

Filmvorming bij latexdispersies

Citation for published version (APA):

Visschers, M., Laven, J., & Linde, van der, R. (1997). Filmvorming bij latexdispersies. *Verfkroniek*, 97, 8-8.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1997

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Filmvorming bij latexdispersies

Bij de filmvorming van verven gebaseerd op latexdispersies is de deformatie van de latexdeeltjes één van de belangrijkste stappen. Het mechanisme van filmvorming is uitgebreid onderzocht, toch blijft het beeld incompleet. Hier zal een model gepresenteerd worden dat filmvorming in meer detail beschrijft. In dit artikel zullen we aantonen dat filmvorming langs twee wegen kan verlopen: er bestaat snelle filmvorming en langzame filmvorming.

MARCEL VISSCHERS, JOZUA LAVEN[†] EN ROB VAN DER LINDE,
 VAKGROEP POLYMEERCHEMIE EN KUNSTSTOFTECHNOLOGIE, AFDELING
 COATINGSTECHNOLOGIE, TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN

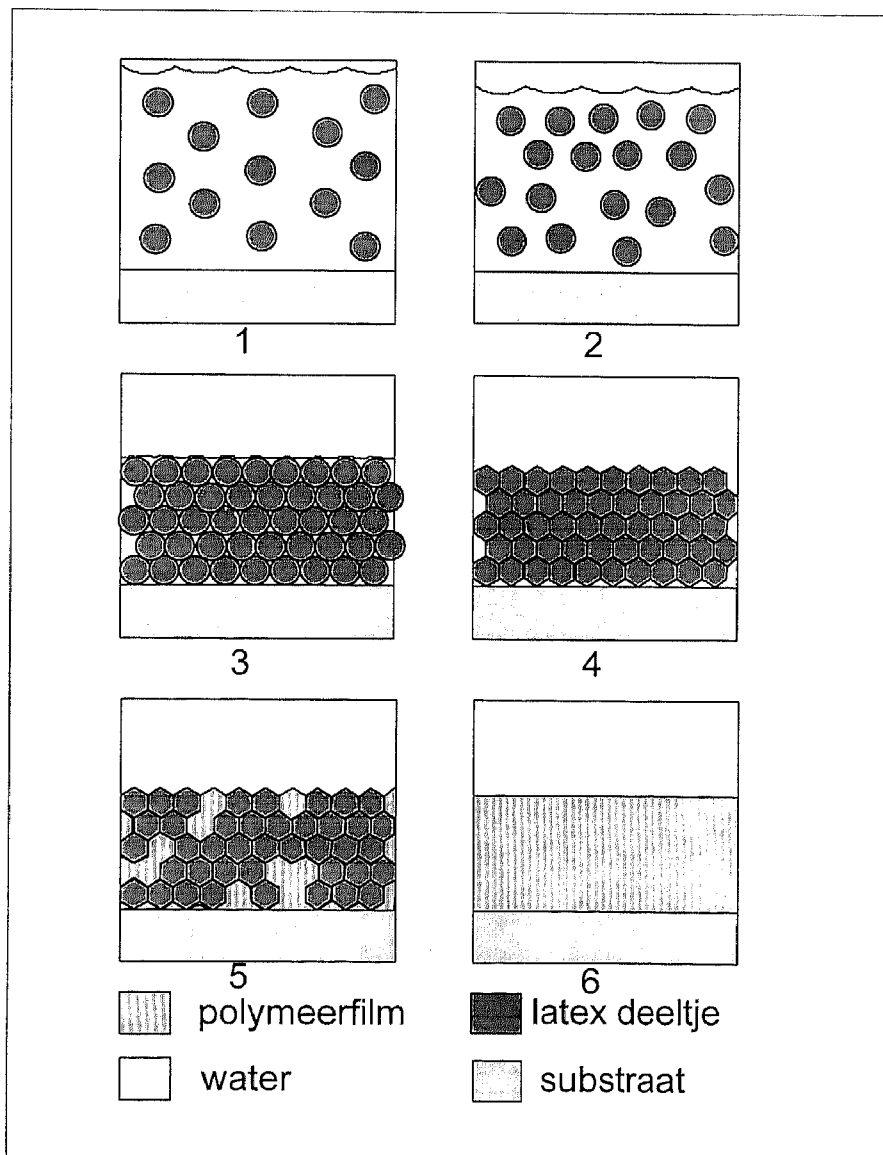
De filmvorming bij latexdispersies is de afgelopen 45 jaar het onderwerp van een aantal onderzoeken geweest. Het mechanisme is dan ook redelijk, maar nog niet compleet bekend. Globaal verloopt de filmvorming als volgt: gelijktijdig met de waterverdamping worden de ronde latexdeeltjes vervormd tot honingraatstructuren (coalescentie) waarna deze structuren vervolgens weer geheel verdwijnen door diffusie van de polymeerketens (autohesie). In dit artikel wordt in meer detail toegelicht hoe men zich voorstelt dat filmvorming plaatsvindt: het zogenaamde conceptuele model. Dit model zal ondersteund worden met een aantal berekeningen en metingen die door onze groep zijn uitgevoerd. Bij de beschrijving van het model zal ook aan de orde komen hoe de modelvorming historisch gezien zich ontwikkeld heeft.

