

# Het verhaal van V

## V : Vinyl-Ester systemen: 1-component met initiators

**Vinyl-Ester systemen:** 1-component vrij-radicaal gekatalyseerde co-polymerisatiereactie van Vinyl-Ester harsen.

De reactie wordt gestart met initiators, “katalysator” en accelerator” genoemd. De “accelerator” activeert de “katalysator” (breekt het in radicalen) en deze laatsten initiëren de co-polymerisatie vernetting van de vinyl-ester prepolymeren met styreen. Ze vormen een 3D-PEPS (driedimensionale polyester-polystyreen) matrix.

*Hmmm...? : Je kan dit vergelijken met een houtvuur. Hiervoor heb je een lucifer en een luciferdoosje nodig. Wrijf de lucifer over het luciferdoosje om het te doen ontvlammen. Steek de brandende lucifer in de houtstapel. Als de houtstukjes proportioneel, goed gestapeld en niet (te) nat zijn, zullen ze vuur vatten en stapel zal volledig opbranden. Als het kouder is heb je een groter vlammetje nodig.*

Vinyl-Ester systemen hebben de hoogste chemisch-thermische resistentie (zelfs hoger dan polyesters) omdat er geen reactieve groepen overblijven in de matrix: geen reactieve eindgroepen (-OH, -COOH), geen resterende dubbele koolstof-koolstof verbindingen (= onverzadigd, (vinylgroep = ethenylgroep = onverzadigde eindgroep)).

Vinyl-Ester (VE) systemen, zoals de meeste harssystemen, krimpen gedurende de uitharding (polymerisatie). Het volume van de vaste vorm is kleiner dan de vloeibare vorm. VE systemen, zoals onverzadigde polyester (UP) en epoxy (E) systemen, zijn niet erg elastisch en daarom zal de krimp een hoop interne spanning (stress) creëren. Hoe dikker de laag, hoe signifikanter dit wordt. Daarom worden in dikke systemen vaak krimpvoegen voorzien om te vermijden dat het zou barsten tijdens de uitharding. Als het niet barst tijdens de uitharding is er zoveel interne spanning aanwezig dat een thermische en/of mechanische schok het kan doen barsten. Meestal wordt dit probleem “opgelost” door vulstoffen (kwarts, matten, vezels, pigmenten,...) toe te voegen aan het hars, om het relatieve aandeel van het hars te verkleinen en proportioneel de krimp te verkleinen. Ondanks alles blijven deze systemen onder ernstige spanning.

**STAC-V Systemen:** STAC is erin geslaagd om dit grote probleem op te lossen door een technologie te ontwikkelen om de formulatie en het uithardingsproces te modifieren zodat het krimpvrij wordt. Dit was een zeer belangrijke stap vooruit en de hoofdreden om het bedrijf op te richten.

## Hoe wordt het gemaakt?

**Vinyl-Ester harsen:** mengsel van voornamelijk vinyl-ester prepolymeren en styreen.

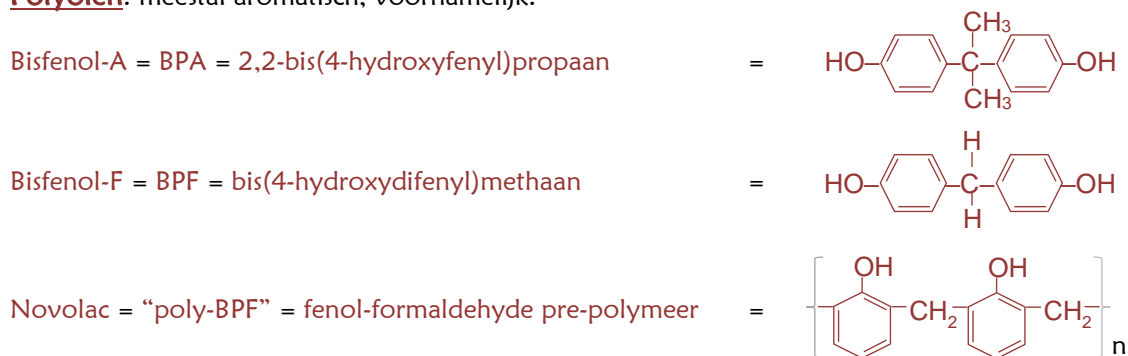
**Vinyl-Ester pre-polymeren:** verestering van epoxy harsen met onverzadigde mono-carbonzuren.

