

Tøringshastighed af latexmaling

Vandbaserede malinger baseret på latexbinder tørrer for hurtigt ved lav relativ fugtighed og kan danne dårligt sammenhængende film, når luftfugtigheden er høj. Der er brug for en bedre forståelse af tøringsforløbet

Af Søren Kiil, Institut for Kemiteknik, DTU

Maling baseret på organiske opløsningsmidler som terpentin og xylen har mange uheldige bivirkninger, såsom udvikling af hjerneskade hos malere og medvirkning til ozon- og smogdannelse ved udledning til atmosfæren. Derfor er der fra politisk side et ønske om at reducere brugen af disse stoffer. I Danmark er der gjort ganske meget på området, og det er i høj grad vandbaserede produkter, som anvendes af lægmand og professionelle malere til de fleste formål. Produkter til grunding af træværk og egentlig træbeskyttelse på terpentinbasis sælges dog stadig til private i store mængder, selvom der findes vandbaserede alternativer, og industrielle produkter med høj ydeevne er som regel ikke på vandbasis. I Frankrig kan en indendørs vægmaling imidlertid godt være terpentinbaseret, og i Storbritannien er stort set al træbeskyttelse ikke-vandig. Fra EU er derfor lovgivning på vej som fra 2007 og yderligere i 2010 vil skærpe brugen af organiske opløsningsmidler i maling [1]. I første omgang er det dekorative malinger og visse malingsprodukter til bilindustrien, men det må forventes, at der kommer mere fra den side.

Vandbaseret maling

Der er flere måder at reducere brugen af organiske opløsningsmidler i malingsprodukter, men en oplagt er at anvende vandbaseret maling, som samtidig letter rengøringsarbejdet. Op mod 80% af vandbaserede malinger er baseret på en latexbinder, som under fordampning af vand danner en sammenhængende film (figur 1). Teknologien er omkring 50 år gammel, men nutidens produkter har stadig nogle ulemper, og der er meget forskning på området. Ved lav relativ luftfugtighed tørrer malingen typisk så hurtigt, at viskositeten af den våde film bliver for høj og det efter få minutters applikation er meget svært at »rette« fejl fra f.eks. ujævn påføring og malingslag, der skal overlappe [2]. Malingen flyder heller ikke så godt ud pga. den høje overfladespænding. Udendørs, og i særdeleshed i industriel sam-

menhæng, er det et problem, at tørretiden bliver for lang under betingelser med høj luftfugtighed (tropiske forhold, regnfulde dage, tordokker placeret nær havet), som ydermere kan resultere i en dårligt sammenhængende film. Derudover kan den tørre maling bibeholde en vis klæbrighed og filmen være følsom over for regn og fugt under tørring og måske efterfølgende i dens levetid. De ulemper har solventbaserede systemer ikke, om end få produkter i det hele taget kan påføres ved høj relativ fugtighed pga. potentiel dårlig vedhæftning eller substrater (træ), som kan tage skade ved, at fugt bliver fanget under malingen. For grundingsolie og træbeskyttelse er den øvre anbefalede grænse 80% relativ fugtighed, og for industrielle malinger på ståloverflader er den 85%.

Det er vigtigt at udvikle formuleringer, som har så få af ovenstående skavanker som muligt. Meget er lykkedes, men tørringen er stadig en udfordring (se f.eks. [2]). I den videnskabelige litteratur kan man læse, at der er to teorier for, hvordan en latexfilm tørrer. Den nyeste er fra 1986 og udviklet af amerikaneren Stuart Croll [3,4]. I artiklen her skitseres teorien og dens begrænsninger og et nyt forslag for de underliggende tørringsmekanismer fremsættes. En kvantitativ beskrivelse af tørringsforløbet vil også blive diskuteret. Først bliver der dog redegjort for, hvad en latexmaling egentlig er.

