

DE ONTHECHTING VAN NIET
GEPIGMENTEERDE HARSFILMS

J. DE JONG

1969 7072

1969

P1969
7072



C10066
27101

BIBLIOTHEEK TU Delft
P 1969 7072



C 662710

DE ONTHECHTING VAN NIET GEPIGMENTEERDE HARSFILMS

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE
TECHNISCHE WETENSCHAPPEN AAN DE TECHNISCHE
HOGESCHOOL DELFT, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS DR. IR. C. J. D. M. VERHAGEN, HOOGLEERAAR
IN DE AFDELING DER TECHNISCHE NATUURKUNDE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 8 JULI 1970 TE 16.00 UUR.

DOOR

JOOST DE JONG

chemisch doctorandus
geboren te Jutphaas.



DELFTSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ N.V. DELFT 1970

1969 7072

Dit proefschrift is goedgekeurd door de promotor
PROF. DR. IR. P. M. HEERTJES.

Aan mijn ouders
Aan Ineke
Aan Basje

Hierbij dank ik allen die hebben bijgedragen tot het tot stand komen van dit proefschrift. Een belangrijke plaats neemt hierbij het personeel van de verschillende diensten van de afdeling Chemische Technologie in.

In het bijzonder wil ik mijn dank betuigen aan:

de afstudeerders Ir. J. C. G. M. Peeters en Ir. A. L. Staalberg voor hun bijdragen aan het onderzoek van de onthechting en de rheologie van alkydharsfilms,

aan:

Mejuffrouw Th. E. van Bruggen, de heren J. H. Kamps en W. J. Jongeleen voor hun hulp bij het gereedmaken van dit proefschrift,

en aan:

Ir. W. J. Brink, Drs. J. A. Pleysier en Ir. J. A. van der Marel voor hun bijdragen tijdens de vele discussies.

INHOUD

1.	Almene inleiding	7
2.	Adhesie en viscoëlasticiteit	9
	2.1. Inleiding	9
	2.2. Adhesie	9
	2.3. Viscoëlasticiteit	16
	2.4. Conclusies	20
3.	Onthechting	21
	3.1. Inleiding	21
	3.2. Theorie	22
	3.3. Experimenten	27
	3.4. Conclusies	52
4.	Andere substraten dan glas	54
	4.1. Inleiding	54
	4.2. Kruip	54
	4.3. Onthechting	57
	4.4. De berekening van Δ en η_3	64
	4.5. Conclusies	66
5.	Samengestelde films	67
	5.1. Inleiding	67
	5.2. Experimenten	67
	5.3. Conclusies	71
6.	Praktijkproeven	72
	6.1. Inleiding	72
	6.2. Experimenten	72
	6.3. Conclusies	79
Appendix 1.		
	De berekening van de kruip- en onthechtcurves	80
Appendix 2.		
	De bereiding van harsfilms op glasplaten; apparatuur	83
	Lijst van symbolen	87
	Literatuur	88
	Samenvatting	91
	Summary	95

1. ALGEMENE INLEIDING

Het doel van het hier beschreven onderzoek is in de eerste plaats het ontwikkelen van een goede beschrijving van de verschijnselen, die zich bij de onthechting van een laklaag door blaarvorming voordoen. Daar tijdens de vorming van een blaar de lakfilm met afpelkrachten belast wordt, zijn het slechts de adhesietesten die de laklaag op een overeenkomstige wijze belasten, die de juiste informatie over het gedrag van een lakfilm in de praktijk kunnen verschaffen. Door Brown en Garnish (1) is hierop met nadruk gewezen. Van het grote aantal methoden, welke in de loop der tijd ontwikkeld zijn om de adhesie te meten, variërend van eenvoudige krasproeven met een mes, tot afslingerproeven met behulp van een ultracentrifuge, zijn de afpelmetingen bij uitstek geschikt om het verband met blaarvorming te leggen. Wanneer een film door afpellen van zijn substraat verwijderd wordt, gaat de binding tussen de film en zijn ondergrond verloren. Daarnaast treedt vervorming van de film en soms van het substraat op.

Voor het afpellen van gelamineerde verbindingen zijn onder meer door Kaelble (81, 82), Chang (83, 84), Gardon (85), Bikerman (99, 100) en Spies (86) theorieën opgesteld. Uitgaande van een analyse van de spanningen in het adhesief rond de plaats van onthechting en de mechanische eigenschappen van het adhesief (veelal als ideaal elastisch aangenomen) komt men tot een verband tussen onthechtkracht en -snelheid. Daar echter dit laminaat opgebouwd is uit een starre onderlaag, een (visco)-elastisch adhesief en een vrijwel niet elastische, buigzame bovenlaag en terwijl daarnaast de adhesie tussen adhesief en substraat buiten beschouwing blijft, zijn deze theorieën in ons geval niet toepasbaar. Afpelproeven met alleen harslagen op een ondergrond zijn door Brunt (97) en Nonaka (95) uitgevoerd. De theorie van Brunt postuleert een elastisch krachtveld in het polymeer en beschrijft daarmee de onthechting. Het bestaan van dit krachtveld wordt niet aannemelijk gemaakt. De theorie van Nonaka is onvolledig en in ons geval niet voldoende nauwkeurig. Deze theorie beschouwt de viscoëlastische eigenschappen van de film en het substraat, wanneer dit niet zeer stijf is in vergelijking met het adhesief. De invloed van de adhesie blijft buiten beschouwing.

De in dit proefschrift opgestelde theorie is er op gericht met een zo eenvoudig mogelijk model een beschrijving van de onthechting te geven. Zowel de viscoëlastische eigenschappen van de film als de adhesie aan het substraat zijn hierbij van betekenis gebleken. Alvorens deze theorie op te stellen worden in hoofdstuk 2 viscoëlasticiteit en adhesie besproken.

Het derde hoofdstuk behandelt de theorie van de onthechting. Aan de hand van literatuurgegevens wordt aangetoond, dat zich tussen de harsfilm en het substraat een grenslaag vormt, die van groot belang is voor de hechting. De kenmerkende parameters van de grenslaag, Δ en η_3 , worden geïntroduceerd, terwijl hun invloed op de onthech-

ting aangetoond wordt. Experimenten, uitgevoerd met glas als substraat, moeten de juistheid van de afgeleide vergelijkingen steunen. In de hoofdstukken 4 en 5 wordt nagegaan, of deze vergelijkingen ook bruikbaar zijn wanneer andere substraten dan glas gebruikt worden, of de harsfilm uit verschillende lagen is opgebouwd.

Teneinde de praktische waarde van de gegeven theorie en de uit laboratoriumproeven verkregen informatie na te gaan, is een aantal praktijkproeven verricht die in hoofdstuk 6 besproken worden.

Tenzij anders is vermeld, zijn alle experimenten bij 25°C uitgevoerd.

2. ADHESIE EN VISCOËLASTICITEIT

2.1. Inleiding

De adhesie van een lakfilm aan de ondergrond is belangrijk, daar zonder dit verschijnsel de film los op het substraat zou liggen en zonder enige moeite verwijderd zou kunnen worden. Naast de adhesie, zullen de mechanische eigenschappen van de harsfilm en eventueel ook van de ondergrond, van belang zijn bij de onthechting. Immers, hoe moeilijker de film bij een gegeven adhesie vervormt, des te langzamer zal hij kunnen onthechten, daar de bij het afpellen optredende vervorming veel arbeid vraagt. Volgens Brown en Garnish (1) werken bij het afbladderen van verf afpelkrachten op de film en zijn daarom die onthechtexperimenten van waarde waarbij de lakfilm op dezelfde wijze belast wordt. Bij deze experimenten zou op drie plaatsen in het systeem film-ondergrond arbeid verricht worden:

- a. arbeid nodig voor de vorming van twee nieuwe grensvlakken (overwinnen van de cohesie of adhesie).
- b. arbeid nodig voor de vervorming van de harslaag.
- c. arbeid nodig voor de vervorming van de ondergrond.

De onder b. en c. genoemde energieën zijn in het algemeen niet verwaarloosbaar ten opzichte van de onder a. genoemde. Slechts wanneer de ondergrond in vergelijking met het adhesief niet of vrijwel niet vervormbaar is, is het geoorloofd de onder c. genoemde bijdrage te verwaarlozen ten opzichte van de eerste twee. Daar wij een systeem bestuderen met als substraat glas of een andere zeer starre ondergrond, is het slechts nodig de invloed van de factoren a. en b. te beschouwen.

2.2. Adhesie

Voor het verschijnsel adhesie vindt men in de literatuur een aantal definities. Zo zegt Dintenfass (2), dat adhesie het resultaat is van zowel de weerstand, die het adhesief tegen vervorming biedt, als van de aantrekkende kracht die per eenheid van oppervlak van de grenslaag tussen adhesief en substraat werkt. Zowel de mechanische eigenschappen als de fysisch-chemische eigenschappen van de grenslaag worden dus als bepalend voor de adhesie gezien. Delattre (3) definieert de adhesie als het resultaat van krachten die de scheiding van twee vaste lichamen, als zij in contact met elkaar gebracht zijn, trachten te voorkomen. Poisson (4) verstaat onder adhesie de weerstand, die vaste lichamen, samengevoegd aan een grensvlak, bieden tegen krachten, die hen trachten te scheiden. Het is duidelijk, dat deze definities niet op eenvoudige fysische grootheden wijzen en het is daarom niet verwonderlijk, dat in de loop der tijden een aantal theorieën over het verschijnsel adhesie ontwikkeld zijn, die in bepaalde gevallen goed bruikbaar zijn en nauwkeurige resultaten geven,

maar onder andere omstandigheden niet toepasbaar blijken.

Reeds in 1777 publiceert De la Fond (5) een artikel, waarin hij de hypothese stelt, dat de adhesie het gevolg is van de werking van een graviteit tussen de grondbouwstenen van de stof en komt tot de conclusie dat de adhesiekracht met de derde macht moet toenemen als de afstand kleiner wordt.

Echter tot het jaar 1920 concentreert de theorie zich voornamelijk op een mechanische verklaring van de adhesie, waarna in de periode tot 1940 de gedachte aan adhesie als gevolg van moleculaire wisselwerkingen, terrein begint te winnen. In 1939 publiceert de Bruyne zijn polarisatie theorie, waarin hij postuleert, dat zowel adhesief als substraat van gelijksoortige polariteit moeten zijn om goede adhesie te geven. Deze theorie is het startpunt van een reeks nieuwe speculaties en aanvullingen geweest, daar snel bleek dat adhesie zo complex is, dat niet alleen polarisatieverschijnselen tussen de moleculen de verklaring kunnen vormen. De beperkingen van deze theorie leiden tot nieuwe theorieën die ook van intermoleculaire interacties uitgaan, maar het adhesie-effect door andere fysisch-chemische verschijnselen verklaren. Zo trachtte men de adhesie door moleculaire diffusie (26), door oppervlakkige chemisorptie, door dispersiekrachten (22) of door attractie als gevolg van een gevormde elektrische dubbellaag (27) te verklaren. De verscheidenheid van theorieën, elk met hun eigen experimentele steun, wijst er op dat in vele gevallen van adhesie deze processen naast elkaar werken en het bijna onmogelijk zal zijn de bijdragen van de verschillende verschijnselen tot de adhesie te bepalen.

Men dient bij de beschouwing van de theorieën en de daarbij vermelde experimentele steun dan ook steeds te bedenken dat het ten eerste met de bekende meetmethoden vrijwel onmogelijk is het adhesie effect van de andere verschijnselen, die op de hechting van invloed zijn, als rheologie van het systeem en mechanische verankering, te isoleren en ten tweede dat het hier om individuele moleculaire processen gaat die slechts met indirecte metingen benaderd kunnen worden.

2.2.1. Mechanische adhesie

Adhesie van twee vaste stoffen kan in het algemeen niet door het direct in contact met elkaar brengen van twee vaste fasen tot stand gebracht worden. In het algemeen vormt men een van beide fasen door deze in vloeibare toestand op de andere aan te brengen. De vloeistof kan dan bijvoorbeeld een oplossing van de vaste stof in een vluchtig oplosmiddel zijn, een door smelten verkregen vloeistof, een vloeibaar monomeer, dat door polymerisatie vast wordt.

Lange tijd nam men aan, dat de adhesie te verklaren was met behulp van zuiver mechanische bindingen tussen de twee vaste fasen, die gevormd kunnen worden daar elk oppervlak altijd min of meer ruw of poreus is. De hechting ontstaat dan doordat de vloeistof in de poriën van het substraat dringt en daarin, nadat alles vast geworden is, ver-

ankerd is. Tegenwoordig wordt deze bijdrage tot de adhesie, tenzij het substraat zeer poreus is, als een secundaire factor gezien en wijst men erop, dat de grootste bijdrage steeds afkomstig is van de aan het grensvlak, of in de grenslaag optredende intermoleculaire krachten. Toch zal men het belang van de ruwheid van het substraattoepervlak nooit over het hoofd mogen zien. Zo zal bijvoorbeeld het oppervlak van staal als gevolg van zandstralen of schuren sterk vergroot worden en kan de adhesie van een stof aan dit oppervlak schijnbaar toenemen (7, 35).

2.2.2. Fysisch-chemische theorie van de adhesie

Tot de ontwikkeling van de theorieën, die de adhesie tussen stoffen van verschillende aard toeschrijven aan het werken van moleculaire of atomaire attractiekrachten aan het grensvlak is door De Bruyne en Houwink veel bijgedragen (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14).

Intermoleculaire krachten zijn, evenals bij het verschijnsel dat wij hier bespreken, oorzaak van de cohesie van vaste stoffen. Met een mechanisme waarmee men gewoonlijk de cohesie verklaart, beschrijft men nu ook het speciale geval van cohesie, dat adhesie genoemd wordt. De krachten die in moleculen of tussen moleculen onderling werken kunnen in de volgende groepen ingedeeld worden.

A. Primaire krachten. Deze zijn de oorzaak van het ontstaan van chemische bindingen tussen de atomen. Zij omvatten: ten eerste de heteropolaire bindingskrachten die werken tussen twee tegengesteld geladen ionen, bindingsenergie 140 - 250 kcal/mol (15), ten tweede metaalbindingen, zoals men die in metalen aantreft met een bindingsenergie van 27 - 83 kcal/mol (15) en tenslotte de covalente bindingen. De bindingsenergieën van deze laatste zijn hoog en eveneens afhankelijk van de atomen waartussen zij werken. Pauling (16) geeft deze waarden:

Tabel 1.	Binding	bindingsenergie (kcal/mol)
	C-C	83.1
	C-H	98.8
	H-H	104.2
	C-O	84.0
	O-H	110.6

B. Secundaire krachten.

Men kan in deze groep vier typen van bindingen onderscheiden (4, 17). De bindingsenergieën zijn laag; meestal minder dan 10 kcal/mol.

1. Waterstofbruggen.

Dit type binding is veel zwakker dan een primaire binding, maar voldoende sterk om oorzaak van een aantal opvallende fysische ver-

schijnselen te kunnen zijn. Men denke aan het abnormaal hoge kookpunt van water en de lagere alcoholen en de associatie van carbonzuren. In tabel 2 zijn de bindingsenergieën van een aantal waterstofbruggen vermeld (18).

Tabel 2.	Binding	Bindingsenergie (kcal/mol)
	-OH...O-	6
	-OH...N-	4 tot 7
	-NH...O-	2 tot 3
	-NH...N-	6
	-NH...F-	5

Dunning (19) beschouwt waterstofbruggen als een bijzonder geval van dipool-dipool interacties, wat aansluit bij de mening van De Bruyne, terwijl anderen deze bindingen willen zien als een overgang tussende sterke primaire bindingen en de hieronder genoemde zeer zwakke secundaire bindingen.

2. Keesom dipool-dipool interacties.

Moleculen die permanente dipolen bezitten zullen een wederzijdse aantrekking en oriëntatie vertonen. Keesom (20) gaf voor de hieruit resulterende bindingsenergie deze vergelijking:

$$U_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{kT} \quad (2.1)$$

voor de interactie tussen twee gasvormige moleculen. U_K is de oriëntatie energie, μ_1 en μ_2 zijn de permanente dipoolmomenten van de moleculen 1 en 2 terwijl r de afstand tussen de moleculen is. k is de constante van Boltzmann en T de absolute temperatuur. De oriëntatie wordt bij hogere temperaturen minder daar dan de thermische energie van de moleculen hoger wordt.

3. London dispersiekrachten.

Deze interactie is algemeen en treedt tussen alle atomen of moleculen op, als zij zich op korte afstand van elkaar bevinden. Door de beweging van de electronen rond een atoomkern wordt in het atoom een momentaan dipoolmoment opgewekt dat in naburige atomen dipoolmomenten kan induceren.

London (21) gaf deze vergelijking voor de dispersie energie U_D .

$$U_D = -\frac{3h}{2r^6} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \alpha_1 \cdot \alpha_2 \quad (2.2)$$

Hierin is h de constante van Planck, ν_1 en ν_2 zijn karakteristieke frequenties van de atomen 1 en 2, terwijl α_1 en α_2 de polariseerbaar-

heden van de beide atomen zijn. Duidelijk is dat deze dispersiekracht tussen alle moleculen en atomen werkt. Bij adhesieverschijnselen zal men dan ook steeds met deze bindingen rekening dienen te houden. Volgens Fowkes (22) is de dispersie energie vrijwel steeds een dominante bijdrage tot de adhesie energie en in het geval van apolaire stoffen als verzadigde koolwaterstoffen slechts de enige.

4. Debye dipool-molecule krachten; inductie effect.

Een molecule met een permanente dipool zal in een naburig molecule een dipool induceren door dit molecule te polariseren. Door Debye (23) is deze vergelijking gegeven:

$$U_i = - \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6} \quad (2.3)$$

waarin α de polariseerbaarheid van de moleculen voorstelt en μ de dipoolmomenten. Hierbij geldt, dat in een molecule met polariseerbaarheid α in een veld met sterkte F een dipool $\mu = \alpha F$ geïnduceerd wordt. Deze krachten zijn zeer zwak, maar kunnen van belang zijn wanneer metalen die niet polair, maar wel polariseerbaar zijn in contact komen met polaire stoffen.

In figuur 2.1 is het verloop van de bindingsenergieën van een covalente binding een waterstofbrug en een zwakke secundaire interactie (London attractie) als functie van de afstand tussen de deeltjes weergegeven.

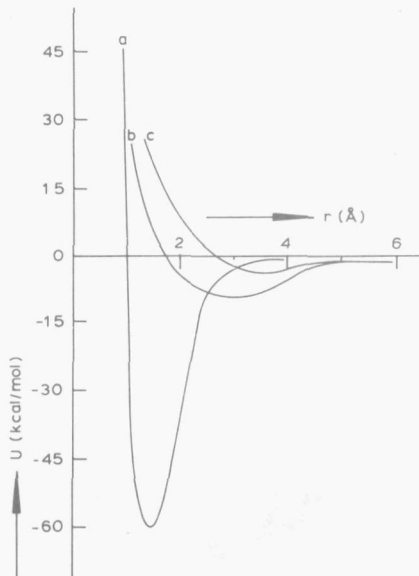


Fig. 2. 1. De bindingsenergie van verschillende bindingstypen als functie van de afstand tussen de atomen. (a) covalente binding, (b) waterstofbrug, (c) London binding.

Wij zien, dat er aanzienlijke attracties tussen substraat en adhesief kunnen optreden als men beide maar in nauw contact met elkaar kan brengen. De invloed van polaire groepen is hierbij groot (10, 14, 24, 25).

2.2.3. Factoren, die adhesie beïnvloeden

Wanneer wij aannemen, dat de adhesiekrachten loodrecht over de grenslaag en over een korte afstand, bijvoorbeeld 3×10^{-8} cm, werken dan moet volgens Dunning (19) de hechtkracht F van n -heptaan op ijzer gelijk zijn aan:

$$F \simeq 1.3 \text{ ton/cm}^2 \quad (2.4)$$

Deze waarde is veel groter dan de in de praktijk gemeten waarde van 0.18 ton/cm^2 voor polyethyleen op staal. De normale adhesiekrachten zijn dus voldoende sterk om de sterkte van een adhesiebinding te kunnen verklaren. Het verschil tussen theorie en praktijk, wat ongeveer een orde van grootte is, noopt ons er toe na te gaan wat bij de bepaling van de adhesiekracht gebeurt. In de theorie wordt aangenomen, dat de adhesiebinding ideaal is en dat bij de sterktebepaling de aangebrachte kracht homogeen over het grensvlak verdeeld is en loodrecht op dit vlak werkt. In de praktijk echter zal een adhesiebinding nooit volmaakt zijn, maar zullen aan het grensvlak holtes als gevolg van onvolledige bevochtiging, of resten verontreiniging (35), die een zwakke grenslaag geven, kunnen voorkomen. Tevens kunnen tijdens het vast worden van het adhesief hierin aanzienlijke spanningen ontstaan. Al deze factoren zijn er oorzaak van dat de bindingen zwakker zijn dan theoretisch verwacht wordt en het vrijwel onmogelijk is een kracht homogeen en loodrecht op het grensvlak te laten werken (30, 31, 32). Bij sommige substraten blijkt de structuur van het oppervlak zodanig te zijn, dat adhesie moeilijk is, zodat modificaties van dat oppervlak nodig zijn (33, 36) of speciale adhesives gezocht dienen te worden (34, 40). Een aantal factoren die van invloed op de adhesie blijken worden hieronder kort besproken.

a. Invloed van het substraat oppervlak.

Onder normale omstandigheden is het praktisch onmogelijk alle geadsorbeerde verontreinigingen van een substraat te verwijderen, terwijl in de praktijk veelal tijdens de voorbehandelingen van de ondergrond veranderingen aangebracht worden (35). Bij zand of gritstralen wordt een oppervlak ruw gemaakt en blijven vrijwel steeds kleine deeltjes straalmetaal in het oppervlak achter. Chemisch wordt een oppervlak veranderd door bewerkingen als anodiseren van aluminium en chromateren of fosfateren van ijzer en staal. Bij deze laatste bewerkingen wordt een dunne onoplosbare polaire laag op het metaal gebracht, waarop het polymeer goed hecht en die tevens corrosie tegengaat. Huntsberger (37, 38) wijst er op dat een goede bevochtiging van het substraat door het polymeer van essentieel belang

is voor de tot standkoming van een goede adhesie. Bij een slechte bevochtiging zal als gevolg van het geringe contactoppervlak tussen de beide fasen de adhesie gering zijn.

b. Aard en structuur van het polymeer.

Naast de polariteit van het polymeer zijn de viscositeit en het molecuulgewicht van groot belang voor de adhesie. Als de viscositeit stijgt zal de bevochtiging van het substraat in de nauwe poriën van het oppervlak moeilijker gaan en wordt de hechting minder. Alter en Soller (39) vinden met epoxyharsen een afnemende hechting als bij constante gewichtshoeveelheid polymeer in de oplossing door verhoging van het moleculairgewicht de viscositeit stijgt. Wanneer het molecuulgewicht constant is vinden zij echter, dat bij toenemende polymeerconcentratie en viscositeit de hechting stijgt. Houwink (12) en Dintenfass (2) zijn van mening dat de adhesie toeneemt met de polymerisatiegraad van het polymeer tot een maximum bereikt wordt om daarna af te nemen.

c. Invloed van het oplosmiddel.

Een geschikt oplosmiddel kan de bevochtiging van het substraat door de oplossing bevorderen en zo een goede adhesie bewerkstelligen (41). Bij de verdamping van het oplosmiddel kan een gel met een hoge stijfheid ontstaan, waarbij de oorspronkelijke lage viscositeit verloren gaat en toch nog veel oplosmiddel aanwezig is (37, 38). De verdergaande verdamping leidt dan tot krimpspanningen in het gel, wat de oorzaak van cohesiebreuk dicht bij het grensvlak en van ont-hechting kan zijn. Door een dergelijk gel voldoende lang op een hogere temperatuur te brengen kan men dit tegengaan daar de spanningsrelaxatie door de lagere modulus van het polymeer dan sneller gaat, terwijl het substraat beter bevochtigd kan worden. Vrijwel altijd is een verbeterde hechting het resultaat. Volgens Moses en Witt (42) bevordert het oplosmiddel de oriëntatie van het polymeer naar het substraat, maar bij de grote hoeveelheden van dat oplosmiddel neemt de hechting af daar de spanningen in het bij drogen gevormde gel te groot worden.

d. Weekmakers.

Door Brantley (24) is waargenomen dat de adhesie van een cellulose-lak als functie van het gehalte aan butylftalaat weekmaker een maximum vertoont. Huntsberger (37) vindt voor polymethylmethacrylaat met benzylftalaat als weekmaker bij lage temperatuur (40°C) een toenemende hechting als het weekmakergehalte van 0 tot 30 % toeneemt. Bij 100°C is de hechting van de laag die de meeste weekmaker bevat het slechtste en van de laag zonder weekmaker het beste. Bij circa 60°C blijkt een film die 20 % weekmaker bevat de beste hechting te geven. Uit deze gegevens blijkt ook duidelijk hoe groot de invloed van de temperatuur op de hechting van een polymeerfilm is.

e. Pigmenten.

De verandering van de hechting van een alkydhars als functie van het calciumcarbonaat pigmentgehalte is door Permoda en Carrick (43) bestudeerd door de kracht te meten, welke nodig is om de verf van zijn ondergrond te schrapen. Zij vinden, dat bij een bepaald pigmentgehalte de hechting maximaal wordt om daarna af te nemen. Wanneer men harsfilms gaat pigmenteren veranderen de mechanische eigenschappen sterk. Oorzaken hiervoor zijn ten eerste een hydrodynamische wisselwerking als gevolg van volumen en vorm van de pigmentdeeltjes en ten tweede kunnen sterke fysische of zelfs chemische bindingen tussen pigment en de omgevende hars ontstaan (44, 45, 46).

f. Vochtigheid.

McLaren (47) heeft waargenomen dat een lage vochtigheid van de omgeving de hechting van een verflaag bevordert.

Bullett (48) vindt bij het bepalen van de adhesie via de "pull-off" methode, waarbij de kracht nodig om een verfloppervlak loodrecht van het substraat weg te trekken, gemeten wordt, een afname van de hechting van verflagen als de relatieve vochtigheid van de omgeving hoger dan 85% wordt. Boven 95% relatieve vochtigheid wordt het adhesieverlies zeer sterk. Philips (49) bepaalt de wateropname in alkydharsfilms en gaat de invloed van vocht op de hechting na. Hij constateert, dat bij lage vochtigheden de wateropname in de hars met de wet van Henry beschreven kan worden, maar dat bij hogere belangrijke afwijkingen optreden; de wateropname in de film neemt dan zeer sterk toe. De hechting, gemeten met de "pull-off" methode, blijkt dan volgens zijn waarnemingen sterk te verminderen, zodra de film deze sterke wateropname gaat vertonen.

Walker (50, 51) vindt eveneens een zeer sterke gevoeligheid van de hechting, gemeten volgens bovenstaande methode, van verflagen voor water, die verklaard wordt door het bestaan van een watergevoelige grenslaag tussen film en substraat te postulieren. Ook later, op basis van een groot aantal praktijkproeven, wijst Walker (92) op de grote invloed die een hoge vochtigheid van het milieu op de adhesie van verfsystemen heeft.

2.3. Viscoëlasticiteit.

Vele stoffen gedragen zich onder invloed van uitwendige belastingen noch als ideale elastische lichamen, noch als visceuze vloeistoffen, maar vertonen het karakter van beide. Afhankelijk van de tijd gedurende welke men belastingen op een viscoëlastisch materiaal laat werken zal het gedrag als glasachtig (korte belastingtijd), leerachtig, rubberachtig of als vloeïend (lange belastingtijd) te beschrijven zijn. Voert men met een polymeer een kruipexperiment uit dan bestaat de mogelijkheid dat de lengtetoe name na het wegnemen van de belasting niet geheel reversibel blijkt. Men onderscheidt bij kruipdeformaties in het algemeen twee onderdelen: een eerste deel dat het gevolg is

van een heroriëntering van ketensegmenten, de primaire kruip en irreversibele secundaire kruip. Een algemene viscoëlastische theorie over de eigenschappen van polymeren in dat temperatuursgebied waar hun trek-rek eigenschappen tijdsafhankelijk zijn, moet dus zorg dragen voor het tegelijkertijd ontwikkelen van beide types deformatie. Zelfs op fenomenologisch niveau al een gecompliceerde zaak (52, 53, 54), terwijl de interpretatie van deze tijdsafhankelijke processen op moleculair niveau nog nauwelijks enige vorderingen gemaakt heeft. Om de beschrijving van viscoëlastische processen mogelijk te maken worden deze aannamen gedaan (5):

- 1 : De twee vormen van deformatie (reversibel, irreversibel) zijn het gevolg van twee verschillende moleculaire vervormingsmechanismen. De totale deformatie is gelijk aan de som van de elastische en visceuze deformatie, die dan los van elkaar beschouwd kunnen worden.
- 2 : Wanneer kleine rekken en spanningen beschouwd worden zijn de elastische deformaties en de snelheid van de visceuze vloeï recht evenredig met de opgelegde spanning. Op de beide delen kunnen dan de wetten van Hooke en van Newton toegepast worden.

Men noemt dit de aannamen van lineair viscoëlastisch gedrag, welke bij niet te grote rekken en belastingen een waardevolle benadering geven. Deze aannamen maken het namelijk mogelijk het trek-rek gedrag van viscoëlastische polymeren te beschrijven met combinaties van mechanische elementen. Hoewel de eigenschappen van deze modellen geen directe informatie over het moleculaire mechanisme van de viscoëlasticiteit geven, zal het begrip van de betrokken mechanische processen enig inzicht in de moleculaire gebeurtenissen kunnen geven.

Twee typen mechanische elementen zijn nodig:

1. Gewichtloze veren wier rekmodulus de elastische kruip(schuif) modulus van het materiaal weergeeft. De gepostuleerde gewichtsloosheid sluit traagheidseffecten uit.
2. Ruim passende zuigers, die in een cylinder gevuld met een visceuze vloeistof bewegen. Een dergelijk systeem vloeit met een snelheid die afhankelijk is van de viscositeit van de vloeistof en de aangebrachte belasting. Het geeft het vertraagde karakter van de respons op een aangebrachte spanning weer.

