

Een mechanistische kijk op drogende suspensiedruppels

Gea van de Kerkhof

Begeleiders: Hanne van der Kooij en Joris Sprakel

Wageningen University

gea_vande_kerkhof@hotmail.com

SAMENVATTING

Het drooggedrag van watergedragen verven wordt in grote mate bepaald door de vervormbaarheid van de microscopisch kleine deeltjes waaruit ze bestaan. Om het effect van deze vervormbaarheid op het droogproces van een suspensie druppel te testen, synthetiseren wij gecrosslinkte rubber nanodeeltjes in water. De crosslinker voorkomt samenvloeiing van de deeltjes. De fenomenen die we observeren bij het drogen van zo'n druppeltje, invasie van lucht, capillaire deformatie, rimpelingen en breukvorming, blijken te veranderen rond één algemene transitiewaarde voor de hardheid van de deeltjes. Het geheel komt goed overeen met onze theoretische voorspellingen voor het droogproces. Dit onderzoek is ook gepubliceerd in *Soft Matter*¹.

SLEUTELWOORDEN

Druppeldroging; Suspensies; Spray-paint; Breukvorming.

INTRODUCTIE

Verf wordt traditioneel geproduceerd op basis van organische oplosmiddelen. Uit milieuoverwegingen is de vraag naar verf op waterbasis gestegen. Echter, het vervangen van organische oplosmiddelen door water compliceert het droogproces, met name het vormen van een homogene verflaag op het oppervlak. Een aspect dat hierbij een belangrijke rol speelt is het bindpolymeer, dat na drogen een netwerk vormt op het oppervlak om de verschillende verfcomponenten bij elkaar te houden. In water moet dit polymeer voorkomen als bolletjes, die samensmelten, ofwel coalesceren, tijdens het drogen². Voor een uiteindelijk mooi homogene verflaag zonder defecten is het van belang dat de polymeerdeeltjes precies de juiste vervormbaarheid hebben: te hard en de coalescentie gaat niet snel genoeg, te zacht en ze vormen geen mechanisch sterke verflaag. Echter, de vervormbaarheid van de deeltjes is onlosmakelijk verbonden met coalescentie. De enige manier om toch de effecten van de vervormbaarheid los te bestuderen, is door coalescentie uit te schakelen. Door suspensies van met ethyleen glycol dimethacrylaat (EGDMA)

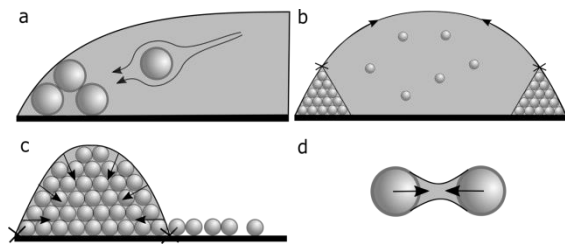
gecrosslinkte polymeerdeeltjes van poly(*n*-butyl acrylaat) te maken, sluiten wij samenvloeiing uit en zijn wij in staat om het effect van de hardheid van de deeltjes op het droogproces waar te nemen. We kijken hierbij specifiek naar drogende druppels, omdat in een druppel interessante verschijnselen optreden door de heterogene geometrie. Tijdens de droogstadia in het drogen van een suspensiedruppel ontstaan er spanningen in de druppel die zowel het droogproces als het eindresultaat beïnvloeden. Wij construeren hier een theoretisch model dat de droogstadia, de spanningen en de effecten ervan beschrijft. Daarnaast stellen we een hypothese over hoe dit model beïnvloed wordt door het aanpassen van de vervormbaarheid van de deeltjes en testen we dit experimenteel. Dit onderzoek is ook gepubliceerd in *Soft Matter*¹.