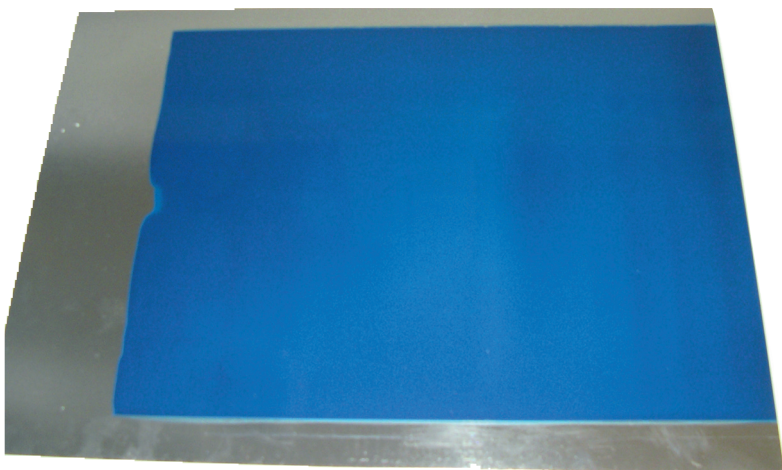
Hvad er en latex?

En syntetisk latex er en mælkeagtig dispersion af polymerpartikler (50-500 nm) i vand. Partiklerne fremstilles ved emulsionspolymerisation og stabiliseres mod koagulering (sammenklumpning) ved adsorption af overfladeaktive stoffer på overfladen, ved at inkorporere nogle vandopløselige grupper i de monomerer som binderne bygges op af eller en kombination. Det indre af partiklerne bliver dermed et hydrofobt miljø, og her kan hydrofobe bindermaterialer »placere«. De fleste latexmalinger indeholder også lidt organisk solvent af hensyn til filmdannelsesprocessen (se nedenfor), og de vil ligeledes søge mod det hydrofobe miljø.

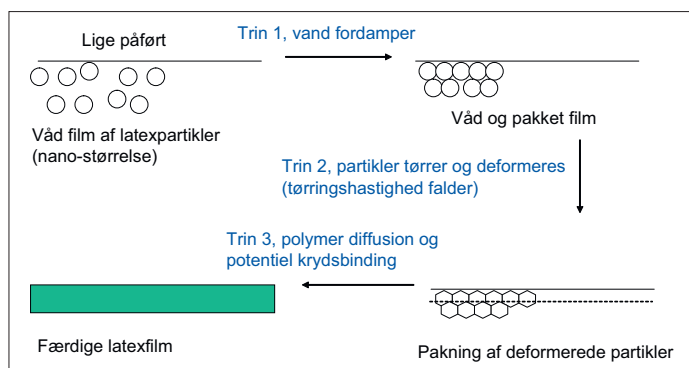
En latexmaling består ud over den vandige dispersion af latexbinder også af pigmenter, fyldstoffer og forskellige additiver, som skal sikre, at malingen får de rette egenskaber. Additiver kan være overfladeaktive komponenter, fortykningsmidler, fungicider og en lang række andre stoffer.

Tørings- og filmdannelsesprocessen

Mekanismerne for hvordan en latexfilm eller -maling tørrer og efterfølgende danner en sammenhængende film har været undersøgt og diskuteret i litteraturen i de sidste omkring 50 år, og der er stadig en række uafklarede spørgsmål. I figur 2 er forløbet vist skematisk, og for nemheds skyld tales her kun om latexfilm (dvs. uden pigmenter). Øverst til venstre i figuren er en latexfilm netop blevet påført, og der er langt mellem de enkelte latexpartikler (faststofkoncentrationen kan være f.eks. 50 vol. %). Vandet begynder nu at fordampe, og tøringshastigheden er



Figur 1. Latexmaling, som tørrer ved fordampning af vand. Malingen er næsten tør på billedet.



Figur 2. Tværsnit af latexfilm, som viser tørring og filmdannelse. I trin 2 bevæger en vandfront (stiplet linje) sig ind igennem filmen, hvorved partiklerne deformeres.

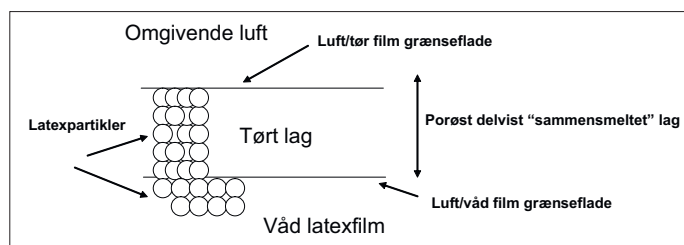
bestemt af strømningsmønstret over filmen, temperaturen af den omgivende luft og det underliggende substrat samt sammensætningen af vandfasen (kan i mange tilfælde betragtes som rent vand, men f.eks. kan overfladeaktive stoffer ændre damptrykket). Pga. fordampningen vil filmen i løbet af få minutter antage en temperatur, som er nogle grader lavere end omgivelserne. På et tidspunkt kommer partiklerne til at ligge tæt pakket, og de øverste partikler i laget kommer til syne og vil gradvist blive helt tørre. Vandfronten fortsætter ind i filmen, og tørringshastigheden begynder nu at falde.