Conceptueel model

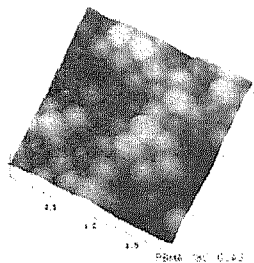
Al sinds decennia heeft de filmvorming van latexdispersies veel aandacht gekregen in de literatuur¹⁻⁷, maar vooral de laatste 5 jaar staat het gehele conceptuele model weer volop ter discussie. Algemeen geaccepteerd is dat de filmvorming kan worden onderverdeeld in de drie hieronder beschreven stadia (zie ook figuur 1). Echter bestaat er discussie over de gedetailleerde beschrijving van elk stadium.

Bulkwaterverdamping

Nadat de latexdispersie op de ondergrond is aangebracht, vindt er verdamping van bulkwater plaats (tekening 1 en 2). Indien de ondergrond poreus is, vindt er tegelijkertijd watertransport plaats naar de ondergrond ten gevolge van de capillaire opzuiging. Het stadium van bulkwaterverdamping wordt gekenmerkt door een constante verdampingssnelheid en een stijging van de volumefractie aan latexdeeltjes. Tevens kan tijdens dit stadium coagulatie optre-



figuur 1: Schematische weergave van de filmvorming bij latexdispersies



figuur 2: AFM opname van een PBMA film na droging bij 18°C

den, indien de latexdeeltjes onvoldoende gestabiliseerd zijn.

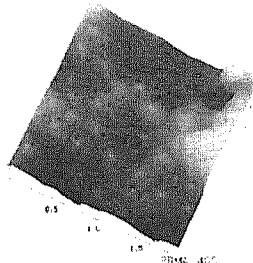
Poriewaterverdamping

Wanneer de bulkwaterverdamping zover is voortgeschreden dat de latexdeeltjes niet langer mobiel zijn maar een soort (random) rooster vormen, neemt de verdampingssnelheid af. Het water/lucht grensvlak trekt de film laag in en watertransport moet vervolgens plaatsvinden via de poriën (Knudsen-diffusie, tekening 3 en 4). Tijdens dit stadium van het droogproces zijn er een groot aantal krachten werkzaam die tot deformatie van de latexdeeltjes kunnen leiden. Brown² formuleerde een criterium voor deformatie: een deeltje deformeert als de krachten die deformatie bevorderen groter zijn dan de krachten die deformatie tegenwerken. Tevens is de tijd beschikbaar voor deformatie van belang. Hiermee rekening houdend zijn de volgende situaties denkbaar

- de krachten zijn te klein om de deeltjes te deformereren. In dat geval treedt er geen deformatie op en behouden de deeltjes hun ronde vorm. Dit wordt geïllustreerd met de AFM-opname in figuur 2.
- de krachten zijn groot genoeg om de deeltjes te deformereren en tevens kan de deformatie de waterverdamping volgen. In dat geval worden de deeltjes geheel gedeformeerd ('snelle' filmvorming). De AFM-opname in figuur 3 toont de typische honingraatstructuur behorende bij dit stadium.
- de krachten zijn groot genoeg om de deeltjes te deformereren, maar de deformatie verloopt trager dan de verdamping van poriewater. In dat geval worden de deeltjes slechts gedeeltelijk gedeformeerd ('langzame' filmvorming).