THEORETISCHE OVERWEGINGEN

Het drogen van een suspensiedruppel kan beschreven worden in drie stadia: concentratie van de deeltjes, invasie van lucht in de lege ruimtes tussen de deeltjes en capillaire deformatie (respectievelijk stadium I, II en III). We onderscheiden vier spanningen die optreden tijdens deze stadia. De eerste is hydrodynamische spanning (σ_h). Tijdens stadium I worden de deeltjes door het koffiëring-effect³ naar de rand getransporteerd en op elkaar gedrukt (Figuur 1a). De tweede spanning noemen we de elasto-capillaire spanning (σ_{ec}) en treedt net als σ_h op in stadium I. Door het transport van de deeltjes naar de rand ontstaan er twee fasen in de druppel: een fase van dicht opeengepakte deeltjes aan de rand en een verdunde vloeibare fase van voornamelijk water in het centrum van de druppel. De vloeibare fase heeft veel oppervlakte-energie en wil deze verminderen. Hierdoor trekt deze fase aan de opeengepakte deeltjes aan de rand, die daardoor potentieel vervormen en rimpels in het oppervlak veroorzaken (Figuur 1b)⁴. De derde en vierde spanningen zijn toepasbaar op filmvorming in het algemeen en dus niet specifiek voor druppels. Het zijn de krimpspanning (shrinkage stress, σ_s) en capillaire spanning σ_c . σ_s ontstaat tijdens stadium II, wanneer het bulk water is verdampt. De film bestaat nu uit een opstaande rand met dicht opeengepakte deeltjes, met een zeer dunne laag deeltjes in het centrum. Doordat er nog altijd kleine hoeveelheden water verdampen wil de dichte laag deeltjes krimpen. Dit levert een naar binnen werkende spanning op, die kan worden gerelaxeerd door

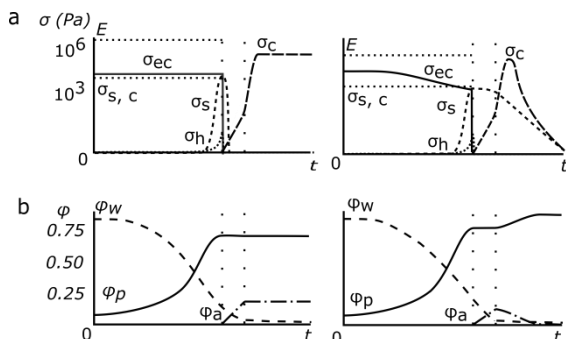
¹Permission to make digital or hard copies of all or part of this work for personal or classroom use is granted under the conditions of the Creative Commons Attribution-Share Alike (CC BY-SA) license and that copies bear this notice and the full citation on the first page''

vervorming van de deeltjes of door breukvorming (Figuur 1c). Wanneer de invasie van lucht voltooid is breekt stadium III aan, waar σ_c werkt. σ_c ontstaat doordat de restjes water in de film capillaire bruggetjes tussen de deeltjes vormen (Figuur 1d).



Figuur 1. Schematische weergave van de spanningen die op een drogende suspensiedruppel werken. a) Hydrodynamische spanning σ_h , b) elasto-capillaire spanning σ_{ec} , c) krimpspanning σ_s en d) capillaire spanning σ_c .

Onze hypothese is dat deze spanningen en dus de bijbehorende effecten van de spanningen afhankelijk zijn van de modulus, ofwel hardheid (E), van de deeltjes. In onze experimenten gebruiken we deeltjes met een modulus van 10^6 tot 10^7 Pa. We maken een inschatting van de grootte van de spanningen en hun verloop over tijd, en van de bijbehorende volume fracties water, lucht en deeltjes in de druppel. Een gedetailleerde beschrijving van hoe we de ordegrrootte van de spanningen hebben berekend is te vinden in het bijbehorende artikel in Soft Matter¹. Hieruit blijkt dat σ_h te laag is om enig effect te ondervinden van de variatie in deeltjes modulus ($\sigma_h = 10^{-2} - 10^0$ Pa), deze zullen we dan ook verder negeren. Verder zien we dat voor onze harde deeltjes ($E = 10^7$ Pa) de elasto-capillaire spanning boven een kritische spanning, $\sigma_{s,c}$, uitkomt, waardoor breukvorming kan plaatsvinden. Dit gebeurt niet voor onze zachte deeltjes ($E = 10^6$ Pa) (Figuur 2a). Door de verschillen in brekingsindex van water, deeltjes en lucht, verwachten we het verloop van de veranderingen in volumefracties (Figuur 2b) terug te zien in optische transmissiemicroscopie.