Met behulp van deze elementen kan men meer of minder gecompliceerde systemen opbouwen waarvan men het gedrag met behulp van de volgende principes kan beschrijven: bij serieschakeling draagt elk element op elk moment de totale aangebrachte spanning. De optredende rekken zijn additief. Bij een parallel schakeling in een star raamwerk, delen de elementen de spanning afhankelijk van de moduli der veren, de viscositeiten van de vloeistoffen en de mate van rek. Elk element in een parallelschakeling heeft op dezelfde tijd dezelfde rek.

Door Maxwell is de eerste poging gedaan om het gedrag van deze, zoals hij noemde, viscoëlastische materialen, met behulp van een mechanisch model mathematisch te beschrijven. Het model bestaat uit een serieschakeling van een veer die aan de wet van Hooke voldoet en een zuiger die in een Newton-vloeistof met viscositeit η beweegt. Brengen wij nu op een tijdstip $t = 0$ een belasting σ aan dan zal in de veer een momentane rek gelijk aan σ/E ontstaan (E is de modulus van de veer). In de zuiger zal een tijdsafhankelijke verplaatsing gelijk aan $\frac{\sigma}{\eta} \times t$ optreden, zodat op een tijdstip t de rek in het model gelijk is aan:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma t}{\eta} \quad (2.5)$$

De rek bereikt momentaan een waarde σ/E en neemt dan lineair in de tijd toe, wat vrij sterk afwijkt van een experimentele kruipcurve. Een tweede model ter beschrijving van viscoëlastisch gedrag is het Voigt-Kelvin model, waar een veer en een zuiger parallel aan elkaar geplaatst worden. Wordt een belasting σ op dit model aangebracht dan zal een deel σ' van de belasting op de veer werken en een deel σ'' op de zuiger, zodat dan geldt:

$$\sigma' = E \epsilon(t) \quad (2.6)$$

$$\sigma'' = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \eta \quad (2.7)$$

wat dan deze uitdrukking voor $\epsilon(t)$ geeft:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E} - \frac{\partial \epsilon}{\partial t} \frac{\eta}{E} \quad (2.8)$$

Als $t = 0$ is $\epsilon = 0$, als $t = \infty$ is $\epsilon = \frac{\sigma}{E}$, zodat na herleiden en integreren deze uitdrukking voor ϵ_t gevonden wordt:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E} (1 - \exp \frac{-Et}{\eta}) \quad (2.9)$$

Wanneer men een Maxwell en een Voigt-Kelvin model in serie plaatst dan volgt de rek onder invloed van een belasting σ uit:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma t}{\eta_1} + \frac{\sigma}{E_2} (1 - \exp \frac{-E_2 t}{\eta_2}) \quad (2.10)$$

Voor de Young's $E(t)$ modulus op een tijdstip t geldt:

$$E(t) = \frac{\sigma}{\epsilon(t)} \quad (2.11)$$

zodat:

$$E(t) = \frac{1}{\frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_1} + \frac{1}{E_2} (1 - \exp \frac{-E_2 t}{\eta_2})} \quad (2.12)$$

Wij zien dan, dat naarmate de belasting langer werkt de modulus van het polymeer lager wordt en de bijdrage van de vloeï steeds meer toeneemt. De gedaantes van de kruipcurves, berekend met deze drie mechanische modellen en een experimentele, zijn in figuur 2.2 weergegeven. Hieruit blijkt, dat voor alkydharsen het vier parameter model het best voldoet.

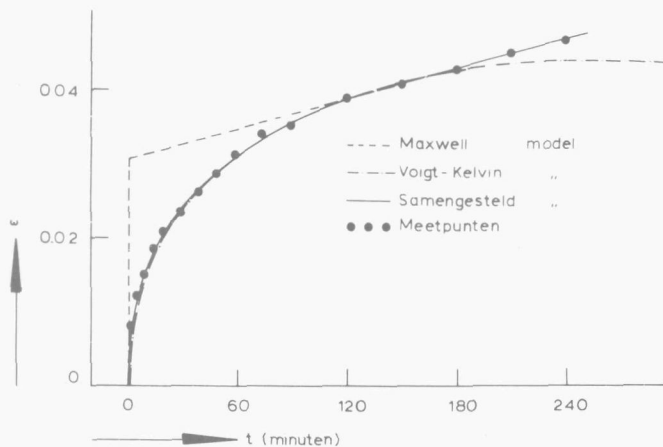


Fig. 2.2. Vergelijking van een gemeten kruipcurve met de lijnen, welke met de drie mechanische modellen als best passende berekend worden.

De waarde van de verschillende parameters in de modellen zijn afhankelijk van de omstandigheden waarbij de metingen verricht worden (55, 56).

Daar een praktisch polymeer nooit monodispers is en slechts moleculen van één molecuulgewicht bevat, maar een meer of minder uitgebreide verdeling over een aantal molecuulgewichten vertoont, blijkt de beschrijving van de viscoëlastische processen over grote tijdsintervallen (van glasachtig tot vloeï) met behulp van de boven beschreven mechanische elementen te onnauwkeurig (52, 62). Om tot een betere beschrijving te komen bouwt men een groot samengesteld model op uit Maxwell (voor spanningsrelaxatie) of Voigt elementen (voor kruipproeven), waarmee men in staat is bij kleine spanningen en rekken het gedrag van het polymeer nauwkeurig te beschrijven. Bij experimenten die over een vrij klein tijdsinterval verlopen (enkele dekaden in tijd) geven de eenvoudige modellen wel een goede beschrijving.

2.4. Conclusies

1. Er bestaat nog geen universele theorie over de adhesie. De tot adhesie leidende processen zijn zo afhankelijk van de substraat-adhesief combinatie dat het opstellen van een theorie die met alle mogelijke bijdragen tot de adhesie rekening houdt vrijwel uitgesloten is.
2. Wil men de viscoëlastische eigenschappen van een harsfilm bij een beschrijving van de onthechting betrekken dan is het gebruik van een eenvoudig mechanisch model meer verkieslijk dan het introduceren van een gegeneraliseerd model, wat mathematisch gecompliceerde uitdrukkingen geeft.
3. Bij onthechting van een harsfilm treedt vervorming van deze film op, terwijl de binding met het substraat verloren gaat. Een onthechttheorie zal beide processen dienen te beschouwen. In een model voor de onthechting zullen dan zowel de viscoëlastische eigenschappen van de film als de verbreking van de bindingen tussen hars en ondergrond opgenomen dienen te worden.

3. ONTHECHTING

3.1. Inleiding

In hoofdstuk 2 is geconstateerd, dat zowel de adhesie als de visco-elastische eigenschappen van de harsfilm de onthechtsnelheid vanaf een ondergrond zullen bepalen. De invloed van de rheologie van de film kan uit het volgende experiment blijken. Op een op glas aangebrachte alkydharsfilm wordt een dunne metaalfolie aangebracht, waarna onder gelijke omstandigheden films met en zonder metaalfolie van het substraat afgepeld worden. Als de gegeven opvatting juist is zal de film met de metaalfolie langzamer onthechten dan de film zonder deze folie, hoewel beide dezelfde grenslaag tussen hars en glas bezitten. Inderdaad blijkt bij de film met de folie, zoals uit figuur 3.1 blijkt, de onthechting aanzienlijk langzamer te gaan dan bij de film zonder deze folie. Dit is door Westbroek (98), die een van de eersten was die wees op het grote belang van de viscoëlastische eigenschappen van de film bij onthechting, aangetoond. De door hem ontwikkelde theorie gaat uit van hetzelfde model voor de visco-elasticiteit als door ons toegepast is, maar gaat voorbij aan het belang van de adhesie en de grenslaag tussen film en substraat.

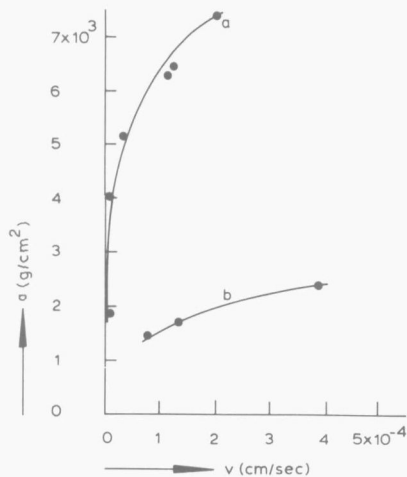


Fig. 3.1. De invloed van een weinig rekkende folie op de onthechtsnelheid. (a) met folie, (b) zonder folie.

In deze figuur is op de verticale as de aangebrachte belasting per eenheid van oppervlak van de dwarsdoorsnede van de film uitgezet, op de horizontale as is de onthechtsnelheid gegeven. Het ligt voor de hand aan te nemen, dat wij hetzelfde verschijnsel moeten kunnen waarnemen bij harsen, die alleen in viscoëlastische eigenschappen

van de gedroogde film verschillen maar overigens identiek zijn. De door ons als modelhars gekozen alkydharsen voldoen bij benadering aan deze eis, want als gevolg van de luchtdroging van de hars neemt de "cross-linking" van het polymeer toe en daalt de vervormbaarheid. De modulus van de film zal dan toenemen naarmate de film ouder wordt, zodat de onthechting onder overigens gelijke omstandigheden langzamer zal gaan. Bepalen wij nu voor films van gelijke dikte en breedte bij één belasting en relatieve vochtigheid de onthechtsnelheid bij een aftrekhoek van 90° van glas met de filmouderdom als variabele, dan is figuur 3.2 het resultaat.

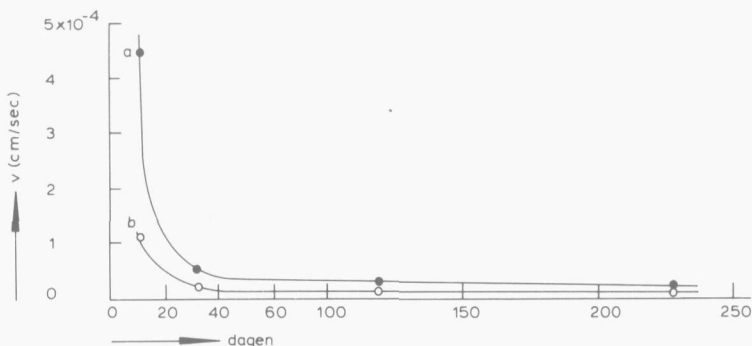


Fig. 3.2. De afname van de onthechtsnelheid bij toenemende filmouderdom. Filmdikte 42μ , rv. 45%. De belastingen zijn: (a) $12 \times 10^3 \text{ g/cm}^2$, (b) $6 \times 10^3 \text{ g/cm}^2$.

Aankankelijk daalt de onthechtsnelheid snel, maar na circa 30 dagen is de daling zeer langzaam geworden.

3.2. Theorie

3.2.1. Kruip

Tobolsky (52) geeft als algemene uitdrukking voor de kruipmodulus $E_k(t)$ van een stof op een tijdstip t na het aanbrengen van een belasting σ :

$$E_k(t) = \frac{\sigma}{\epsilon(t)} \quad (3.1)$$

waarin $\epsilon(t)$ de rek op het tijdstip t is. Deze uitdrukking is wat de vorm betreft gelijk aan de wet van Hooke, maar zowel $\epsilon(t)$ als $E_k(t)$ zijn in de tijd variabel. Aangenomen is dat tijdens de proef σ constant is. In de praktijk is dit vrijwel nooit het geval, maar zal de film, naarmate zijn lengte meer toeneemt in dwarsrichtingen gaan insnoeren, zodat bij een constant aangebracht gewicht P , de belasting σ toeneemt. Als de hars amorf en onsamendrukbaar is zal het volume tijdens de proef constant blijven en mogen wij de Poisson verhouding $\nu = 0.5$ stellen. Noemen wij de lengterek ϵ_1 en de breedte en dikte contracties ϵ_2 en ϵ_3 dan geldt op een tijdstip t :

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \frac{l - l_0}{l_0} \\ \epsilon_2 &= \frac{b - b_0}{b_0} \\ \epsilon_3 &= \frac{d - d_0}{d_0}\end{aligned}\quad (3.2)$$

Substitutie van $\epsilon_2 = \epsilon_3 = -\nu\epsilon_1$ en oplossen van b en d geeft dan deze uitdrukking voor het oppervlak van een dwarsdoorsnede bd op een tijdstip t na het aanbrengen van de belasting:

$$bd = b_0 d_0 (1 - \nu\epsilon_1)^2 \quad (3.3)$$

wat voor $\nu = 0.5$ en $\epsilon_1 \ll 0.1$ te vereenvoudigen is tot:

$$bd = b_0 d_0 (1 - \epsilon_1)$$

daar de term $\nu^2 \epsilon_1^2$ verwaarloosbaar klein wordt. De belasting σ op een tijdstip t na het aanbrengen van het gewicht P volgt dan uit:

$$\sigma(t) = \frac{P}{bd} = \frac{\sigma_0}{1 - \epsilon_1} \quad (3.4)$$

Wat na substitutie in vergelijking (3.1) deze uitdrukking voor de kruipmodulus $E_k(t)$ geeft:

$$E_k(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon_1(t) - \epsilon_1^2(t)} \quad (3.5)$$

Duidelijk is dat $E_k(t)$ dezelfde dimensie als σ_0 heeft, aangezien de rek $\epsilon_1(t)$ dimensieloos is. In figuur 3.3 is $E_k(t)$ als functie van de tijd voor twee alkydharfilms van verschillende ouderdom ($a = 18$ dagen oud, $b = 98$ dagen oud) weergegeven.

De relatieve vochtigheid is 30%.

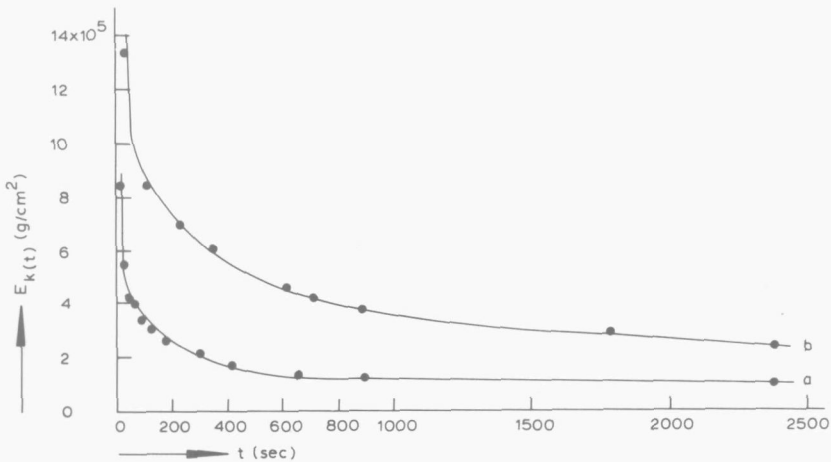


Fig. 3.3. De kruipmodulus als functie van de meettijd. (a) 18 dagen oude film, (b) 98 dagen oude film.

Uit deze figuur zien wij, dat naarmate de films ouder worden de modulus hoger wordt. Ook blijken de viscoëlastische eigenschappen duidelijk. Korte tijd na het aanbrengen van de belasting is $E_k(t)$ vrij hoog, maar daalt aanzienlijk naarmate de belasting langer werkt en treedt meer en meer vloeï op.

Het was onze bedoeling de gemeten kruipcurves met behulp van een zo eenvoudig mogelijk mechanisch model te beschrijven. Uit "curve-fitting" resultaten is gebleken, dat voor onze experimenten een model, bestaande uit twee elastische en twee visceuze elementen de beste resultaten geeft, vergeleken met andere eenvoudige combinaties. Een eenvoudig model heeft daarbij als voordeel dat de wiskunde niet te gecompliceerd wordt. Figuur 3.4 geeft een beeld van het door ons gebruikte mechanische analogon van de harsfilms. Een veer met modulus E_1 is in serie geplaatst met een zuiger die in een vloeistof met viscositeit η_1 beweegt. In serie hiermee bevindt zich een star raamwerk, waarin parallel een veer (E_2) en een zuiger (η_2) geplaatst zijn.

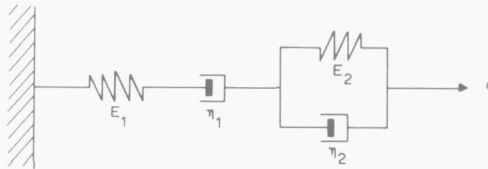


Fig. 3. 4. Het mechanisch model voor de beschrijving van kruipproeven.

De rek die in dit model op een tijdstip t na het aanbrengen van een belasting optreedt wordt gegeven door vergelijking (2. 10)

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma t}{\eta} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - \exp \frac{-E_2}{\eta_2} t \right) \quad (2. 10)$$

na substitutie in (3. 5) en enig herleiden geeft dit:

$$\epsilon(t) - \epsilon(t)^2 = \frac{\sigma_0 (E_1 + E_2)}{E_1 E_2} + \frac{\sigma_0 t}{\eta_1} - \frac{\sigma_0}{E_2} \exp - \frac{E_2 t}{\eta_2} \quad (3. 6)$$

Met behulp van een rekenautomaat is het dan mogelijk uit het gemeten verband tussen $(\epsilon(t) - \epsilon(t)^2)$ en de tijd de waarden van de grootheden E_1 , E_2 , η_1 en η_2 te berekenen bij een bekende σ_0 . Voor de in figuur 3. 3 weergegeven experimenten geeft tabel 3. 1 de waarden van de verschillende parameters die op deze wijze berekend zijn. De elasticiteitsmoduli zijn uitgedrukt in grammen per vierkante centimeter, terwijl de viscositeiten (dynamische) uitgedrukt zijn in grammen seconde per vierkante centimeter.

Tabel 3.1

	18 dagen oude film	98 dagen oude film
E_1	5.6×10^5	15.5×10^5
E_2	1.0×10^5	2.6×10^5
η_1	19.6×10^8	22.4×10^8
η_2	1.2×10^8	4.6×10^8

3.2.2. Onthechting

Om tot een beschrijving van de onthechting te komen, die de visco-elastische eigenschappen van de harsfilm in verband met de aftrek-belasting en de aftreksnelheid brengt, is het van belang na te gaan met welke verschijnselen in het polymeer de verschillende elementen in ons model te correleren zijn. Brengen wij op de amorfe harsfilm een belasting aan, zoals dat bij kruipproeven het geval is, dan zullen de netwerkketens zich gaan strekken en oriënteren in de richting van de opgelegde belasting. Dit proces verloopt snel en vraagt weinig energie. In het model stellen wij dit voor door een veer met modulus E_1 . Het proces is reversibel, daar de polymeerketens van een toestand met een maximaal aantal conformatie mogelijkheden naar een toestand met minder conformatie mogelijkheden voor de keten gebracht is, zodat na wegnemen van de belasting de oude toestand met een maximale entropie zich zal herstellen. Een aantal netwerkketens zal echter niet geheel vrij van elkaar kunnen bewegen, zoals in het bovenstaande aangenomen is, maar slechts met een zekere wrijving. Ook zij zullen zich onder invloed van de belasting willen oriënteren en strekken, maar dit verloopt met enige wrijving en niet momentaan, daar de ketens elkaar hinderen (58). In het model wordt dit weergegeven door de veer E_2 die gedempt wordt door de parallel geschakelde zuiger met viscositeit η_2 . Ook dit proces is reversibel. Tenslotte zal een aantal netwerkketens maximaal georiënteerd zijn en een ander niet, zodat de belasting direct op de chemische en fysische "cross-links" werkt. Deze bruggen zullen onder invloed van de belasting verbroken worden, wat leidt tot een trage visceuze vloeï. Uit onze experimenten is gebleken, dat bij niet te grote rekken (minder dan 10%), het hele proces reversibel is en wij kunnen aannemen, dat de visceuze vloeï slechts het gevolg is van het verbreken van waterstofbruggen in de hars. In het model geven wij dit aan met het visceuze element η_1 .

Omtrent de invloed van de relatieve vochtigheid van de omgeving op de verschillende parameters in het model valt het volgende op te merken: als de film water opneemt, wordt het volume iets groter, zodat alle interacties tussen de polymeerketens zwakker worden. Daarbij zullen hars-hars interacties vervangen worden door hars-

water bindingen. De ketens worden meer beweeglijk ten opzichte van elkaar zodat een daling van de stijfheid het gevolg is. Alle parameters in het model zullen dan ook kleiner moeten worden naarmate de vochtigheid van de omgeving hoger wordt.

Bij de onthechting dienen wij ons te realiseren, dat er naast veranderingen in de film ook grote veranderingen in de grenslaag tussen film en ondergrond zullen optreden. Immers voor adhesie zijn bindingen tussen film en substraat nodig en deze worden thans verbroken. Wanneer wij aannemen, dat de adhesie tussen een alkydhars en glas door vergelijkbare krachten, dus voornamelijk waterstofbruggen, als in de film tussen de polymeermoleculen onderling werken veroorzaakt wordt, dan kunnen wij het volgende opmerken.

Bekend is dat een polair polymeer zich op een polair substraat oriënteert met de polaire groepen naar die ondergrond toe, zodat een geadsorbeerde laag ontstaat die relatief rijk aan polaire groepen is (61, 62, 10, 89, 90). In deze laag ontstaan vele en goed georiënteerde waterstofbruggen, die bij onthechting verbroken worden. Bij een afpelproef zullen dan naast waterstofbruggen in de film ook de waterstofbruggen in de grenslaag verbroken worden. In het viscoëlastisch model dienen wij dan een extra term η_3 bij η_1 op te tellen die het gedrag van de grenslaag weergeeft. Het zal duidelijk zijn, dat de som van η_1 en η_3 bepalend is, voor de snelheid waarmee de film onder gegeven omstandigheden onthecht. Op grond van het zeer polaire karakter van de grenslaag kunnen wij het volgende gedrag van η_3 ten opzichte van η_1 verwachten:

1. η_3 is groter dan η_1 .
2. η_3 zal sterker met de vochtigheid variëren dan η_1 , daar de grenslaag meer watergevoelig is dan de rest van de film.

In het model voor de onthechting zal de rek $\epsilon(t)$ op een tijdstip t dan gegeven worden door deze uitdrukking:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma t}{\eta_1 + \eta_3} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - \exp \frac{-E_2 t}{\eta_2}\right) \quad (3.7)$$

Als de onthechthoek 90° is en alleen op de plaats waar de film onthecht vervorming optreedt kan de daalsnelheid van de belasting gelijk gesteld worden aan de onthechtsnelheid v van de film. De tijdsduur van de metingen is zo kort en de belastingen zijn zo laag, dat de optredende rek in het vrij neerhangende deel van de film verwaarloosbaar is. Alle arbeid geleverd door het dalende gewicht komt dan ter beschikking van de onthechting en de daarbij betrokken vervorming. Wanneer nu de onthechtsnelheid v cm/sec bedraagt, dan is een tijd t_c nodig voor de onthechting van een centimeter film. In deze tijd bereikt het model een rek Δ , die gelijk is aan:

$$\Delta = \frac{\sigma(E_1 + E_2)}{E_1 E_2} + \frac{\sigma t_c}{(\eta_1 + \eta_3)} - \frac{\sigma}{E_2} \exp \frac{-E_2 t_c}{\eta_2} \quad (3.8)$$

zodat:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} + \frac{t_c}{\Delta(\eta_1 + \eta_3)} - \frac{1}{\Delta E_2} \exp - \frac{E_2 t_c}{\eta_2} \quad (3.9)$$

Wanneer t_c groot is, dus bij lage aftreksnelheden kunnen wij dit benaderen met het volgende verband tussen de reciproke belasting en t_c (appendix 1)

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} + \frac{t_c}{\Delta(\eta_1 + \eta_3)} \quad (3.10)$$

Voor de bepaling van Δ en η_3 is het dan, naast kennis van E_1 , E_2 en η_1 , nodig het quasi-lineaire verband tussen $1/\sigma$ en t_c bij lage ontchechtsnelheden te bepalen.

De waarde van Δ komt overeen met de rek die tussen twee opeenvolgende bindingen tussen hars en substraat, die wij regelmatig gerangschikt op een onderlinge afstand l_0 in de grenslaag denken, op moet treden om tot onthechting van de eerste te komen terwijl de ander onveranderd zijn positie behoudt. Aangenomen is, dat de aangebrachte belasting alleen op de laatste nog hechtende bindingen werkt en deze gaan verschuiven onder invloed van de belasting, daar bij elke belasting rek in de hars optreedt. De afstand tussen de beide polaire groepen in substraat en hars neemt dan toe, zodat de attractie snel minder wordt. Wanneer deze afstand zo groot geworden is, dat van binding geen sprake meer is, is de onthechting een feit en kan het proces zich bij de volgende binding herhalen. De eenmaal onthechte polaire groepen worden van de ondergrond weggebogen zodat zij geen bijdrage tot de hechting kunnen gaan leveren. Als de gemiddelde afstand tussen de adhesie bindingen l_0 is en een verlenging δ moet optreden om tot onthechting te komen dan is de rek Δ die hiervoor nodig is gelijk aan het quotiënt van δ en l_0 .

Wanneer Δ bekend is moet het mogelijk zijn, aannemend dat de interacties tussen film en substraat, voornamelijk door waterstofbruggen gevormd worden een schatting van l_0 te maken.

Wil men de voor onthechting belangrijke grootheden Δ en η_3 bepalen dan is hiervoor kennis van de viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm, zoals die onder de proefomstandigheden zijn, nodig. Deze kan verkregen worden door simultaan uitvoeren van kruip en ontchechtproeven met films die onder gelijke omstandigheden gemaakt en bewaard zijn, terwijl de experimenten onder gelijke condities uitgevoerd moeten worden.

3.3. Experimenten

3.3.1. Onthechting vanaf glas

Wanneer aftrekproeven uitgevoerd worden is het mogelijk, zowel de

invloed van de milieuvochtigheid, als van de filmouderdom op de onthechting bij een constante temperatuur (25°C) na te gaan. In figuur 3.5 is voor films van 102 tot 106 dagen oud de onthechtsnelheid als functie van het aangebrachte gewicht gegeven. Dit experiment is bij verschillende relatieve vochtigheden van de omgevende lucht herhaald, met als uiterste grenzen 40 en 68 % rv. De filmdikte was steeds 41 - 42 μ ; de breedte was 0.49 cm. Bij alle metingen is steeds aangenomen dat de invloed van de veroudering der alkydharsfilms tijdens de proef verwaarloosbaar is, zodat het geoorloofd is uit deze waarnemingen de invloed van de relatieve vochtigheid op de onthechtsnelheid bij een vaste belasting (21.6 gram) op de onthechtsnelheid te bepalen. Dat deze aanname geoorloofd is, is aangetoond door de metingen bij elke relatieve vochtigheid in duplo, of triplo uit te voeren met films, die enkele dagen in ouderdom verschillen. De spreiding tussen de resultaten van deze metingen is van dezelfde grootte, als bij duplo bepalingen met films van gelijke ouderdom het geval is. In figuur 3.6 is voor films van 55, 104 en 211 dagen oud de onthechtsnelheid als functie van de relatieve vochtigheid weergegeven.

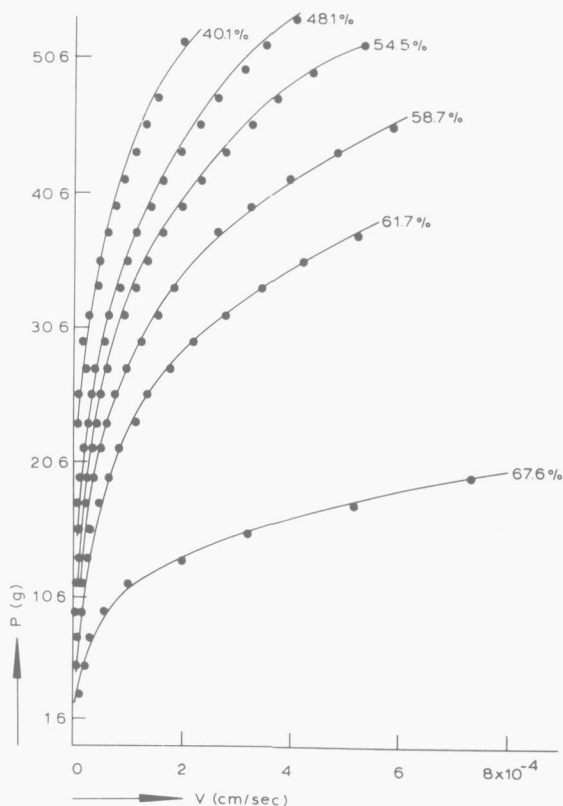


Fig. 3. 5. De onthechtsnelheid als functie van de belasting bij verschillende relatieve vochtigheden.

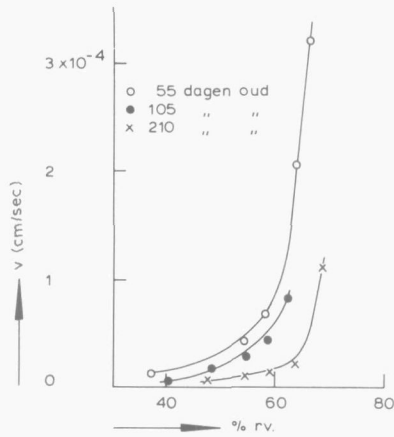


Fig. 3. 6. De onthechtsnelheid bij een vaste belasting ($1.18 \times 10^3 \text{ g/cm}^2$) als functie van de relatieve vochtigheid.

Tabel 3. 2 geeft de meetgegevens van figuur 3. 6.

Tabel 3. 2

Filmouderdom (dagen)	rv. (%)	Onthechtsnelheid (cm/sec)	filmdikte (μ)
53	37.0	0.14×10^{-4}	42
54	54.1	0.44×10^{-4}	42
55	58.3	0.67×10^{-4}	42
56	63.3	2.05×10^{-4}	42
57	68.8	3.28×10^{-4}	42
102	40.1	0.06×10^{-4}	42
103	48.1	0.20×10^{-4}	41
104	54.7	0.28×10^{-4}	42
105	58.7	0.44×10^{-4}	42
106	61.7	0.84×10^{-4}	42
209	47.6	0.08×10^{-4}	42
210	54.1	0.10×10^{-4}	42
211	58.7	0.15×10^{-4}	42
212	63.4	0.20×10^{-4}	42
213	68.1	1.20×10^{-4}	41

Opvallend is de zeer sterke toename van de onthechtsnelheid bij constante belasting in het gebied van 60 - 70 % relatieve vochtigheid. Volgens Philips (49) hangt dit samen met de zeer sterke wateropname van alkydharsen bij deze vochtigheid. De hars zou dan sterk zwellen, zodat de intermoleculaire attracties aanzienlijk zwakker worden en de onthechting sneller verloopt. Uit eigen waarnemingen blijkt echter, dat zowel de wateradsorptie aan glas als de wateropname in een alkydhars deze zeer sterke toename van de hoeveelheid opgenomen water pas bij vochtigheden hoger dan 80 % gaan vertonen (figuur 3.7 en 3.8). In het gebied van 20 % tot 80 % rv. verloopt de wateropname lineair met de vochtigheid, zodat de verklaring van Philips ons onaannemelijk lijkt.