Da partiklerne er af nanostørrelse og samtidig er relativt bløde, vil de langsomt deformeres fra en kugle til en rhombisk dodekaeder, hvilket er en geometrisk figur opbygget af 12 ens femkanter (en enkelt partikel påvirkes af 12 omkringliggende partikler, det øverste og nederste lag undtaget). Den drivende kraft kommer fra tørringen og kan ifølge litteraturen tilskrives kapillarkræfter, som opstår, når vandfronten bevæger sig ned igennem filmen og eventuelt også fra såkaldte tørrende væskebroer, som efterlades mellem de næsten tørre partikler [5]. Den præcise mekanisme er dog ikke klarlagt.

I den sidste del af tørringsforløbet, og/eller efter endt tørring, alt efter hvilken artikel i litteraturen man tillægger mest vægt, vil styrken af den dannede film bygges op. Det sker ved såkaldt polymerdiffusion, hvor dele af polymermolekyler fra en deformet partikel bevæger sig over i en nabopartikel ved Brownske bevægelser. Processen er hurtig til at begynde med, men kan tage flere måneder, og langsomt styrkes filmen. I den engelsksprogede faglitteratur anvendes ordet »coalescence« til at beskrive filmdannelsesprocessen fra pakning over deformation til polymerdiffusion. Er der tale om »high performance« industrielle malinger kan der yderligere sikres krydsbinding mellem forskellige polymermolekyler ved tilsætning af en krydsbinder, hvorved der dannes en netværksstruktur og en meget stærk og modstandsdygtig film opnås. Der findes enkelte et-komponentssystemer til dekorative malinger, som krydsbinder, men de fleste systemer er til industrielt brug og kræver blanding af binder og krydsbinder (hærdere) umiddelbart inden påføring.

Den rigtige mekanisme

Der findes i litteraturen mange bud på de underliggende mekanismer for tørrings- og filmdannelsesforløbet. Den fremherskende tørringsteori af Croll [3,4], som er refereret mange steder, hævder, at grunden til, at tørringshastigheden falder i trin 2 skyldes dannelsen af et såkaldt »transition layer« i den stadig våde del af filmen. Det hævdes, at tilstedeværelsen af laget skyldes en vandkoncentrationsgradient. Det tørre lag af partikler, som



Figur 3. Tværsnit af en latexfilm, som viser tørringsforløbet i trin 2 efter den nye mekanisme. I det tørre lag er partiklerne begyndt at deformeres. Grænsefladen mellem luft og våd film (vandfronten) bevæger sig igennem filmen efterhånden, som den tørrer.

dannes øverst, yder til gengæld, ifølge teorien, ingen diffusionsmodstand for vanddamp. Croll har udviklet en matematisk model, der kan simulere eksperimentelle tørringsdata godt, men den kræver brug af fire justerbare parametre, hvoraf tre skal findes ved brug af de eksperimentelle data, som skal simuleres. Parametrene afhænger også af hvilken filmtykkelse, der anvendes, og der er derfor grund til at betvivle teoriens rigtighed.

I et nyligt publiceret arbejde opstilles og verificeres en ny mekanisme [6]. Her antages, at det tørre lag af partikler, som gradvist opbygges i trin 2, yder en stigende diffusionsmodstand for vanddamp, som dannes kontinuerligt på vandfronten, der bevæger sig igennem filmen (figur 3). Det antages ydermere, at trin 2 altid begynder, når faststofkoncentrationen bliver 74 vol. % svarende til heksagonal tættest pakning af kugler. Dermed bliver der to ukendte parametre, nemlig den effektive diffusionskoefficient af vanddamp igennem det tørre lag og en eventuel varmeledning fra substrat til film. Alle andre parametre (konvektive masse- og varmetransport-koefficienter, fordampningsvarmer, varmekapaciteter, damptryk m.v.) kan estimeres uafhængigt [6].