Figuur 2. Schematische weergave van het verwachte verloop van (a) de droogspanningen en (b) de volumefracties tijdens het droogproces. Aan de linkerkant is het verloop voor harde deeltjes ($E = 10^7$ Pa) en aan de rechterkant voor zachte deeltjes ($E = 10^6$ Pa) gegeven.

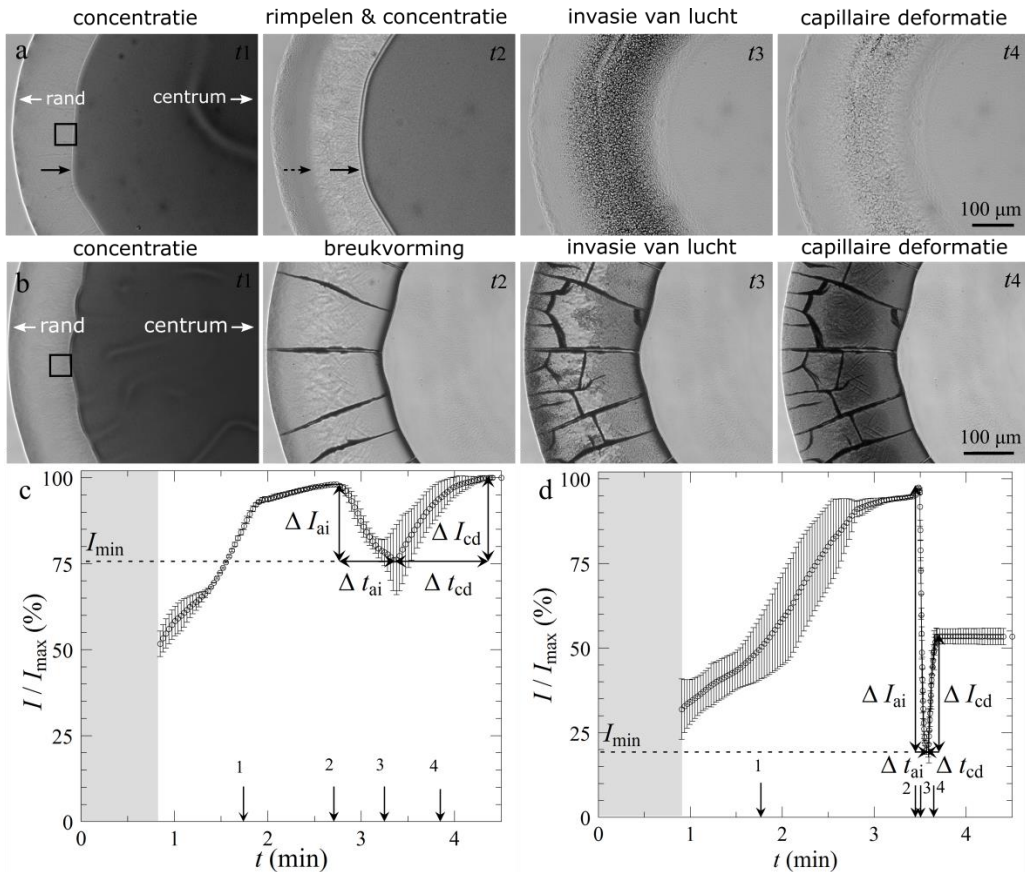
ANALYSE VAN DE DRIE DROOGSTADIA

We bevestigen onze hypothese over de drie stadia in het droogproces met optische transmissie microscopie. Door het drogen van zowel een druppeltje met harde als met zachte deeltjes te volgen in de tijd, zijn we in staat om concentratie van deeltjes, lucht invasie en capillaire deformatie van elkaar te onderscheiden (Figuur 3a en b). In stadium I zien we een pakkingfront van deeltjes voorbij trekken^{5,6}. Dit pakkingfront markeert de grens tussen de vaste rand van deeltjes en de suspensie in het centrum^{3,7,8}. Hierdoor ontstaat σ_{ec} die rimpels veroorzaakt. Het ontstaan van rimpels is gebaseerd op het vervormen van de deeltjeslaag aan het oppervlak. Dit kost enige tijd, wat inhoudt dat het vormen van de rimpels enigszins achterloopt op het vormen van de deeltjeslaag. Dit zien we terug in een rimpelfront dat achter het pakkingfront aankomt. Aan het eind van stadium I, vlak voordat stadium II aanbreekt, ontstaat er bij harde deeltjes een ander oppervlakte-defect: breuken. De harde deeltjes kunnen σ_s nauwelijks relaxeren door te vervormen, waardoor σ_s boven een kritische spanning uitkomt en gerelaxeerd moet worden door breuken. Er blijkt een scherpe transitie te zijn tussen zachte deeltjes die σ_s op tijd voldoende kunnen relaxeren en harde deeltjes die breuken veroorzaken. Stadium II, de invasie van lucht, is duidelijk zichtbaar door de sterke verlaging van de doorgelaten lichtintensiteit. Op dit punt is het bulk water verdampt. De lucht die naar binnen stroomt vervangt een deel van het nog tussen de deeltjes