

# UV curing under control with Photo-DSC

## Photo-DSC, il controllo della reticolazione a UV

Stephan Knappe, Stefan Schmölzer - NETZSCH-Gerätebau GmbH

### INTRODUCTION

The main advantages of the curing process by UV (ultra violet) light are evident: fast curing of solvent-free resins at moderate temperatures. This article presents capable thermoanalytical instruments, which are helpful tools for investigating the UV curing process and the viscoelastic properties of cured resins or of bonded parts. The following example shows the practical application example demonstrating the high impact of Photo-DSC (Differential Scanning Calorimetry) employed in the fields of research & development, quality assurance and failure analysis.

### ADVANCED PHOTO-DSC FOR UV CURING

The extension of a Differential Scanning Calorimeter (DSC) with a high-pressure mercury lamp for UV curing are known for several years. However, the quality and reproducibility of the measurement results are often poor due to the limited capabilities of the measuring device. Additionally, the competitive reaction with oxygen influences the pure UV curing. Finally, dual-cured adhesives are influenced by a reliable intensity of UV light at an accurately controlled temperature.

NETZSCH Analyzing & Testing offers

a gas-tight DSC system, which can be combined with nearly any commercial lamp via two glass-fiber guide-lines for the sample and reference (Fig. 1). The irradiation time is triggered and controlled via the measurement software. The adjustable automatic cover lift always ensures equal distance of the UV-light outlet and the sample surface. The use of an automatic sample changer (ASC) provides a high sample throughput for these fast measurements. With the application of a DSC curve subtraction and time offset, the pure resulting reaction enthalpy for UV curing can be reliably evaluated.

### INTRODUZIONE

*I vantaggi principali offerti dal processo di reticolazione con i raggi UV (ultravioletti) sono evidenti, vale a dire: reticolazione veloce delle resine esenti da solventi a temperature moderate. In questo articolo sono presentati gli strumenti termoanalitici utili per compiere ricerche sul processo di reticolazione a UV e sulle proprietà viscoelastiche delle resine reticolate e delle parti incollate. L'esempio riportato mostra un'applicazione pratica che dimostra l'impatto elevato di Photo-DSC (calorimetria a scansione differenziale), utilizzata nei campi di ricerca e sviluppo, della garanzia della qualità e dell'analisi del deterioramento.*

### PHOTO-DSC AVANZATA PER RETICOLAZIONE A UV

*L'estensione di un Calorimetro a Scansione Differenziale (DSC) con lampada al mercurio ad alta pressione per la reticolazione a UV è nota da diversi anni. Tuttavia, la qualità e la riproducibilità dei risultati di misura sono spesso poco attendibili a causa delle funzionalità limitate dello strumento di misura. Inoltre, la reazione concomitante con l'ossigeno influisce sulla reticolazione a UV pura. Infine, gli adesivi a doppia reticolazione sono influenzati da un'intensità accurata dei*

*raggi UV ad una temperatura controllata. NETZSCH Analyzing and Testing offre un sistema DSC a tenuta di gas, che può essere associato a quasi tutte le lampade in commercio con due guide in fibra ottica per campione e di riferimento (Fig. 1). Il tempo di irraggiamento è impostato e controllato mediante un software di misura. Il sollevamento automatico del supporto a copertura garantisce sempre una distanza identica fra l'uscita della luce UV e la superficie del campione. L'utilizzo dell'auto-campionatore automatico (ASC) consente un'elevata produttività. Con l'applicazione della sottrazione della curva*



**Fig. 1 Photo-DSC 204 F1 Phoenix® with OmniCure® S2000 lamp for UV curing**  
**Photo-DSC 204 F1 Phoenix® e lampada OmniCure® S2000 per la reticolazione a UV**

Table 1 presents the main technical features of the Photo-DSC 204 F1 Phoenix®. It should be pointed out that the Photo-DSC can be retrofitted to a standard DSC at any time if the wide temperature range from -180 to 700°C is needed.

### UV CURING OF A FREE RADICAL ADHESIVE BY PHOTO-DSC

UV curing of a free radical adhesive based on acrylate was investigated by means of the Photo-DSC. The average sample input amounted to 10.51 +/- 0.08 mg. Open aluminum pans were used in an inert gas atmosphere (nitrogen). UV pulses with a light intensity of 1 W/cm<sup>2</sup> at irradiation times of 1 s were applied on the adhesive measured at different isothermal temperatures: 35°C, 45°C and 55°C.

