chargenummers worden aangeleverd en daarmee kan men bij bepaalde productietechnieken rekening houden. Ook kan men dan bij eventuele vragen over het product direct het chargennummer noemen.

Viscositeit Cone & Plate.

Deze viscositeitsmeting zegt iets over de viscositeit van de polyesterhars bij hoge afschuifkrachten. Hoge afschuifkrachten treden op bij het verwerken van de hars met de spuit, roller of kwast. De eenheid die hiervoor gebruikt wordt is N/mm². In de reologie spreekt men van "reciproque seconden" een kracht per tijdseenheid. Vanuit meettechnisch oogpunt een zeer eenvoudige meting waarvoor maar weinig materiaal nodig is. Met 3 gram kan men reeds een meting verrichten. De opbouw van het apparaat is dusdanig dat deze drie gram binnen een zeer korte tijd op de gewenste meettemperatuur is gebracht. Door de turbulentie die ontstaat in de vloeistof tijdens het meten zal de styreen snel verdampen. Langer als 30 seconden kan men een monster niet meten, het resultaat is dat indien men langer dan noodzakelijk het monster meet, de wijzer die de viscositeit aangeeft langzaam op ziet lopen.

Conclusie: de viscositeit neemt toe, er verdampt styreen. De uitvoering van het apparaat is dusdanig dat de meetnauwkeurigheid maximaal 20 mPa.s op de afleesschaal. Men kan vrij nauwkeurig tot op 5 mPa.s de

waarde schatten. Deze nauwkeurigheid is ruim voldoende voor de toepassing en heeft in de praktijk zijn waarde bewezen.

Brookfield viscositeit.

De Brookfield viscosimeter stamt uit de USA en wordt door de verf en polyesterindustrie in Europa gebruikt als basismetapparaat voor het meten van de viscositeit. Het meetprincipe is een veerbalans, waaraan verschillende maten en vormen van meetspindels worden bevestigd.

- hoe kleiner de spindel, hoe hoger de viscositeit die gemeten kan worden.
- hoe lager de viscositeit van een product, des te groter moet de spindel zijn.

Omdat de Brookfield viscosimeter met verschillende snelheden kan meten is het noteren van de snelheid waarbij gemeten wordt van belang. Vooral bij tixotrope harsen is de snelheid bepalend voor de waarde die men voor de viscositeit vindt.

De basisgegevens die bij een Brookfield viscositeit horen zijn:

- meettemperatuur
- spindelnummer
- snelheid

Voor een Brookfield meting is een monster van minimaal 250 tot 350 gram nodig om een meting uit te kunnen voeren. Het op temperatuur brengen van een dergelijk monster vereist de nodige tijd, want de temperatuur afwijking mag niet meer bedragen dan 0.2°C. De warmte geleidbaarheid van een monster polyesterhars is slecht in vergelijking met water, dus moet men het monster regelmatig controleren en doorroeren. Om de tixotropie van een monster polyesterhars te bepalen mag men niet meten aan een monster waarvan de tixotropie verstoord is. Vanaf het moment dat het monster op temperatuur is, neemt men een minimumtijd van 20 minuten in acht om de tixotropie te laten herstellen. Bij deze meetmethode is het dus belangrijk dat men de tijd en volgorde van handelingen op de juiste wijze in acht neemt, anders is de waarde die men afleest van de meting niet te vergelijken met andere metingen.

Tixotropie.

De verschillende snelheden van de Brookfield viscosimeter maken dit apparaat geschikt voor het bepalen van de TIX-INDEX. Door twee metingen uit te voeren met dezelfde spindel maar bij twee snelheden die een factor tien verschillen en de uitkomst van die twee metingen op elkaar te delen verkrijgt men de TIX-INDEX. De waarde van de tix-index zal voor standaard tixotrope harsen rond de "3" uitkomen. Lagere waarden geven een lagere tixotropie aan, hogere waarden geven aan dat de polyesterhars vooral in verticale applicaties niet snel uit zal zakken (draineren).

Tixotropie is een eigenschap van de hars die sterk afhangt van de "historie" van de hars. Zoals bij de bepalingsmethode al opgemerkt is de tixotropie afhankelijk van de tijd die het tixotropiemiddel heeft om waterstofbruggen te vormen. De vorming van waterstofbruggen is sterk afhankelijk van een aantal factoren die bij "hulpstoffen" is behandeld. Het tixotrope gedrag van een gelcoat is door de keuze van de vulstoffen en tixotropiemiddelen anders dan van een standaard tixotrope polyesterhars. De tixindex van een gelcoat kan een veel grotere variatie hebben dan van een lamineerhars.