Veroudering van de verflaag

Nadat al het water via de poriën ver-

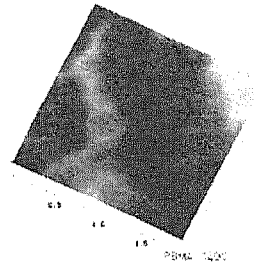


figuur 3: AFM opname van een PBMA film na droging bij 40°C

dampst is, kunnen er nog een tweetal processen plaatsvinden. Het eerste proces is de diffusie van polymeerketens over de deeltjesgrenzen heen: *autohesie*, ook wel genoemd *gradual coalescence*. Het uiteindelijke resultaat van autohesie is een film waarvan de afzonderlijke deeltjes niet langer te onderscheiden zijn. Dit is weergegeven met de AFM-opname in figuur 4. De snelheid van autohesie wordt sterk bepaald door de viscositeit van het polymeer, de aard van het polymeer-polymeer grensvlak en de temperatuur. Het tweede proces dat eventueel kan optreden is de verdere deformatie van de latexdeeltjes ('langzame' filmvorming). Het resultaat van beide processen (tekening 5 en 6) is dat de mechanische sterkte van de film pas na een paar dagen, soms zelfs pas na een paar weken, op zijn maximale waarde is.

Krachten tijdens deformatie

Gezien het bovenstaande conceptuele model en het belang van volledige deformatie voor de uiteindelijke filmeigenschappen, is vooral het stadium van poriewaterverdamping van belang voor het totale filmvormingsproces. De discussie met betrekking tot dit



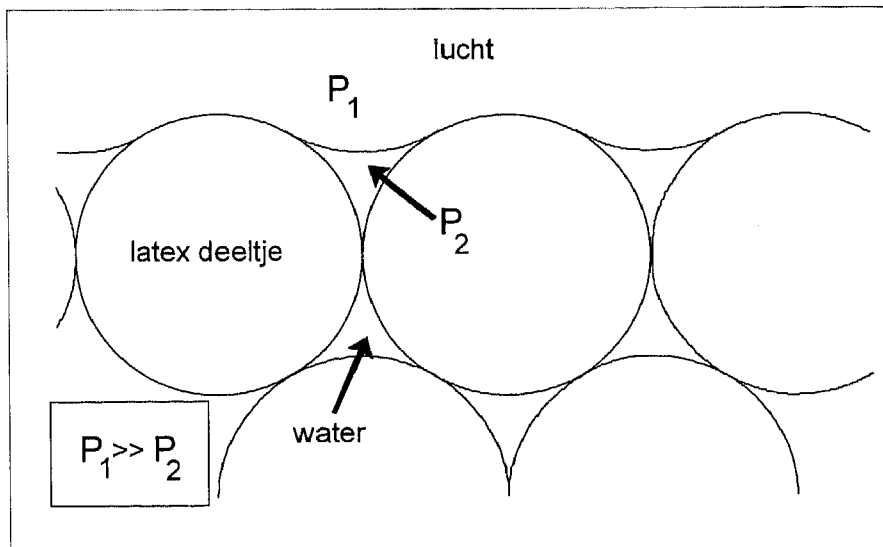
figuur 4: AFM opname van een PBMA film na droging bij 120 °C