**Epoxy harsen:** mengsel van voornamelijk poly-glycidylether pre-polymeren.

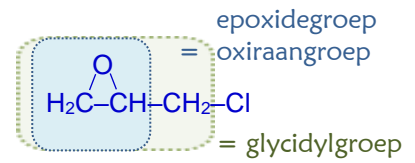
*Opmerking: “poly” is meestal “di”.*

**Poly-glycidylether pre-polymeren:** 2-component additiereactie van polyolen en epichloorhydrine.

**Polyolen:** meestal aromatisch, voornamelijk:

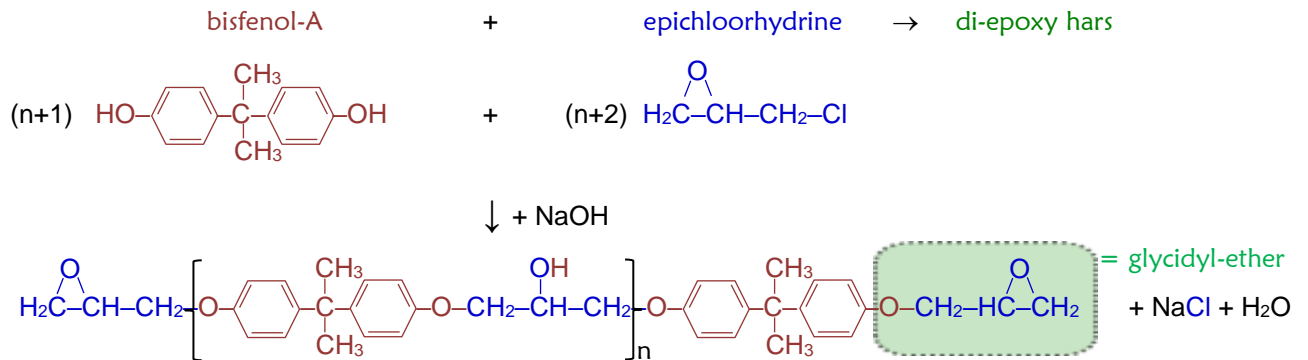


**Epichloorhydrine:** = ECH = chloormethyloxiraan = glycidylchloride =



**Epoxy harsen:** Poly-glycidylether pre-polymeren = additie van polyolen en epichloorhydrine.

Meest voorkomende reactie:

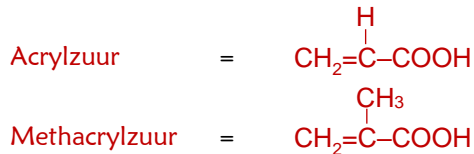


Voorbeeld: n = 0 = BADGE = bisfenol-A di-glycidylether

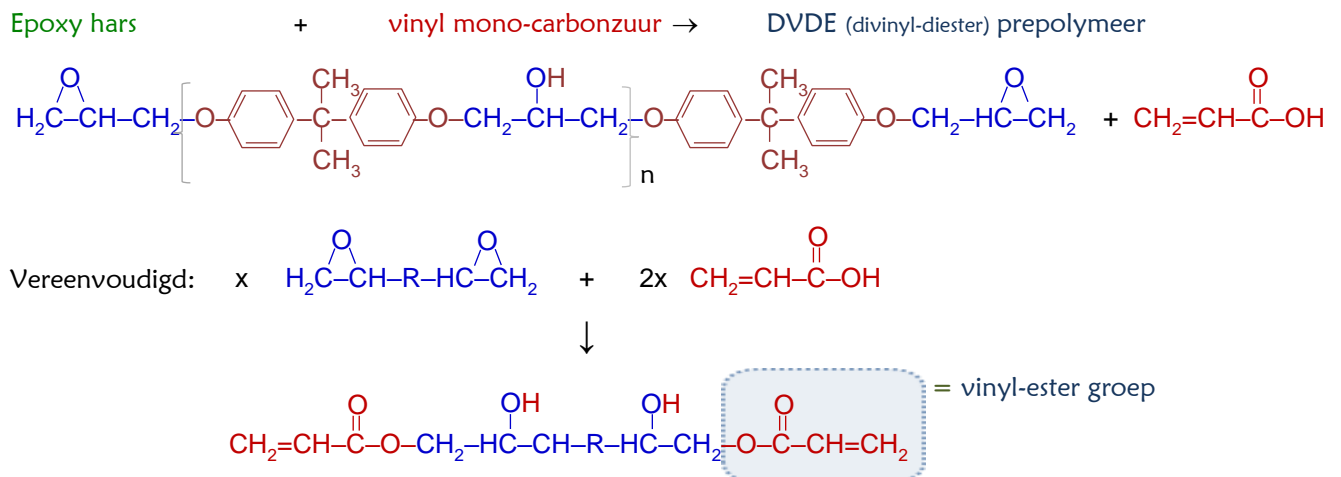
**Onverzadigde mono-carbonzuren:** voornamelijk vinyl mono-carbonzuren.