Geltijd.

Het bepalen van de geltijd gebeurt bij Jotun met standaard meetapparatuur. Er wordt 100 gram hars +/- 1 gram afgewogen en er wordt 1 gram katalysator No 1 toegevoegd. Het monster is vooraf op de meettemperatuur van 23°C +/- 0.2°C gebracht en er wordt minimaal 1 minuut met een RVS spatel geroerd. Daarna wordt de hars in het waterbad teruggezet, onder de geltimer, een dompelspindel wordt aan de geltimer bevestigd, de timer slaat automatisch af wanneer de weerstand van de gelerende hars zo groot wordt dat de microswitch geactiveerd wordt. Deze meetmethode is de meest eenvoudige, maar zoals hierboven

beschreven moet men toch aan een groot aantal voorwaarden van meettechniek voldoen om reproduceerbare gegevens te verkrijgen.

Het gebruik van een blikje of een glazen pot kan al een verschil van enkele minuten geven. De peroxide die men in Noorwegen gebruikt voor het bepalen van de geltijd voor de specificatie is in ieder geval van een andere productie nummer dan hier in Nederland. Als Noorwegen $23 + 0.2^{\circ}\text{C}$ in het waterbad heeft en hier meten wij "toevallig" met $23 - 0.2^{\circ}\text{C}$ dan is de afwijking van het standaard voorschrift binnen de toleranties van de meetmethode. Bij kritische toepassingen kunnen al deze factoren de meetwaarde op de rand of net buiten de voor de hars bepaalde specificatie brengen. Vooral bij machinale verwerking van de polyesterhars is het van groot belang dat er een goed samenwerkingsverband bestaat met onze afnemers om discussies over deze afwijkingen te voorkomen.

Voor harsen die machinaal worden verwerkt kunnen voor het bepalen van het reactieve gedrag met andere meetmethoden worden gemeten. Dit zijn de ISO en ASTM methoden waarbij het temperatuur verloop van een monster precies gevolgd wordt door een thermokoppel en een temperatuur/tijd schrijver te gebruiken. Bij deze methodes is een bepaald traject van de curve tussen vastgestelde temperatuur grenzen de "geltijd" en de "tijd tot Piek Exotherm". Deze methodes geven veel inzicht in de eventuele verschillen tussen diverse charges van een polyesterhars, maar moeten wel naar de verwerkingspraktijk vertaald worden om een relatie tussen meetgegevens en productie vast te stellen.

Krimp.

Bij een polyesterhars behoort krimp. Chemisch gezien kan men beredeneren dat de krimp recht evenredig is met het aantal dubbele bindingen per volume eenheid in een polyesterhars.

R1-C=C-R2

Dubbele binding tussen twee koolstofatomen.

Op een datablad staat vrijwel altijd het percentage krimp vermeld die de betreffende hars na volledige uitharding vertoond. De praktijk is echter iets anders, want krimp manifesteert zich daar onder de zeer uiteenlopende omstandigheden van applicatie technieken en uithardingssystemen dikwijls op een andere wijze.

Voor de vloeibare hars meet men de soortelijke massa met een pyknometer met geijkt volume. Van een uitgehard stuk polyester kan men het volume officieel bepalen volgens de aloude wet van Archimedes. Deel de soortelijke massa's op elkaar.

Formule

$$100 - \frac{\text{Sm-vloeibaar}}{\text{Sm-vast}} \times 100 = \% \text{ volume krimp}$$

Hardheidsmetingen.

Voor de praktijk is het gebruik van de Barcol 934-1 het meest gebruikte instrument om hardheid te meten. Het meetprincipe is eenvoudig.

Een exact gedefinieerde naald en een drukveer worden op een meetklokje zo afgeregeld dat de naald bij een bepaalde weerstand een waarde aangeeft. Bij het indrukken van de naald in een oppervlak verloopt de aanwijzer zeer snel. Een geoefend oog kan de hoogste uitslag van de naald redelijk tot op 2 punten nauwkeurig bepalen. Dit instrument wordt vooral gebruikt om de uitharding van laminaten en vormstukken te volgen. Metingen op een gevulde polyestermortel geven afwijkende resultaten, want de kans is relatief groot dat men precies op een partikel silicium meet in plaats van in de hars. De minimum dikte om een relatief betrouwbare meetwaarde te verkrijgen is 1 mm. Bij het meten van gelcoats die plaatselijk te dun

opgebracht zijn en niet aan de minimale 0.5 mm dikte voldoen, meet men het laminaat i.p.v. de gelcoat. Bij oordeelkundig gebruik is het een betrouwbaar instrument om de mate van uitharding te bepalen.