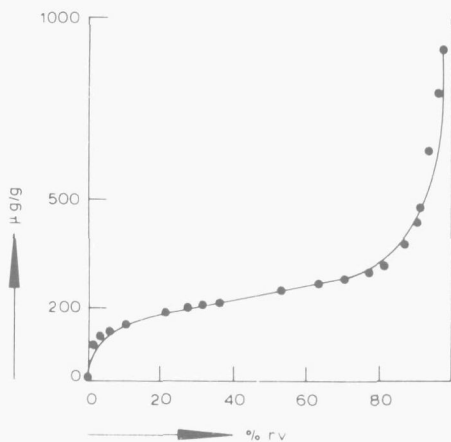


Fig. 3.7. De adsorptie van waterdamp aan glas als functie van de relatieve vochtigheid.

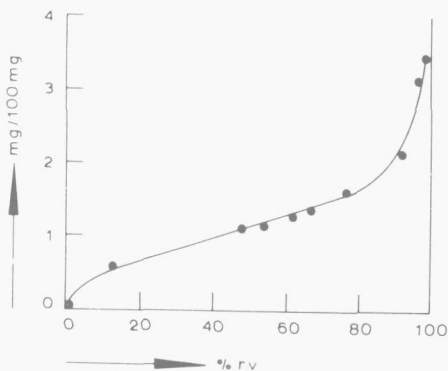


Fig. 3.8. De opname van waterdamp in een alkydharsfilm als functie van de relatieve vochtigheid.

Daar echter preferente adsorptie van polaire moleculen aan een zo polaire ondergrond als glas zal optreden (63, 64) zal de aldus gevormde grenslaag meer watergevoelig zijn dan de rest van de film (67, 68, 69). Er zal zich dus steeds relatief veel water in de grenslaag ophopen, wat tenslotte leidt tot een volledige verbreking van de waterstofbrugbindingen tussen hars en substraat (88). De hechting zal dan sterk gaan afnemen, hoewel de vochtigheid nog vrij laag is. Een film die minder polair is, zal dit verschijnsel minder sterk moeten vertonen, wat in overeenstemming is met literatuurwaarnemingen (49). Ook vindt men een verbetering in dit opzicht, wanneer uit een alkydhars de laagmoleculaire zeer polaire produkten geëxtraheerd worden. De hechting bij hoge vochtigheid blijkt dan beter te zijn (65). De rol, die het water bij de onthechting speelt is dus tweeledig: ten eerste zal bij toenemende vochtigheid de film als geheel meer vervormbaar worden - water dient dan als weekmaker - zodat de onthechting sneller kan verlopen en ten tweede zal als gevolg van de adsorbtie van relatief veel water in de grenslaag de binding tussen hars en substraat snel afnemen. Onder gunstige omstandigheden gaat dit zo ver dat de film geheel loslaat van de ondergrond: brengt men de film op een glasplaat in water van ongeveer 40°C , dan ligt na ongeveer 15 - 30 minuten de harsfilm los op de glasplaat. Dit is door ons toegepast om films voor kruipproeven te maken. Beschouwen wij de vergelijkingen (3.9) en (3.10) dan zien wij dat het nodig is de metingen zodanig uit te voeren dat de eerste twee termen met een zo groot mogelijke nauwkeurigheid bepaald kunnen worden. De belastingen moeten dan, voor een aantal metingen ten minste, zo laag zijn dat de e-macht term verwaarloosbaar is, zodat de helling en het afgesneden stuk van het quasi-lineaire verband tussen $1/\sigma$ en t_c goed berekend kunnen worden (figuur 3.9).

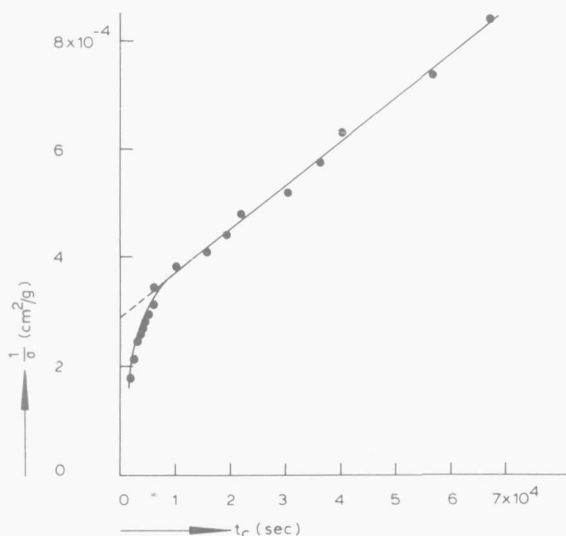


Fig. 3.9. Het verband tussen $1/\sigma$ en t_c .

Het bezwaar van de meting is, dat zij zeer tijdrovend is, terwijl de bepaling van het $1/\sigma$ - t_c verband in het gebied waar de e-macht term van belang is, niet wezenlijk meer informatie kan geven voor de berekening van Δ en η_3 . Bij blaarvorming is de invloed van η_2 gering, daar dit proces zeer langzaam verloopt en de e-macht term dan naar nul nadert. Door alleen punten op het quasi-lineaire deel van de $1/\sigma$ - t_c curve te meten - wat wij in het volgende steeds het lineaire deel zullen noemen, daar de afwijkingen tussen de gemeten lijn en de rechte waar deze asymptotisch tot nadert klein zijn - en vergelijking (3.10) toe te passen, kunnen wij Δ en η_3 bepalen indien de kruipgegevens ook bekend zijn. In figuur 3.10 is het resultaat van een aantal van deze metingen, uitgevoerd bij verschillende vochtigheden, weergegeven.

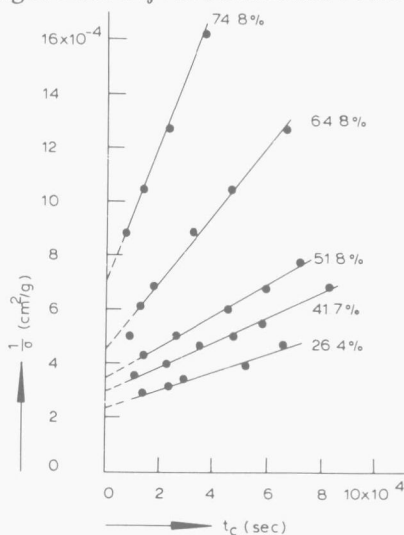


Fig. 3.10. De relatie tussen $1/\sigma$ en t_c bij verschillende relatieve vochtigheden.

Uit deze figuur zien wij dat bij toenemende vochtigheid zowel het afgesneden stuk, als de helling groter worden. De onthechting gaat naarmate de vochtigheid stijgt, steeds makkelijker. In tabel 3.3 zijn de constanten van vergelijking (3.10) die berekend zijn bij verschillende relatieve vochtigheden voor films van variërende ouderdom, gegeven. Uit deze tabel zien wij, dat de waarden van de constanten meer gaan toenemen als de vochtigheid stijgt, wat wijst op een progressief makkelijker onthechting. Als de film ouder wordt, is de stijging minder sterk. Uit het feit dat de afwijkingen tussen de theoretische curve en de meetpunten gering zijn, volgt dat de vergelijkingen (3.9) en (3.10) het gebeuren goed beschrijven. Verdere steun is te vinden in het nagaan van de invloed van filmbreedte en dikte op de onthechtsnelheid. Ook houdt vergelijking (3.10) in dat bij een naar nul gaande belasting de onthechtsnelheid nul wordt. Er is op grond van deze theorie geen minimum belasting nodig, die eerst overschreden dient te worden wil

de film gaan onthechten. Teneinde dit te verifiëren is een meting verricht waarbij zeer lage aftreksnelheden bij lage gewichten gemeenten zijn met een 60 dagen oude 110 μ dikke en 0.49 cm brede film.

Tabel 3.3

Filmouderdom (dagen)	rv. %	$\frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} \times 10^5$	$\frac{1}{\Delta(\eta_1 + \eta_3)} \times 10^9$
11	27.0	11.90	0.33
12	41.2	13.55	0.54
13	45.5	14.08	0.57
14	54.5	15.04	0.70
15	70.7	20.89	3.57
32	27.2	4.41	0.27
33	39.0	5.58	0.38
34	51.5	7.51	0.60
35	62.0	10.51	1.43
36	70.7	14.10	1.97

De relatieve vochtigheid bedroeg 35.3%. Uit de resultaten die in figuur 3.11 weergegeven zijn blijkt, dat er geen aanwijzingen zijn voor het bestaan van een eventuele nulbelasting.

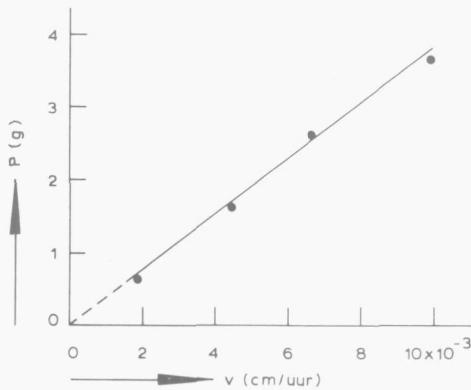


Fig. 3.11. De onthechtsnelheid als functie van zeer lage belastingen.

Wanneer de alkydharsfilms oud zijn, variëren de rheologische eigenschappen van de films vrijwel niet meer in de tijd, wat een goede mogelijkheid schept de invloed van filmbreedte en dikte op de onthechting na te gaan.

Vergelijking (3.10) is te schrijven als:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{bd}{P} = C_1 + C_2 t_c \tag{3.11}$$

waarin P het gewicht is dat aan het neerhangende deel van de film bevestigd wordt. b is de filmbreedte, d is de filmdikte. Wanneer de rheologische eigenschappen van de hars niet variëren, kunnen C_1 en C_2 op de volgende wijzen bepaald worden:

- a. De belasting wordt normaal gewijzigd door P te variëren bij constante b en d, zodat C_1 en C_2 te berekenen zijn.
- b. door variatie van b bij constante P en d.
- c. door variatie van d bij constante P en b.

Zijn bij deze experimenten de proefomstandigheden gelijk, dan zal steeds dezelfde waarde voor C_1 en C_2 gevonden dienen te worden. Voor een aftrekproef, waarbij C_1 en C_2 volgens a. bepaald zijn is berekend:

$$C_1 = 0.42 \times 10^{-4} = \frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2}$$

$$C_2 = 0.39 \times 10^{-9} = \frac{1}{\Delta(\eta_1 + \eta_3)}$$

De filmouderdom is 281 dagen; de relatieve vochtigheid van de lucht is 50.6%. De filmdikte bedraagt 32μ , de breedte 0.49 cm. P is variabel.

Gaan wij nu bij een aangebracht gewicht van 16.6 gram en een filmbreedte van 0.49 cm de filmdikte variëren van 17μ tot 88μ dan wordt een lineair verband tussen $1/\sigma$ en t_c gevonden, waaruit deze waarden voor C_1 en C_2 berekend worden:

$$C_1 = 0.45 \times 10^{-4}$$

$$C_2 = 0.37 \times 10^{-9}$$

Herhalen wij dit experiment bij constant gewicht (16.6 gram) constante filmdikte 32μ maar bij een variërende filmbreedte (0.49 cm tot 1.68 cm) dan kunnen wij uit het lineaire verband tussen $1/\sigma$ en t_c deze waarden voor C_1 en C_2 berekenen:

$$C_1 = 0.40 \times 10^{-4}$$

$$C_2 = 0.40 \times 10^{-9}$$

Uit deze resultaten blijkt, dat in het door ons beschouwde gebied van filmbreedtes en diktes de vergelijkingen (3.9) en (3.10) toegepast mogen worden.

Bij alle tot nu toe besproken experimenten was de onthechthoek gelijk aan 90° . In deze toestand is, wanneer de rek in het neerhangende deel van de film verwaarloosd wordt, de onthechtsnelheid gelijk aan de daalsnelheid van het aan de film gehangen gewicht P. Wanneer de aanname, dat alleen op de plaats waar de film onthecht arbeid gebruikt wordt, geoorloofd is zal de hoeveelheid arbeid nodig voor onthechting constant en onafhankelijk van de onthechthoek zijn, zolang

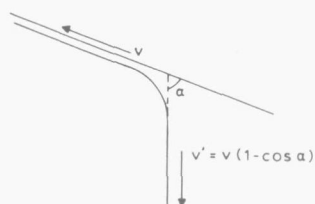


Fig. 3.12. Onthechting bij een aftrekhoek $\alpha \neq 90^\circ$.

het onthechtmechanisme niet verandert.

Beschouwen wij nu een situatie waarin de onthechthoek α ongelijk aan 90° is, dan is de daalsnelheid v' van P ongelijk aan de onthechtsnelheid v (fig. 3.12).

Uit deze figuur zien wij dat dit verband tussen v en v' moet bestaan:

$$v' = v (1 - \cos \alpha) \quad (3.12)$$

Vergelijking (3.11) is afgeleid voor $\alpha = 90^\circ$ en is te schrijven als:

$$\sigma = \frac{1}{C_1 + C_2 t_c} \quad (3.11)$$

De in het systeem geleverde arbeid is $P v'$. Mits geen warmte ontwikkeld wordt, is de verbruikte arbeid hieraan gelijk, zodat:

$$\sigma v' = \frac{v}{C_1 + C_2 t_c} \quad (3.13)$$

wat na substitutie van (3.12) en herleiden het volgende verband tussen de aftrekhoek α en t_c geeft:

$$\frac{1}{1 - \cos \alpha} = \sigma C_1 + \sigma C_2 t_c \quad (3.14)$$

Wanneer wij bij constante belasting σ de aftrekhoek α variëren moet er een lineair verband tussen $1/(1 - \cos \alpha)$ en t_c bestaan. Uit de helling en het afgesneden stuk kunnen dan de waarden van $1/\Delta (\eta_1 + \eta_3)$ en $(E_1 + E_2)/E_1 E_2 \Delta$ bij bekende σ berekend worden. De resultaten van deze experimenten zijn in tabel 3.4 vermeld; de filmdikte bedroeg 41μ .

Tabel 3.4

Experiment A	$\alpha = 30^\circ$	$1/(1 - \cos \alpha) = 7.69$	$t_c = 26.13 \times 10^4$ sec
	40°	4.35	14.92×10^4
	60°	2.00	7.81×10^4
	70°	1.52	5.13×10^4
	80°	1.20	3.28×10^4
	90°	1.00	2.54×10^4
Experiment B	30°	7.69	16.65×10^4
	40°	4.35	9.00×10^4
	50°	2.78	5.40×10^4
	60°	2.00	3.71×10^4
	70°	1.52	2.55×10^4
	80°	1.20	1.92×10^4
	90°	1.00	1.41×10^4
	120°	0.67	0.71×10^4

In figuur 3.13 is $1/(1 - \cos \alpha)$ uitgezet tegen de gemeten waarde van t_c .

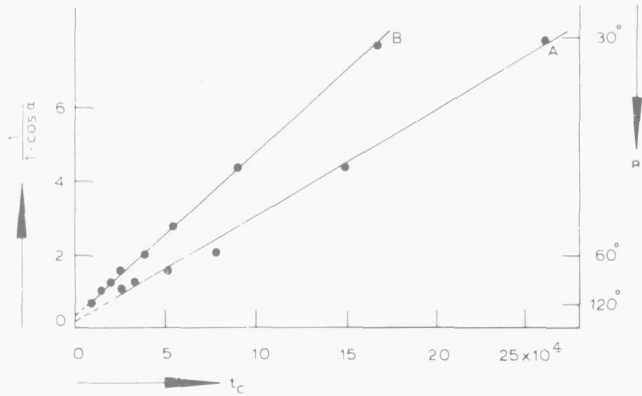


Fig. 3.13. De relatie tussen $1/(1 - \cos \alpha)$ en t_c gemeten voor $30^\circ \leq \alpha \leq 120^\circ$.

Uit het gemeten lineaire verband is het mogelijk met de bekende waarden van σ (A : $\sigma = 2.46 \times 10^4$ g/cm² en B : $\sigma = 4.00 \times 10^4$ g/cm²) de waarden van $(E_1 + E_2)/\Delta E_1 E_2$ en $\Delta(\eta_1 + \eta_3)$ te berekenen. Daar beide metingen met films van gelijke ouderdom (36 dagen) en bij gelijke relatieve vochtigheid (27.6 %) uitgevoerd zijn, dient men dezelfde waarde voor deze grootheden te vinden.

Berekend is:

Geval A: $\sigma C_1 = 0.25$	$(E_1 + E_2)/\Delta E_1 E_2 = 1.01 \times 10^{-4}$
$\sigma C_2 = 0.27 \times 10^{-3}$	$\Delta(\eta_1 + \eta_3) = 0.91 \times 10^8$
Geval B: $\sigma C_1 = 0.38$	$(E_1 + E_2)/\Delta E_1 E_2 = 0.95 \times 10^{-4}$
$\sigma C_2 = 0.45 \times 10^{-3}$	$\Delta(\eta_1 + \eta_3) = 0.88 \times 10^8$

De verschillen in deze waarden zijn van dezelfde orde van grootte als bij duplo bepalingen.

Wanneer men de gemeten onthechtsnelheid v bij een vaste belasting P tegen de onthechthoek α uitzet, is figuur 3.14 het resultaat.

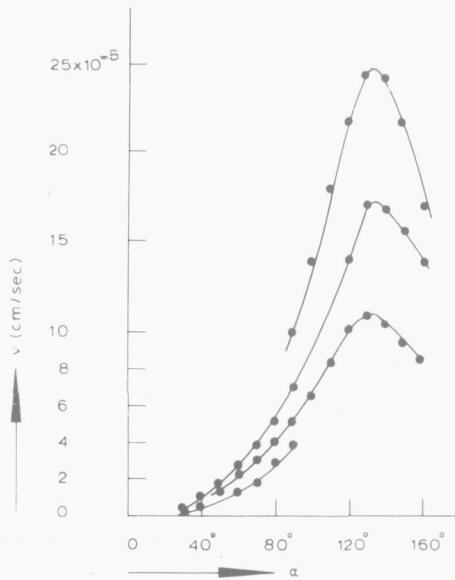


Fig. 3.14. De onthechtsnelheid als functie van de onthechthoek bij verschillende belastingen.

In geval B waar α varieerde van 30° tot 160° blijkt de onthechtsnelheid tot ongeveer 130° toe te nemen om daarna te gaan dalen. Gardon (66) neemt eenzelfde verschijnsel waar als hij de kracht, die nodig is om een harsfilm met een constante snelheid af te pellen als functie van de aftrekhoek bestudeert. Hij vindt, dat bij een hoek van ongeveer 130° de daarvoor benodigde kracht minimaal is. Hardy (76) komt tot overeenkomstige resultaten. Naar onze mening treedt bij een aftrekhoek groter dan 130° een ander onthechtmechanisme op, wat meer arbeid nodig heeft. Matting en Brockman (64) stellen dat bij een aftrekhoek van 180° altijd adhesiebreuk optreedt. Er zou dus sprake kunnen zijn van een overgang van cohesie naar adhesiebreuk wanneer α groter dan ongeveer 130° wordt. De in 3.3.5 te bespreken randhoekmetingen steunen deze veronderstelling.

3.3.2. Kruipproeven.

Uit pogingen het gemeten verband tussen rek en tijd met behulp van een eenvoudig mechanisch model te beschrijven blijkt het model, dat vergelijking (3.6) als kruipvergelijking levert, de beste resultaten te geven. De maximale afwijking tussen de gemeten resultaten en

de "curve-fitting"-waarden was ongeveer 3% (appendix 1). Mede op basis van het feit, dat hetzelfde model ook voor aftrekproeven, na modificatie voor de gebeurtenissen in de grenslaag, de beste beschrijving geeft van de onthechting, lijkt ons de keuze van dit model gerechtvaardigd.

Vergelijking (3.6) luidt:

$$\epsilon(t) - \epsilon(t)^2 = \frac{\sigma_0(E_1 + E_2)}{E_1 E_2} + \frac{\sigma_0 t}{\eta_1} - \frac{\sigma_0}{E_2} \exp - \frac{E_2 t}{\eta_2} \quad (3.6)$$

De vier constanten die dit verband bepalen E_1 , E_2 , η_1 en η_2 kunnen met behulp van een rekenautomaat uit de gemeten kruipcurve berekend worden. Zodra de e-macht term verwaarloosbaar is kunnen de waarden van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ en η_1 uit het dan lineaire verband tussen rek en tijd berekend worden. Door alle vier de constanten te berekenen is het mogelijk de invloed van relatieve vochtigheid en ouderdom op deze parameters te bestuderen.

Bij de afleiding van vergelijking (3.6) is er van uit gegaan dat onder de proefomstandigheden de wetten voor lineair viscoëlastisch gedrag nog gelden. Wanneer dit het geval is, moet onder overigens gelijke omstandigheden van ouderdom, vochtigheid en tijd, verlopen na het aanbrengen van de belasting, de optredende rek recht evenredig zijn met de belasting. Het is dus van belang na te gaan bij welke belasting afwijkingen gaan optreden en vergelijking (3.6) niet meer toegepast mag worden. Om dit na te gaan zijn bij 35.8%, 46.7% en 62.7% relatieve vochtigheid bij verschillende belastingen van de films de rekken op 10, 20, 30, 40, 60 en 90 minuten na het aanbrengen van de belasting vergeleken. Om de vergelijking makkelijk te maken worden relatieve rekken en belastingen, betrokken op de laagste rek en belasting in onderstaande tabel 3.5 gegeven.

Tabel 3.5

% r.v.	σ (g/cm ²)	σ_{rel}	σ_{rel} op verschillende tijden (min.)					
			10	20	30	40	60	90
35.8	1.59 x 10 ³	1	1	1	1	1	1	1
35.8	4.79 x 10 ³	3.01	2.41	2.51	2.60	2.63	2.63	2.64
35.8	8.57 x 10 ³	5.14	3.85	4.14	4.39	4.41	4.42	4.42
46.7	1.59 x 10 ³	1	1	1	1	1	1	1
46.7	3.04 x 10 ³	1.91	1.87	1.86	1.90	1.91	1.91	1.94
46.7	4.85 x 10 ³	3.05	3.65	3.94	4.05	4.06	4.06	4.08
62.7	0.71 x 10 ³	1	1	1	1	1	1	1
62.7	1.06 x 10 ³	1.49	1.48	1.44	1.51	1.50	1.46	1.48

Wij zien hieruit dat bij niet te hoge belastingen - 3×10^3 gram per cm^2 is naar onze mening de hoogst toelaatbare belasting - het geoorloofd is, de wetten van lineair viscoëlastisch gedrag toe te passen. De berekening van de parameters uit vergelijking (3.6) en onderlinge vergelijking is dan zinvol.

a. Invloed van waterdamp.

Men kan verwachten dat een zo sterk polair polymeer als een alkydhars zeer gevoelig zal zijn voor het gehalte aan vocht in zijn omgeving en dat de mechanische eigenschappen van deze stof in sterke mate zullen afhangen van het vochtgehalte in het polymeer. De opname van waterdamp uit de omgeving gaat snel en kan oplopen tot enkele procenten van het gewicht van de boven P_2O_5 gedroogde film (figuur 3.8). Dit water zal aanvankelijk gebonden worden door waterstofbruggen, zodat bij toenemend watergehalte in de film steeds meer hars-harsbruggen vervangen zullen worden door hars-water bindingen. Bij grote hoeveelheden water zal dit zich als min of meer vrij water in de film gaan verzamelen en deze een troebel uiterlijk geven (70,46). Dit effect treedt pas bij zeer hoge vochtigheid op. Als een alkydharsfilm water opneemt gaat dit gepaard met zwellings, zodat de molecuulketens meer beweeglijk ten opzichte van elkaar worden. De vervormbaarheid van de film zal dan, als de vochtigheid van het milieu stijgt, toenemen.

Uit figuur 3.8 blijkt de wateropname in de harsfilm lineair met de relatieve vochtigheid toe te nemen in het gebied van 20 % tot 80 % relatieve vochtigheid, terwijl de rek, onder overigens gelijke omstandigheden, eveneens een lineaire functie van de vochtigheid blijkt in het gebied van 20 % tot 80 % relatieve vochtigheid. Het opgenomen water kan dan, wat zijn invloed op de rheologie van de film betreft, vergeleken worden met een weekmaker (fig. 3.15 en 3.16).

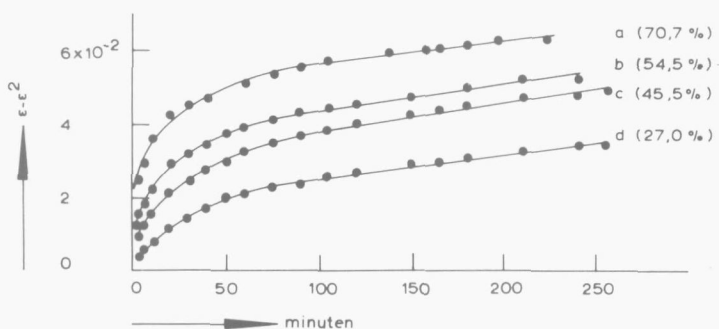


Fig. 3.15. De kruip van alkydharsfilms bij verschillende relatieve vochtigheden.

In figuur 3. 15 zijn kruipcurves weergegeven gemeten met dertien tot achttien dagen oude films bij een belasting van 2.05×10^3 gram per cm^2 . De relatieve vochtigheid bij de verschillende proeven was 70.7% (a), 54.5% (b), 45.5% (c) en 27.0% (d). Na ongeveer 120 minuten blijkt het verband tussen $\epsilon - \epsilon^2$ en de tijd quasi-lineair te worden en is de e-macht bijdrage verwaarloosbaar. In figuur 3. 16 is van deze metingen de rek op verschillende tijden uitgezet als functie van de relatieve vochtigheid. Tevens zijn hierin de resultaten van een bij 41.2% relatieve vochtigheid uitgevoerde meting verwerkt.

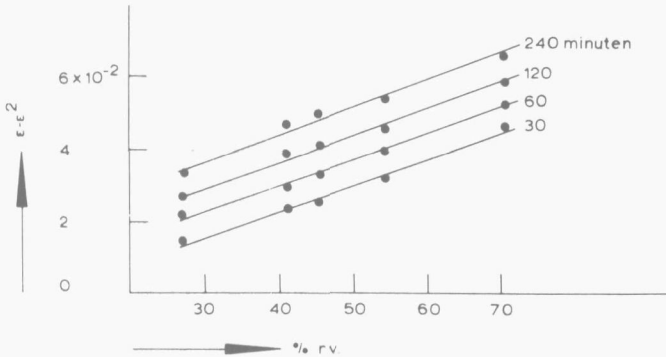


Fig. 3. 16. De rek van alkydharsfilms op verschillende tijden na het aanbrengen van de belasting als functie van de relatieve vochtigheid.

De rek neemt bij gelijke tijd en belasting, lineair met de relatieve vochtigheid toe, zodat wij kunnen verwachten dat de waarden van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$, $1/\eta_1$ en $1/E_2$ lineaire functies van de vochtigheid zullen zijn (figuur 3. 17).

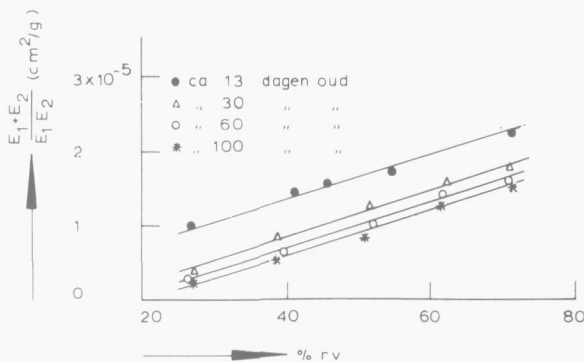


Fig. 3. 17. De waarde van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ als functie van de relatieve vochtigheid voor films van verschillende ouderdom.

Uit deze figuur zien wij dat de waarde van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ bij elke filmouderdom een lineaire functie van de relatieve vochtigheid is, in het gebied van 25 tot 75 % r. v. Ook zien wij duidelijk dat de grootste veranderingen in rheologische eigenschappen optreden als de film jong is.

Uit het lineaire verloop van de reciproken met de vochtigheid volgt dat E_1 , E_2 , η_1 en η_2 zullen dalen als de film meer vocht opneemt. Aanvankelijk zal deze daling snel zijn, maar later minder worden zoals uit de figuren 3.18 tot en met 3.21 blijkt.