Hmmm...? : *Vinyl is een molecule met een dubbele binding op het einde: R-CH=CH<sub>2</sub>*  
*Mono-carbonzuur is een molecule die één carboxylgroep bevat: R-COOH*

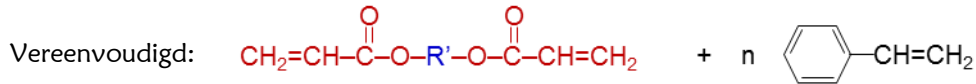
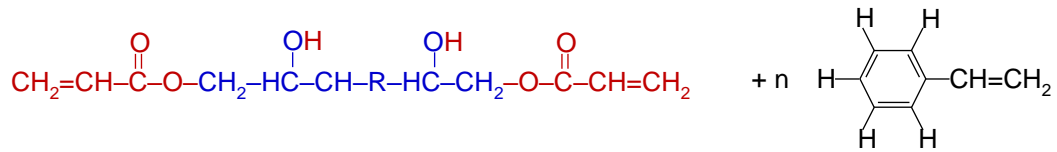
**Vinyl mono-carbonzuren:** voornamelijk:



**Vinyl-Ester prepolymeren:** verestering van epoxy harsen met onverzadigde mono-carbonzuren.



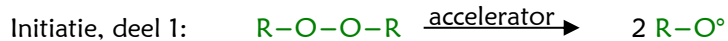
**Vinyl-Ester harsen:** mengsel van DVDE (divinyl-diester) prepolymeren en vinyl monomeer, meestal styreen.



**Vinyl-Ester systemen:** 1-component systemen, op basis van Vinyl-Ester harsen, resulterende van een vrij-radicaal gekatalyseerde co-polymerisatiereactie van DVDE (divinyl-diester) prepolymeren en styreen. De reactie wordt gestart met initiators, “katalysator” en “accelerator” genoemd.

### Initiatie

De “accelerator” activeert de “katalysator”. De “katalysator” is een peroxide die in 2 stukken gebroken wordt door de “accelerator” om zo 2 moleculen te creëren die een zuurstof bevatten met een vrij elektron in surplus, gewoonlijk “vrije radicaal” genoemd.



Deze ongepaarde elektronen (op de radicalen) voelen zich zeer ongelukkig, omdat ze alleen zijn en willen zich koppelen. Als ze om het even wel elektron vinden om te koppelen, zullen ze dit ook doen. De koolstof-koolstof dubbele binding in een vinyl monomeer, of in een DVDE, heeft een elektronenpaar dat makkelijk aangevallen kan worden door het vrije radicaal. Het niet gekoppelde elektron zal, als het in de buurt komt van een dubbele binding, een elektron inpalm en zich ermee koppelen. Dit nieuwe elektronenpaar vormt een chemische binding tussen het initiatorfragment en één van de dubbel gebonden koolstofatomen (vinylgroep) van het vinyl monomeer of de DVDE. Het andere elektron van de dubbele binding (vinylgroep) hecht zich aan het andere koolstofatoom van de dubbele binding (de C die is niet verbonden is met het initiatorfragment) en wordt zo een nieuw vrij radicaal.