Figure 2 illustrates the influence of temperature on the UV curing of the acrylate adhesive. In Table 2, the measured residual enthalpies with the progress of curing are listed. After an irradiation time of totally 10s, the curing enthalpy shows the highest value of 238 J/g at an isothermal temperature of 55°C. This should yield the highest network density and therefore, the highest tightness, hardness and stiffness. The total enthalpies of the acrylate adhesive cured at 45°C (230 J/g) and 35°C (228 J/g) are lower. These moderate temperatures should provide a lower tightness but a higher toughness and flexibility, which are often the target for bonding of technical parts. In practice, the same acrylate type can be tailored for different applications by applying different curing temperatures at equal UV parameters.

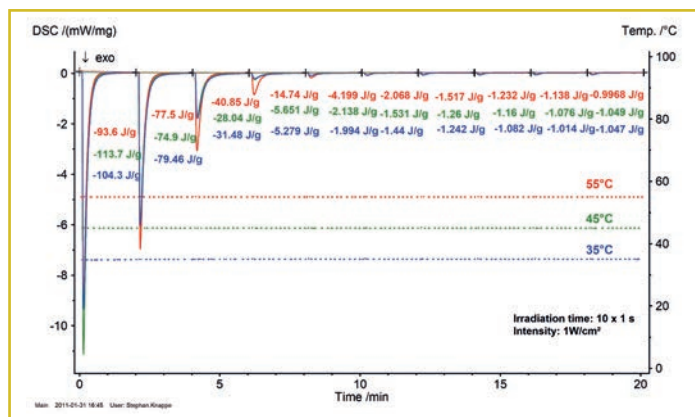
Furthermore, the irradiation time was modified in order to investigate the reactivity of the UV curing. The acrylate adhesive was irradiated for 2 min at the same different temperatures of 35°C, 45°C and 55°C. The average sample mass here amounted to 10.38 +/- 0.03 mg. The other parameters were kept constant.

The start of UV curing of the acrylate adhesive is shown in Figure 3 with the DSC curves (solid lines) at the three different isothermal temperatures. Here, the first derivatives of each DSC curve (DDSC, dotted lines) are also displayed.

Temperature range <i>Range termico</i>	-100°C to 200°C for UV curing <i>-100°C a 200°C per la reticolazione UV</i>
Sample pan <i>Piastra campione</i>	Open aluminum pan <i>Piastra aperta di alluminio</i>
Max. power <i>Energia massima</i>	Approx. 10 W/cm <sup>2</sup>
Wave length range <i>Range della lunghezza d'onda</i>	280/315 ... 500 nm (UV-B/A)
Irradiation time <i>Tempo di irraggiamento</i>	0.1 ... 1000 s
Orifice diameter <i>Diametro dell'orificio</i>	8, 4, 2 mm

**Tab. 1 - Main technical features of the Photo-DSC 204 F1 Phoenix**  
**Principali caratteristiche tecniche di Photo-DSC 204 F1 Phoenix**

DSC e la compensazione del tempo, l'entalpia della reazione risultante per la reticolazione a UV può essere valutata in modo affidabile. In Tabella 1 sono rappresentate le principali caratteristiche tecniche di Photo-DSC 204 F1 Phoenix®. È importante sottolineare che Photo-DSC può essere riadattato ad un DSC standard in qualsiasi momento se è richiesto un range termico ampio, da -180 a 700°C.