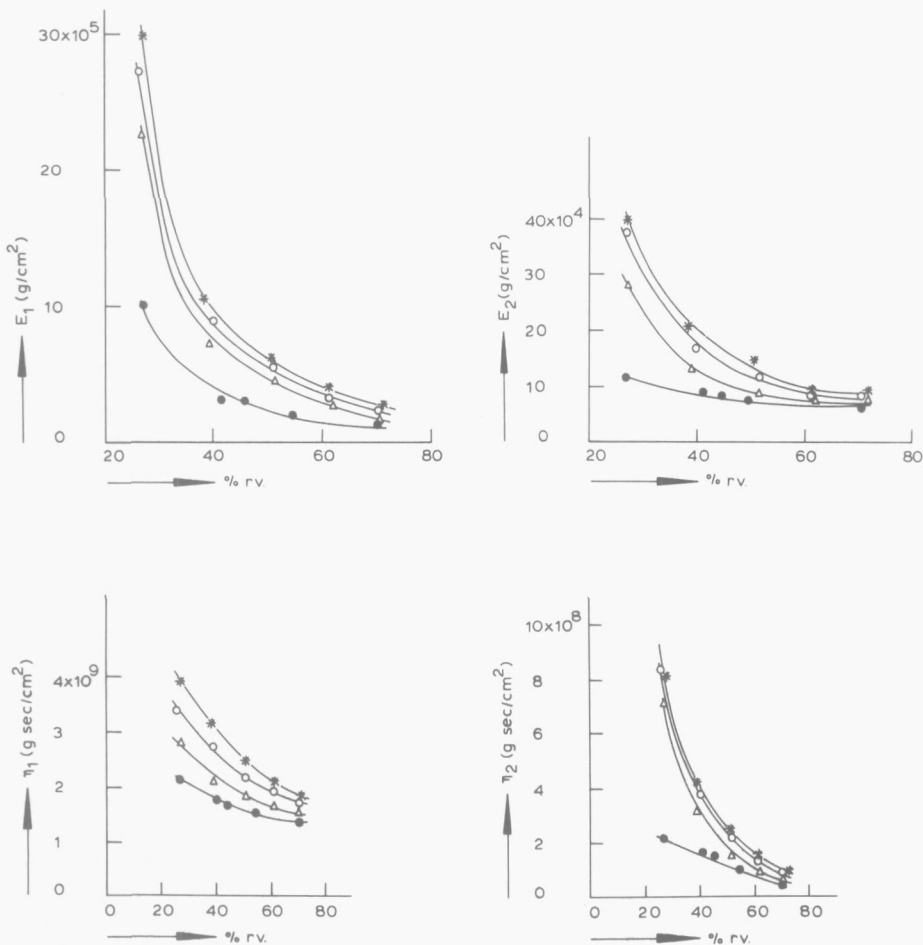


Fig. 3.18 - 3.21. Het verloop van de parameters van de krimpvergelijking als functie van de relatieve vochtigheid voor films van verschillende ouderdom; · 13 dagen oude film, Δ 30 dagen oude film, o 60 dagen oude film, * 100 dagen oude film.

Deze gegevens, samen met het feit dat de onthechtsnelheid in het gebied van 25 % tot 75 % rv. niet lineair met de vochtigheid toeneemt, geven steun aan de veronderstelling, dat de veranderingen in de grenslaag tussen hars en substraat van zeer grote invloed op de ont-hechting zijn.

b. De invloed van de ouderdom van de hars.

De luchtdroging van een alkydhars berust op de oxydatie van de dubbele bindingen in de onverzadigde vetzuren waarmee het ftaalzuur-glycerol condensaat gemodificeerd is. Via peroxyden en hydroperoxyden en de daarvan afgeleide radicalen ontstaan ester, perester en bij geringe hoeveelheden zuurstof koolstof-koolstof bindingen in de hars. Er ontstaat dan een netwerk polymeer dat in de tijd meer en meer verstart. Op grond van deze afnemende vervormbaarheid van de hars kunnen wij verwachten dat de vier parameters van ons visco-elastisch model groter zullen worden als de hars ouder wordt. Aanvankelijk zal de toename vrij snel zijn, de veranderingen in de film als gevolg van de droging zijn dan groot, later wordt de toename in de tijd gering, daar de concentratie aan oxydeerbare dubbele bindingen steeds lager wordt. In figuur 3.22 en 3.23 is de stijging van E_1 , E_2 , η_1 en η_2 bij toenemende harsouderdom grafisch weergegeven (de relatieve vochtigheid is 30 %).

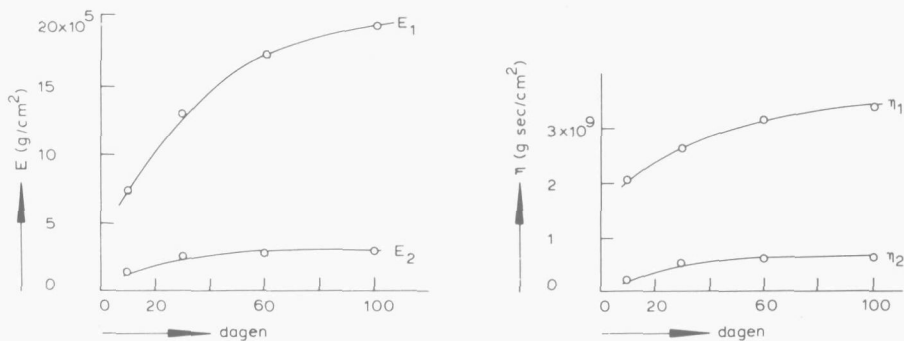


Fig. 3.22 en 3.23. De stijging van E_1 , E_2 , η_1 en η_2 als functie van de filmouderdom, bij 30 % relatieve vochtigheid.

Wij zien uit deze figuren dat E_1 steeds groter is dan E_2 en η_1 steeds groter is dan η_2 . Tevens is de afhankelijkheid van de filmouderdom van E_1 en η_1 sterker dan van E_2 en η_2 . De toename van deze groot-heden is in overeenstemming met de waargenomen daling van de ont-hechtsnelheid, bij vaste belasting en relatieve vochtigheid, als de film ouder wordt.

3.3.3. Correlatie van kruip- en onthechtproeven.

Bij de afleiding van vergelijking 3.10 zijn wij er van uitgegaan, dat de onthechting optreedt in een dunne grenslaag tussen film en ondergrond. Er is dan sprake van een cohesiebreuk in deze laag, die zwakker is dan de rest van de harsfilm of het substraat. Voor het bestaan van dergelijke vrij zwakke grenslagen bij alkydharsfilms vindt men een aantal aanwijzingen. Door Johnson (61, 62) is aangetoond, dat de grenslaag tussen glas en een alkydhars film rijker aan polaire groepen is dan de rest van de film en dus extra gevoelig voor vocht is. Een sterke zwelling zal bij hoge vochtigheid in de grenslaag optreden zodat de intermoleculaire interacties hier sneller afnemen dan in de rest van de film het geval is. Tevens zullen zich in de grenslaag de laagmoleculaire harsmoleculen verzamelen omdat zij in de nog vloeibare hars de grootste beweeglijkheid bezitten en zich het best kunnen oriënteren en omdat zij de meeste polaire groepen bevatten. Bekend is, dat de sterkte van een polymeer toeneemt met het molecuulgewicht, zodat als gevolg van het vrij lage molecuulgewicht van de grenslaag moleculen deze laag zwakker is dan de rest van de harsfilm. Uit adsorptiemetingen met alkydharsen aan vaste stoffen is gebleken dat laagmoleculaire fracties bij voorkeur gebonden worden. Door Levasseur (71) zijn chromatografisch alkydhars oplossingen onderzocht met aluminiumoxyde en silicagel als drager. De eerste fracties in het eluaat bezaten alle een zeer laag zuurgetal, waaruit de conclusie getrokken werd dat vooral harsmoleculen met één of meer carboxylgroepen gebonden worden. Later wijzen ook Meyer (72) en Bullett (65) op de grote invloed van carboxylgroepen in de hars op de adhesie van verven. Poisson (73) vindt na het uitvoeren van chromatografie experimenten, dat naast carboxylgroepen vooral hydroxylgroepen een zeer belangrijke rol spelen bij de adsorptie van alkydhars aan aluminium oxyde. Men stelt dit vast door het zuur- en hydroxylgetal van de eerste harsfracties in het eluaat te bepalen en deze te vergelijken met het zuur- en hydroxylgetal van de hars. Crowl (74) stelt dat het de laagmoleculaire harsbestanddelen zijn, - zij bevatten relatief veel hydroxyl en carboxyl groepen -, die bij voorkeur geadsorbeerd worden; tot dezelfde overtuiging komt ook Dintenfass (96). Sjollema en Radielovic (75) vinden bij de adsorptie van een alkydhars met zuurgetal 21.6 aan een rutiel titaanwit pigment een zuurgetal van 116 in de geadsorbeerde fractie. Bij adsorptie aan een chromaatgeel pigment van dezelfde hars is het zuurgetal van de geadsorbeerde fractie 102. Bij de adsorptie van een alkydhars aan een polaire vaste stof zal een grenslaag van laagmoleculaire polaire harsmoleculen gevormd worden, zodat de harsfilm dus zeker niet homogeen is. De vorming van de twee nieuwe grensvlakken bij onthechting zal het gevolg zijn van een verbreken van de intermoleculaire bindingen tussen de verschillende moleculen in deze grenslaag, wat in het model van de onthechting met de parameter η_3 weergegeven wordt. De rek Δ is een maat voor

de vervorming die in de grenslaag op moet treden om tot onthechting te komen.

Door simultaan en onder gelijke condities uitvoeren van kruip- en onthechtexperimenteren met films van gelijke ouderdom is het mogelijk naast de waarden van E_1 , E_2 , η_1 en η_2 ook Δ en η_3 te berekenen. De bereiding van de harsfilms en de praktische uitvoering van de metingen wordt in appendix 2 behandeld.

In tabel 3.6 zijn de resultaten van de metingen, de berekende waarden van E_1 , E_2 , η_1 , η_2 , Δ en η_3 gegeven. Tevens zijn de relatieve vochtigheid, waarbij de meting verricht is, en de ouderdom van de film vermeld. De filmdikte was 30 - 32 μ .

Tabel 3.6

Filmouderdom (dagen)	Rv. (%)	E_1 $\times 10^{-5}$	E_2 $\times 10^{-4}$	η_1 $\times 10^{-9}$	η_2 $\times 10^{-8}$	Δ	η_3 $\times 10^{-9}$
11	27.0	10.14	11.27	2.12	2.12	0.08	34.5
12	41.2	2.99	8.80	1.74	1.62	0.10	15.2
13	45.5	2.91	8.27	1.66	1.49	0.11	14.7
14	54.5	1.83	7.38	1.51	0.98	0.12	10.9
15	70.7	1.28	6.75	1.35	0.42	0.11	1.2
32	27.2	22.76	28.63	2.82	7.21	0.09	38.2
33	39.0	7.28	13.26	2.10	3.15	0.16	14.3
34	51.5	4.81	8.98	1.88	1.49	0.18	7.5
35	62.0	2.70	7.70	1.70	0.90	0.16	2.8
36	70.7	1.61	8.10	1.59	0.63	0.13	2.3
60	26.6	27.32	37.48	3.40	8.45	0.09	59.1
61	39.8	8.83	16.95	2.72	2.81	0.12	23.5
62	54.8	5.99	11.47	2.18	2.21	0.15	8.3
63	61.2	3.02	8.32	1.91	1.36	0.15	4.5
64	70.3	2.40	8.00	1.72	0.84	0.13	2.5
98	27.1	29.80	40.10	3.94	8.15	0.11	79.2
99	38.2	10.58	20.61	3.18	4.24	0.16	28.4
100	50.6	6.19	14.93	2.48	2.49	0.20	10.2
101	61.1	4.00	9.39	2.10	1.50	0.17	3.9
102	71.2	2.81	8.51	1.83	0.93	0.14	2.8

Uit deze tabel zien wij dat η_3 inderdaad zeer sterk afhankelijk is van de vochtigheid van het milieu, en steeds groter dan η_1 blijft, wat in overeenstemming met de theorie is. De waarde van η_3 wordt vooral bij lage relatieve vochtigheid hoger naarmate de film ouder wordt. Aanvankelijk is de toename van η_3 met de ouderdom gering, dan snel om later te gaan afnemen (fig. 3.24).

Dit is het gevolg van het feit, dat de oxydatie in de grenslaag achter blijft bij de oxydatie in de rest van de film. Bij een jonge film zal

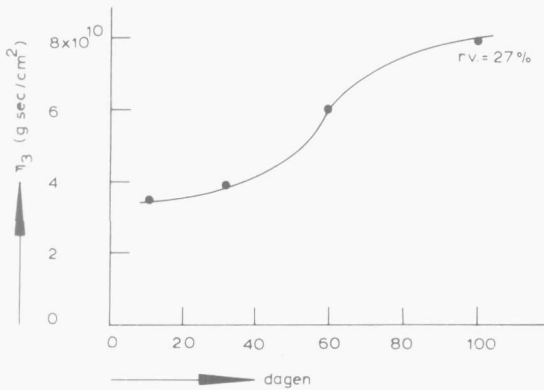


Fig. 3.24. De verandering van η_3 met de filmouderdom bij 27% relatieve vochtigheid.

vrijwel geen zuurstof de grenslaag kunnen bereiken, daar alles wat naar binnen diffundeert onderweg voor oxydatie opgebruikt wordt. Pas na enige tijd zal zuurstof in de grenslaag kunnen komen en kan deze goed uitharden. Daar deze laag bij hoge relatieve vochtigheden zo sterk water opneemt zal dan het effect van de toegenomen "cross-linking" verloren gaan; bij hoge vochtigheid daalt η_3 , onafhankelijk van de filmouderdom tot vrijwel dezelfde waarde (fig. 3.25).

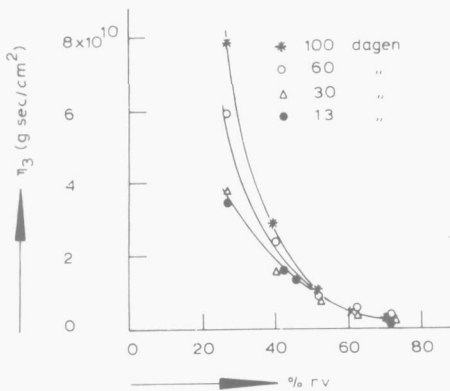


Fig. 3.25. De waarde van η_3 als functie van de relatieve vochtigheid van het milieu.

De waarde van Δ vertoont, gaande van een lage naar een hoge vochtigheid, steeds een maximum in het gebied van 50% tot 60% relatieve vochtigheid. Bij deze vochtigheid moet blijkbaar de rek tussen twee opeenvolgende waterstoffbruggen in de grenslaag maximaal worden om onthechting te kunnen geven, met andere woorden de afstand l_0 .

tussen de bindingen is dan minimaal. Mogelijk hangt dit samen met het feit, dat de films gemaakt, gedroogd en bewaard zijn in een milieu van ongeveer 55% relatieve vochtigheid.

Wij stellen ons voor dat de moleculen in de grenslaag zich zo oriënteren naar het glasoppervlak, dat bedekt is met een in evenwicht met zijn damp verkerende geadsorbeerde multimoleculaire waterlaag, dat bij die omstandigheden een zo groot mogelijk aantal waterstofbruggen ontstaat. Bij lagere vochtigheden zal een aantal van de in de grenslaag geadsorbeerde watermoleculen het systeem verlaten, waardoor het aantal waterstofbruggen tussen de hars moleculen en het substraatoppervlak afneemt, wat neerkomt op een verlenging van l_0 .

Wanneer nu de verschuiving δ , nodig om tot onthechting van een waterstofbrug te komen, niet verandert, dan zal de bijbehorende rek Δ kleiner worden. Dat dit proces niet resulteert in een snellere onthechting bij lage vochtigheid is het gevolg van de sterke stijging van de viscoëlastische eigenschappen van de film en van η_3 onder deze omstandigheden. Bij hoge vochtigheid zal door de sterke wateropname in de grenslaag een aantal waterstofbruggen tussen film en ondergrond verbroken worden zodat l_0 toeneemt en Δ daalt. De hars-ondergrond interacties worden vervangen door hars-water en water-ondergrond bindingen.

Wanneer de film ouder wordt treedt ook in de grenslaag oxydatie en cross-linking op, zodat meer bindingen met het glasoppervlak gevormd kunnen worden. De afstand l_0 wordt iets kleiner en Δ stijgt enigszins.

3.3.4. Schatting van l_0 .

In het voorgaande is reeds verschillende malen de gemiddelde afstand l_0 tussen de regelmatig in de grenslaag gerangschikt gedachte bindingen tussen hars en substraat ter sprake gekomen. Wanneer wij aannemen, dat voornamelijk waterstofbruggen zorg dragen voor de adhesie tussen hars en glas dan is de attractie energie bij een bepaalde temperatuur omgekeerd evenredig met de derde macht van de afstand R tussen de atomen; de waterstofbrug wordt dan als een bijzonder geval van dipool-dipool interacties gezien (19).

$$U = - \frac{C}{R^3} \quad (3.15)$$

$C = \text{constante}$

Wij vragen ons nu af over welke hoek β twee groepen, die samen een waterstofbrug vormen en zich op een evenwichtsafstand R gelijk aan 3 \AA bevinden, ten opzichte van elkaar moeten verschuiven om de attractie energie tot nul te doen naderen. De afstand R tussen de groepen neemt hierbij toe tot R' en de attractie energie daalt tot :

$$U' = - C/R'^3.$$

Uit figuur 3.26 zien wij dat: $R' = \frac{R}{\cos \beta}$ (3.16)

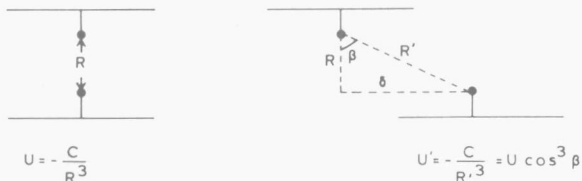


Fig. 3. 26. In de grenslaag is een verschuiving van de groepen, die tot de hechting bijdragen, nodig om tot onthechting te komen.

Na substitutie in (3. 15) geeft dit:

$$U' = U \cos^3 \beta \quad (3. 17)$$

Beschouwen wij nu het verloop van $\cos^3 \beta$ tussen 0° en 90° dan blijkt voor $\gamma = 70^\circ$ $\cos^3 \beta$ vrijwel nul te zijn. De verschuiving δ kan dan bij $\beta = 70^\circ$ berekend worden, want:

$$\delta = R \operatorname{tg} \beta \quad (3. 18)$$

zodat: $\delta = 3 \times 2.75 = 8.25 \text{ \AA}$.

De rek Δ , die het quotiënt van de lengtetoeename van een lengte eenheid film, en die lengte eenheid is, is gelijk aan de rek δ/l_0 die inde grenslaag optreedt. Immers per lengte eenheid film komt de afstand l_0 , n maal voor en moet de verlenging δ n maal optreden om de film te onthechten,

$$\text{zodat } \Delta = \frac{n\delta}{nl_0} = \frac{\delta}{l_0}$$

Bij een waarde van $\Delta = 0.12$ vindt men dan voor l_0 :

$$l_0 = \frac{\delta}{\Delta} = \frac{8.25}{0.12} = 69 \text{ \AA}$$

Bij een jonge film zal bij 55% rv. de onderlinge afstand van de bindingen tussen hars en glas in de grenslaag ongeveer 70 \AA of minder zijn. Immers de attractie tussen de twee groepen hoeft niet nul te zijn, maar slechts gecompenseerd te worden door de bij de onthechting werkende krachten. Wij berekenen hier dus een maximale waarde van l_0 .

3. 3. 5. Randhoekmetingen.

Alle in dit gedeelte besproken experimenten zijn uitgevoerd bij 20°C . De door ons opgestelde theorie van de onthechting gaat er van uit dat de vorming van de nieuwe grensvlakken optreedt in een grenslaag tussen ondergrond en polymeerfilm. Deze laag is de zwakste plaats

in het hele systeem. Indien dit beeld juist is, zal na onthechting altijd een aantal harsmoleculen achterblijven op het substraat en zal de randhoek van een vloeistof op dit nieuw gevormde oppervlak anders zijn dan voor het aanbrengen van de hars het geval was. Door dan snel na de onthechting zowel op de onthechte film als op het substraat oppervlak de rankhoek θ van een vloeistof te bepalen moet het mogelijk zijn na te gaan of inderdaad cohesiebreuk optreedt. Op een vlakke ondergrond kan uit de constante, maximale druppelhoogte h van een vloeistof de waarde van $\cos \theta$ berekend worden met de betrekking die door Poynting en Thomson (77) afgeleid is:

$$\cos \theta = 1 - \frac{\rho_L g}{2 \gamma_{LV}^0} h^2 = 1 - B h^2 \quad (3.19)$$

Hierin is ρ_L = dichtheid van de vloeistof
 g = zwaartekracht versnelling
 γ_{LV}^0 = oppervlakte spanning van een vloeistof in evenwicht met zijn verzadigde damp.

Voor water kan $\rho_L = 1,00$ gesteld worden en is γ_{LV}^0 door ons gemeten als 72.7 dyne/cm zodat wij dan voor B berekenen:

$$B = \frac{1 \times 980.6}{2 \times 72.7} = 6.7 \text{ cm}^{-2}$$

wat overeenkomt met de door Kossen en Heertjes (78) gegeven waarde voor water.

Een aantal geschikte substraten zijn eerst gereinigd; glas (2 uur in chroomzuur), aluminium, roestvrij staal en messing (25 minuten in 10 % HNO_3 , 10 % HCl , 80 % H_2O) en Perspex (afwrijven met aceton, alcohol en aceton). Alle platen zijn daarna gespoeld in gedestilleerd water en gedroogd in een oven bij 80°C gedurende twee uur. Na afkoelen in een exsiccator is de druppelhoogte van water op deze stoffen bepaald op de door Kossen en Heertjes aangegeven wijze (78). De berekende waarden van $\cos \theta$ en θ zijn naast de druppelhoogte in tabel 3.7 weergegeven.

Tabel 3.7

Substraat	Druppelhoogte (cm)	$\cos \theta$	θ
glas	0.018	0.998	3° (0°)
aluminium	0.068	0.969	14°
messing	0.066	0.971	14°
roestvrij staal	0.054	0.981	10°
Perspex	0.334	0.248	75°

Voor het aanbrengen van de harsfilm zijn deze substraten op dezelfde wijze gereinigd, waarna een alkydharsfilm aangebracht werd. Na drogen bedroeg de laagdikte 30 tot 35μ . De film op Perspex was na

18 dagen ongeveer 20μ dik. Stroken van 5 centimeter breed zijn bij ongeveer 55% rv. en bij aftrekhoeken van 60° of 160° onthecht met een snelheid van ongeveer 0.5 cm per minuut. Op de beide nieuw gevormde grensvlakken is direct na de onthechting de druppelhoogte met water gemeten, zodat $\cos \theta$ en θ berekend kunnen worden. In tabel 3.8 zijn naast elkaar weergegeven: de filmouderdom, de aftrekhoek, het substraat en de waarden van de randhoek θ , zoals die uit de gemeten maximale druppelhoogte berekend zijn. $\theta_{\text{ondergrond}}$ geeft de waarde van de randhoek die met water op het substraat gemeten wordt, nadat de harsfilm onthecht is. θ_{hars} wordt op het na onthechten gevormde harsoppervlak gemeten.

Tabel 3.8

Filmouderdom (dagen)	Aftrekhoek	Substraat	$\theta_{\text{ondergrond}}$	θ_{hars}
70	160°	glas	30°	75°
70	60°	glas	43°	76°
18	60°	glas	116°	104°
18	60°	aluminium	120°	106°
18	60°	messing	88°	88°
18	60°	roestvrij staal	81°	90°
18	60°	Perspex	88°	92°
18	160°	Perspex	77°	90°

Steeds blijkt de, na onthechting op het substraat, gemeten randhoek groter te zijn dan de θ die op het pas gereinigde substraat gemeten is. De veronderstelling dat na onthechting harsmoleculen op het substraat achterblijven is dus juist. Bij jonge films, die onder een hoek van 60° onthecht worden, zijn steeds de randhoeken, gemeten op ondergrond, en film ongeveer gelijk. Messing en roestvrij staal geven lagere randhoeken op de film dan aluminium en glas, maar mendient te bedenken, dat Cu, Co en Ni ionen als drogingskatalysator kunnen werken en aanleiding kunnen zijn tot een versnelde droging in de grenslaag, wat zoals uit de waarde van θ voor 70 dagen oude films blijkt, leidt tot lagere waarden van θ . De lagere waarde van θ gemeten op Perspex is het gevolg van de snellere droging van de dunne (20μ) harsfilm.

Wanneer een jonge film onder een hoek van 60° van Perspex onthecht wordt is duidelijk te zien dat hars op het substraat achterblijft. De waarde van θ die op beide grensvlakken gemeten wordt is dan ook vrijwel gelijk. Wordt nu onder een hoek van 160° onthecht dan blijft geen zichtbare hoeveelheid hars op de ondergrond achter en daalt de op het Perspex gemeten waarde van θ tot 77° , terwijl op de schone ondergrond $\theta = 75^\circ$ gemeten is. De waarde van θ gemeten op het nieuwe harsoppervlak blijft gelijk. In dit geval zou dan adhesiebreuk optreden, terwijl bij een onthechting onder 60° cohesiebreuk optreedt.

Dit sluit aan bij de stelling van Matting en Brockmann (64) die zeggen dat bij onthechting met een aftrekhoek van 180° altijd adhesiebreuk op moet treden. Volgens Kaelble (93) echter hangt bij een aftrekhoek van 180° het optreden van adhesie-, of cohesiebreuk af van de onthechtsnelheid en de temperatuur. In het algemeen blijkt adhesiebreuk meer voor te komen dan cohesiebreuk, hoewel op grond van thermodynamische overwegingen (22) men cohesiebreuk zou verwachten. Onvolkomenheden in de grenslaag spelen hierbij stellig een rol. Deze resultaten zijn in overeenstemming met de in 3.3.1 geuite veronderstelling dat bij onthechthoeken hoger dan 130° een ander onthechtmechanisme zou gaan optreden.

Wanneer de film ouder wordt zal het aantal polaire groepen in de grenslaag groter worden en zal de bevochtiging van de na onthechting gevormde oppervlakken door water beter gaan. De gemeten randhoek zal dan dalen. Tevens blijkt uit de gegevens van tabel 3.8 dat bij een onthechthoek van 60° en een 70 dagen oude film de aan de ondergrond gemeten randhoek aanzienlijk verschilt van de aan de film gemeten randhoek. Een verklaring hiervoor kan zijn dat als gevolg van de toegenomen sterkte in de grenslaag de breuk zeer dicht bij het substraat oppervlak optreedt en voor een deel langs het glasoppervlak verloopt. Er ontstaat dan een substraat oppervlak dat slechts ten dele met hars bedekt is. De randhoek die op een dergelijk oppervlak gemeten wordt zal dan een waarde θ hebben die tussen de waarde θ_1 voor een schoon substraat en θ_2 voor de hars ligt. Voor een samengesteld oppervlak dat uit een fractie ϵ_S schoon substraat en een fractie $(1 - \epsilon_S)$ hars bestaat kan volgens Mc.Nutt en Andes (79) aangetoond worden, dat de cosinus van de gemeten randhoek θ gelijk is aan het oppervlakte gemiddelde van de cosinussen van de randhoeken der samenstellende oppervlakken (θ_1 en θ_2):

$$\cos \theta = \epsilon_S \cos \theta_1 + (1 - \epsilon_S) \cos \theta_2 \quad (3.20)$$

Deze vergelijking is afgeleid voor een vlak oppervlak en hoewel het na onthechten gevormde oppervlak niet geheel vlak kan zijn, als gevolg van de harsdeeltjes die op het substraat achterblijven, kunnen wij deze vergelijking toepassen, mits wij de resultaten niet als absolute waarden zien. De berekening is uitgevoerd voor deze experimenten: onthechting van een 70 dagen oude film van een glazen substraat bij onthechthoeken van 60° en 160° en van een 18 dagen oude film van Perspex bij 60° en 160° onthechthoek. De resultaten zijn in tabel 3.9 vermeld waar naast elkaar het substraat, de aftrekhoek en de waarde van ϵ_S , de fractie schoon substraat gegeven zijn:

Tabel 3.9

Ondergrond	aftrekhoek	ϵ_S
glas	60°	0.62
glas	160°	0.81
Perspex	60°	0.16
Perspex	160°	0.90

Wij zien hieruit, dat bij een aftrekhoek van 60° steeds meer hars op het substraat achterblijft dan bij 160° het geval is.

3.3.6. Activeringsenergie.

Temperatuursverhoging maakt de polymeerketens meer beweeglijken opzichte van elkaar. De viscoëlastische parameters zullen dan kleiner worden, terwijl ook de grenslaag grootheden in de richting van een gemakkelijker onthechting zullen veranderen. Voor η_1 en η_3 geldt dat zij bij stijgende temperatuur kleiner worden. Volgens Zorll (81) kunnen wij het verband tussen een viscositeit η en de temperatuur benaderen als:

$$\eta = C \exp \frac{U_A}{RT} \quad (3.21)$$

C = evenredigheidsconstante

waarin:

U_A = activeringsenergie

R = gasconstante

T = absolute temperatuur

wat te schrijven is als:

$$\log \eta = \log C + \frac{U_A}{2.3 RT} \quad (3.22)$$

Er moet dan, als het temperatuurstraject zo gekozen is dat de afbraakreacties in de hars als gevolg van de verhoogde temperatuur geen rol spelen, een lineair verband tussen $\log \eta$ en de reciproke absolute temperatuur bestaan. Uit de helling kan de waarde van de activeringsenergie U_A berekend worden. Volgens onze theorie is η_1 gecorreleerd met het verbreken van waterstofbruggen in de polymeerfilm, terwijl η_3 het gevolg zou zijn van het verbreken van dergelijke bindingen in de grenslaag. Dit laatste proces zou moeilijker verlopen dan het eerste wat zich uit in een η_3 die altijd groter is dan η_1 .

Voor een viertal films van 140 tot 144 dagen oud - om verouderingsverschijnselen tijdens de proef zoveel mogelijk uit te sluiten - zijn bij temperaturen tussen 21°C en 35°C de waarden van η_1 en η_3 bepaald. De relatieve vochtigheid is bij deze experimenten door aanpassing van de temperatuur van het dauwpunt van de lucht aan de meettemperatuur op 30.5 - 31 % r.v. gehandhaafd. De resultaten zijn in tabel 3.10 vermeld.

Uit het lineaire verband tussen $\log \eta$ en de reciproke absolute temperatuur (fig. 3.27) kan dan U_A berekend worden.