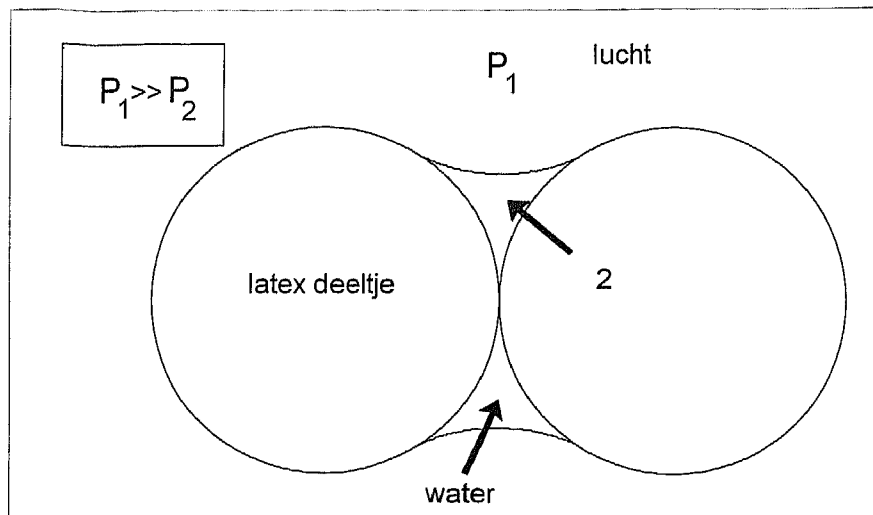
stadium heeft zich vooral gefocuseerd op de kwestie van de drijvende kracht: welke kracht is verantwoordelijk voor de deformatie van de latexdeeltjes?

Dillon, Matheson en Bradford¹ waren de eersten die op deze vraag een antwoord gaven: de deformatie wordt gedreven door de polymeer/lucht grensvlakspanning. Dit model wordt daarom vaak omschreven als een 'droge sinterings'-model. De modellen waarin water een belangrijke functie heeft, kunnen in twee categorieën onderverdeeld worden: 1) modellen die uitgaan van een film waarbij de poriën nog met water gevuld zijn en 2) modellen die uitgaan van een film waarbij het water alleen nog aanwezig is in de zogenaamde 'vloeistofbruggen'.

Brown² en Mason³ gingen uit van de eerste situatie: de kromming van het water/lucht oppervlak veroorzaakt een onderdruk in de vloeistof ten opzichte van de atmosferische druk

figuur 5: Het gekromde water/lucht grensvlak aan de bovenkant van de latexlaag





figuur 6: De vloeistofbruggen bij het contactpunt tussen twee latexdeeltjes

(figuur 5). Randvoorwaarden leiden vervolgens tot een neerwaartse kracht op de bollen aan dit oppervlak zodat deze tegen de onderliggende bollen worden aangedrukt. Het resultaat is dat alle bollen op elkaar gedrukt worden. Deze krachten zullen we de capillaire kracht ten gevolge van een zich terugtrekkend grensvlak noemen. Het water/lucht grensvlak hoeft zich niet altijd terug te trekken in de film. De film zal namelijk tijdens de deformatie gecompacteerd worden. Als de compactering in de pas loopt met de waterverdamping, blijft het verdampend water/lucht grensvlak aan de bovenkant van de film 'hangen'.

Bij het opstellen van het 'natte sinterings'-model gingen Vanderhoff en andere⁴ uit van de tweede situatie: de latexdeeltjes worden naar elkaar toegedreven door de water/lucht oppervlaktenspanning van de vloeistofbruggen en het is de polymeer/water grensvlaktenspanning die leidt tot deformatie. Kendall en Padget⁵ hadden een soortgelijke insteek en namen de grootheid 'oppervlakte-energie' als drijvende kracht. Deze oppervlakte-energie kan veel verschillende brontermen bevatten, zoals Van der Waalskrachten, grensvlaktenspanningen, oppervlaktenspanningen, etc. Lin en Meier⁶ legden sterk de nadruk op de vloeistofbruggen. Deze vloeistofbruggen hebben ook een zekere kromming ten opzichte van de luchtfase en hebben daarom een zelfde werking als het terugtrekkend water/lucht oppervlak in het Brown-Mason model (figuur 6). Om de verschillende modellen onder-

ling te vergelijken, zijn de verschillende krachten geanalyseerd die tijdens de deformatie werkzaam zijn⁸. Tijdens deformatie werken de volgende krachten

- 1) *Van der Waalskracht*: de altijd aanwezige attractieve kracht tussen deeltjes.
- 2) *Elektrostatistische repulsiekracht*: gedissocieerde groepen aan het oppervlak van de latexdeeltjes leiden tot een afstotende kracht.