achtergebleven water, waardoor slechts enkele capillaire waterbruggetjes overblijven. Verdere verdamping van deze bruggetjes induceert een toename van σ_c . σ_c trekt de deeltjes naar elkaar toe. Hoe zachter de deeltje zijn hoe sterker ze hierdoor zullen vervormen. Dit is zichtbaar door een toename in de doorgelaten lichtintensiteit.

Kwantificatie van de droogstadia

Om het effect van de modulus van de deeltjes op de invasie van lucht en de capillaire deformatie te onderzoeken, kwantificeren we deze processen. Dit doen we door de gemiddelde genormaliseerde verandering in de lichtintensiteit ($\Delta I/I_{min}$) gedurende die stadia en de tijdsduur waarover deze plaatsvindt (Δt) in een goed gedefinieerd vierkant gebiedje te meten (Figuur 3c en d). Door dit te doen voor deeltjes met verschillende zachtheden, dus met verschillende concentraties crosslinker, verkrijgen we Figuur 4. M.b.v. ΔI als functie van vervormbaarheid observeren we drie zaken:

- De hoeveelheid lucht die de druppel binnendringt is voor harde deeltjes vele malen groter dan voor zachte deeltjes. Dit komt doordat de onvervormbare deeltjes minder dicht op elkaar gepakt zitten.



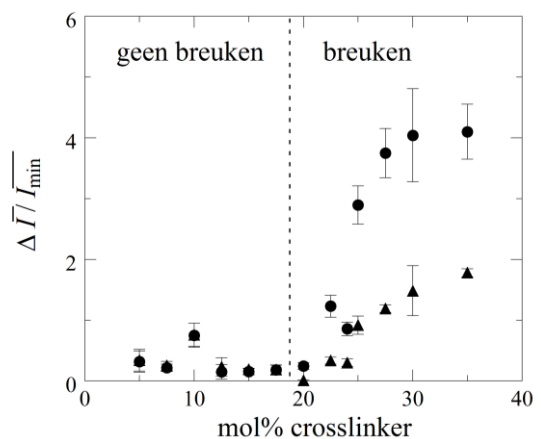
Figuur 3. Een drogende suspensiedruppel op verschillende tijdstippen, opgenomen met optische transmissiemicroscopie. a) Deeltjes met 5 mol% en b) met 35 mol% crosslinker. De dicke pijl duidt een pakkingsfront aan, de onderbroken pijl een rimpelfront. De lichtintensiteit in een gebied, weergegeven door een vierkant aan de rand en gemiddeld over drie metingen, is uitgezet over de tijd voor a) en b), in respectievelijk c) en d). De foutmarges geven de standaarddeviatie aan. De verticale pijlen geven de tijden waarop de plaatjes in a) en b) zijn genomen weer. De grijze verticale gebieden geven de tijd tussen het plaatsen van de druppel en het begin van de meting weer.