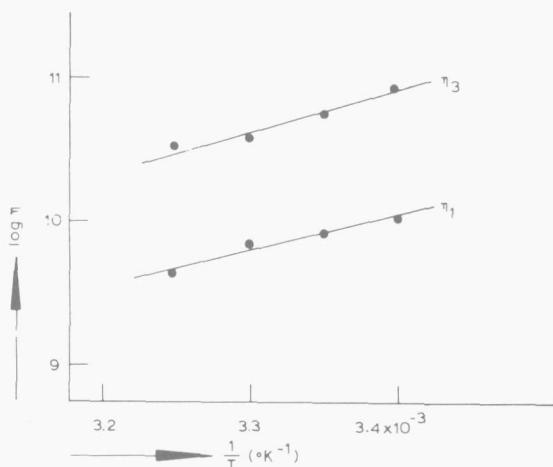
Gevonden zijn deze waarden voor U_A :

$$U_A (\eta_1) = 11.2 \text{ kcal/mol}$$

$$U_A (\eta_3) = 13.4 \text{ kcal/mol.}$$

Tabel 3.10

Temperatuur	$\eta_2 \times 10^{-9}$ (gr.sec/cm ²)	$\eta_3 \times 10^{-9}$ (gr.sec/cm ²)
21°C	11.28	86.27
25°C	7.41	58.51
30°C	6.62	41.41
35°C	4.33	32.67

Fig. 3.27. De bepaling van de activeringsenergie voor η_1 en η_3 .

Deze laatste activeringsenergie is, zoals verwacht werd, groter dan de eerste. Door Zorll (80), die de viscoëlastische eigenschappen van een hars met een drie parameter model beschrijft, zijn voor het visceuze element in zijn model voor de kruip deze activeringsenergieën voor verschillende harsen berekend:

12.4 kcal/mol voor een epoxyhars

7.8 kcal/mol voor een alkyd-melamine hars

14.5 kcal/mol voor een nitrocellulose hars.

De methode waarmee Zorll deze waarden bepaald heeft is gelijk aan de in het bovenstaande gegeven werkwijze.

3.4. Conclusies

1. Experimenteel kan aangetoond worden dat de viscoëlastische eigenschappen van een hars de snelheid waarmee een harsfilm onthecht, mede bepalen.
2. Een model dat de viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm en de onthechtingsprocessen in de grenslaag tussen film en substraat beschouwt, is opgesteld. Uit dit model kan een theoretisch

verband tussen de onthechtsnelheid en de aangebrachte belasting afgeleid worden.

3. Zowel de kruipexperimenten als de onthechtproeven worden met een goede nauwkeurigheid beschreven door de opgestelde vergelijkingen. Bij de onthechting geven de afwezigheid van een nulbelasting en het te voorspellen verband tussen aftrekhoek en aftreksnelheid bij vaste belasting verdere steun aan de opgestelde vergelijkingen. Bij kruipproeven blijkt aan de wetten voor lineair viscoëlastisch gedrag voldaan te worden onder de proefomstandigheden.
4. Het gedrag van de parameters E_1 , E_2 , η_1 en η_2 uit het kruipmodel onder invloed van veranderingen in relatieve vochtigheid, of ouderdom van de hars kan voorspeld en experimenteel geverifieerd worden.
5. De grenslaag grootheden Δ en η_3 kunnen berekend worden. Hun veranderingen onder invloed van vocht of ouderdom van de hars kunnen met de opgestelde theorie verklaard worden.
6. Randhoekmetingen op de na onthechting gevormde nieuwe grensvlakken steunen de opvatting dat de onthechting verloopt in een dunne grenslaag tussen film en substraat. Bij grote onthechthoeken blijkt vrijwel uitsluitend adhesiebreuk op te treden, terwijl bij kleine onthechthoeken cohesiebreuk optreedt. Afhankelijk van de onthechthoek treedt de ene wijze van onthechting of de andere meer of minder sterk op.
7. De activeringsenergieën van de door η_1 en η_3 weergegeven processen zijn berekend, waarbij deze energie voor de laatste groter dan de eerste blijkt, zoals verwacht. De berekende waarden zijn van een goede grootte-orde.

4. ANDERE SUBSTRATEN DAN GLAS

4.1. Inleiding

In hoofdstuk 3 is de theorie, die de onthechting van een alkydharsfilm van een gladde ondergrond beschrijft, ontwikkeld en beproefd met glas als substraat. Uit de gevonden resultaten blijkt, dat deze met de theorie verklaard kunnen worden, terwijl de beïnvloeding van de onthechting door variaties in de harseigenschappen voorspeld kan worden. Het is echter nog niet gebleken of deze theorie, die als een algemene beschrijving van de onthechting van ongepigmenteerde harsfilms ontwikkeld is, ook bij andere substraten dan glas toegepast kan worden. Teneinde dit na te gaan hebben wij op een aantal verschillende ondergronden, met daarbij glas als referentie, alkydharsfilms aangebracht. Na een droogtijd van elf weken zijn de metingen verricht. De relatieve vochtigheid was 35 - 36 % of 70 - 71 %. Bij de verschillende metalen is de oppervlaktebehandeling gevarieerd. Tevens is de invloed van uitloging gedurende 3 uur in gedemineraliseerd water van 40°C, gevolgd door een voldoende lange conditionering bij de proefomstandigheden, op de hechting van de harsfilms nagegaan.

Als substraat zijn door ons gebruikt glas, perspex, aluminium, roestvrij staal en messing. De volgende oppervlakte behandelingen zijn voor de verschillende substraten toegepast:

1. Glas is gereinigd in chroomzuur (gedurende een nacht), daarna gespoeld in gedemineraliseerd water en bij circa 80°C in een oven gedroogd (2 uur).
2. Perspex is afgewreven met alcohol, aceton en alcohol, gespoeld in gedemineraliseerd water en gedroogd.
3. De metalen zijn of ontvet, zoals voor perspex beschreven is, of gedurende 15 minuten geëetst in een bad dat 10 gew. % geconcentreerd zoutzuur en 10 gew. % geconcentreerd salpeterzuur bevatte. Daarna zijn de platen grondig in leidingwater gespoeld en tenslotte in gedemineraliseerd water, waarna zij gedroogd werden.

Op de aldus gereinigde substraten zijn de alkydharsfilms aangebracht, die na drogen ongeveer 50 μ dik waren. Wij zullen in de volgende delen eerst de resultaten van de kruip- en onthechtproeven bespreken, waarna tenslotte nagegaan wordt wat de grenslaageigenschappen bij de verschillende substraten zijn.

4.2 Kruip

Reeds tijdens de droging van de harsfilms viel het op, dat zowel op roestvrij staal als op messing de droging sneller verliep dan op de andere substraten. Dit is naar onze mening het gevolg van het in oplossing gaan van metaalionen uit het op het metaal aanwezige oxyde laagje, die dan als extra drogings katalysator gaan werken. Het is

dan te verwachten dat de rheologische eigenschappen van deze harsfilms anders zullen zijn dan die van de overige harsfilms; zij zullen stugger zijn dan de films die in dezelfde tijd op glas, Perspex of aluminium gevormd zijn. Hetzelfde verschijnsel is door ons waargenomen bij de bestudering van de randhoek van water op hars en substraat na onthechting (zie 3.3.5). Voor het uitvoeren van de kruipproeven zijn de films op de gebruikelijke wijze in water losgeweekt van het substraat en daarna gedurende een nacht bij de meetomstandigheden geconditioneerd.

In tabel 4.1 zijn de resultaten van deze metingen, in de vorm van de berekende waarden van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ en η_1 , vermeld voor films die op een glas en een roestvrij stalen substraat gevormd zijn. De oppervlaktebehandeling van het substraat, de relatieve vochtigheid waarbij de meting is verricht en het feit of al dan niet uitloging heeft plaats gevonden is tevens vermeld. Alle metingen zijn bij 25°C verricht.

Tabel 4.1

Substraat	Oppervlakte behandeling	Uitge- loogd	rv. %	$\frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} \times 10^5$	$\eta_1 \times 10^{-9}$
glas	chromiumzuur	-	35-36	0.40	2.32
glas	chromiumzuur	+	35-36	0.42	2.32
glas	chromiumzuur	-	70-71	1.28	1.64
glas	chromiumzuur	+	70-71	1.26	1.66
roestvrij staal	alcohol/aceton	-	35-36	0.33	4.58
roestvrij staal	geëetst	-	35-36	0.33	4.59
roestvrij staal	geëetst	+	35-36	0.31	4.58
roestvrij staal	geëetst	-	70-71	1.08	1.60
roestvrij staal	geëetst	+	70-71	1.05	1.61

Wij zien uit deze tabel dat op glas en roestvrij staal uitlogen, zoals dat door ons uitgevoerd is, geen meetbare invloed op de rheologische eigenschappen heeft. Tevens blijkt dat op roestvrij staal de oppervlaktebehandeling geen invloed op de eigenschappen van de alkydharsfilm heeft. Wel blijkt, dat de film aanzienlijk minder vervormbaar is dan een op glas gevormde film van dezelfde ouderdom.

Op grond van deze gegevens kunnen wij stellen dat eventueel optredende verschillen in onthechting op één bepaald substraat als gevolg van verschillende oppervlakte behandelingen het gevolg van verschillende grenslaageigenschappen zullen zijn.

Alleen met aluminium als substraat blijkt na uitlogen, dat de eigenschappen van de harsfilm veranderd zijn. De film rekt dan bij lage relatieve vochtigheid aanzienlijk sneller dan voor het uitlogen het geval is. Zolang geen uitloging plaats vindt zijn de rheologische eigenschappen van de op aluminium gevormde films binnen de meetfout gelijk aan de op glas gevormde films en onafhankelijk van de op-

pervlaktebehandeling. Wordt een systeem aluminium/alkydhars uitgeloozd dan treedt snel enige hydrolyse door basische metaalzouten in de hars op. Blijkbaar beperkt dit proces zich niet tot de grenslaag alleen. Bij hoge relatieve vochtigheid blijkt dit effect van hydrolyse in de hars verloren te gaan in het effect van de wateropname in de film (Tabel 4. 2).

Tabel 4. 2

Substraat	Oppervlakte behandeling	Uitge- loogd	rv. %	$\frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} \times 10^5$	$\eta_1 \times 10^{-9}$
aluminium	alcohol/aceton	-	35-36	0.42	2.32
aluminium	geëtst	-	35-36	0.44	2.31
aluminium	geëtst	+	35-36	1.21	1.76
aluminium	geëtst	-	70-71	1.28	1.63
aluminium	geëtst	+	70-71	1.26	1.66

Bij het normale losweken van de film in water, een proces dat slechts enkele minuten vraagt, speelt deze hydrolyse nog geen rol. De rheologische eigenschappen blijven dan gelijk aan die van een film, welke op glas ontstaan is.

Uit dit alles blijkt duidelijk de noodzaak van het aanbrengen van een laag op het aluminium, die het onmogelijk maakt dat zich zepen vormen die de alkydhars hydrolyseren. Een andere oplossing kan de toepassing van niet hydrolyseerbare bindmiddelen zijn.

Zoals reeds is opgemerkt, zijn de rheologische eigenschappen van de films die op glas en aluminium gemaakt zijn, uitgezonderd de uitgeloozde film, aan elkaar gelijk. Dit blijkt uit het feit dat de kruipcurves, die men vindt na uitzetten van gecorrigeerde rek ($\epsilon(t) - \epsilon^2(t)$) gedeeld door de belasting σ , tegen de tijd, zoals vergelijking (4. 1) aangeeft, binnen de meetfout samenvallen.

$$\frac{\epsilon(t) - \epsilon(t)^2}{\sigma} = \frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2} + \frac{t}{\eta_1} - \frac{1}{E_2} \exp - \frac{E_2}{\eta_2} t \quad (4. 1)$$

De op deze wijze verkregen gereduceerde kruip lijnen zijn in figuur 4. 1 voor 35 - 36 % relatieve vochtigheid en in figuur 4. 2 voor 70 - 71 % relatieve vochtigheid weergegeven.

Wij zien uit deze figuren duidelijk, dat het geoorloofd is te stellen dat de kruipeigenschappen van alkydharsfilms gevormd op glas, aluminium en Perspex aan elkaar gelijk zijn, met uitzondering van de films op aluminium die uitgeloozd zijn. Tevens blijkt dat de kruipeigenschappen van de films op roestvrij staal en messing gelijk zijn, terwijl oppervlakte behandeling en uitloggen geen invloed hebben. Evenals bij de metingen met glas als substraat was de reproduceerbaarheid van zowel de kruip als de onthecht experimenten goed; de

spreiding in de berekende waarden van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ en η_1 was nooit meer dan 5 %, en meestal minder dan 3 %.

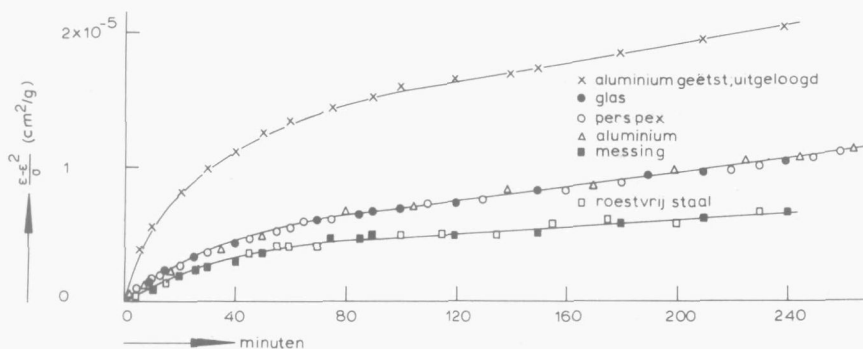


Fig. 4. 1. De gereduceerde-kruip van alkydharsfilms gevormd op verschillende substraten bij 35 - 36 % relatieve vochtigheid.

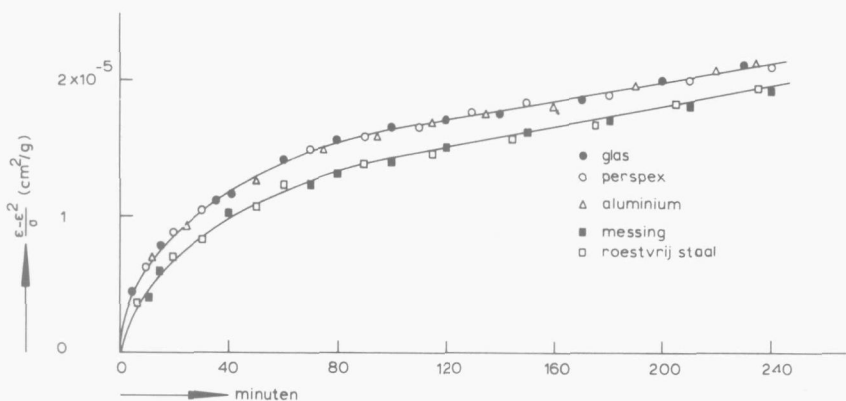


Fig. 4. 2. De gereduceerde-kruip van alkydharsfilms gemaakt op verschillende substraten bij 70 - 71 % relatieve vochtigheid.

4. 3. Onthechting

Tegelijk met de in het voorgaande beschreven kruipproeven zijn de aftrekproeven uitgevoerd, zodat het mogelijk wordt de grenslaag-grootheden Δ en η_3 te berekenen.

In het nu volgende deel zullen eerst de resultaten van de onthechtproeven met de verschillende substraten besproken worden. Als eerste substraat wordt glas besproken, terwijl bij alle andere metingen de meting op glas bij 35 - 36 % r.v. als vergelijking genomen zal worden.

a. Glas

Omdat metingen zoals deze altijd bepaald worden door een aantal

moelijk te controleren variabelen, als samenstelling van de ondergrond, de voorbehandeling ervan, de wijze van aanbrengen van de hars en de samenstelling van de hars, is het naar onze mening steeds nodig een bepaald substraat bij elke serie proeven als vergelijkingsmateriaal op te nemen. In dit geval is dit het substraat glas geweest, omdat hiermee reeds aanzienlijke ervaring opgedaan was. De ont-hechtproeven die uitgevoerd zijn, waren deze:

1. onthechting bij 35 - 36 % rv. vanaf met chroomzuur gereinigd glas.
2. onthechting bij dezelfde condities, nadat de film uitgelooft was.
3. als 1, maar nu bij 70 - 71 % rv.
4. als 2, maar nu bij 70 - 71 % rv.

Bij alle experimenten zijn de gebruikte belastingen en de tijdsduur van de metingen zo gekozen, dat een lineair verband tussen de reciproke belasting en de tijd t_c waargenomen werd. De gemeten lijnen zijn in figuur 4. 3 weergegeven.

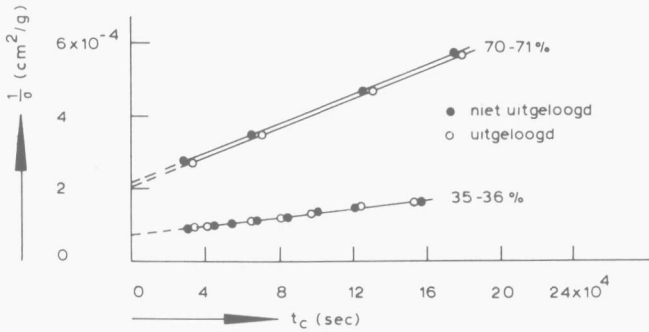


Fig. 4. 3. De relatie tussen $1/\sigma$ en t_c voor op glas gemaakte alkyd-harsfilms, voor en na het uitlogen en conditioneren bij respectievelijk 35 - 36 %, of 70 - 71 % relatieve vochtigheid.

Door toepassen van vergelijking (3.11) zijn de waarden voor $(E_1 + E_2)/\Delta E_1 E_2$ en $\Delta(\eta_1 + \eta_3)$ berekend; zij zijn in tabel 4. 3 vermeld.

Tabel 4. 3

rv. (%)	$\frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} \times 10^4$	$\Delta(\eta_1 + \eta_3) \times 10^{-9}$	Uitgelooft
35 - 36	0.67	1.52	-
35 - 36	0.66	1.54	+
70 - 71	2.14	0.51	-
70 - 71	2.10	0.52	+

Uit figuur 4.3 en tabel 4.3 zien wij dat bij lage relatieve vochtigheid uitlogen geen meetbare invloed op de onthechting heeft, maar dat bij hoge relatieve vochtigheid de onthechting na uitlogen iets moeilijker gaat dan daarvoor. Deze waarneming is in overeenstemming met die van Walker (67), die met "pull-off" experimenten voor alkydharsen na uitlogen een verbeterde hechting op roestvrij staal vindt. Een verklaring voor dit gedrag moet gezocht worden in veranderingen in de grenslaag tijdens het uitlogen en het daarop aansluitende conditioneren, daar de viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm niet veranderen, zoals uit de kruipproeven blijkt.

b. Perspex

Met dit substraat zijn dezelfde proeven als met glas als substraat uitgevoerd. In figuur 4.4 is het gemeten verband tussen $1/\sigma$ en t_c weergegeven.

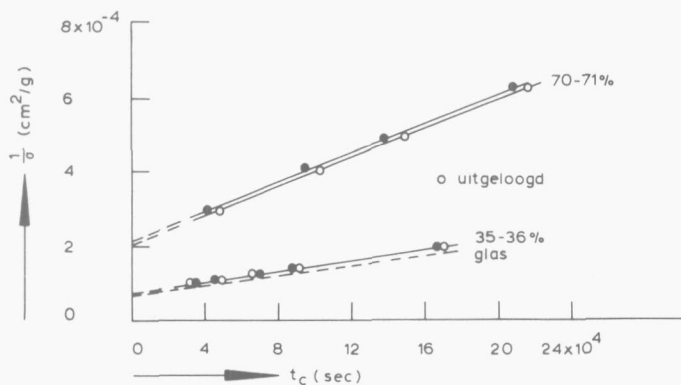


Fig. 4.4. De relatie tussen $1/\sigma$ en t_c voor op perspex gemaakte alkyd-harsfilms. De gebroken lijn geeft de meetresultaten van de onthechting vanaf glas bij 35 - 36 % rv. (zonder uitlogen) weer.

Ter vergelijking is de op glas bij 35 - 36 % rv. gemeten lijn eveneens aangegeven. Uit deze figuur zien wij, dat bij lage vochtigheid de hechting op Perspex iets minder is dan op glas, terwijl deze bij hoge vochtigheid beter blijkt. (Tabel 4.3 en 4.4).

c. Aluminium

Bij de metalen is naast de vochtigheid en het uitlogen ook de oppervlakte behandeling een variabele geweest. Alleen op het geëtste metaal is de invloed van uitlogen nagegaan. Ook nu blijkt in alle gevallen een lineair verband tussen $1/\sigma$ en t_c waargenomen te worden zoals uit figuur 4.5 blijkt.

Uit deze figuur blijkt, dat uitlogen mede door de invloed op de viscoëlastische eigenschappen van de hars een grote verslechtering vande

hechting veroorzaakt.

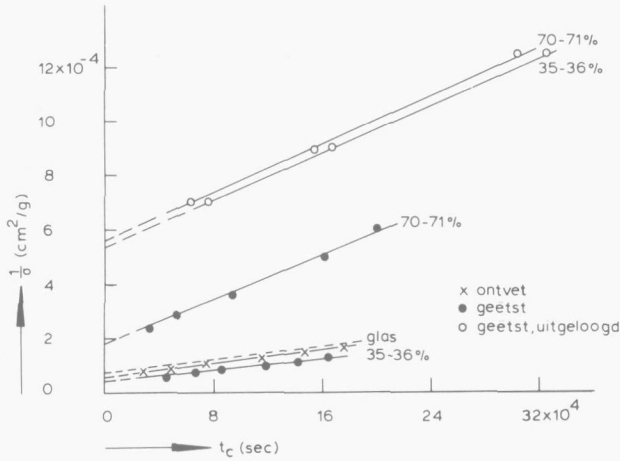


Fig. 4. 5. Het verband tussen $1/\sigma$ en t_c voor alkydharsfilms op ontvet, of geëtsd aluminium.

Overeenkomstige resultaten vinden Tooke en Montalvo (87) wanneer zij, met behulp van een krasmethode, de invloed van uitlogen op de hechting van alkydharsverven op aluminium nagaan. De methode berust op het meten van de breedte van een, onder nauwkeurig vastgelegde condities in de verf gemaakte, kras. Bij lage vochtigheid is op het ontvette metaal de hechting beter dan op glas, terwijl etsen deze nog verder verbetert. Uitlogen heeft echter desastreuze gevolgen; er treedt een aanzienlijke hydrolyse in film en grenslaag op. Bij hoge vochtigheid verloopt de onthechting sneller, maar toch nog langzamer dan vanaf glas. Uitlogen heeft ook nu een zeer nadelige invloed. Bullett en Prosser (91) wijzen nadrukkelijk op het feit dat op sommige metalen de vorming van zeer zwakke grenslagen als gevolg van verzeping van de alkydhars voor kan komen, vooral als de metalen zink, of magnesium bevatten. Bij magnesium bevattende aluminiumlegeringen blijkt zich het magnesium aan het metaaloppervlak te concentreren. Na uitlogen van verfsystemen op dergelijke substraten, neemt de hechting, gemeten volgens de "pull-off" methode, sterk af (91).

d. Roestvrij staal en messing

Dezelfde metingen zijn bij roestvrij staal en messing uitgevoerd en de resultaten worden in de figuren 4. 6 en 4. 7 weergegeven.

Op de ontvette metalen is de hechting slechter dan op glas, terwijl na etsen de onthechting moeilijker gaat. Uitlogen geeft in beide gevallen een verbetering van de hechting bij zowel lage als hoge relatieve vochtigheid te zien.

Ook Bullett (48) vindt voor "long-oil" alkydharsen na een onderdompeling van enkele uren of korter gevolgd door reconditioneren een

verbeterde hechting ("pull-off" methode).

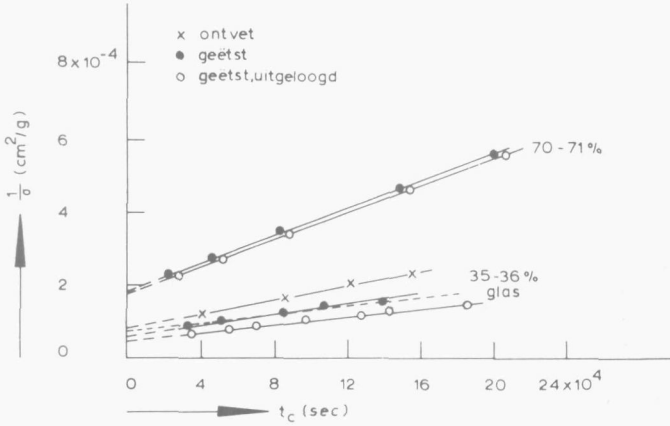


Fig. 4.6. Het verband tussen $1/\sigma$ en t_c voor alkydharsfilms op ontvet, of geëtst roestvrij staal.

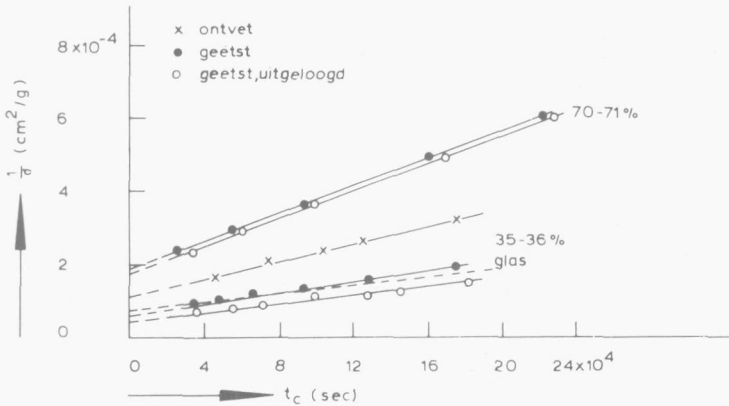


Fig. 4.7. Het verband tussen $1/\sigma$ en t_c voor alkydharsfilms op ontvet, of geëtst messing.

Bij alle metingen is het gemeten verband tussen t_c en $1/\sigma$ lineair en kunnen de grootheden $(E_1 + E_2)/\Delta E_1 E_2$ en $\Delta(\eta_1 + \eta_3)$ eenvoudig berekend worden. Voor Perspex, aluminium, roestvrij staal en messing zijn zij samen met de proefomstandigheden vermeld in tabel 4.4. Uit deze resultaten zien wij dat in het algemeen het ontvetten van metalen substraten met alcohol en aceton onvoldoende is om tot een goede hechting te komen. Een sterkere grenslaag tussen film en ondergrond wordt gevormd wanneer het metaal geëtst wordt. Omtrent de invloed van uitlogen en etsen op de onthechting kan het volgende opgemerkt worden.

Tabel 4.4

Substraat	Oppervlakte behandeling	rv. %	Uitge- loogd	$\frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} \times 10^4$	$\Delta(\eta_1 + \eta_3) \times 10^{-9}$
Perspex	alcohol/aceton	35-36	-	0.71	1.37
Perspex	alcohol/aceton	35-36	+	0.71	1.37
Perspex	alcohol/aceton	70-71	-	2.10	0.51
Perspex	alcohol/aceton	70-71	+	2.04	0.53
aluminium	alcohol/aceton	35-36	-	0.57	1.60
aluminium	geëtst	35-36	-	0.42	1.89
aluminium	geëtst	35-36	+	5.33	0.49
aluminium	geëtst	70-71	-	1.84	0.53
aluminium	geëtst	70-71	+	5.59	0.46
roestvrij staal	alcohol/aceton	35-36	-	0.81	0.98
roestvrij staal	geëtst	35-36	-	0.59	1.33
roestvrij staal	geëtst	35-36	+	0.44	1.86
roestvrij staal	geëtst	70-71	-	1.81	0.52
roestvrij staal	geëtst	70-71	+	1.71	0.52
messing	alcohol/aceton	35-36	-	1.19	0.83
messing	geëtst	35-36	-	0.62	1.45
messing	geëtst	35-36	+	0.45	2.07
messing	geëtst	70-71	-	1.84	0.53
messing	geëtst	70-71	+	1.76	0.54

Tijdens het uitloggen zullen zowel de harsfilm als de grenslaag sterk zwellen en laagmoleculaire harsbestanddelen die zich in de grenslaag verzameld hebben zullen voor zover mogelijk oplossen. Deze opgeloste stof zal zich door diffusie meer homogeen over de film gaan verdelen, daar adsorptie aan het substraat in dit waterrijke milieu vrijwel uitgesloten is, wat ook blijkt uit het van de ondergrond loslaten van de film. Gezien de vrij korte termijn van de uitloogperiode is de kans gering dat veel laagmoleculaire producten de harsfilm verlaten en zo verschillen in viscoëlastische eigenschappen veroorzaken. Op de grenslaag-eigenschappen heeft uitloggen echter wel invloed, daar verdwijnen van laagmoleculair materiaal naar de "bulk" van de film, waar het de film eigenschappen niet meetbaar beïnvloedt, bij drogen van de film ondergrond combinatie een betere oriëntatie van harsmoleculen met een hoger molecuulgewicht naar het substraat mogelijk maakt en de grenslaag stijver wordt door het verdwijnen van stoffen, die als weekmaker werken. Bij deze droging wordt het transport van laagmoleculaire stoffen uit de film-substraat grenslaag nog extra bevorderd daar het water alleen via het harslucht grensvlak afgevoerd kan worden. Wij kunnen dan verwachten dat na uitloggen de afstand tussen de bindingen tussen film en ondergrond kleiner geworden is en Δ dus groter. Wanneer het substraat

een metaal is, dan bestaat de mogelijkheid dat zure harsbestanddelen uit de grenslaag reageren met de op het metaal aanwezige oxyden. Voor laagmoleculaire harsbestanddelen heeft dit tot gevolg dat in water vrij goed oplosbare zepen ontstaan, die mogelijk alkalisch reageren en hydrolyse van de hars kunnen veroorzaken. Het transport van deze zepen uit de grenslaag zal sneller gaan dan dat van de zuren zelf, zodat het effect van uitlogen sterker zal zijn dan op glas of Perspex. Is de zure groep onderdeel van een polymeermolecule dan ontstaat een chemische binding tussen hars en substraat wat een verbeterde hechting tot gevolg heeft. Bij alle metalen geeft etsen, wat op het metaal een schone, verse oxydehuid levert, een duidelijke verbetering van de hechting. Wij kunnen van deze effecten van uitlogen, zoals door ons is toegepast, verwachten:

1. Er is vrijwel geen invloed op de viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm, daar de uitloogperiode hiervoor te kort is.
2. De invloed op de grenslaag tussen hars en substraat is zo, dat de onthechting moeilijker wordt.
3. Het effect is op metalen ondergronden sterker dan op niet-metalen substraten.
4. Waar hydrolyse van de hars door gevormde basische zepen op kan treden zal uitlogen de onthechting sterk bevorderen door afbraak van de grenslaag en de harsfilm.
5. Bij hoge vochtigheden zullen de grenslaag en de film zo veel water gaan bevatten dat het effect van uitlogen vrijwel verloren gaat. Tevens zullen verschillen tussen de verschillende substraten gering of nihil worden, daar op elk substraat bij deze omstandigheden zich een multimoleculaire laag water vormt waarop de harsfilm ligt. Zolang de harsfilm overal gelijk blijft, moet men steeds dezelfde waarde voor Δ vinden.