3) *Capillaire kracht ten gevolge van een zich terugtrekkend water/lucht grensvlak*: wanneer door verdamping het water/lucht grensvlak zich terugtrekt in de film, trekt dit grensvlak aan de in het vlak gelegen deeltjes zodat de deeltjes op elkaar gedrukt worden.

4) *Capillaire kracht ten gevolge van de aanwezigheid van vloeistofbruggen*: als vrijwel al het water verdampd is, zit er op de contactpunten tussen de deeltjes normaliter een zogenaamde vloeistofbrug van water. Deze brug trekt de deeltjes naar elkaar toe.

5) *Zwaartekracht*

6) *Materiaal response*: de mechanische weerstand van een deeltje zorgt ervoor dat er een kracht uitgeoefend moet worden om een bepaalde graad van deformatie te veroorzaken.

In tabel 1 staan karakteristieke waarden van de verschillende krachten die werkzaam zijn tijdens het deformatieproces. De hierbij gebruikte waarden voor de fysische parameters van de

tabel 1: Karakteristieke waarden van de diverse krachten tijdens de filmvorming

	schatting kracht [N]
Zwaartekracht	$6,4 \times 10^{-17}$
Van der Waalskracht (afstand tussen de deeltjes: 5 nm)	$8,4 \times 10^{-12}$
Van der Waalskracht (afstand tussen de deeltjes: 0,2 nm)	$5,5 \times 10^{-9}$
Elektrostatistische repulsie (constante potentiaalbenadering)	$2,8 \times 10^{-10}$
Capillaire kracht ten gevolge van een zich terugtrekkend water/lucht oppervlak	$2,6 \times 10^{-7}$
Capillaire kracht ten gevolge van vloeistofbruggen	$1,1 \times 10^{-7}$
Benodigde kracht voor complete deformatie volgens de Hertz vergelijking	$1,0 \times 10^{-7}$

tabel 2: Karakteristieke eigenschappen van een latex

grootheden	typische waarde
dichtheidsverschil water/polymeer [D ₋]	100 kg/m ³
straal latexdeeltje [r _p]	250 nm
afstand tussen twee deeltjesoppervlakken bij contact [s]	0.5 à 0.2 nm
Hamaker constante [A]	1.05×10^{-20} J
oppervlaktepotentiaal [y ₀]	-70 mV
dikte elektrische dubbellaag [k ⁻¹]	9.6 nm
water/lucht oppervlaktenspanning [g _{wa}]	0.07 N/m
deformatiegraad [f]	0.095
contacthoek gemeten door de waterfase [q]	0°
afschuifmodulus van het polymeer [G]	10 ⁷ Pa

latex staan vermeld in tabel 2. In tekstkader 1 staan de benodigde formules. In tabel 1 wordt ook aangegeven hoe groot de drijvende kracht volgens de Hertz-theorie moet zijn om complete deformatie te krijgen in het geval van latexdeeltjes die een straal van 250 nm en een afschuifmodulus van 10^7 Pa hebben.

Vergelijking van de verschillende krachten geeft aan dat alleen de capillaire krachten (3 en 4) in aanmerking komen als drijvende kracht voor deformatie. Dit toont aan dat vooral de theorie van Brown en Mason en die van Lin en Meier relevant zijn. Hierbij beschouwden Brown en Mason de capillaire kracht ten gevolge van het zich terugtrekkend water/lucht grensvlak tijdens het stadium van poriewaterverdamping als drijvende kracht voor deformatie ('snelle' filmvorming). Lin en Meier beschouwden de capillaire krachten ten gevolge van vloeistofbruggen tijdens het stadium van de veroudering als drijvende kracht voor deformatie ('langzame' filmvorming).