- Voor zachte deeltjes is de hoeveelheid capillaire deformatie even groot als de lucht invasie. Dit wil zeggen dat alle open plekken met lucht worden opgevuld door de vervormde deeltjes. Voor harde deeltjes is dit niet het geval.
- De transitie van $\Delta I_{ai} = \Delta I_c$ naar $\Delta I_{ai} > \Delta I_c$ ligt op hetzelfde punt als de verschijning van breuken.

De tijd waarover de fenomenen in Figuur 4a plaatsvinden zijn eveneens afhankelijk van de modulus van de deeltjes (Figuur 5):

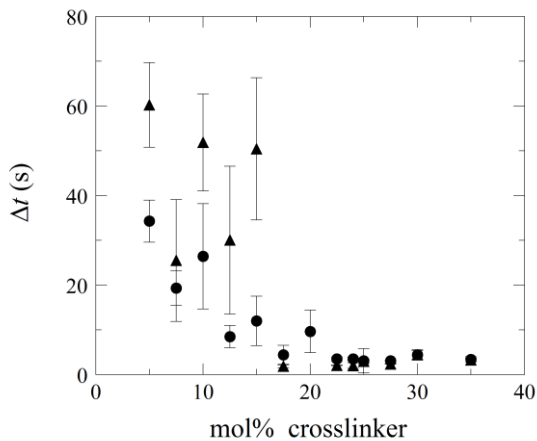
- Hoewel er minder luchtinvasie tussen zachte deeltjes plaatsvindt dan tussen harde, duurt deze wel langer. Dit wordt veroorzaakt doordat het moeilijker is voor lucht om tussen de dicht opeengepakte deeltjes te komen dan tussen de wijd uit elkaar staande deeltjes.
- Hetzelfde geldt voor de capillaire deformatie, deze duurt ook langer voor vervormbare deeltjes. Dit komt omdat bij

- de zachte deeltjes meer te vervormen valt en het proces dus langer door kan gaan.
- Opnieuw zien we een duidelijk overgangspunt vanaf waar de Δt op een constante lage waarde blijft. Dit punt ligt in hetzelfde transitiegebied als voor ΔI .



Figuur 4. Genormaliseerde veranderingen in de lichtintensiteit, als functie van de concentratie crosslinker. Veroorzaakt door lucht invasie (●) en door capillaire deformatie (▲). Gemiddelde van drie

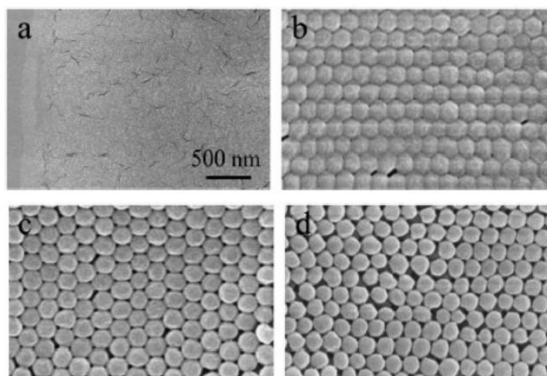
metingen. De foutmarges geven de standaarddeviatie aan.



Figuur 5. Tijdsduur van (●) luchtinvasie en (▲) capillaire deformatie als functie van de concentratie crosslinker. Gemiddelde van drie metingen, de foutmarges geven de standaarddeviatie aan.