In het bovenstaande is gesteld, dat metaalionen tijdens het uitlogen in oplossing zouden gaan en in de harsfilm diffunderen.

Films op roestvrij staal, aluminium en glas zijn uitgeloozd en er is nagegaan of uit het metaal afkomstige ionen in de film en het uitloog vloeistof aantoonbaar waren. De voor de harsfilms gevonden resultaten zijn in tabel 4.5 gegeven.

De bepalingen zijn verricht met behulp van een emissiespectrograaf. Uit deze resultaten blijkt dat naast de aan de film als siccatief toegevoegde lood, calcium en cobaltionen uit het metaal afkomstige ionen in de film aangetoond worden. Met behulp van atomaire adsorptiemetingen is nagegaan, of in de extractievloeistof metalen aangetoond konden worden. Hierbij bleek, dat alleen bij het extraheren van films op roestvrij staal metaalionen in de oplossing aangetoond konden worden en wel: 1 ppm Fe, 0.1 ppm Ni en 1 ppm Cr na drie uur extraheren van 300 cm² film oppervlak in 150 ml H₂O van 40°C. Wanneer een metaaloppervlak geëtsd wordt zal, vergeleken met een gepolijst oppervlak dat met alcohol en aceton ontvet is, een iets ruwer oppervlak ontstaan dat bedekt is met een dunne pas gevormde

oxyde laag. De kans op een optimale adsorptie van de hars is dan groot, terwijl tevens chemische bindingen kunnen ontstaan. De afstand l_0 tussen de bindingen zal wat kleiner worden zodat Δ toeneemt vergeleken met een niet geëetst oppervlak. Wanneer vorming van basische zepen mogelijk is, zal als gevolg van hydrolyse in de grenslaag η_3 dalen.

Tabel 4.5

Films gevormd op:

Element	Roestvrij staal	Aluminium	Glas
Al	2 ppm	10 ppm	2 ppm
B	- ppm	5 ppm	- ppm
Ca	> 200 ppm	> 200 ppm	> 200 ppm
Co	40 ppm	20 ppm	20 ppm
Pb	> 200 ppm	> 200 ppm	> 200 ppm
Mn	2 ppm	8 ppm	0.1 ppm
Si	20 ppm	40 ppm	20 ppm
Fe	110 ppm	20 ppm	0.4 ppm
Ni	5 ppm	1 ppm	2 ppm
Mg	2 ppm	> 200 ppm	1 ppm

4.4. De berekening van Δ en η_3 .

In 4.2 bleek dat de gekozen substraten in twee groepen ingedeeld kunnen worden; binnen elke groep zijn de kruipeigenschappen van de harsfilms constant en alleen afhankelijk van de relatieve vochtigheid van het milieu. De eerste groep bestaat uit de substraten glas, perspex en aluminium, waarbij de resultaten na uitloggen een uitzonderingspositie innemen. De tweede groep bestaat uit de substraten roestvrij staal en messing.

In tabel 4.6 zijn de berekende waarden voor Δ en η_3 opgenomen terwijl tevens de oppervlaktebehandeling, het al dan niet uitgeloozd zijn en de vochtigheid tijdens de meting vermeld zijn.

Wij zien uit de resultaten van de metingen bij lage en hoge relatieve vochtigheid, dat voor films op glas en Perspex de invloed van uitloggen gering is. De toename van Δ en η_3 is zo klein, dat deze binnen het gebied van de normale meetfout blijft en dus weinig significant is. Bij aluminium blijkt etsen, vergeleken met een gepolijst en ontvet metaaloppervlak een aanzienlijke stijging in Δ te veroorzaken, wat gepaard gaat met een daling van η_3 . Mogelijk treedt op dit verse metaaloppervlak een goede adsorbtie van de hars op, maar gaat dit gepaard met enige hydrolyse in de grenslaag. Bij uitloggen gaat deze hydrolyse verder en is afvoer van de hydrolyseproducten mogelijk. De afstand tussen de bindingen tussen substraat en hars neemt toe, zodat Δ daalt. Als gevolg van het verdwijnen van laagmoleculaire

harsbestanddelen uit de grenslaag tijdens het uitlogen stijgt de waarde van η_3 iets vergeleken met de voor het uitlogen op het geëtste metaal gevonden waarde. De experimenten bij hoge relatieve vochtigheid vertonen hetzelfde beeld.

Tabel 4. 6

Substraat	Oppervlakte behandeling	Uitgeloogd	rv. %	$\Delta \times 10^2$	$\eta_3 \times 10^{-9}$
glas	chromiumzuur	-	35-36	6.3	21.9
glas	chromiumzuur	+	35-36	6.4	21.9
glas	chromiumzuur	-	70-71	6.0	6.8
glas	chromiumzuur	+	70-71	6.0	6.9
Perspex	alcohol/aceton	-	35-36	5.9	20.8
Perspex	alcohol/aceton	+	35-36	5.9	20.8
Perspex	alcohol/aceton	-	70-71	6.1	6.7
Perspex	alcohol/aceton	+	70-71	6.3	6.8
aluminium	alcohol/aceton	-	35-36	7.4	19.4
aluminium	geëtst	-	35-36	10.0	16.6
aluminium	geëtst	+	35-36	2.3	18.7
aluminium	geëtst	-	70-71	7.0	6.0
aluminium	geëtst	+	70-71	2.3	18.4

In tabel 4. 7 zijn de berekende waarden van Δ en η_3 van de substraten roestvrij staal en messing weergegeven. Nu blijkt, dat zowel etsen als uitlogen oorzaak van een moeilijker onthechting bij lage relatieve vochtigheid zijn. De invloed van etsen blijkt vrijwel uitsluitend uit een toename van Δ , blijkbaar treedt geen of bijna geen hydrolyse in de grenslaag op, zoals bij aluminium het geval is. Uitlogen geeft een verdere stijging van de waarden van Δ en van η_3 te zien. Door het afvoeren van laagmoleculair materiaal uit de grenslaag is een betere adsorptie van de polymeermoleculen met een hoger molecuulgewicht bij de daaropvolgende droging mogelijk, terwijl een stijvere grenslaag ontstaat. Bij hoge relatieve vochtigheid zijn de veranderingen als gevolg van uitlogen weinig significant.

Tabel 4. 7

Substraat	Oppervlakte behandeling	Uitge- loogd	rv. %	$\Delta \times 10^2$	$\eta_3 \times 10^{-9}$
roestvrij staal	alcohol/aceton	-	35-36	4.1	19.2
roestvrij staal	geëtst	-	35-36	5.6	19.2
roestvrij staal	geëtst	+	35-36	7.5	20.2
roestvrij staal	geëtst	-	70-71	5.8	7.2
roestvrij staal	geëtst	+	70-71	6.0	7.4
messing	alcohol/aceton	-	35-36	3.0	23.0
messing	geëtst	-	35-36	5.3	22.7
messing	geëtst	+	35-36	7.3	23.6
messing	geëtst	-	70-71	5.7	7.7
messing	geëtst	+	70-71	6.0	7.5

4.5. Conclusies

1. Het model van de onthechting kan ook voor andere substraten dan glas toegepast worden. Onder alle onderzochte proefomstandigheden wordt een lineair verband tussen de reciproke belasting en de tijd t_c gevonden, mits de onthechtsnelheid voldoende laag is.
2. De kruipeigenschappen van de harsfilms blijken tenzij aluminium het substraat is, door de gevolgde uitloogprocedure niet te veranderen. De aard van het substraat blijkt van invloed te kunnen zijn op de viscoëlastische eigenschappen van de daarop gevormde alkydharsfilm.
3. Etsen van metalen substraten blijkt in alle gevallen tot een moeilijker onthechting van de alkydharsfilms te leiden. De viscoëlastische eigenschappen van de film worden hierdoor niet beïnvloed, zodat de verbeterde hechting het gevolg is van het ontstaan van een sterkere grenslaag.
4. Uitloggen bevordert het afvoeren van laagmoleculaire harsbestanddelen uit de grenslaag, zodat bij drogen het polymeer beter aan het substraat kan adsorberen. Dit resulteert in een langzamer onthechting dan vóór uitloggen onder dezelfde omstandigheden het geval was. Op metalen substraten is dit effect sterker dan op niet metalen substraten omdat hier zure harscomponenten als in water vrij goed oplosbare zepen afgevoerd kunnen worden.
5. Wanneer basische metaalzepen ontstaan, geven zij aanleiding tot hydrolyse van de grenslaag en de harsfilm en bevorderen de onthechting dan sterk.

5. SAMENGESTELDE FILMS

5.1. Inleiding

De theorie die door ons ter beschrijving van onthechtproeven ontwikkeld is, voorspelt, dat wanneer de viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm zodanig veranderen dat de film moeilijker rekt, de onthechting onder overigens gelijke omstandigheden langzamer zal verlopen. In hoofdstuk 3 werd de alkydhars op glas aangebracht en het bleek dat naarmate de film ouder werd de onthechting moeilijker verliep. Dit ging evenwel gepaard met een verandering van de grenslaaggrootheden Δ en η_3 . Een mogelijkheid om de viscoëlastische eigenschappen van de film te beïnvloeden zonder een verandering in de grenslaageigenschappen te veroorzaken bestaat uit het aanbrengen van een dunne laag weinig vervormbaar polymeer op een reeds bestaande alkydharsfilm. Deze tweede laag dient dun te zijn ten opzichte van de eerste laag. Immers het is de bedoeling resultaten van een kruipproef te correleren met die van een aftrekproef. Is de laag van de zeer stijve hars dik, dan zal deze laag het gedrag bij de kruipproeven bepalen, terwijl bij de onthechtproef de meeste vervorming in de alkydharslaag op zal treden, zodat de resultaten van één experiment niet meer gebruikt mogen worden bij de berekening van een andere meting. Bij het gebruik van een dunne laag weinig vervormbare hars is dit effect minder sterk en is het zinvol Δ en η_3 te berekenen, die dan onafhankelijk van het al dan niet aanbrengen van de tweede laag moeten zijn, omdat in de grenslaag tussen alkydhars en substraat geen veranderingen optreden. Het zal duidelijk zijn dat geen onthechting tussen de verschillende laklagen op mag treden tijdens de kruip- en onthechtproeven.

Op een alkydharsfilm (ongeveer 200 dagen oud) is op dezelfde wijze als bij de alkydharsen het geval is, een dunne laag (5 of 8 μ) van een vinyl-tolueen acrylaat copolymeer aangebracht (Pliolite) bij een dikte van de alkydharsfilm van 35 of 50 μ . Om een goede hechting tussen de alkydhars en de tweede laag te bereiken is het oppervlak van de eerste harslaag met fijne staalwol mat gemaakt voordat de tweede laag aangebracht werd.

5.2. Experimenten

De figuren 5.1 en 5.2 geven een indruk van de gemeten gereduceerde kruip curves en het verband tussen $1/\sigma$ en t_c bij onthechting vanaf glas. Uit deze figuren blijkt dat het aanbrengen van een dunne, weinig elastische, tweede laag zeer grote invloed heeft op zowel de kruipeigenschappen van de harsfilm als op de onthechting. De relatieve vochtigheid waarbij deze meting uitgevoerd is, bedraagt 30.5%. De Pliolite laag was 8 μ dik, de polyester laag 35 μ en de alkydharsfilm 35 μ . De waarden die voor verschillende parameters berekend zijn, staan in tabel 5.1 vermeld.

Tabel 5.1

Film	$(E_1+E_2)/E_1E_2$	η_1	$(E_1+E_2)/\Delta E_1E_2$	$\Delta(\eta_1+\eta_3)$	Δ	η_3
a.	4.6×10^{-6}	2.4×10^9	6.1×10^{-5}	3.4×10^9	0.08	42.5×10^9
b.	2.1×10^{-6}	18.0×10^9	2.7×10^{-5}	5.4×10^9	0.08	51.7×10^9
c.	1.3×10^{-6}	4.1×10^9	4.9×10^{-5}	3.5×10^9	0.03	126.3×10^9

a = 35 μ alkydhars; b = 35 μ alkydhars + 8 μ Pliolite;
 c = 35 μ alkydhars + 35 μ polyester.

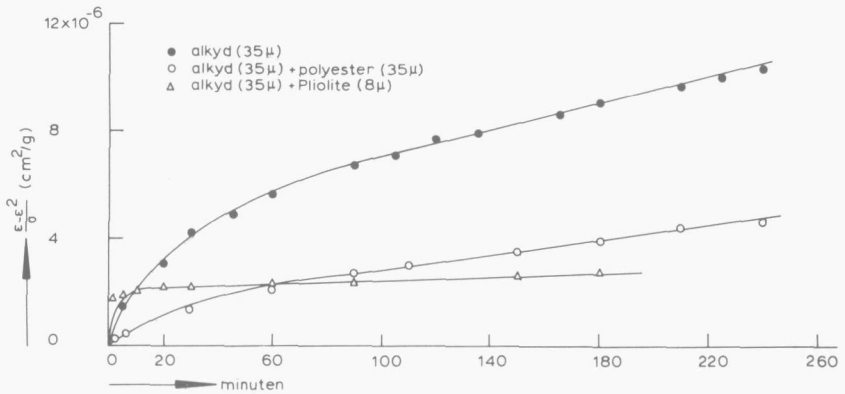


Fig. 5.1. Gereduceerde-kruip van een alkydharsfilm en films opgebouwd uit een eerste laag alkydhars en een tweede laag zeer stijve hars. De relatieve vochtigheid bedraagt 30.5 %.

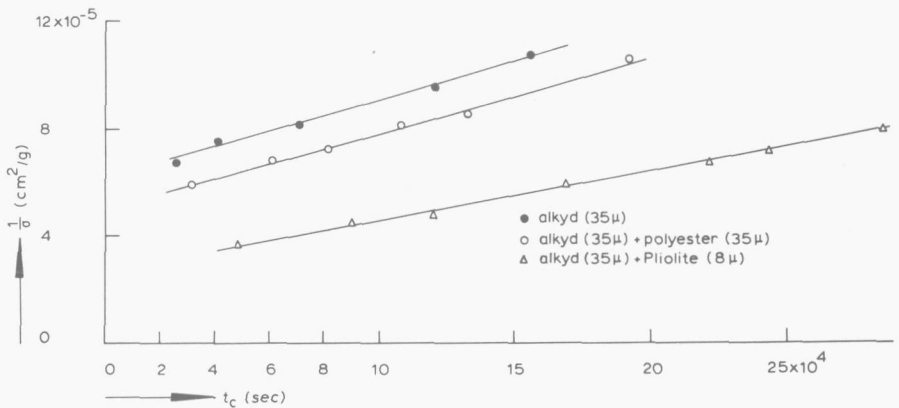


Fig. 5.2. De onthechting van een alkydharsfilm en van samengestelde films bij 30.5 % relatieve vochtigheid.

Wij zien uit deze resultaten, dat hoewel er grote verschillen in visco-elastische en onthechteigenschappen tussen de films bestaan de beide grenslaaggrootheden Δ en η_3 van de alkydharsfilm en de film met de Pliolite laag gelijk of vrijwel gelijk zijn, wat er op wijst, dat de verschillen in onthechteigenschappen alleen het gevolg zijn van variaties in viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm. Door een iets dikere alkydharsfilm en een dünnere tweede laag te nemen moest naar onze mening een nog betere overeenkomst tussen de grenslaaggrootheden van de verschillende films te vinden zijn. Dit is nagegaan voor alkydharsfilms van 50μ dik met een 5μ dikke Pliolite laag bij vijf verschillende vochtigheden. De resultaten van deze metingen zijn in tabel 5.2 gegeven. De alkydharslaag is 197-203 dagen oud, de Pliolite laag 7-12 dagen.

Tabel 5.2

Film	rv. %	$(E_1+E_2)/E_1E_2$	η_1	$(E_1+E_2)/\Delta E_1E_2$	$\Delta(\eta_1+\eta_3)$	Δ	η_3
a.	26.7	4.4×10^{-6}	2.6×10^9	5.5×10^{-5}	3.7×10^9	0.08	43.6×10^9
	39.1	6.4×10^{-6}	1.9×10^9	6.4×10^{-5}	2.1×10^9	0.10	19.2×10^9
	50.8	8.7×10^{-6}	1.6×10^9	7.9×10^{-5}	1.1×10^9	0.11	8.3×10^9
	62.4	10.4×10^{-6}	1.5×10^9	11.6×10^{-5}	0.4×10^9	0.09	3.2×10^9
	73.2	12.3×10^{-6}	1.4×10^9	15.4×10^{-5}	0.3×10^9	0.08	2.0×10^9
b.	27.0	1.9×10^{-6}	15.1×10^9	2.1×10^{-5}	5.4×10^9	0.09	44.8×10^9
	39.4	2.5×10^{-6}	13.2×10^9	2.3×10^{-5}	3.7×10^9	0.11	20.1×10^9
	50.6	5.0×10^{-6}	12.1×10^9	4.2×10^{-5}	2.4×10^9	0.12	8.2×10^9
	62.3	6.1×10^{-6}	11.1×10^9	6.8×10^{-5}	1.3×10^9	0.09	3.5×10^9
	72.2	7.6×10^{-6}	10.4×10^9	9.5×10^{-5}	1.0×10^9	0.08	2.1×10^9

a = 50μ alkydhars; b = 50μ alkydhars + 5μ Pliolite

Ook nu zien wij een opmerkelijk verschil in de viscoëlastische eigenschappen van de enkelvoudige en de samengestelde film, wat er de oorzaak van is dat de samengestelde film aanzienlijk moeilijker onthecht dan de film, die alleen uit een alkydharslaag bestaat. De grenslaageigenschappen blijken onveranderd, zodat het verschil in onthechting slechts voortkomt uit het verschil in viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm. Het verloop van η_3 , gemeten aan de enkelvoudige en de samengestelde films, als functie van de relatieve vochtigheid is in figuur 5.3 gegeven.

Uit deze figuur blijkt duidelijk dat onder deze omstandigheden η_3 onafhankelijk is van het al dan niet aanbrengen van een weinig elastische laag op de alkydharsfilm. Hoe groot het effect van deze laag echter op de onthechtsnelheid van de harsfilm is laat figuur 5.4 zien.

In deze figuur is de belasting σ die op de film wordt aangebracht tegen de gemeten onthechtsnelheid uitgezet voor een 35μ dikke alkydharsfilm en eenzelfde film waarop een 8μ dikke Pliolite laag is aangebracht. Het blijkt, dat de belasting zeer veel groter moet worden om

deze samengestelde film even snel te laten onthechten als de enkelvoudige.

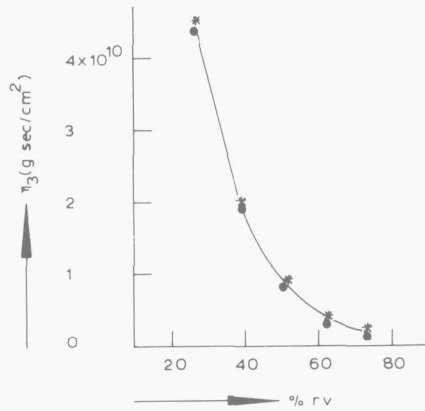


Fig. 5. 3. De waarde van η_3 gemeten voor een alkydharsfilm (·) en een film opgebouwd uit alkydhars en Pliolite hars (*) als functie van de relatieve vochtigheid.

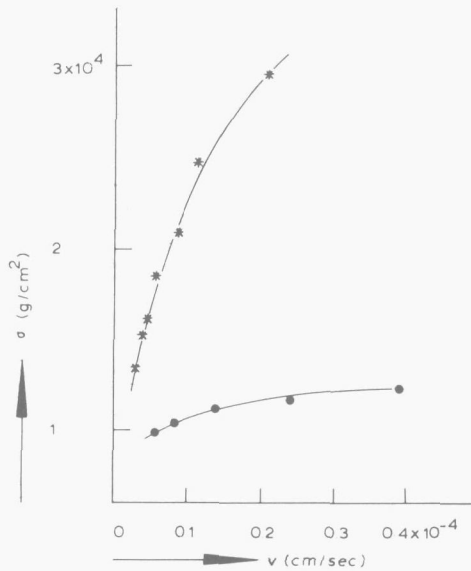


Fig. 5. 4. De onthechting van een alkydharsfilm (·) en een uit alkydhars en Pliolitehars opgebouwde film (*) bij 30.5 % relatieve vochtigheid.

5.3. Conclusies

1. Ook na het aanbrengen van een tweede zeer stijve harslaag op een alkydharsfilm kunnen de kruipvergelijking (3.6) en de onthechtvergelijking (3.10) op de gemeten kruip- en onthechtcurves toegepast worden. Of de berekening van de beide grenslaag parameters Δ en η_3 zinvol is, is afhankelijk van de dikte van de aangebrachte tweede laag.
2. Wanneer de tweede harslaag dun is ten opzichte van de alkydharsfilm, is de correlatie van kruip- en onthechtproeven goed. De grenslaageigenschappen blijken onafhankelijk van het aanbrengen van een tweede harslaag: Δ en η_3 variëren niet.
3. De onthechting van een gemakkelijk vervormbare harsfilm kan sterk worden tegengegaan door het aanbrengen van een tweede zeer moeilijk vervormbare laag. Onthechting tussen de twee harslagen moet hierbij voorkomen worden. Deze tweede laag blijkt reeds bij geringe laagdikte de onthechting zeer sterk te vertragen.

6. PRAKTIJKPROEVEN

6.1. Inleiding

Uit de theorie van de onthechting, zoals deze in hoofdstuk 3 ontwikkeld is, volgt, dat het onthechten van een laklaag bij gelijke samenstelling van de grenslaag, moeilijker gaat naarmate de film stijver wordt. Anders gezegd: beschouwen wij twee laksystemen, die dezelfde grenslaag bezitten, maar die in rheologische eigenschappen van de film verschillen, dan zal dit verschil de snelheid waarmee de onthechting van deze films verloopt, bepalen. De experimenten die in hoofdstuk 5 beschreven zijn tonen dit aan, daar het aanbrengen van een dunne weinig viscoëlastische laag een zeer grote invloed op de onthechtensnelheid heeft, terwijl de voor de tussen film en substraat gevormde grenslaag karakteristieke parameters Δ en η_3 niet beïnvloed behoeven te worden.

Interessant is het dan om na te gaan, in hoeverre dit ook in de praktijk van waarde is. De vraag kan gesteld worden, of blaarvorming tegengegaan, of vertraagd kan worden door over een alkydharslaag een laag zeer stijve hars aan te brengen. Hiertoe is zowel de blaarvorming op hout als de blaarvorming en corrosie op gefosfateerd staal bestudeerd. In beide gevallen moet het aanbrengen van een zeer stugge film over de alkydhars een vertraging, of onderdrukking van de blaarvorming veroorzaken.

De volgende experimenten zijn uitgevoerd:

- a. het bestuderen van de blaarvorming op plankjes vuren hout, voorzien van een laksysteem van uitsluitend alkydhars, of alkydhars met een bovenlaag van Pliolite hars. In beide gevallen is de totale laagdikte na drogen circa 150μ .
- b. De vergelijking van de blaarvorming en de corrosie van staalplaatjes voorzien van een aantal verschillende laksystemen. De laagdikte bedraagt na drogen ongeveer 80μ op alle plaatjes.

Wil het aanbrengen van een tweede laag zeer stijve hars over een alkydharsfilm in de praktijk enig resultaat hebben, dan moet onthechting tussen de twee harslagen niet op kunnen treden.

6.2. Experimenten

6.2.1. Hout

Op plankjes vrijwel kwastvrij vuren hout, met afmetingen $20 \times 10 \times 2$ cm, wordt aan de bovenzijde, de zijkanten en langs de randen van de onderzijde een laksysteem, dat opgebouwd is uit, of vier lagen alkydhars, of twee lagen alkydhars en twee lagen Pliolite hars. Er wordt zorg voor gedragen dat de laksystemen op de plankjes wat betreft dikte en ouderdom van de eerste, tweede, derde en vierde harslaag aan elkaar gelijk zijn. De proef wordt uitgevoerd door twee series

van vijf plankjes op een blarenkast te bevestigen, met de ongeschilde kant aan de vochtige warme zijde. Na veertien dagen blijkt, dat zich op alle plankjes met alleen alkydhars grote en kleine blaren gevormd hebben, terwijl de plankjes met de samengestelde films geen enkele blaar vertonen.

6.2.2. Staal

De staalplaatjes zijn voor het aanbrengen van de hars gefosfateerd, daar bij de eerste proeven gebleken was, dat deze behandeling de reproduceerbaarheid van de aantastingsverschijnselen groter maakte, dan zonder fosfateren het geval was. De behandeling van de plaatjes was deze: gedurende tien minuten worden de plaatjes in 30 % zwavelzuur bij 60°C geëetst, daarna afgespoeld in leidingwater en in 5 % fosforzuur bij 50°C gefosfateerd (10 minuten). De plaatjes worden daarna gespoeld in gedemineraliseerd water en tenslotte in methanol. Na drogen worden deze laksystemen aangebracht: twee lagen alkydhars (Synresate D 1000), een eerste laag alkydhars en een tweede laag polyesterhars en als laatste twee lagen polyesterhars (Synresite L 605). De ouderdom van de eerste, respectievelijk tweede harslaag is voor alle plaatjes gelijk. Elk systeem wordt in twintigvoud beproefd. Bij het begin van de proef is steeds de eerste laag twee weken oud, de tweede één week. Nadat met een mes op de plaatjes twee krassen tot op het metaal gemaakt zijn worden zij in leidingwater gedompeld, dat goed geroerd en met lucht verzadigd wordt. Na drie weken onderdompeling in water zien wij, dat de plaatjes met alleen alkydhars overal corrosie en blaarvorming vertonen. De plaatjes met alleen polyesterhars vertonen na drie weken in water een sterke corrosie op de krassen welke gepaard gaat met een onthechting rondom de krassen. Bij de samengestelde film zien wij na twee weken slechts een geringe corrosie op de krassen (foto 1).

Wij zien uit deze experimenten, dat een laksysteem bestaande uit een eerste laag alkydhars en een tweede laag zeer stijve polyesterhars, een betere bescherming tegen corrosie en blaarvorming geeft dan de beide harstypen afzonderlijk. Men kan stellen, dat de alkydhars een sterke grenslaag vormt, maar onvoldoende stijfheid aan de film verleent, terwijl de polyester een vrij zwakke grenslaag vormt, zodat de film tengevolge van zijn grote stijfheid door de gevormde corrosieproducten over grote afstand van het substraat gelicht wordt. De films, opgebouwd uit een eerste laag alkydhars en een tweede laag polyesterhars geven dan een optimale combinatie wat de sterkte van de grenslaag en de stijfheid van de film betreft. Door Brown en Garnish (1) zijn overeenkomstige resultaten gevonden en zij komen tot de conclusie, dat voor niet gepigmenteerde harsfilms er een verband bestaat tussen de hechting aan staal en de corrosiewerende eigenschappen van de film. Brown en Garnish voeren de bepaling van de adhesie uit door de verf op het testpaneel in kleine oppervlakjes te verdelen, hierop een dunne metalen strip te lijmen en dan deze

kleine oppervlakjes van de ondergrond af te pellen. Het aantal stukjes verf, dat dan niet van het substraat loslaat is een maat voor de adhesie (1).

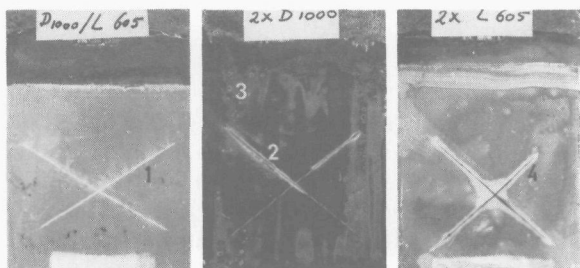


Foto 1

1. Geringe corrosie van de krassen.
2. Corrosieproducten op de krassen.
3. Met corrosieproducten gevulde blaren, die overal op het metaal ontstaan.
4. Onthechting van de lakfilm naast de krassen; sterke corrosie van het vrijgekomen metaal.

Wanneer wij in staat zijn de viscoëlastische- en grenslaag-eigenschappen van de polyesterhars Synresite L 605 te bepalen, is het mogelijk bovenstaande verklaring aan de hand van kruip- en onthechtproeven te verifiëren. De hars is echter te broos om er de metingen mee uit te voeren. Deze metingen zijn evenwel met succes uitgevoerd met de volgende harsen: een mengsel van Roskydal 500 B (75 gew. %) en Roskydal E 70 (25 gew. %), als onverzadigde polyesterhars, de met acrylaat monomeren gemodificeerde alkydhars Synresate D 9250 x, de ureumformaldehyde hars Synresine A 960 en het vinylacetaat-vinylversataat copolymeer Synresol CO 56. Deze harsen zijn op glas aangebracht waarna, bij een filmouderdom van 7 tot 9 dagen en een relatieve vochtigheid van 41 %, kruip- en onthechtproeven zijn uitgevoerd. In tabel (6.1) zijn naast elkaar vermeld de waarden van $(E_1 + E_2)/E_1E_2$ en η_1 , welke een indruk van de stijfheid van de film geven en de waarden van Δ en η_3 , die informatie over de sterkte van de grenslaag geven. Naast de gegevens van de bovengenoemde vier harsen zijn deze waarden ook voor een meting met een 12 dagen oude film van Synresate D 1000 alkydhars vermeld. Wij zien uit deze tabel dat de Roskydalharsen, de D 9250 x hars en de A 960 hars een film vormen, die stijver is dan de D 1000 film. De CO 56 film vervormt aanzienlijk sneller dan de D 1000 film. Wat betreft de sterkte van de grenslaag valt het volgende op te merken. Daar in de beide onthechtvergelijkingen (3.9) en (3.10) de grootte Δ in alle termen voorkomt en η_3 slechts in de tweede en daar alleen als som met η_1 , zal het duidelijk zijn, dat de invloed van variatie in Δ op de onthechtingsnelheid groter zal zijn dan die van η_3 . Een berekening illustreert dit:

Tabel 6.1. Vergelijking van film en grenslaag eigenschappen van verschillende harsen bij 41 % rv. Filmdikte circa 30 μ .