Bewijs 2: lichttransmissiemetingen aan drogende latices

Uit het bovenstaande blijkt dat het conceptuele model zoals we dat in dit artikel beschreven hebben, ondersteund wordt door de analyse van de verschillende krachten. In de literatuur worden tevens enkele onderzoeken beschreven die dit model ondersteunen. Zo vonden Sperry en andere⁹ dat een latex, gedroogd onder de MFFT (Minimal Film Forming Temperature) en daarna verouderd op een temperatuur boven de MFFT, na verloop van tijd toch een heldere film ging vormen ondanks het feit dat het stadium van poriewaterverdamping voorbij was. Dit is een bewijs voor het feit dat na volledige verdamping nog verdere deformatie kan optreden. Keddie en andere¹⁰ vonden een soortgelijk fenomeen bij het bestuderen van filmvorming bij latexdispersies met behulp van ellipsometrie. Om het proces van filmvorming te volgen tijdens het drogingsproces is de lichttransmissie van een drogende polybutylmethacrylaat-film (PBMA) gemeten als functie van de tijd; in de verschillende stadia van het filmvormingsproces zou namelijk de lichttransmissie sterk kunnen variëren.

Experimenteel

Lichttransmissiemetingen zijn uitgevoerd in een meetkamer met geconditioneerde temperatuur en luchtvochtigheid. De temperatuur van de meetkamer werd gemeten met een Pt100 sensor (Quattrotemp). De experimentele opstelling staat weergegeven in figuur 7. Aan het begin van het experiment werd een klein laagje latex aangebracht op een microscoopplaatje en ingebracht in de geconditioneerde kamer. De lichttransmissie werd gemeten als functie van de tijd met behulp van een laserdiode ($\lambda=680$ nm) en een detector (Philips HAD1100A).

- Van der Waalskracht:

$$F_{vdw} = -\frac{A}{6r_p} \left[\frac{4s}{(s^2-4)^2} - \frac{4}{s^3} + \frac{8}{s(s^2-4)} \right]$$

- Elektrostatische repulsie:

$$F_e = 2 \int_0^r r_p \frac{\exp(-H)}{1+\exp(-H)}$$

- Capillaire kracht:

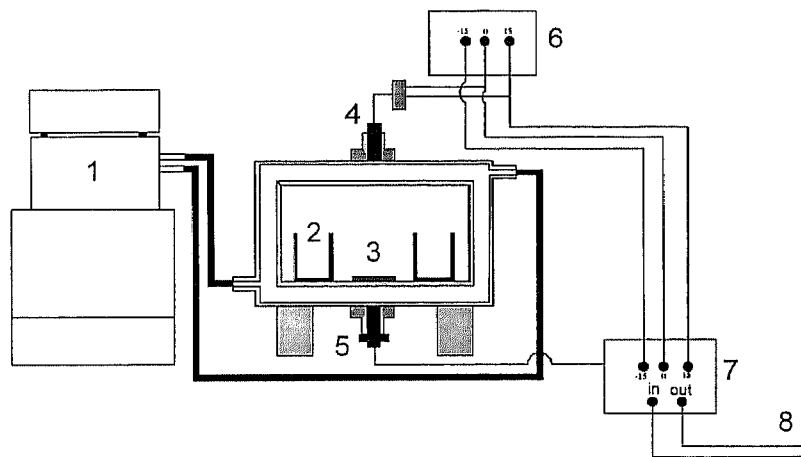
$$F_c = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{3}{2}} \left[r_p^2 P_c + 2 r_p \cos \theta_{p/wa} \right]$$

- Deformatiekracht:

