

## Wiskundige kijk op het droogproces van milieuvriendelijke verven

*Van het droogproces van milieuvriendelijke, waterdragende verfsoorten is veel minder bekend dan van die van de traditionele verfsoorten. DSM zoekt daarom naar een wiskundige beschrijving van het droogproces van waterdragende verven, die het bedrijf gemakkelijk met eigen experimenten kan vergelijken.*

Het is de verf die kleur geeft aan onze huizen, kantoorgebouwen, auto's en vliegtuigen. Maar de verf moet niet alleen de gewenste kleur hebben, hij moet ook de juiste mechanische eigenschappen hebben en snel drogen na het aanbrengen. Vroeger werden vooral verven op basis van organische oplosmiddelen gebruikt, juist omdat deze zo snel drogen. Helaas zijn organische oplosmiddelen schadelijk voor zowel het milieu als voor de schilder. Daarom worden de traditionele verfsoorten hoe langer hoe meer vervangen door waterdragende verven. Die hebben echter weer een ander nadeel: ze drogen langzamer dan de verven gebaseerd op organische oplosmiddelen.

Waterdragende verven bestaan uit een waterige omgeving gevuld met polymeerbolletjes in de orde van zo'n éénuizendste millimeter (ook wel bekend als latexverf). Na het uitstrijken van de verf verdamppt het water uit de verflaag. De concentratie polymeerbolletjes neemt daardoor voortdurend toe, totdat vrijwel al het water uit de verf is verdwenen. De bolletjes zitten dan zo dicht tegen elkaar aan dat de polymeermoleculen van de afzonderlijke bolletjes van het ene naar het andere bolletje oversteken en de bolletjes met elkaar laten versmelten. Zo ontwikkelt zich een sterke en droge homogene verflaag.

De verfmarkt is een van de vele markten waarop chemieconcern DSM zich begeeft. Soms maakt en verkoopt DSM de verf helemaal zelf. Soms ontwikkelt en verkoopt het alleen het recept voor de verf met het benodigde polymeermateriaal. Daarmee kan een klant vervolgens zelf de verf maken. DSM verkoopt de verven en verfrecepten vooral aan zakelijke klanten, die er op hun beurt verven voor auto's, vliegtuigen en boten mee maken, maar ook verven voor huis-, tuin- en keukengebruik.

"Het droogproces van watergebaseerde verven is nog onvoldoende bestudeerd", vertelt Han Slot van DSM. "Wij hadden de behoefte aan alternatieve wiskundige modellen voor het droogproces, die ons een nieuwe kijk zouden geven. Dat is de reden dat we het probleem hebben voorgelegd aan de Studiegroep Wiskunde met de Industrie."

### Eéndimensionaal model

De studiegroep bestudeerde twee verschillende typen modellen. Het eerste is een eendimensionaal macroscopisch model dat de verdamping van het water uit de verflaag beschrijft. Het tweede is een microscopisch model dat het gedrag van een groot aantal polymeerbolletjes in een waterige omgeving simuleert.

Joost van Opheusden van de Wageningen Universiteit was een van de zes wiskundigen die tijdens de studieweek aan het DSM-probleem heeft gewerkt. "We hebben het eendimensionale probleem eigenlijk in twee stappen bestudeerd", vertelt hij. "De eerste stap beschrijft hoe de dikte van de verflaag in de tijd afneemt. Deze stap zegt alleen iets over het droogproces, maar nog niets over het ontstaan van de mechanische eigenschappen van de verf. Daarom hebben we in een tweede stap specifiek gekeken naar het samenklonteren van de polymeerbolletjes. Deze stap geeft een eerste aanzet voor het beschrijven van de toenemende stijfheid van de drogende verf."

De wiskundigen hebben de eerste stap uitgedrukt als een diffusieproces voor de waterfase, waarbij het water aan de bovenkant van de verflaag langzaam verdamppt. Deze modellering levert een stelsel vergelijkingen voor de volumefractie van water als functie van de tijd. Aan de onderzijde ligt de rand vast, maar aan de bovenkant van de drogende verflaag verandert de rand steeds van positie, wat de oplossing van het stelsel vergelijkingen bemoeilijkt. Deze eerste stap houdt in het geheel nog geen rekening met de details van de polymeerfase.

In de tweede stap hebben de wiskundigen het model uitgebreid door het effect mee te nemen dat polymeerbolletjes aan elkaar gaan plakken en clusters vormen. "We nemen nu niet langer een enkele volumefractie voor de polymeerdeeltjes aan", legt Van Opheusden uit, "maar

een serie van volumefracties, elk voor een bepaalde clustergrootte: een cluster van 2, 3, 4 enzovoort deeltjes bij elkaar. Daarmee leiden we een reactie-diffusievergelijking af voor een cluster met een bepaald aantal deeltjes als functie van de hoogte in de eendimensionale verflaag en als functie van de tijd. Het reactiegedeelte wordt bepaald door de kans dat verschillende aantallen deeltjes aan elkaar plakken. Met dit model hebben we een vergelijking afgeleid voor de stijfheid van de verflaag als functie van de tijd.”