	Synresate D 1000	Roskydal 500 B/ Roskydal E 70	Synresate D 9250 x	Synresine A 960	Synresol CO 56
$\frac{E_1 + E_2}{E_1 E_2}$	1.47×10^{-5}	3.0×10^{-7}	0.31×10^{-5}	0.13×10^{-5}	14.48×10^{-5}
η_1	1.7×10^9	16.3×10^{10}	2.4×10^9	29.7×10^9	0.1×10^9
Δ	11.0×10^{-2}	0.3×10^{-2}	5.1×10^{-2}	0.15×10^{-2}	27×10^{-2}
η_3	15.2×10^9	16.3×10^{10}	2.8×10^9	5.7×10^9	0.016×10^9
op glas gemeten					
Δ	9.0×10^{-2}	-	4.0×10^{-2}	-	20×10^{-2}
η_3	12.8×10^9	-	2.9×10^9	-	0.01×10^9
op staal gemeten					

Men beschouwe de invloed van verandering van Δ en η_3 op de aftreksnelheid v van een alkydharsfilm (D 1000). Bij 41 % relatieve vochtigheid en een belasting $\sigma = 5.35 \times 10^3 \text{ g/cm}^2$ wordt een aftreksnelheid $v = 0.11 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ gemeten. Berekend is hierbij: $\Delta = 0.11$ en $\eta_3 = 15.2 \times 10^9 \text{ gsec/cm}^2$. Wij berekenen nu de waarde van v , wanneer η_3 constant is en Δ twee maal zo groot, of 8/11 maal zo klein is en, wanneer Δ constant is en η_3 twee maal zo groot, of 8/11 maal zo klein is. De resultaten zijn in tabel (6.2) gegeven.

Tabel 6.2. Invloed van variaties in Δ en η_3 op de onthechtsnelheid v .

	Δ	η_3	v
Gemeten	0.11	15.2×10^9	0.11×10^{-4}
Berekend	0.22	15.2×10^9	0.03×10^{-4}
	0.08	15.2×10^9	0.93×10^{-4}
	0.11	30.4×10^9	0.05×10^{-4}
	0.11	11.1×10^9	0.14×10^{-4}

Zeer duidelijk blijkt uit deze tabel de grote invloed van variaties in Δ op de onthechtsnelheid. Een vergelijking van de gemeten waarden voor Δ en η_3 van de verschillende harsen leert dan, dat de Roskydal, de D 9250 x, de A 960 en de CO 56 hars allen een zwakkere grenslaag vormen dan de D 1000 alkydhars. De grenslaag, die de CO 56 hars vormt is slechts weinig zwakker, dan met de D 1000 alkydhars het geval is. Men vergelijke de waarde van de onthechtsnelheid

(0.11×10^{-4} cm/sec), die voor de D 1000 hars gemeten is (12 dagen oude film, $rv = 41\%$, $\sigma = 5.35 \times 10^3$ g/cm²) met de waarde van de onthechtsnelheid die onder gelijke omstandigheden gemeten zou worden als $\Delta = 0.27$ en $\eta_3 = 0.016 \times 10^9$ gsec/cm² zouden zijn. Men vindt dan: $v = 0.15 \times 10^{-4}$ cm/sec.

Vergeleken met de D 1000 alkydhars kunnen wij dan, wat de vier andere harsen betreft, het volgende stellen:

- a. de Roskydal hars geeft een film, die stijver is dan de vergelijkingshars, maar vormt een zwakkere grenslaag en geeft dus een minder goede binding aan het substraat. Hetzelfde geldt voor de A 960 en D 9250 x harsen.
- b. De CO 56 hars geeft een film, die aanzienlijk minder stijf is, dan die van de D 1000 alkydhars en vormt een iets zwakkere grenslaag. Wanneer wij nu met deze harsen en harscombinaties als: 2 lagen D 1000, een eerste laag D 1000 met een tweede laag A 960, een eerste laag A 960 met een tweede laag D 1000, of twee lagen A 960, de in het voorgaande reeds beschreven corrosieproeven uitvoeren dan zullen de volgende harssystemen een optimale bescherming van het substraat moeten geven:
 1. een eerste laag alkydhars D 1000 met een tweede laag van het Roskydal polyesterharsen mengsel. Er wordt door de alkydhars zorg gedragen voor een goede hechting, terwijl de bovenlaag polyesterhars het systeem grote stijfheid geeft.
 2. een eerste laag D 1000 alkydhars in combinatie met een tweede laag D 9250 x hars zal een resultaat geven, dat iets beter is dan de andere mogelijke combinaties binnen deze groep. De verschillen zullen echter vrij klein zijn, daar de verschillen in stijfheid en grenslaag eigenschappen van de twee harsen niet groot zijn.
 3. een eerste laag D 1000 alkydhars, voorzien van een tweede laag A 960 zullen het beste resultaat geven. Gezien de grote stijfheid van de A 960 harsfilm en de zwakke grenslaag die deze hars vormt, kunnen wij een duidelijk verschil tussen de verschillende harscombinaties verwachten.
 4. een eerste laag van de CO 56 film waarover een tweede laag D 1000 aangebracht is, zal een betere bescherming bieden dan een systeem dat uit twee lagen CO 56 bestaat, daar de alkydhars aanzienlijk stijver is dan de CO 56 hars. Een systeem, dat uit een eerste laag alkydhars en een tweede laag CO 56 of uit twee lagen alkydhars bestaat zal binnen deze groep een goed gedrag vertonen, daar de D 1000 film, zowel een sterkere grenslaag vormt, als een stijvere film geeft dan de CO 56 film.

De resultaten van deze proeven zijn in de foto's 2, 3, 4 en 5 weergegeven. De plaatjes zijn gedurende twee weken in met lucht verzadigd, geroerd leidingwater ondergedompeld geweest. Uit deze foto's zien wij duidelijk, dat in de Roskydal-D 1000 serie de combinatie van een eerste laag D 1000 hars met een tweede laag Roskydal hars de beste bescherming van het staal geeft, zowel tegen blaarvorming als tegen

corrosie. Bij alle andere systemen treedt een aanzienlijke corrosie, die soms gepaard gaat met onthechting rond de aangebrachte kras, en blaarvorming op (foto 2).

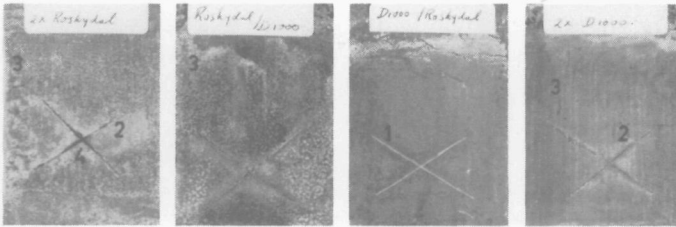


Foto 2

1. Geringe corrosie van de krassen.
2. Corrosieproducten op de krassen.
3. Blaren gevuld met corrosieproducten, die overal op het metaal ontstaan.
4. Onthechting van de lakfilm naast de krassen; sterke corrosie van het vrijgekomen metaal.

In de D 9250 x - D 1000 serie geeft het systeem, opgebouwd uit een eerste laag D 1000 hars en een tweede laag D 9250 x hars de beste bescherming. Er treedt alleen corrosie op de kras op, zonder dat hierbij van onthechting van de film rond de kras sprake is. Bij alle overige harssystemen in deze serie treedt een vrij sterke blaarvorming op, die gepaard gaat met corrosie van het staal. Wanneer als eerste laag D 9250 x hars gebruikt wordt treedt onthechting rond de kras op (foto 3).

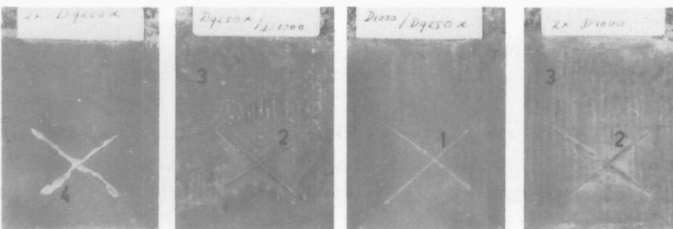


Foto 3

1. Geringe corrosie van de krassen.
2. Corrosieproducten op de krassen.
3. Blaren gevuld met corrosieproducten, die overal op het metaal ontstaan.
4. Onthechting van de lakfilm naast de krassen; sterke corrosie van het vrijgekomen metaal.

Eenzelfde beeld zien wij in de A 960 - D 1000 serie. De bescherming, die de systemen waarin als eerste laag de A 960 hars is aangebracht, is vrijwel nihil. Om te voorkomen, dat alle hars van het substraat losliet, zijn deze plaatjes slechts 5 dagen in water geplaatst. Na twee weken is echter de bescherming, die het D 1000 - A 960 systeem geeft goed. Er is alleen sprake van corrosie op de krassen. Wel hebben zich barsten in de bovenlaag gevormd, die vergezeld gaan van een van elkaar loslaten van de beide harslagen rond deze barsten (foto 4).

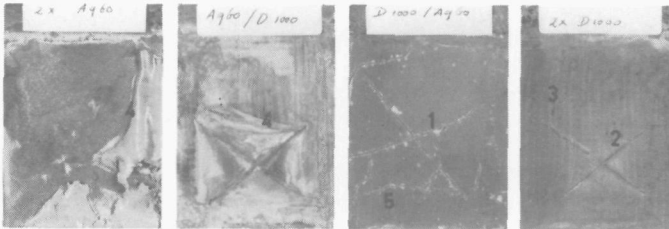


Foto 4

1. Geringe corrosie van de krassen.
2. Corrosieproducten op de krassen.
3. Blaren gevuld met corrosieproducten.
4. Onthechte lakfilm.
5. Scheuren in de bovenste harslaag. De beide harslagen laten van elkaar los.

In de laatste serie, waarbij CO 56 en D 1000 hars gebruikt zijn, zien wij dat het systeem, bestaande uit een eerste laag CO 56 en een tweede laag D 1000 hars een aanzienlijk betere bescherming geeft dan twee lagen CO 56 hars. De beide systemen met de D 1000 hars als eerste laag geven een bescherming die wat beter is dan de combinatie van een eerste laag CO 56 hars en een bovenlaag D 1000 hars, wat gezien de mechanische en grenslaageigenschappen van deze harsen te verwachten is. Wanneer over een eerste laag D 1000 hars een tweede laag CO 56 hars wordt aangebracht ontstaan vele barstjes in deze bovenlaag en treedt onthechting tussen eerste en tweede laag op. (foto 5).

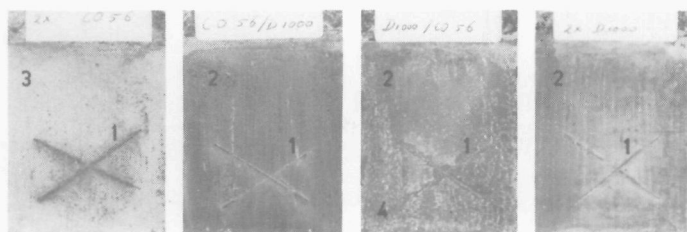


Foto 5

1. Corrosieproducten op de krassen.
2. Blaren gevuld met corrosieproducten.
3. Sterk gecorrodeerde plaat. Bovenste harsfilm is overal stuk.
4. Scheuren in de bovenste harslaag. De beide harslagen laten van elkaar los.

Het ontstaan van scheuren in de bovenste harslaag en onthechting van de beide harslagen rond deze scheuren, zal het effect van een zeer stijve tweede laag op een alkydharsfilm nadelig beïnvloeden. Een combinatie D 1000 - A 960 is dus minder geschikt dan een D 1000 - polyester combinatie. Dat in het geval van de D 1000 - CO 56 combinatie onthechting tussen de beide harslagen optreedt is voor de praktijk niet belangrijk, daar hier de tweede laag veel minder stijf is dan de eerste.

6.3. Conclusies

1. Het aanbrengen van een tweede laag moeilijk vervormbare hars over een eerste laag hars, die een sterke grenslaag vormt, maar een niet zo stijve film, remt zowel de blaarvorming op hout als de corrosie van staal.
2. Uitgaande van kruip- en onthechtproeven, uitgevoerd met verschillende harsen kan voorspeld worden welke combinatie van twee harsen de beste bescherming van staal tegen corrosie geeft.
3. De waargenomen verschijnselen kunnen binnen het raam van de in hoofdstuk 3 ontwikkelde theorie van de onthechting op eenvoudige wijze verklaard worden uit de mechanische eigenschappen van de harsfilm en de sterkte van de grenslaag die tussen hars en substraat gevormd is.

APPENDIX 1

De berekening van de kruip- en onthechtcurves.

De kruipvergelijking luidt:

$$\epsilon(t) - \epsilon^2(t) = \frac{\sigma_0(E_1 + E_2)}{E_1 E_2} + \frac{\sigma_0 t}{\eta_1} - \frac{\sigma_0}{E_2} \exp - \frac{E_2 t}{\eta_2}$$

Met behulp van een rekenautomaat kunnen de vier constanten, welke volgens deze vergelijking de gemeten curve bepalen, berekend worden, zodat bij bekende σ_0 de waarde van E_1 , E_2 , η_1 en η_2 te berekenen zijn. Hiertoe hebben wij twee methoden toegepast.

De eerste methode benadert de constanten uit de kruipvergelijking via een kleinste kwadraten procedure en optimaliseert deze waarden tot de gewenste nauwkeurigheid door iteratie. Hierbij is gebruik gemaakt van een standaardprocedure van de T.H.-wiskundige dienst voor de T.R.-4 computer (procedure Nu - 16: de bepaling van de constanten van een willekeurige benaderingsfunctie volgens de methode der kleinste kwadraten). Een bezwaar van deze methode is, dat naast de meetgegevens ook een vrij nauwkeurige schatting (minder dan 100 % fout) van de constanten gegeven moet worden. Voor de constanten van de exponentiële term brengt dit vrij veel rekenwerk met zich mee.

De tweede rekenmethode gaat van het volgende uit: de gegeven vergelijking kan door reeksontwikkeling van de exponentiële term als een hogere macht functie geschreven worden. Met behulp van een Nu-1 procedure (een polynoombenadering volgens de methode der kleinste kwadraten) kunnen dan de constanten die deze hogere macht functie bepalen berekend worden. Uit deze waarden kunnen door de machine startwaarden voor de bovenomschreven Nu-16 procedure berekend worden. In de praktijk is gebleken dat ontwikkeling van de exponentiële functie tot een derde graadskromme een voldoende nauwkeurige bepaling van de startwaarden voor de Nu-16 procedure mogelijk maakt. Deze tweede methode heeft als voordeel dat de machine zelf de startwaarden berekent. Door de gevolgde iteratie procedure is de nauwkeurigheid, waarmee de constanten berekend worden, hoog. Bij bepalingen in meervoud vindt men echter een spreiding in de berekende waarden van E_1 , E_2 , η_1 en η_2 die tot 5 % kan bedragen, maar veelal minder dan 3 % is.

Voor een berekening van de grenslaag parameters Δ en η_3 is het slechts nodig de eerste twee constanten uit de kruipvergelijking en de onthechtvergelijking op te lossen. Dit is toegestaan als de exponentiële term in de kruipvergelijking verwaarloosd mag worden. In dat geval bestaat er een quasi-lineair verband tussen $\epsilon(t) - \epsilon^2(t)$ en de tijd. Bij de uitvoering van de kruipproeven is door ons geconstateerd dat na ongeveer twee uur na het aanbrengen van de belasting de kruipcurve lineair wordt. Een berekening toont aan dat dan inder-

daad de exponentiële term verwaarloosbaar is. Voor een elf dagen oude alkydharsfilm worden deze waarden van η_2 en E_2 berekend: $\eta_2 = 2.12 \times 10^8$ gsec/cm² en $E_2 = 11.27 \times 10^4$ g/cm² bij een relatieve vochtigheid van 27.0%. De belasting bedraagt 2.05×10^3 g/cm². Na 120 minuten is de waarde van de derde term:

$$\frac{\sigma_0}{E_2} \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2} t\right) = 3.9 \times 10^{-4}$$

terwijl op dat moment de waarde van $\epsilon(t) - \epsilon^2(t)$ gelijk is aan 2.66×10^{-2} , zodat inderdaad deze derde term in de kruipvergelijking verwaarloosbaar is.

Door de vergelijking:

$$\epsilon(t) - \epsilon^2(t) = \frac{\sigma_0 (E_1 + E_2)}{E_1 E_2} + \frac{\sigma_1 t}{\eta_1}$$

toe te passen op het lineaire deel van de kruipcurve is het mogelijk, zonder gebruik van een rekenautomaat, de voor een berekening van Δ en η_3 noodzakelijke gegevens te verkrijgen. Berekent men de waarden van $(E_1 + E_2)/E_1 E_2$ en η_1 met behulp van een kleinste kwadraten methode voor een rechte lijn, dan is de afwijking, die men van de met behulp van de rekenautomaat berekende waarden vindt, minder dan de 3 tot 5% variatie, die bij duplo bepalingen van de kruipcurves gevonden wordt. Ook in de onthechtvergelijking kan, wanneer de onthechtsnelheid voldoende laag is, de exponentiële term verwaarloosd worden en het rekenen met de rekenautomaat wat op dezelfde wijze geschiedt als bij de kruipproeven beschreven is, vermeden worden. In de praktijk blijkt, dat het gemeten verband tussen $1/\sigma$ en t_c bij waarden van t_c groter dan 2×10^4 seconden lineair wordt. In dat geval moet dan de waarde van de e-macht term in de onthechtvergelijking:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} + \frac{t_c}{\Delta (\eta_1 + \eta_3)} - \frac{1}{\Delta E_2} \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2} t_c\right)$$

verwaarloosbaar zijn ten opzichte van de gemeten waarde van $1/\sigma$. Wij zullen dit nagaan voor de onthechtproef die behoort bij de in het bovenstaande beschreven kruipproef. Gemeten is $E_2 = 11.27 \times 10^4$ g/cm², $\eta_2 = 2.12 \times 10^8$ gsec/cm² en $\Delta = 0.08$. Wanneer $t_c = 2 \times 10^4$ seconden is, is de waarde van $1/\sigma = 1.25 \times 10^{-4}$.

Onder deze omstandigheden is de waarde van:

$$\frac{1}{\Delta E_2} \exp\left(-\frac{E_2}{\eta_2} t_c\right) = 0.26 \times 10^{-8}$$

wat verwaarloosbaar is ten opzichte van de waarde van $1/\sigma$, zodat wij in het gebied van $t_c \geq 2 \times 10^4$ sec deze relatie tussen $1/\sigma$ en t_c mogen schrijven:

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{E_1 + E_2}{\Delta E_1 E_2} + \frac{t_c}{\Delta(\eta_1 + \eta_2)}$$

Toepassing van deze vergelijkingen, waarin weglating van de exponentiële term door juist kiezen van de meetgebieden geoorloofd is, biedt de mogelijkheid de beide grenslaag parameters Δ en η_3 te kunnen berekenen, zonder dat hierbij de rekenautomaat nodig is. Dit laatste komt naar onze mening een meer algemene toepassing van deze vergelijkingen ten goede. Ook bij de onthechtproeven zijn de afwijkingen tussen de waarden van $(E_1 + E_2)/\Delta E_1 E_2$ en $\Delta(\eta_1 + \eta_3)$ die men vindt, wanneer zij met behulp van de rekenautomaat, of met de methode der kleinste kwadraten voor het lineaire deel van de curve berekend zijn kleiner dan de fout in de reproduceerbaarheid van de metingen, die circa 5% bedraagt.

Uitvoering van de experimenten.

1. De bereiding van de harsfilms op platen.

Alle bij dit onderzoek gebruikte glasplaten zijn van dezelfde kwaliteit en uit één partij afkomstig. De afmetingen van de plaatjes was 10 x 15 cm, de dikte ongeveer 0.3 cm. Voor gebruik worden de platen in chroomzuur gereinigd, dan drie maal gespoeld in gedemineraliseerd water en tenslotte in een oven bij 80 tot 85°C gedroogd. Ook alle andere substraten ondergingen deze eindbewerking van spoelen en drogen bij 80 - 85°C, met uitzondering van Perspex, dat bij kamertemperatuur gedroogd is. De platen worden in een stofvrije ruimte bewaard.

De gebruikte harsen zijn:

- a. Synresate D 1000, een "long-oil" type alkydhars, welke voor alle in hoofdstuk 3 en 4 beschreven experimenten gebruikt is. De hars bestaat uit een condensaat van ftaalzuuranhydride, pentaerythritol en lijnolie. Het ftaalzuuranhydride gehalte is ongeveer 25 %, het gehalte aan lijnolie 62 %. Als drogingskatalysator wordt 0.03 gew. % cobalt naftenaat, 0.60 gew. % loodnaftenaat en 0.30 gew. % calciumnaftenaat toegevoegd. Als oplosmiddel wordt toluen gebruikt (50 tot 100 gram per 100 gram hars).
- b. Pliolite; dit is een door Goodyear gefabriceerde hars, die omschreven wordt als een vinyltolueen-acrylaat copolymeer. De hars is fysisch drogend en kan als oplossing in toluen aangebracht worden.
- c. Synresite L 605. Een onverzadigde polyesterhars bestaande uit een mengsel van 77 % polymeer en 23 % monomeer. Als drogingskatalysator wordt benzoylperoxide, of een ander peroxyde gebruikt, met cobaltoctaot als initiator, in hoeveelheden afhankelijk van de gewenste verwerkbaarheidstijd. Veelal wordt de hars zonder oplosmiddel toegepast. Wil men dunne lagen aanbrengen dan kan benzeen of toluen als oplosmiddel gebruikt worden.
- d. Een mengsel van Roskydal 500 B (75 gew. %) en Roskydal E 70 (25 gew. %). Dit zijn twee door Bayer geleverde onverzadigde polyesterharsen. Als drogingskatalysator wordt 0.5 tot 1 % benzoylperoxyde en 0.1 tot 0.2 % cobaltoctaot toegevoegd.
- e. Synresate D 9250 x. Een "medium-oil" alkydhars, welke met glycerol gestookt is. De hars is gemodificeerd met een drogende olie en acrylaat monomeren. Het ftaalzuuranhydride gehalte bedraagt ongeveer 16 %, het oliegehalte circa 37 %. Als drogingskatalysator wordt 0.27 % cobaltnaftenaat gebruikt. Toluen is een geschikt oplosmiddel.
- f. Synresine A 960. Een weekmaker bevattende ureumformaldehyde hars. De hars is oplosbaar in butanol en methylethylketon. Als harder wordt 3 % van een mengsel van één deel geconcentreerd zoutzuur en één deel ethanol gebruikt.

g. Synresyl CO 56. Een vinylacetaat-vinylversataat copolymeer dispersie in water. De dispersie is fysisch drogend.

De Synresate, Synresite, Synresine en Synresyl harsen zijn alle afkomstig van Synres N.V. te Hoek van Holland.

Deze harsen worden met behulp van de door T.N.O. ontwikkelde driehoekige uitstrijkmesen met openingen van 75, 100 of 150 μ hoogte op de glasplaten aangebracht, waardoor het mogelijk was films met een redelijk reproduceerbare laagdikte aan te brengen. Het verdient evenwel aanbeveling een vrij groot aantal platen te maken, zodat men na het drogen de mogelijkheid heeft platen met vrijwel gelijke laagdikte - minder dan 2 μ spreiding rond de gemiddelde laagdikte was de eis - te zoeken teneinde, vooral bij alkydharsen, verschillen in droging als gevolg van sterk uiteenlopende laagdikten van de films uit te sluiten. Na het aanbrengen van de laklaag worden de platen in een stofvrije ruimte te drogen gelegd.

Voor de onthechtproeven worden met een dubbel scalpelmes stroken met een vaste breedte van 0.487 ± 0.005 cm in de hars gesneden. Aan weerszijden van deze stroken wordt de hars van het substraat verwijderd, terwijl de strook zelf aan een einde losgemaakt wordt. Met behulp van zelfklevend plakband wordt aan dit losse einde een metaal haakje bevestigd, waaraan later een schaalte met gewichtjes gehangen kan worden. De harsplaat wordt dan horizontaal in de meetruimte geplaatst met de harsstroken aan de onderzijde. Na conditioneren (minimaal 16 uur) en aanbrengen van de belasting wordt de onthechtsnelheid gemeten door de verplaatsing in horizontale richting van het vrij neerhangende deel van de film met een kathetometer te meten.

Voor de kruipproeven is het noodzakelijk de harsfilms vrij van een ondergrond in handen te hebben. In de literatuur vindt men meestal deze methode beschreven: op een tinfoolie wordt de hars aangebracht waarna, na drogen van de hars, het metaal in kwik opgelost wordt. Het bleek ons echter onmogelijk voldoende vlakke tinfoelies te verkrijgen, zodat een andere methode toegepast is. Door de platen gedurende korte tijd, ongeveer 15 minuten, in water van circa 40°C te plaatsen, komt de harslaag vrijwel los op het substraat te liggen en is zeer eenvoudig te verwijderen. Wanneer nu vooraf stroken met de gewenste breedte (1.495 ± 0.005 cm) in de hars gesneden worden, is de bereiding van strookjes voor kruipproeven eenvoudig. Aan deze strookjes wordt eveneens aan een einde met zelfklevend plakband een haakje bevestigd, waarna zij aan de andere zijde in de meetruimte ingeklemd worden. Na conditioneren en belasten wordt dan de lengte-toename tussen de onderzijde van de klem en een merkstreep juist boven het zelfklevend plakband als tijdsfunctie gemeten. Door kruipproeven met alkydharsfilms die na veel moeite op tinfoolie gemaakt waren en op glasplaten gemaakte films uit te voeren, kan worden nagegaan of het losweken van deze films van glas invloed heeft op de viscoëlastische eigenschappen van de hars. Zoals uit on-

derstaande tabel 1 blijkt is geen verandering van de rheologische eigenschappen bij de kruipproeven waar te nemen voor films van gelijke ouderdom onder gelijke meetcondities. Later is zelfs gebleken (hoofdstuk 4) dat enkele uren uitloggen geen invloed heeft op de kruipeigenschappen van de hars.

Tabel 1.

Ondergrond	Filmdikte (μ)	Ouderdom (dagen)	rv. %	E_1 $\times 10^{-5}$	E_2 $\times 10^{-4}$	η_1 $\times 10^{-9}$	μ_2 $\times 10^{-5}$
glas	112	64	47.3	2.6	7.0	0.62	0.35
tinfolie	106	65	47.3	2.7	7.0	0.62	0.35
glas	41	49	35.8	6.7	16.6	2.64	3.84
tinfolie	41	49	35.8	6.7	16.5	2.65	3.86
glas	41	138	35.5	16.1	24.4	4.07	7.48
tinfolie	42	138	35.5	16.2	24.4	4.07	7.47

De filmdiktes worden met behulp van een geijkte micrometer met een zeer geringe veerdruk gemeten, nadat de films van het substraat verwijderd zijn.

2. Apparatuur.

De metingen worden uitgevoerd in twee Perspex meetbakken, geplaatst in doorzicht-thermostaatbaden, zodat de temperatuur in de bakken op $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ gehandhaafd kan worden. Deze bakken worden doorstroomd met perslucht van een bekende en vaste relatieve vochtigheid. De luchtvochtigheid wordt ingesteld met behulp van een door Kossen (94) beschreven methode. Alle leidingen waardoor de lucht stroomt zijn geïsoleerd om warmte transport zo veel mogelijk tegen te gaan. De relatieve vochtigheid wordt gemeten en gecontroleerd met behulp van een dauwpuntmeter. Het luchtdebiet bedraagt 2 à 3 liter per minuut, zodat in 2 tot 4 minuten de inhoud van de meetbakken ververst is. De gebruikte opstelling is schematisch in onderstaande figuur (a. 1) weergegeven.

3. De meting.

Nadat de meetplaten of de kruipstrookjes gereedgemaakt zijn worden zij gedurende een nacht onder de proefomstandigheden geconditioneerd. Langer conditioneren blijkt geen invloed op de meetresultaten te hebben, korter dan 4 uur conditioneren leidt tot aanzienlijke verschillen tussen duplo bepalingen. Bij de kruipproeven blijkt gedurende de nacht de rek die onder invloed van het haakje (0.1 ± 0.02 gram) en het eigen gewicht (circa 0.1 g) van de film optreedt minder dan de meetfout (0.002 cm) van de kathetometer te zijn. Na het aanbrengen

van het gewicht, dat zo gekozen is dat de belasting lager dan 3×10^3 g/cm² is, wordt de lengtetoename als tijdsfunctie gemeten. Zowel bij de kruipproeven als bij de onthechting worden de gewichten aangebracht met behulp van een in de bakken ingebouwde manipulator, zodat geen verstoring van het milieu optreedt.

Bij de onthechtproeven wordt aan het haakje een schaalje gehangen (gezamenlijk gewicht 1.6 ± 0.05 gram), waarop de gewichten geplaatst worden. De onthechtsnelheid wordt dan met een horizontaal verplaatsbare kathetometer gemeten. Een voorwaarde hierbij is dat de meettijd zo lang wordt gekozen, dat de afleesfout van de kathetometer (2×10^{-3} cm) minder dan 5% van de onthechte afstand bedraagt. De tijd die dergelijke metingen vragen is dientengevolge vrij lang (10 tot 90 minuten per meetpunt), het is echter goed mogelijk een kruip- en onthechtproef naast elkaar uit te voeren.

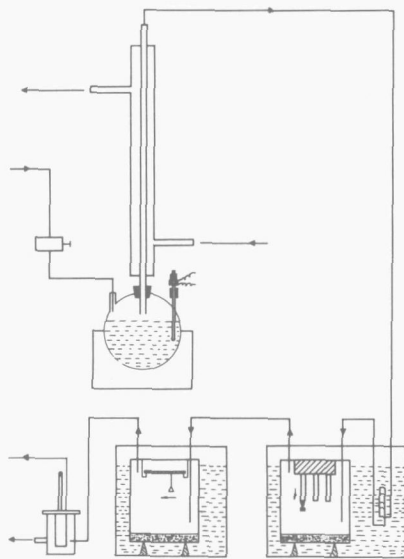


Fig. a. 1. Apparatuur.