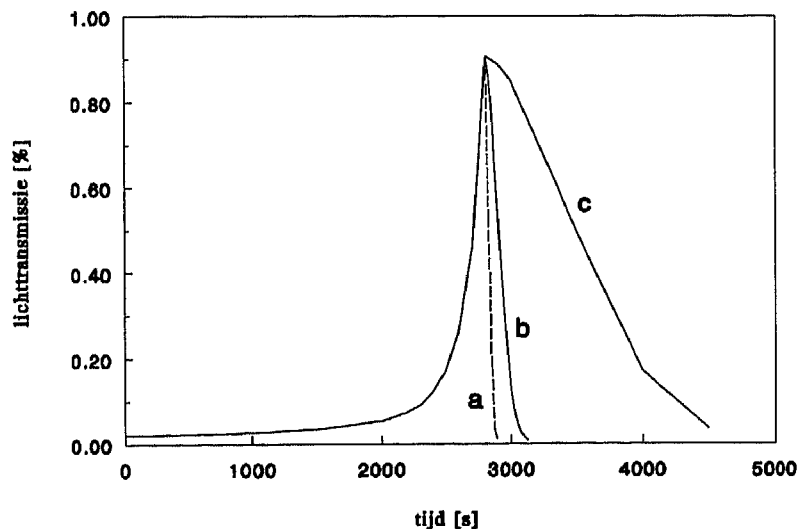
$$F_G = \frac{8 a^3 G}{3 r_p (1-)}$$

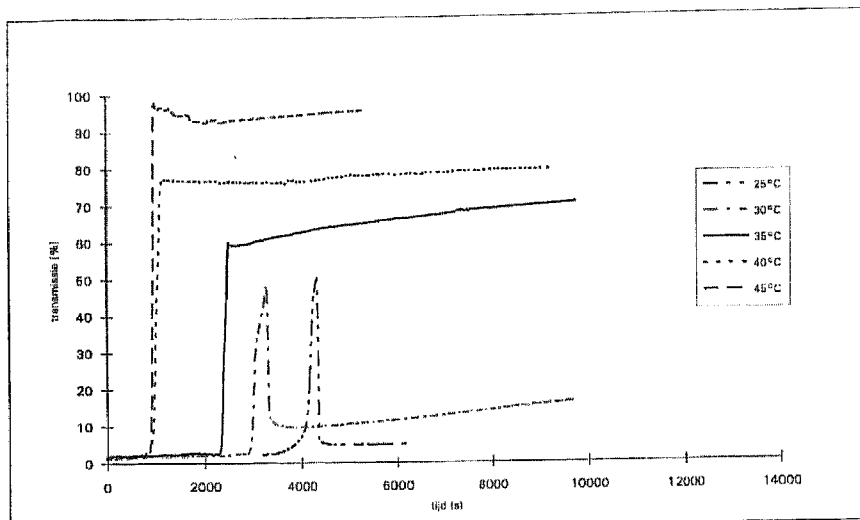
Tekstkader 1: Formules voor de berekening van de krachten werkzaam tijdens deformatie

figuur 7: De experimentele opstelling; 1: thermostaat, 2: verzadigde zoutoplossing, 3: microscoopglasje met drogende latexfilm, 4: laserdiode, 5: detector, 6: voeding laserdiode, 7: voeding detector en 8: aansluiting naar computer



figuur 9: Theoretische berekening van de lichttransmissie door een drogende PBMA-film (500 nm) bij verschillende verdampingssnelheden van het poriewater; a: 1×10^{-7} g/cm²s, b: 1×10^{-8} g/cm²s en c: 1×10^{-9} g/cm² s





figuur 8: Lichttransmissiemeting van bij diverse temperaturen drogende films van een PBMA-latex (500 nm); a: 25°C, b: 30°C, c: 35°C, d: 40°C en e: 45°C

Resultaat en discussie

In figuur 8 staan de resultaten van een aantal lichttransmissiemetingen. Dit figuur laat zien dat er drie droogregimes onderscheiden kunnen worden:

- a) droging ver onder de MFFT: de curve vertoont een piek waarna de lichttransmissie terugvalt tot een zeer laag niveau;
- b) droging in de buurt van de MFFT: de curve vertoont een piek waarna de lichttransmissie terugvalt tot een gemiddeld niveau en vervolgens weer gestaag toeneemt;
- c) droging boven de MFFT: de curve vertoont een stap waarna de lichttransmissie op een hoog niveau blijft.

Het verloop van de verschillende curves kan verklaard worden met het conceptuele model zoals beschreven in paragraaf 2. Er zijn drie stadia te onderscheiden:

- 1) *stadium van bulkwaterverdamping*. Als de latexdispersie is aangebracht op het substraat, is de lichttransmissie laag tengevolge van de lichtverstrooiing door de latexdeeltjes. Tijdens het droogproces neemt de volumefractie aan latexdeeltjes toe en ontstaat er een zekere ordening. Deze toegenomen ordening leidt tot een stijging van de lichttransmissie.
- 2) *stadium van poriewaterverdamping*. Als de latexdeeltjes niet langer mobiel zijn, trekt het water/lucht grensvlak de latexlaag in. De volgende twee situaties zijn nu denkbaar:
 - de latexdeeltjes deformeren niet.