Close-up van de rubber deeltjes

We bestuderen de deeltjeslaag in meer detail door in te zoomen met rasterelektronenmicroscopie (Figuur 6). Hiermee zien we dat deeltjes onder het transitiepunt van 20 mol% crosslinker niet van elkaar te onderscheiden zijn. Ze vormen een platte laag op het oppervlak. De deeltjes boven deze concentratie zijn wel duidelijk te onderscheiden. We zien voor verder toenemende hardheden ook dat de deeltjes van sterk gefacetteerd en dicht op elkaar overgaan naar onvervormd en met open ruimtes in het raster. Dit bevestigt dat onze eerdere waarnemingen inderdaad het effect zijn van de vervormbaarheid van de deeltjes.



Figuur 6. Weergave van de rand van een opgedroogd druppeltje, bekeken met rasterelektronenmicroscopie. De deeltjes bevatten a) 5, b) 20, c) 22,5 en d) 30 mol% crosslinker.

CONCLUSIE

De mechanismen en spanningen aanwezig in het drogen van een suspensiedruppel en de defecten aanwezig in het eindresultaat, zijn sterk afhankelijk van de vervormbaarheid van de deeltjes. Er bestaat een overgangspunt voor de vervormbaarheid van de deeltjes rondom welke het verloop van deze

fenomenen verandert. Dit punt markeert ook de transitie van vervormde deeltjes die niet van elkaar te onderscheiden zijn en een plat vlak vormen, naar deeltjes die hun vorm enigszins behouden en duidelijk van elkaar te onderscheiden zijn. Onze theorie over het verloop van het droogproces blijkt goed overeen te komen met de praktijk. Op deze manier zijn we in staat om macroscopische effecten in het drogen van een suspensiedruppel te beïnvloeden door de microscopische eigenschappen van de deeltjes in de druppel aan te passen.

ROL VAN DE STUDENT

Dit onderzoek is uitgevoerd door toenmalig BSc student Gea van de Kerkhof, onder supervisie van Hanne van der Kooij en Joris Sprakel. Het schrijven is zelfstandig door Gea van de Kerkhof gedaan. Het idee voor het onderzoek kwam van Hanne van der Kooij en Joris Sprakel.

DANKWOORD

Graag zou ik Hanne van der Kooij en Joris Sprakel bedanken, voor hun waardevolle ideeën en feedback. Het onderzoek is onderdeel van het Dutch Polymer Institute (DPI), project #781 en reeds gepubliceerd in *Soft Matter*¹.

REFERENTIES

1. Kooij, H. M. Van Der, Kerkhof, G. T. Van De & Sprakel, J. A mechanistic view of drying suspension droplets. *Soft Matter* **12**, 2858–2867 (2016).
2. Keddie, J. L. & Routh, A. F. *Fundamentals of latex film formation: processes and properties*. (Springer, 2010).
3. Deegan, R. D., Bakajin, O. & Dupont, T. F. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829 (1997).
4. Zhang, Y., Qian, Y., Liu, Z., Li, Z. & Zang, D. Surface wrinkling and cracking dynamics in the drying of colloidal droplets. *Eur. Phys. J.* **37**, (2014).
5. Ma, Y., Davis, H. T. & Scriven, L. E. Microstructure development in drying latex coatings. *Prog. Org. Coatings* **52**, 46–62 (2005).
6. Routh, A. F. & Russel, W. B. Horizontal drying fronts during solvent evaporation from latex films. *AIChE J.* **44**, 2088–2098 (1998).
7. Crivoi, A. & Duan, F. Three-dimensional Monte Carlo model of the coffee-ring effect in evaporating colloidal droplets. *Sci. Rep.* **4**, 1–6 (2014).
8. Routh, A. F. Drying of thin colloidal films. *Reports Prog. Phys.* **76**, (2013).