Omgaan met verharders en versnellers.

De verharders zijn de meest agressieve stoffen waar men mee werkt bij de gehele polyester/vinylesterhars verwerking. Ondanks de lage percentages waarmee gewerkt wordt dient men toch heel voorzichtig met deze stoffen om te gaan.

Peroxides moeten als brandgevaarlijke stoffen beschouwd worden. Daarnaast zijn ze thermisch gevoelig. Zodra een peroxide te warm wordt, begint deze uit zichzelf te ontleden waardoor weer een grote hoeveelheid warmte vrijkomt. De reactie is niet meer te stoppen, deze ontleding kan zonder vlammen plaatsvinden, de dampen die hierbij ontstaan zijn echter explosief.

De opslagtemperatuur van peroxides is dus een belangrijke parameter. Opslagtemperaturen dienen te liggen tussen 10 en 30°C.

Om hoeveelheden tot +/- 100kg op te slaan is een aparte ruimte of kast (kist) voldoende. Wel dient deze binnenconstructie van onbrandbaar materiaal te zijn. Voor het opslaan van hoeveelheden van meer dan 100 kg dient men een apart gebouw te hebben, verwijderd van de werkruimtes; kantoren e.d. Voor de opslag van +/- 1000 kg peroxide dient men minimaal 25 meter bij andere gebouwen vandaan te blijven. Voor een opslag van 10 ton minimaal 40 meter. Tevens moet het gebouw aan bepaalde richtlijnen voldoen, zoals onbrandbaar materiaal, lichte dakconstructie (bij explosie), deur naar buiten openstaand, ventilatie, vloeistofdichte vloer, explosievrije verlichting, brandblusinstallatie e.d.

Bij het aftappen, afwegen en het toevoegen van peroxide aan de polyester/vinylesterhars dient men niet te spatten met deze vloeistof. Tijdens deze werkzaamheden dient men een veiligheidsbril of een gelaatscherm te dragen ter bescherming van huid en ogen. Mocht door ondachtzaamheid toch peroxide in het oog terecht zijn gekomen dient men direct te spoelen met veel water gedurende tenminste 15 minuten en direct een arts raadplegen.

Bij het inademen en inslikken dient men direct grote hoeveelheden water of melk te drinken en medische hulp worden ingeschakeld. Bij inademing moet de persoon zo snel mogelijk in de frisse lucht gebracht worden en onder medisch toezicht brengen voor minimaal 24 uur.

Contact met de huid dient ook vermeden te worden, bij contact spoelen met water en zeep en daarna verzachtende zalf aanbrengen.

Vervuilde kleding direct uittrekken en op de juiste wijze reinigen.

Hanteren.

- niet gooien met peroxide in verpakking
- alleen flexibele verpakking gebruiken, die geschikt is voor het opslaan van peroxides
- verpakking na gebruik direct weer afsluiten
- direct contact met versnellers of andere metalen vermijden
- niet roken, geen open vuur, vonken e.d. tevens peroxide weg houden bij warmtebronnen zoals radiatoren e.d.
- geen peroxide teruggieten na gebruik in kan, daar deze vervuild kan zijn
- niet te veel peroxide op de werkvloer
- vermijd morsen, indien dit toch het geval is, de peroxide absorberen met een absorptiemiddel zoals vermiculiet of perliet. Dit goed benatten met water en opscheppen in plastic zak en emmer. Daarna afvoeren als chemisch afval.

Versnellers.

Versnellers zijn zowel in geconcentreerde kwaliteiten te verkrijgen, als in oplossingen in styreen, ftalaat of terpentine. De brandbaarheid is dus zeer afhankelijk van het vlampunt van deze producten.

Indien men versneller moet toevoegen aan de hars, moet deze eerst goed doorgemengd worden, voordat een peroxide kan worden toegevoegd.

Daar sommige versnellers een bepaalde giftigheid hebben moet U inademen van dampen vermijden en contact met de huid vermijden.