De poriën blijven aanwezig in de film. Het water in deze poriën wordt vervangen door lucht. Omdat het verschil in brekingsindex toeneemt, neemt de lichttransmissie af (curve a en b).

- de latexdeeltjes deformeren ten gevolge van de capillaire kracht beschreven door Brown-Mason. Hierbij verdwijnen de poriën geleidelijk en neemt de lichttransmissie nog verder toe (curve c).
- 3) *het stadium van veroudering*. Nadat al het poriewater verdampt is, zijn er weer twee situaties denkbaar waarbij de filmvorming nog niet compleet is:
 - er treedt geen verdere deformatie op met als gevolg dat de lichttransmissie constant blijft op een laag niveau (curve a),
 - er treedt verdere deformatie op waardoor de poriën langzaam verdwijnen en de lichttransmissie gestaag toeneemt (curve b).

In figuur 9 staat het theoretische verloop van de lichttransmissie van een drogende latex. De verdampingssnelheid van het bulkwater is steeds 10^{-7} g/cm²s, terwijl de verdampingssnelheid van het poriewater varieert tussen 10^{-7} en 10^{-9} g/cm²s. De karakteristieke grootheden van deze latex staan samengevat in tabel 2. Dit figuur geeft verdere ondersteuning aan onze interpretatie van de lichttransmissiemetingen (figuur 8).

Uit figuur 8 en 9 volgt dat ook de experimentele bevindingen het beschreven conceptuele model ondersteunen.

Conclusie

In de paragrafen 3 en 4 worden zowel theoretische als experimentele resultaten gepresenteerd die de geldigheid van het conceptuele model ondersteunen. Volledige filmvorming kan optreden via twee routes: i) boven de MFFT zijn het de capillaire krachten zoals beschreven met het Brown-Mason model die zorgen voor de deformatie (de snelle filmvorming) en ii) in de buurt van de MFFT treedt filmvorming op via de langzame route. Berekeningen geven aan dat de drijvende kracht voor deformatie bij langzame filmvorming geleverd kan worden door de vloeistofbruggen bij de contactpunten.

Uit paragraaf 4 volgt dat de lichttransmissie methode geschikt is om de verschillende stadia van het filmvormingsproces te volgen. Via deze methode moet het dan ook mogelijk zijn om voor het drooggedrag de invloed van componenten zoals weekmakers, restjes monomeer, deeltjesgrootte, te onderzoeken.

Met dank aan dr. J. Dhont van de Rijksuniversiteit Utrecht voor de hulp bij de berekening van de lichttransmissie van drogende latices en met dank aan dhr. J. Flach van ThIS Scientific voor de hulp bij de AFM-opnames.

Literatuurlijst

1. R.E. Dillon, L.A. Matheson and E.B. Bradford, *J. Colloid Sci.*, 8 (1951) 108.
2. G.L. Brown, *J. Polym. Sci.*, 22 (1956) 423.
3. G. Mason, *Brit. Polym. J.*, 5 (1973) 101.
4. J.W. Vanderhoff, H.L. Tarkowski, M.C. Jenkins and E.B. Bradford, *J. Macromol. Chem.*, 1 (1966) 361.
5. K. Kendall and J.C. Padget, *I. J. Adhes. Adhes.*, 2 (1982) 149.
6. F. Lin en D.J. Meier, *Langmuir*, 11 (1995) 2726.
7. M. Visschers, J. Laven en A.L. German, *Prog. Org. Coat.*, 30 (1997) 39.
8. M. Visschers, J. Laven en R. van der Linde, *Prog. Org. Coat.*, geaccepteerd voor publicatie
9. P.R. Sperry, B. Snyder, M.L. O'Dowd and P.M. Lesko, *Langmuir*, 10 (1994) 2169.
10. J.L. Keddie, P. Meredith, R.A.L. Jones and A.M. Donald, *Macromolecules*, 28 (1995) 2673. ■