### Kettingreactie

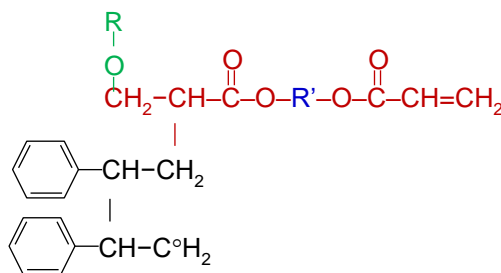
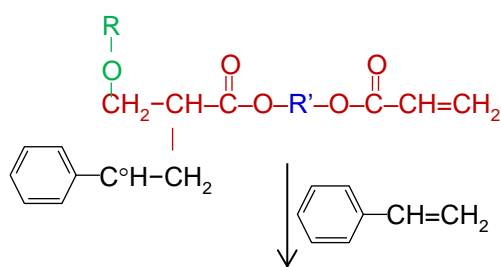
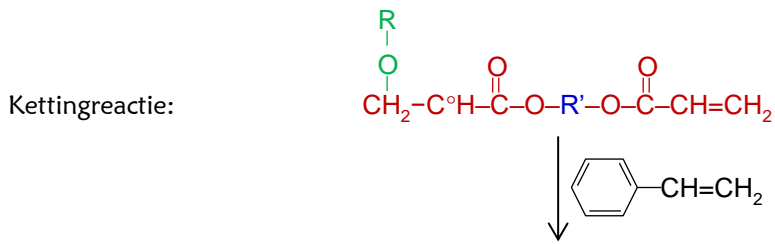
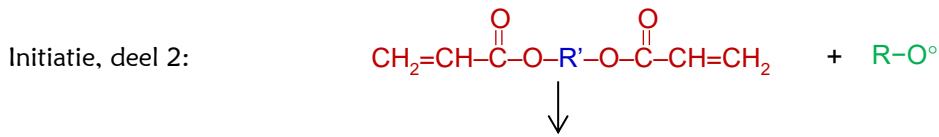
Het nieuwe radicaal, gecreëerd in de initiatiestap, reageert met een ander vinyl monomeer of DVDE op exact dezelfde manier als het initiatorfragment deed. Omdat steeds opnieuw een radicaal gemaakt wordt, dat recombineert (reageert) met een dubbele binding (vinylgroep) van DVDE of styreen, kunnen steeds meer vinyl monomeren en DVDEs toevoegen worden en zodoende een lange keten van hen vormen.

### Terminatie

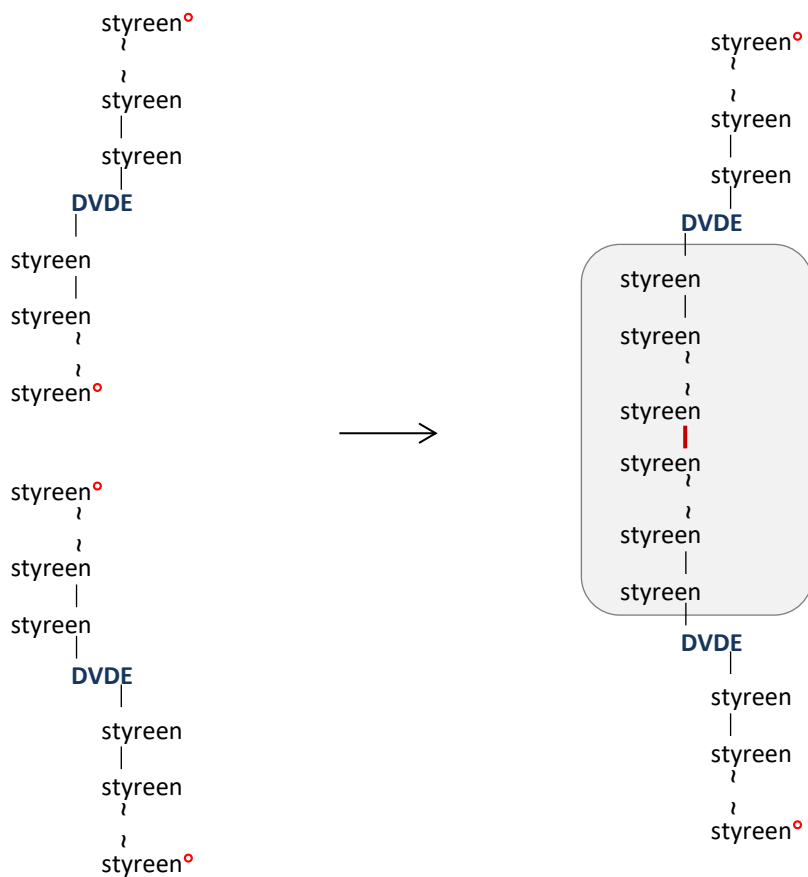
De (co)polymeer kettingreactie heeft de neiging om zich te beëindigen. Radicalen zijn instabiel en zullen uiteindelijk een manier vinden om gekoppeld te geraken zonder een nieuw radicaal te vormen. Hierdoor wordt de kettingreactie gestopt. Dit gebeurt op verschillende manieren.