Matematisk model baseret på ny mekanisme

Til kvantificering af den nye mekanisme er udviklet en matematisk model [6], og til verificering af denne er anvendt de samme eksperimentelle data, som Croll har anvendt [2,3]. I figur 4 (side 28) er vist sammenligninger mellem eksperimentelle data og simuleringer (vægttab som følge af tørring mod tid). Størrelsen af varmeledningen fra substrat til film blev estimeret ved brug af kendskab til den steady state temperatursenkning af filmen, som forekommer i trin 1, nemlig 2.5°C (opgivet af Croll) og den fundne værdi blev anvendt i samtlige simuleringer. Den effektive diffusionskoefficient er dermed den eneste parameter, som skal estimeres for trin 2 ved at matche simuleringer med målinger, og det ses af figur 4, at dette er muligt. Det interessante er imidlertid, at den samme værdi kunne anvendes i alle simuleringerne, uanset filmtykkelse, nemlig $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Til sammenligning er bulkfase diffusionskoefficienten af vanddamp i luft $2.44 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, altså 35 gange højere. Det er også muligt at udregne en effektiv diffusionskoefficient svarende til heksagonal tættest pakning af kugler, og her fås en værdi 35% højere end de $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [6].

SKANLAB

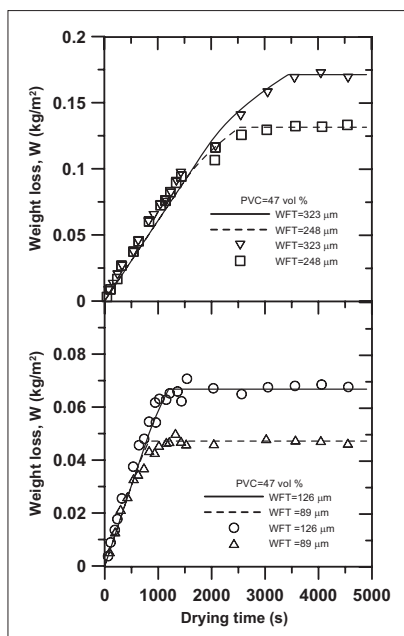
Retsch
Solutions in Milling & Sieving

www.skanlab.com
retsch@skanlab.com

Rietschle Thomas

Vakuumpumper
Lavtrykskompressorer
Sidekanalblæsere

www.rtpumps.dk
e-mail: rtpumpsd@rtpumps.com
+45 59 44 40 50



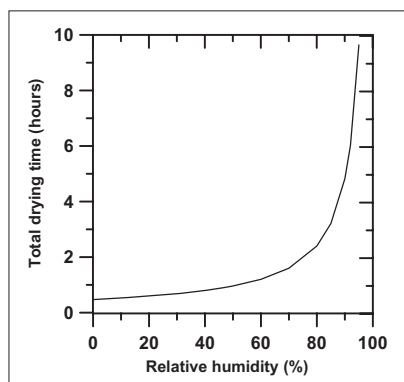
Figur 4. Sammenligning af simulerede (linjer) tørringshastigheder med eksperimentelle data (symboler) fra [3,4]. PVC er faststofkoncentrationen og WFT er tykkelsen af den våde film til start. Lufttemperaturen er 22°C, den relative luftfugtighed 50% og lufthastigheden 1.8 m/s. Grafen er fra [6].

Konklusionen er derfor, at diffusion af vanddamp i det tørre lag er langt lavere end i luft og endda lavere end tættest pakning af kugler, og det må derfor formodes, at en vis grad af deformation af partiklerne finder sted i den sidste del af tørringsforløbet (trin 2), hvorved porøsiteten falder.

Som en ekstra verifikation af modellen er anvendt nogle andre helt uafhængige eksperimentelle data fra [7] med langt større vådfilmstykkelser (op til 1300 µm) og andre latexpolymerer, og igen har det været muligt at simulere eksperimentelle data med en effektiv diffusionskoefficient på $7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ [6]. Værdien ser altså ud til at være universel for en temperatur på 20–25°C, og derfor kræver simulering af tørringsforløbet af en given latex kun kendskab til de eksperimentelle forhold: vindhastighed, temperaturforhold for luft og substrat, relativ luftfugtighed og substratets tykkelse og sammensætning (sidstnævnte til estimering af varmeledning fra substratet). Det kan dog godt tænkes, at latexpartikler med en tilstrækkelig lav glasovergangstemperatur lettere deformeres under tørringen og dermed resulterer i en lavere effektiv diffusionskoefficient.