**Fig. 2 DSC curves with UV pulses of 1 s at different temperatures for the curing of an acrylate adhesive**  
**Curve DSC con impulsi UV di 1 s a temperature differenti per la reticolazione di un adesivo acrilato**

a differenti temperature isoterme: 35°C, 45°C e 55°C. In Figura 2 è rappresentata l'influenza esercitata dalla temperatura sulla reticolazione a UV dell'adesivo acrilato. In Tabella 2 sono riportate le entalpie residue misurate insieme all'avanzamento del processo di reticolazione. A seguito di un irraggiamento della durata totale di 10s, l'entalpia della reticolazione presenta il valore massimo di 238 J/g con scansione isoterme di 55°C. Questo dovrebbe produrre la maggiore densità del reticolo possibile e, di conseguenza, la massima tenuta, durezza e rigidità. Le entalpie

### RETICOLAZIONE A UV DI UN ADESIVO A RADICALE LIBERO MEDIANTE PHOTO-DSC

Con l'ausilio di Photo-DSC è stata studiata la reticolazione a UV di un adesivo a radicale libero a base di acrilato. La massa media del campione era pari a 10.51 +/- 0.08 mg. Sono stati utilizzati crogioli in alluminio in un'atmosfera di gas inerte (azoto). Sull'adesivo sono stati applicati impulsi UV con un'intensità della luce pari a 1 W/cm<sup>2</sup> e tempi di irraggiamento di 1 s, misurate

Irradiation time [s] <i>Tempi di irraggiamento [s]</i>	Curing enthalpy [J/g] at isothermal temperatures <i>Entalpia di reticolazione [J/g] a scansioni isoterme</i>		
	35°C	45°C	55°C
1	104.32	113.65	93.6
2	79.46	74.9	77.5
3	31.48	28.04	40.85
4	5.28	5.65	14.74
5	1.99	2.14	4.2
6	1.44	1.53	2.07
7	1.24	1.26	1.52
8	1.08	1.16	1.23
9	1.01	1.08	1.14
10	1.05	1.05	1
<b>Total curing enthalpy [J/g] <i>Entalpia totale di reticolazione [J/g]</i></b>	<b>228.35</b>	<b>230.46</b>	<b>237.85</b>

**Tab. 2 - Curing enthalpy at different temperatures with equal irradiation times for an acrylate adhesive**  
*Entalpia di reticolazione a temperature differenti con durate di irraggiamento uguali per un adesivo acrilato*

Their peak times and peak values represent the reactivity of the UV curing reaction. The fastest time of 6.2 s with the minimum peak value of -508 mW/mg/min provides the highest reactivity for the acrylate adhesive at the curing temperature of 55°C (red curves), followed by 45°C (6.3 s, -455 mW/mg/min, green curves) and by 35°C (6.4 s, -388 mW/mg/min, blue curves).

The conclusion of this result is that UV curing of this free radical acrylate adhesive is definitely depending on heat and, not only on UV irradiation time and intensity. Therefore, we can call this a dual cure reaction. Finally, the way of the UV irradiation process itself was investigated at a curing temperature of 35°C. The sample masses amounted to 10.427 mg (for an irradiation time of 5 x 1 s) and 10.428 mg (for 1 x 5 s).

The other parameters were the same as described earlier. The main question can easily be answered: there is no significant difference whether the acrylate adhesive was cured with one pulse of 5 s or with five pulses of 1 s each. Table 3 summarizes the equal enthalpy values for the different irradiation processes after total time of 5 s at 35°C.

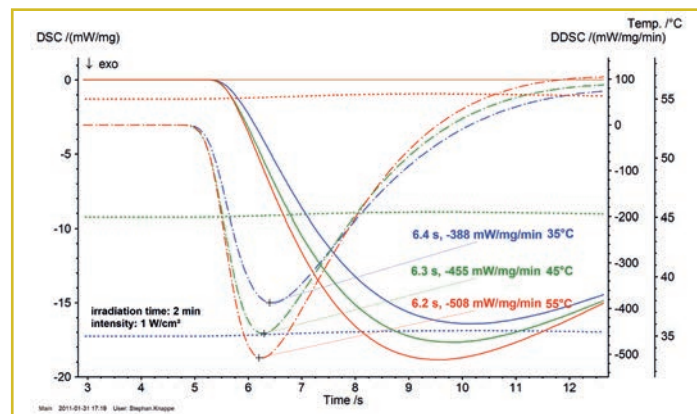
totali dell'adesivo acrilato reticolato a 45°C (230 J/g) e a 35°C (228 J/g) registrano valori inferiori. Queste temperature moderate dovrebbero fornire una minor tenuta, ma maggiore robustezza e flessibilità, che sono spesso l'obiettivo da raggiungere.