De eenvoudigste manier is door de radicale zijde van twee groeiende ketens elkaar vinden. De twee ongepaarde elektronen koppelen zich met elkaar om zodoende een nieuwe chemische verbinding te maken tussen de twee ketens. Dit wordt **koppeling** of **recombinatie** genoemd.

Een andere manier waarop de ongepaarde elektronen de polymerisatie kunnen stoppen is **disproportioneering**. Dit is een nogal complexe manier waarop 2 groeiende polymeerketens het probleem van de ongepaarde elektronen oplossen. Het mechanisme is gebaseerd op de transfer van een waterstofatoom van de ene radicale polymeerketen naar de andere.



Koppeling:



### Vinyl-Ester harstypes

Oplissing in styreen van prepolymeren, vb.:

BPA VE:	bisfenol-A VE	vinyl-veresterde geëpoxideerde bisfenol-A
NOV VE:	novolac VE	vinyl-veresterde geëpoxideerde novolac
BPA VEU:	bisfenol-A VEU	gemodificeerde vinyl-veresterde geëpoxideerde bisfenol-A urethaan

### Initiators: “Accelerator” en “Katalysator” types

**Accelerators:** Activators van de “Katalysators”, vb.:

Kobaltzouten:	kobaltnaftenaat kobaltoctoaat (=kobalt(II)-2-ethylhexanoaat)
Aminen:	DMA     dimethylanaline DEA     diethylanaline DMPT    dimethyl-para-toluidine
UV licht	
Warmte	

**Katalysators:** Initiators van de co-polymerisatie, meestal organische peroxides, vb.:

Organische peroxides:	MEKP     methylethylketon peroxide AAP     acetylaceton peroxide CuHP    cumeen hydroperoxide BPO     dibenzoyl peroxide.
-----------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

*Ps: voor de formules: zie appendix.*

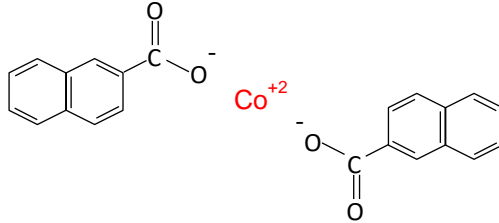
## Wil je het volledige verhaal?

Zie “*Synthesis of 3D-PEPS according to 2 related pathways.*”

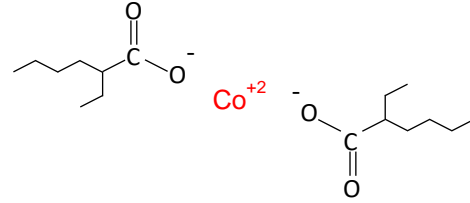
**Appendix: formules van de initiators**

**Accelerators (activators van de "Katalysators")**

**Kobaltzouten:** kobaltnaftenaat

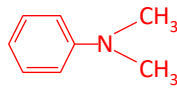


**kobaltoctoaat (= 2-ethylhexanoaat)**

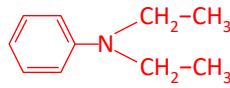


**Aminen:**

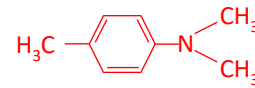
**DMA (dimethylanaline)**



**DEA (diethylanaline)**



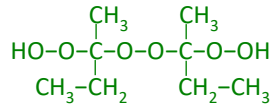
**DMPT (dimethyl-para-toluidine)**



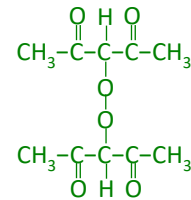
**Katalysators (initiators van de co-polymerisatie)**

**Peroxides:**

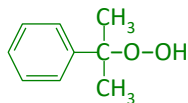
**MEKP (methylketon peroxide)**



**AAP (acetylaceton peroxide)**



**CuHP (cumeen hydroperoxide)**



**BPO (dibenzoyl peroxide)**