Zowel de eerste als de tweede stap van het eendimensionale model hebben de wiskundigen numeriek opgelost met een implementatie in het bekende programma MATLAB. De resultaten geven vooral een kwalitatief idee van het droogproces en het klontproces van de deeltjes. Van Opheusden: “Voor een vergelijking met experimentele resultaten moet je de modellen eerst voeden met kwantitatieve gegevens over het diffusieproces en het coagulatieproces. Die gegevens zou DSM er vrij eenvoudig zelf in kunnen stoppen.”

### **Deeltjessimulatie**

Het tweede model voor de drogende verflaag kiest een heel andere aanpak. Zowel de waterfase als de polymeerfase wordt beschreven als een verzameling deeltjes die door thermische fluctuaties door elkaar bewegen. De waterdeeltjes stoten elkaar af, en de polymeerdeeltjes trekken elkaar aan. Wanneer de polymeerdeeltjes dicht genoeg bij elkaar komen, plakken ze aan elkaar. Het systeem van deeltjes wordt vervolgens op de computer gesimuleerd met een standaard Browne Dynamica-aanpak. Van elk deeltje wordt uitgerekend waar het zich op welk moment bevindt.

“Om een gevoel te krijgen of deze simulatieaanpak werkt”, vertelt Van Opheusden, “zijn we begonnen met driehonderd bolletjes: tweehonderd polymeerbolletjes en honderd waterbolletjes. We hebben de bolletjes aan het begin van de simulatie op willekeurige posities neergezet. De waterbolletjes kunnen tijdens de simulatie aan de bovenkant ontsnappen, de polymeerbolletjes niet. De krachten tussen de bolletjes hebben we eigenlijk met de natte vinger gemodelleerd, omdat we daar geen experimentele informatie over hadden. Maar ik kan me voorstellen dat je die in de praktijk kunt meten met een atomaire-krachtmicroscopie. Om een eerste indruk te krijgen van hoe de simulatie werkt, hadden we die experimentele informatie niet nodig.”

De simulatieresultaten laten zien dat er in het begin veel kleine deeltjesclusters zijn die relatief snel bewegen. Langzaam gaan zich vervolgens grotere clusters vormen die langzamer gaan bewegen. Dan gaan zich steeds sneller grotere clusters vormen, totdat na een tijdje een maximale clustergrootte is bereikt. “Het mooie van de simulatieaanpak”, zegt Van Opheusden, “is dat je de stijfheid van de verflaag zonder extra aannames kunt uitrekenen uit het microscopische gedrag van alle bolletjes. Je hoeft alleen maar de krachten op alle bolletjes te sommeren.”

### **Experimentele toetsing**

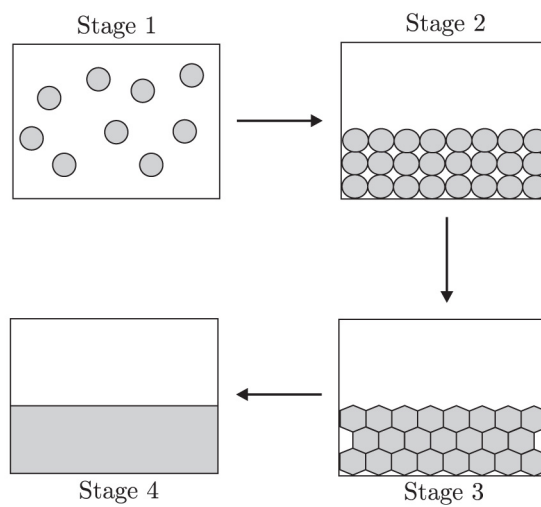
“Wij hebben een sterke voorkeur voor de eerste aanpak: het analytische model”, reageert Han Slot van DSM op de resultaten van de studiegroep. “De computersimulatie heeft wel potentieel, maar we weten nog niet of we daar mee verder gaan. Voor ons is belangrijk dat we een theoretische beschrijving van de verf zo goed mogelijk kunnen toetsen aan de experimenten die wij uitvoeren. Computermodellen geven weliswaar heel gedetailleerde informatie over de netwerkvorming van de polymeerdeeltjes, maar in onze experimenten kunnen we die deeltjes toch niet volgen, en dus kunnen we het model dan niet goed toetsen. De computermodellen geven juist geen directe informatie over het droogproces, dat we experimenteel wel goed kunnen toetsen. In onze experimenten krijgen we alleen macroscopische informatie, bijvoorbeeld over hoe de afschuifspanning van de drogende verf in de tijd verandert. Deze informatie kunnen we wel direct koppelen aan het analytische model, maar niet aan de computersimulaties.”

Slot denkt dat DSM verder gaat met de eerste, analytische aanpak van de studiegroep. “De analytische resultaten zijn eigenlijk precies waar we vooraf op hadden gehoopt. Op dit moment hebben we er in concrete zin nog niets aan, maar de resultaten van de studiegroep laten wel de juiste trends zien. Dat betekent dat ze een goed startpunt kunnen vormen voor verder onderzoek. Misschien dat we in de toekomst de computersimulaties wel kunnen gebrui-

ken om onderdelen van het analytische model nauwkeuriger te modelleren. Dan vertaal je gedetailleerde microscopische informatie naar een meso- of zelfs macroscopisch niveau. Daarvoor moet dan wel eerst wat meer fysica in de computersimulatie worden gestopt.”



*Schilder aan het werk*



*Schematische weergave van het drogen van een verflaag.*