Nella pratica, la stessa tipologia di acrilato può essere personalizzata per applicazioni differenti utilizzando diverse temperature di reticolazione con parametri UV identici. Inoltre, la durata dell'irraggiamento è stata modificata per studiare la reattività del processo di reticolazione a UV.

L'adesivo acrilato è stato irraggiato per 2 minuti alle stesse temperature di 35°C, 45°C e 55°C. La massa media del campione in questo caso è stata pari a 10.38 +/-0.03 mg. Gli altri parametri sono stati mantenuti costanti. L'avvio della reticolazione a UV dell'adesivo acrilato è presentato in Figura 3 con le curve DSC (linee piene) a tre scansioni isoterme differenti dove sono rappresentate le derivate prime di ogni curva DSC (DDSC, linea a punti). I picchi termici e dei valori rappresentano la reattività della reazione di reticolazione a UV.

I tempi più veloci di 6,2 s con il picco dei valori minimi di - 508 mW/mg/min forniscono la reattività massima per l'adesivo acrilato a una temperatura di reticolazione di 55°C (curve rosse), seguita da 45°C (6.3 s, -455 mW/mg/min, curve verdi) e da 35°C (6.4 s, -388 mW/mg/min, curve blu).

La conclusione che si trae da questo risultato è che la reticolazione a UV di questo adesivo acrilato a radicale libero dipende indubbiamente dal calore e non soltanto dai tempi dall'irraggiamento UV e dall'intensità. Di conseguenza, in questo caso, questa reazione può essere definita a



**Fig. 3 DSC and DDSC curves for the reactivity of UV curing at different temperatures**  
*Curve DSC E DDSC della reattività della reticolazione UV a temperature differenti*

Irradiation time [s] <i>Tempi di irraggiamento [s]</i>	Curing enthalpy [J/g] at isothermal 35°C <i>Entalpia di reticolazione [J/g] a una temperatura isotermica di 35°C</i>	Curing enthalpy [J/g] at isothermal 35°C <i>Entalpia di reticolazione [J/g] a una temperatura isotermica di 35°C</i>
1	104.32	
2	79.46	
3	31.48	
4	5.28	
5	1.99	222.89
<b>Total curing enthalpy [J/g]</b> <i>Totale entalpia di reticolazione [J/g]</i>	<b>222.53</b>	<b>222.89</b>

**Tab. 3 - Curing enthalpy at different irradiation processes after 5 s at 35°C**  
*Entalpia di reticolazione con differenti processi di irraggiamento dopo 5 s a 35°C*

#### CONCLUDING COMMENTS

Photo-DSC is a useful tool for the investigation of UV curing of free radical adhesives. Besides the determination of the influence of temperature on the UV curing, it also allows for the observation of the network density and therefore, the tightness, hardness and stiffness.

The influence of temperature on the UV curing process can be clearly observed. From this observation, one could draw conclusions on the hardness and stiffness of the material, especially in combination with investigations by means of DMA (dynamic mechanical analysis).

#### CONCLUSIONI

Photo-DSC è uno strumento utile per studiare la reticolazione a UV degli adesivi a radicale libero. Oltre alla determinazione dell'influsso esercitato dalla temperatura sulla reticolazione a UV, esso consente di osservare la densità del reticolo e quindi, la tenuta, la durezza e la rigidità.

Si osserva anche il ruolo della temperatura sul processo di reticolazione a UV. Da queste osservazioni, è possibile trarre conclusioni sulla durezza e rigidità del materiale, specialmente in associazione con gli studi eseguiti con DMA (analisi dinamico-meccanica).

reticolazione doppia.

Infine, i meccanismi del processo di irraggiamento UV sono stati studiati a una temperatura di reticolazione di 35°C.

Le masse dei campioni sono state registrate a 10.427 mg (per una durata di irraggiamento di 5 x 1 s) e 10.428 mg (per 1 x 5 s). Gli altri parametri sono uguali a quelli descritti sopra. Ci si domanda però se non emerga una differenza significativa nel caso in cui l'adesivo sia reticolato con un impulso di 5 s o con 5 impulsi di 1 s ciascuno. In Tabella 3 sono rappresentati i valori di entalpia uguali per differenti processi di irraggiamento dopo un tempo totale di 5 s a 35°C.