Parameterstudie af tørringsforløbet

Med den nye matematiske model verificeret er det nu muligt at udføre et parameterstudie. F.eks. kan effekten af relativ luftfugtighed på tørretiden simuleres som vist i figur 5. Her kan ses, at tørretiden bliver prohibitiv høj, når fugtigheden er højere end 80%, mens det ikke spiller den store rolle om den er tæt på 0 eller 50%. Ud over at det i industriel sammenhæng er dyrt med lang tørretid (lang ventetid før påføring af det næste lag), kan det også have den ulempe, at organiske solventer i filmen, der



Figur 5. Simuleret tørretid af en latexfilm som funktion af relativ luftfugtighed. Den våde filmtykkelse til start er 323 µm, lufttemperaturen 22°C, faststofkoncentrationen 47 vol. % og lufthastigheden 1.8 m/s. Ved en relativ luftfugtighed på 99% er tørretiden 48 timer. Grafen er fra [6].

skal sikre en passende deformation og sammensmeltning af partiklerne, når at fordampe, inden vandet gør det, og dermed opnår filmen ikke de rette egenskaber, når vandet langt senere fordamper. I [6] er også vist simuleringer af indflydelsen på tørretiden af filmtykkelse, faststofkoncentration og lufthastighed.

Konklusion

Latexmaling vil få større og større udbredelse i de kommende år grundet lovgivning, som skal reducere udledningen af organiske solventer. I den europæiske industrielle sektor er omkring 20% af malingsforbruget på vandbasis, og det tal må forventes at stige.

Tørringsforløbet og den tilhørende filmdannelse kan optimeres ved formuleringsarbejde og det er nyttigt med et solidt kendskab til de underliggende mekanismer. F.eks. kan det tænkes, at tørrehastigheden i trin 2 kan manipuleres ved at styre deformationen af latexpartikler, når det vides, at processen påvirkes af vanddamp-diffusionsmodstand i det tørre lag. Det er dog kun for høje vådfilmstykkelser og/eller høje faststofindhold, at trin 2 er af betydning [6].

Videre arbejde kan omhandle en kvantitativ beskrivelse af indflydelsen af pigmenter, additiver, og co-bindere på tørrings- og filmdannelsesforløbet.

Slutteligt skal det nævnes, at latexbinder anvendes i mange andre produkter end maling: papircoatings, lim, tekstiler (f.eks. regnjakker), farmaceutiske produkter, og trykfarver. For mange af de produkter er kendskab til tørringsmekanismen ligeledes af stor betydning.

For en uddybende beskrivelse af emnet henvises til [6].

E-mail-adresse
Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

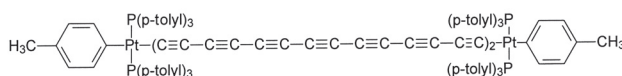
Referencer

1. EU-Directive 2004/42/EC, 2004. Kan downloades fra: www.icomia.com
2. Overbeek, A., Bückmann, F., Martin, E. Steenwinkel, P. Annable, T. (2003) New generation decorative paint technology, Prog. Org. Coat., 48, 125.
3. Croll, S. G. (1986) Drying of latex paint, J. Coat. Tech., 58(734), 41.
4. Croll, S. G. (1987) Heat and mass transfer in latex paints during drying, J. Coat. Tech., 59(751), 81.
5. Visschers, M.V., Laven, J., van der Linde, R. (2001) Film formation from latex dispersions, J. Coat. Tech. 73(916), 49.
6. Kiil, S. (2006) Drying of latex films and coatings: reconsidering the fundamental mechanisms, Prog. Org. Coat. 57(3), 236-250.
7. Eckersley, S.T., Rudin, A. (1994) Drying behaviour of acrylic latexes, Prog. Org. Coat., 23, 387.

Nyt om...

... verdens længste alkyn

Den nedenfor viste alkyn er den længste, der indtil nu er fremstillet, PtC_xPt-afstanden er 3,9 nm.



Forbindelsen er dyb orangerød og smelter ikke under 350°C. Udbyttet af den er 51%.

Med 3 trippelbindinger er den tilsvarende forbindelse gul.
Carl Th.

Shattering the record for the longest isolable polyynes. *Chemistry a European Journal* 12 (2006) side 6486.