LIJST VAN SYMBOLEN

b	breedte	cm
C	constante	
d	dikte	cm
E	elasticiteitsmodulus	g cm ⁻²
g	zwaartekrachtversnelling	cm sec ⁻²
h	constante van Planck druppelhoogte	g cm ² sec ⁻¹ cm
k	constante van Boltzmann	g cm ² sec ⁻² graad ⁻¹
l	lengte	cm
l ₀	afstand tussen twee hechtpunten in de grenslaag	Å
	beginlengte van een voorwerp	cm
P	gewicht in gramkracht	g
R, r	afstand	cm, Å
T	absolute temperatuur	°K
t	tijd	sec
t _c	tijd nodig voor de onthechting van één lengte eenheid film	sec
U	energie	erg
v	onthechtsnelheid	cm sec ⁻¹
v ^r	daalsnelheid van de belasting	cm sec ⁻¹
β	aftrekhoek	graden
γ	oppervlakte thermodynamische potentiaal, oppervlakte spanning	erg cm ⁻²
Δ	rek nodig voor onthechting = δ/l ₀	
δ	verlenging van l ₀ nodig voor onthechting	Å
ε(t)	tijdsafhankelijke rek	
ε _S	fractie schoon substraat	
η	viscositeit (dynamische)	g sec cm ⁻²
θ	randhoek	graden
μ	micron	10 ⁻⁴ cm
ν	Poisson verhouding	
ρ	dichtheid, massa per cm ³	g(massa) cm ⁻³
σ	belasting	g cm ⁻²

LITERATUUR

1. Brown, P.I., E.W. Garnish, J. Oil Col. Chem. Ass. 50, 331 (1967).
2. Dintenfass, L., Paint manufacturing 28, 103 (1958).
3. Delattre, R., Rev. gén. caoutchouc 20, 162 (1943).
4. Poisson, R., Peint. Pigm. Vernis 42, 671 (1966).
5. Fond, de la, Elem. de Physique 1777
6. Bruyne, N.A. de, Flight 35, 39a (1939).
7. Rosmann, E., K. Weise, A. Schubbe, Farb. Z. 43, 1247, 1272, 1293, (1938).
8. Bruyne, N.A. de, J. Sci. Inst. 24, 29 (1947).
9. Bruyne, N.A. de, R. Houwink, Plastics 16, 308 (1951).
10. Bruyne, N.A. de, R. Houwink, J. Applied Chem. 6, 303 (1956).
11. Bruyne, N.A. de, R. Houwink, Plast. Inst. Trans. J. 27, 140 (1959).
12. Houwink, R., Kolloid Z. 151, 143 (1957).
13. Bruyne, N.A. de, R. Houwink, Adhesion and adhesives, Elsevier, Amsterdam (1951).
14. Salomon, G., R. Houwink, Adhesion and Adhesives, Elsevier, Amsterdam (1965).
15. Patrick, R. L., Treatise on adhesion and adhesives I, p. 119, M. Dekker, New York (1967).
16. Pauling, L., The nature of the chemical bond p. 85. Cornell Univ. Press Ithaca (1960).
17. Chariot, J., Double Liaison 121, 83 (1965).
18. Sear, D., Can. Chem. Proc. 40, 109 (1956).
19. Dunning, W. J., J. Oil Col. Chem. Ass. 48, 509 (1965).
20. Keesom, W. H., Physik Z. 22, 129, 643 (1921).
21. London, F., Trans. Faraday Soc. 33, 8 (1937).
22. Fowkes, F. M., J. Colloid Interface Sci. 28, 493 (1968).
23. Debye, P., Physik Z. 21, 178 (1920); 22, 302 (1921).
24. Rantley, L., A. Woodward, G. Carpenter, Ind. Eng. Chem. 44, 1286 (1952).
25. Remond, J., Rev. prod. chim. 57, 469 (1954); 58, 70 (1955).
26. Voyntskii, S. S., Adhesives age 5, 30 (1962).
27. Derjaguin, B. V., V. P. Smilga, J. Applied Phys. 38, 4609 (1967).
28. Boers, N. M., Verfkroniek 28, 333 (1955).
29. Bikerman, J. J., The science of adhesive joints Academic press, New York (1968).
30. Huntsberger, J. R., J. Paint Technology 39, 119 (1967).
31. Baier, R. E., E. G. Schafrin, W. A. Zisman, Science 162, 1360 (1968).
32. Bruyne, N. A. de, Nature 180, 262 (1957).
33. Schonhorn, H., F. W. Ryan, J. Polymer Sci. A-2, 6, 231 (1968).
34. Iyengar, Y., D. E. Erickson, J. Applied Polymer Sci. 11, 2311 (1967).
35. Bullett, T. R., J. L. Prosser, F.A.T.I.P.E.C. 8, 374 (1966).
36. Schonhorn, H., F. W. Ryan, Advances in Chemistry Series no. 87, p. 87 (1968).

37. Huntsberger, J. R., *J. Paint Technology* 39, 199 (1967).
38. Huntsberger, J. R., in R. L. Patrick "Treatise on adhesion and adhesives" Marcel Dekker, New York (1968).
39. Alter, H., W. Soller, *Ind. Eng. Chem.* 50, 922 (1958).
40. Henderson, A. W., in D. J. Alner "Aspects of adhesion 1", p. 33, University of London Press (1963).
41. Gray, V. R., in D. J. Alner "Aspects of adhesion 2", p. 42, University of London Press (1964).
42. Moses, G., K. Witt, *Ind. Eng. Chem.* 41, 2338 (1949).
43. Paine, A. R., in G. Kraus "Reinforcement of elastomers" Interscience, New York (1965).
45. Zorll, U., *J. Applied Polymer Sci.* 10, 1315 (1966).
46. Funke, W., U. Zorll, B. G. K. Murthy, *J. Paint Technology* 41, 210 (1969).
47. Mc Laren, A. D., C. J. Seiler, *J. Polymer Sci.* 4, 63 (1949).
48. Bullett, T. R., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 46, 441 (1963).
49. Philips, G., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 44, 575 (1961).
50. Walker, P., *J. Paint Technology* 31 (8) 22 (1967).
51. Walker, P., *J. Paint Technology* 31 (9) 15 (1967).
52. Tobolsky, A. V., *Properties and structure of polymers* John Wiley, New York (1960).
53. Flory, P. J., *Principles of polymer chemistry* Cornell University Press, New York (1953).
54. Treloar, L. R. G., *The physics of rubber elasticity*, Clarendon Press, Oxford (1958).
55. Stuart, H., *Die Physik der Hochpolymere IV*, Springer, Berlin (1956).
56. Houwink, R., A. J. Staverman, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1962).
57. Meares, P., *Polymers. Structure and bulk properties*, D. v. Nostrand, London (1967).
58. Billmeyer, F. W., *Textbook of polymer science*, Interscience, New York (1962).
59. Gordon, M., *High polymers*, Iliffe Books, London (1963).
60. Bueche, F., *Physical properties of polymers*, Interscience, New York (1962).
61. Johnson, W. T. M., *Official Digest* 32, 1067 (1960).
62. Johnson, W. T. M., *Official Digest* 33, 1489 (1961).
63. Hair, M. L., *Infrared spectroscopy in surface chemistry* M. Dekker, New York (1967).
64. Matting, A., W. Brockmann, *Adäsion*, 8 434 (1968).
65. Bullett, T. R., J. L. Prosser, *F.A.T.I.P.E.C.* 8, 374 (1966).
66. Gardon, J. L., in R. L. Patrick "Adhesion and adhesives" I M. Dekker, New York (1968).
67. Walker, P., *Official Digest* 37, 1561 (1965).
68. Walker, P., *J. Paint Technology* 31 (8) 22 (1967).
69. Walker, P., *J. Paint Technology* 31 (9) 15 (1967).
70. Mayne, J. E. O., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 40, 183 (1957).

71. Levasseur, L., *Peint. Pigm. Vernis*, 30, 134 (1954).
72. Meyer, G., *F.A.T.I.P.E.C.* 8, 359 (1966).
73. Poisson, R., *Peint. Pigm. Vernis* 42, 671 (1966).
74. Crowl, V. T., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 46, 169 (1963).
75. Sjollema, F., D. Radiclovic, *F.A.T.I.P.E.C.* 6, 356 (1962).
76. Hardy, A., in D. J. Alner, "Aspects of adhesion" 1, p. 47
University of London Press (1963).
77. Poynting, J. H., J. J. Thomson, *Properties of matter, textbook
of physics*. Griffin, London (1905).
78. Kossen, N. W. F., P. M. Heertjes, *Chem. Eng. Sc.* 20, 593 (1965).
79. Mc Nutt, J. E., G. M. Andes, *J. Polymer Sci.* 45, 255 (1966).
80. Zorll, U., *F.A.T.I.P.E.C.* 9, 3 (1968).
81. Kaelble, D. H., *Trans. Soc. Rheology*, 3, 161 (1959).
82. Kaelble, D. H., *Trans. Soc. Rheology*, 4, 45 (1960).
83. Chang, F. S. C., *Trans. Soc. Rheology*, 4, 75 (1960).
84. Chang, F. S. C., *J. Applied Phys.* 30, 1839 (1959).
85. Gardon, J. L., *J. Applied Polymer Sci.*, 7, 625 (1963).
86. Spies, G. J., *Aircraft Eng.* 25, 64 (1953).
87. Tooke, W. R., Montalvo, J. R., *J. Paint Technology*, 38, 18 (1966).
88. Delollis, N. J., O. Montoya, *J. Applied Polymer Sci.* 11, 983 (1967).
89. May, C. A., *Soc. Plast. Eng. Trans.* 3, 251 (1963).
90. Eley, D. D., R. Rudham, in "Adhesion, fundamentals and practice"
Mc Laren, London (1969).
91. Bullett, T. R., J. L. Prosser, in "Adhesion, fundamentals and
practice", Mc Laren, London (1969).
92. Walker, P., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 52 (6) 516 (1969).
93. Kaelble, D. H., *J. Adhesion* 1, 102 (1969).
94. Kossen, N. W. F., *Diss.*, Delft p. 54 (1965).
95. Nonaka, Y., *J. Adhesion* 1, 180 (1969).
96. Dintenfass, L., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 41, 125 (1958).
97. Brunt, N. A., *J. Appl. Polym. Sci.* 6, 548 (1962).
98. Westbroek, G. C., *Interne mededeling* (1964).
99. Bikerman, J. J., *J. Appl. Phys.* 28, 1484 (1957).
100. Bikerman, J. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 2, 216 (1959).

SAMENVATTING

In het eerste hoofdstuk wordt het onderzoek gemotiveerd. Een van de meest voorkomende gebreken van een laksysteem is blaarvorming, waarbij de film van zijn ondergrond onthecht. Daar tijdens deze blaarvorming afpelkrachten op de lak werken, zullen afpelproeven informatie over het gedrag van een lak tijdens de blaarvorming kunnen verschaffen. De snelheid waarmee een blaar zich uitbreidt, is, naast de druk die de blaar veroorzaakt, afhankelijk van de hechting van de lakfilm aan zijn ondergrond en de viscoëlastische eigenschappen van de lakfilm. Bij de beschrijving van de onthechting zal men dus zowel adhesie, als de viscoëlasticiteit dienen te beschouwen, terwijl de bestudering ervan het mogelijk moet kunnen maken aan te geven hoe in een laksysteem veranderingen aangebracht moeten worden om een betere bescherming tegen blaarvorming te bieden.

In hoofdstuk twee worden de fysisch-chemische aspecten van de adhesie besproken en wordt nagegaan welke factoren van invloed op de adhesie kunnen zijn. Tevens wordt viscoëlasticiteit behandeld. Met behulp van een mechanisch model voor de vervorming van een polymeer wordt een uitdrukking voor de tijdsafhankelijke elasticiteitsmodulus afgeleid. Dit model is opgebouwd uit drie elementen: een veer met een elasticiteitsmodulus E_1 , een zuiger, welke vrij beweegt in een vloeistof met viscositeit η_1 en een derde element bestaande uit een parallelschakeling van een veer met elasticiteitsmodulus E_2 en een zuiger, die in een vloeistof met viscositeit η_2 vrij beweegt. De veren voldoen aan de wet van Hooke, terwijl de beweging van de zuigers in de vloeistof met de wet van Newton beschreven kan worden. Om traagheidseffecten uit te sluiten worden de elementen gewichtloos verondersteld. Het blijkt dat dit model, dat leidt tot een vier parameter vergelijking voor de beschrijving van de rek voor de onderzochte films de beste beschrijving van een experimentele kruipcurve geeft, vergeleken met andere eenvoudige mechanische modellen.

In het derde hoofdstuk wordt, er van uitgaande dat zowel de adhesie van de film aan zijn ondergrond (substraat) als de viscoëlastische eigenschappen van de film de onthechtsnelheid bij een gegeven belasting bepalen, een model voor de beschrijving van het afpellen van een lakfilm ontwikkeld. Aangenomen en aangetoond wordt, dat de onthechting in een dunne grenslaag tussen film en ondergrond optreedt. Bij de onthechting van een lakfilm zal naast vervorming van deze film op de plaats van de onthechting ook de binding tussen film en substraat verloren gaan. De vervorming van de lakfilm kan beschreven worden met het in hoofdstuk twee gegeven vier parameter model, maar de vervorming in de grenslaag, die tenslotte in onthechting resulteert, wordt met dit model niet beschreven. Door nu in het viscoëlastisch model in serie met het element η_1 een extra visceus element η_3 op te nemen, dat de vloeit van de polymeermoleculen in de grenslaag weer moet geven en te stellen dat in de grens-

laag een rek Δ nodig is om de bindingen tussen de film en de op het substraat achterblijvende rest van de grenslaag te verbreken, is het mogelijk gebleken een relatie tussen appelbelasting en afpelsnelheid op te stellen, die de meetresultaten goed beschrijft. Naast de vier parameters E_1 , E_2 , η_1 en η_2 waarmee de viscoëlastische eigenschappen van de film weergegeven worden, zijn de beide grenslaag parameters Δ en η_3 van grote invloed op de onthechting. De stijfheid van de grenslaag komt tot uitdrukking in de waarde van η_3 , de sterkte van de binding tussen film en substraat in de grootte van Δ . Immers wanneer de afstand tussen de groepen in de polymeermoleculen in de grenslaag, die tot de hechting bijdragen, l_0 bedraagt, is een verlening δ van deze afstand nodig om de attractie tot het substraat zoveel te verminderen, dat onthechting mogelijk wordt. De rek Δ in de grenslaag is dan gelijk aan het quotiënt van δ en l_0 . Zolang de aard van de binding tussen film en substraat niet verandert, moeten variaties in de hechting tot uitdrukking komen in verschillende waarden van l_0 , en dus in verschillen in Δ . De waarde van Δ zal dan dalen naarmate de binding tussen film en substraat zwakker wordt. Voor alkydharsfilms, gevormd op glas als ondergrond, zijn de opgestelde kruip- en onthechtvergelijking beproefd en het blijkt, dat onder alle omstandigheden waaronder metingen verricht zijn de opgestelde vergelijkingen het gebeuren met grote nauwkeurigheid beschrijven. Door simultaan uitvoeren van kruip- en onthechtproeven is het mogelijk de invloed van de viscoëlastische eigenschappen van de lakfilm te scheiden van de invloed die de eigenschappen van de grenslaag op de onthechting hebben. De veranderingen in het gedrag bij onthechting van de alkydharsfilms van hun substraat glas, bij variatie van de filmouderdom, of de vochtigheid van het milieu, kunnen verklaard worden uit veranderingen in viscoëlastische en grenslaageigenschappen. Zowel de relatieve vochtigheid als de ouderdom van de film hebben zeer grote invloed op de viscoëlastische en de grenslaageigenschappen van de harsfilms. Omtrent de invloed van de relatieve vochtigheid op de viscoëlastische eigenschappen van de film valt het volgende op te merken. Water dat in de harsfilm opgenomen wordt, zal daar als weekmaker werken door hars-hars interacties te vervangen door hars-water bindingen. Bij zeer hoge relatieve vochtigheden zal zich tevens vrij water in de films verzamelen. De harsfilm zal naarmate de film meer water bevat, meer vervormbaar worden. De vier parameters in het model voor de viscoëlasticiteit dalen bij toenemende relatieve vochtigheid; de onthechting zal bij een bepaalde belasting van de film als gevolg van deze daling sneller gaan als de vochtigheid stijgt. Ook op de grenslaageigenschappen heeft water een zeer grote invloed. Daar deze laag rijk is aan polaire hars bestanddelen met een relatief laag molecuulgewicht, zal zich steeds extra veel water in de grenslaag verzamelen. De waarde van η_3 zal daarom zeer sterk dalen als de vochtigheid van het milieu toeneemt. De onthechting zal dan, doordat de bindingen tussen film en substraat zoals die in de grenslaag gevormd zijn, vervangen worden door

harswater en water-substraat bindingen, sterk vergemakkelijkt worden. Bij hoge vochtigheid zal ook de rek Δ , die voor onthechting nodig is, klein worden daar de afstand tussen de bindingen van de film aan zijn substraat groot wordt.

De invloed van de veroudering op film en grenslaag eigenschappen uit zich in een toename van E_1 , E_2 , η_1 , η_2 , η_3 en Δ met de filmouderdom. Tijdens de veroudering van de hars ontstaat een polymeer-netwerk, dat meer en meer verstart. De film wordt minder vervormbaar, zodat de parameters in het model voor de viscoëlasticiteit van de film en ook η_3 zullen stijgen als deze ouder wordt.

De opbouw van het stijve polymeernetwerk gaat gepaard met een toename van het aantal polaire groepen in de hars, wat in de grenslaag de mogelijkheid geeft om meer bindingen met het substraat te vormen; Δ neemt toe als de films ouder worden.

Nadat in het derde hoofdstuk aangetoond is, dat de opgestelde vergelijkingen de onthechting van alkydharsfilms vanaf het substraat glas goed beschrijven, wordt in het vierde hoofdstuk nagegaan of bij gebruik van andere substraten dan glas de kruip- en onthechtvergelijking eveneens toepasbaar zijn. Met de onderzochte materialen aluminium, messing, roestvrij staal en Perspex (polymethylmethacrylaat) blijkt dit het geval te zijn. De veranderingen in het gedrag bij onthechting van dezelfde hars, die optreden als gevolg van de verschillende voorbehandelingen van het substraattoepervlak, of tengevolge van veranderingen in de hars, die onder invloed van het substraat ontstaan zijn, kunnen op eenvoudige wijze verklaard worden uit veranderingen in de grenslaag, of in de film als gevolg van de oppervlakte behandeling en de gebruikte ondergrond. Het blijkt dat op metalen substraten de grenslaag sterker wordt wanneer het substraat oppervlak door middel van etsen gereinigd wordt. Als gevolg van uitloggen van het hars-ondergrond systeem in water treedt een afvoer van laagmoleculaire harsbestanddelen uit de grenslaag naar de film op. Na drogen blijkt dan de grenslaag sterker dan voor uitloggen het geval was, tenzij hydrolyse van de grenslaag onder invloed van metaalionen uit het substraat optreedt.

Uit de in hoofdstuk drie afgeleide vergelijking voor de onthechting volgt, dat een lakfilm onder een bepaalde afpelbelasting langzamer van het substraat los zal laten naarmate de film stijver wordt en zijn binding met het substraat, dus de grenslaag, sterker wordt. In het vijfde hoofdstuk wordt de invloed van de stijfheid van de harsfilm bestudeerd. Deze wordt nu niet, zoals in het derde hoofdstuk het geval was, beïnvloed door veranderingen in het milieu, of in de ouderdom van de hars, waarbij dan altijd zowel de viscoëlastische eigenschappen van de harsfilm als de grenslaag eigenschappen variëren, maar door de harslaag op te bouwen uit lagen met sterk verschillende viscoëlastische eigenschappen. Het aanbrengen van een dunne, weinig vervormbare harslaag over een eerste laag alkydhars die vrij snel vervormt, blijkt de snelheid, waarmee de onthechting verloopt, sterk te verlagen. De grenslaageigenschappen blijven hierbij, verge-

leken met deze eigenschappen van een film die alleen uit een alkyd-hars bestaat, onveranderd. Geheel in overeenstemming met de theorie blijkt het dus mogelijk de onthechtsnelheid van een lakfilm te verlagen door deze film stijver te maken.

In hoofdstuk zes worden een aantal praktische toepassingen van de theorie bij blaarvorming op hout en een combinatie van blaarvorming en corrosie op staal beschreven. Het in hoofdstuk vijf gevonden resultaat van de beïnvloeding van de onthechtsnelheid bij een gegeven grenslaag door de harsfilm stijver te maken wordt hierbij gebruikt. Het blijkt dan mogelijk uitgaande van de theorie en de resultaten van kruip- en onthechtproeven uitgevoerd met verschillende harsen te voorspellen welk laksysteem van een aantal combinaties van harsen de beste bescherming zal moeten geven.

Het blijkt uit proeven op hout en staal, gedompeld in water, dat de praktische resultaten geheel met de theorie overeenkomen.

SUMMARY

A very common failure of a laquer film on a substrate is blistering, which is accompanied by the peeling-off of the film. As described in chapter one information about the behaviour of a blistering laquer film can be obtained by performing peeling-off experiments, because peeling-off forces are working on the laquer film during blistering. Depending on the adhesion of the film to the substrate and on the viscoelastic properties of the film the formation of blisters will vary. A description of peeling-off has to consider both the adhesion to the substrate as well as the viscoelasticity of the film. The study of peeling-off phenomena should enable to indicate how a laquer system has to be modified in order to give a better protection against blistering.

In chapter two the physical-chemical aspects of adhesion are discussed and attention is paid to some factors that may influence adhesion. Viscoelasticity is also treated. A mechanical model for the deformation of a polymer is used to derive a mathematical expression for the time dependant modulus of elasticity. This model consists of three elements: a spring with a modulus of elasticity E_1 , a dashpot freely moving in a liquid with viscosity η_1 and a third element combining a spring E_2 and a dashpot η_2 in parallel. The springs follow Hooke's law; for the dashpots Newton's law is to be applied. To eliminate effects of inertia the elements are assumed to have no weight. It appears that this model, leading to a four parameter equation for the deformation of the polymer under a certain load, as compared with other simple mechanical models, gives the best fit to the experimental creep curve.

Starting from the assumption that the adhesion and the viscoelasticity of the laquer film determine the peeling-off behaviour of the film, in chapter three a model for the description of peeling-off is developed. Proof is given for the assumption that the rupture of the binding of the film to the substrate occurs in a thin boundary layer between the film and the substrate. The deformations in the laquer film can be described with the aid of the four parameter model given in chapter two, but this model does not account for the deformations in the boundary layer resulting in the peeling-off of the film. By introducing in the model for the viscoelasticity of the resin layer an extra viscous element η_3 , that resembles the flow of the polymer molecules in the boundary layer and assuming that a relative elongation Δ is needed to break the attraction forces between the film and the part of the boundary layer that remains on the substrate, it was possible to derive a relation between the load acting on the film and the peeling-off speed, that fits the experimental results well. The peeling-off behaviour of a laquer film is then determined by the viscoelasticity of the film, as expressed by E_1 , E_2 , η_1 and η_2 , and the strength of the boundary layer, as expressed by Δ and η_3 . The stiffness of the boundary layer is expressed in η_3 , the strength of the bond to the

substrate in the value of Δ . If the distance between the groups in the polymer molecules in the boundary layer, that contribute to the adhesion, is called l_0 , an elongation δ of this distance will be needed to decrease the attraction to the substrate so much that the film peels-off. The strain Δ in the film is equal to the quotient of δ and l_0 . As long as the character of the type of bond of the film to the substrate does not change, variations in adhesion will be expressed in changes in l_0 and hence in the values of Δ ; Δ will be smaller if the attraction to the substrate becomes weaker. The applicability of the creep and peeling-off equations has been tested under different conditions of relative humidity and film age. The substrate was glass. No experimental results were found that did not fit the creep and peeling-off equations. It is possible in a simple way - by simultaneously running a creep and peeling-off experiment - to separate the mechanical properties of the laquer film from the parameters Δ and η_3 , which are characteristic for the boundary layer formed between film and substrate. The changes in the peeling-off behaviour of alkyd resin films from their substrate glass, obtained by varying the relative humidity and the film age, can be explained in terms of changes in viscoelastic properties of the film and variations in boundary layer properties. Using glass as a substrate the relevancy of the theory has been proven. Both relative humidity and the age of the film have a strong influence on the viscoelastic and the boundary layer properties of the resin film. Water, which is taken up in the film, will act as a plasticizer by replacing resin-resin interactions by resin-water bonds. Under conditions of high relative humidity also free water will accumulate in the film. As the water content of the film increases the plasticity of the film will increase too, so the four parameters in the model for the viscoelasticity of the film will decrease. For a given load acting on the film the peeling-off speed will increase as the relative humidity increases. Water has also an important influence on the boundary layer properties. Because this layer is rich in polar resin components of a comparative low molecular weight always an extra high amount of water will concentrate in this layer. Increasing the relative humidity results in a sharp decrease in the value of η_3 . Peeling-off is then facilitated by the replacement of bonds from the resin to the substrate by resin-water and water-substrate interactions. The strain Δ , needed for the peeling-off of the film, will become small under conditions of high relative humidity because of the increase of the distance between the bonds from the film to the substrate.

As the film ages the values of E_1 , E_2 , η_1 , η_2 , η_3 and Δ will increase. During this aging of the film a polymer network of increasing stiffness is formed, as result of which all parameters of the model for the viscoelasticity of the film and η_3 will increase. The formation of this polymer network is accompanied by the growth of the number of polar groups in the film. This gives in the boundary layer the opportunity

of forming more bonds to the substrate, so Δ will increase with the film age.

In chapter four proof is given of the fact that for aluminium, stainless steel, brass and Perspex (polymethylmethacrylate) as a substrate the equations are also valid. The changes in peeling-off speed of films of the same laquer on the various substrates can easily be explained in terms of variations in the boundary layer and the resin film under influence of the substrate used. On the metal substrates the boundary layer between film and substrate becomes stronger when the surface of the metal is cleaned by etching. The boundary layer formed on glass is used as a reference. The result of leaching out of the film-substrate system in water consists of a transport of a low molecular weight fraction of the polymer in the boundary layer to the bulk of the film. After drying the boundary layer is stronger than before leaching out, unless hydrolysis of the resin under catalytical influence of metal ions from the substrate can occur.

In chapter five the influence of the stiffness of the resin film is studied. The peeling-off equation given in chapter three expresses that a film under a certain load peels-off slower when the rigidity of the film increases and the strength of the boundary layer increases. Contrary to the method described in chapter three, the variations in the viscoelastic properties of the film are now changed by building up a laquer film consisting of layers of different viscoelastic properties. The application of a thin, very stiff resin layer on the top of a rather soft alkyd resin layer decreases the peeling-off speed markedly. The boundary layer properties remain unchanged as compared with a film consisting of alkyd resin only. According to the theory it is possible to lower the peeling-off speed of a laquer film (without changing the adhesion to the substrate) by increasing the stiffness of such a film.

In chapter six a number of practical applications of the theory are described. Attention is paid to the blistering of laquer films on wood and combined blistering and corrosion on mild steel.

The possibility of influencing the peeling-off speed of a film by applying a very stiff layer on top of an alkyd resin layer is used here and tested under practical conditions. Starting from the theory and with the aid of the results of creep and peeling-off experiments of several resin types it can be predicted which laquer system out of a number of combinations of resins will give the best protection. It is shown experimentally that the practical results are in accordance with the theory.

STELLINGEN

1. De bewering van Hemberg, dat water Teflon niet bevochtigt, is onjuist.
B. Hemberg, Proc. Scand. Symp. Surf. Act. (1965) p. 85.
J. R. Huntsberger, J. Paint Technol. 39, 199 (1967).
J. R. Huntsberger, in D. L. Patrick "Adhesion and Adhesives 1"
(p. 127) M. Dekker, New York (1967).
2. Het door Burrows gegeven drogingsmechanisme van oliën is onvolledig.
W. H. Burrows, J. Paint Technol. 41, 144 (1969).
J. S. Mills, Studies in Conservation 11, 92 (1966).
L. A. O'Neill, R. A. Brett, J. Oil Col. Chem. Ass. 52, 1054 (1969).
3. Ten onrechte wordt door Kresse bij de meting van de zwelling van alkydharsfilms geen rekening gehouden met de rek, die ten gevolge van zijn meetmethode in de harsfilms optreedt.
P. Kresse, Farbe und Lack 72, 1179 (1966).
4. De wijze waarop Moree en Dooper een temperatuursgradiënt door hout berekenen is aan bedenkingen onderhevig.
J. C. Moree, R. Dooper, Verfkroniek 41, 321 (1968).
5. Te weinig aandacht wordt nog geschonken aan de mogelijkheden hout en andere organische materialen te conserveren met behulp van chemicaliën, die met het te beschermen materiaal een chemische reactie aangaan.
6. In de laatste tijd sluipt ten onrechte de gewoonte in eenzelfde onderzoek in verschillende boeken, of tijdschriften te publiceren.
H. Schonhorn, F. W. Ryan, Adv. Chem. Ser. 87, 140 (1968).
H. Schonhorn, F. W. Ryan, J. Polym. Sci. A-2, 16, 231 (1968).
P. Walker, Off. Digest 37, 1561 (1965).
P. Walker, J. Paint Technol. 31 (8), 22 (1967), 31 (9), 15, (1967).
U. Zorll, FATIPEC 9, 3 (1968).
U. Zorll, Fette, Seife, Anschichtmittel 70, 761 (1968).
W. Funke, U. Zorll, B. G. K. Murthy, J. Paint Technol. 41, 210 (1969).
W. Funke, U. Zorll, B. G. K. Murthy, Deut. Farben Z. 23, 517 (1969).
T. Doorgeest, Verfkroniek 43, 117 (1970).
T. Doorgeest, T.N.O.-nieuws 25, 37 (1970).

7. Het verschil tussen de berekende adhesie energie en de experimenteel bepaalde afpelbaarheid van een adhesief wordt door Derjaguin ten onrechte gebruikt als een argument tegen de polarisatie theorie van De Bruyne.

B. V. Derjaguin, Adhesives, fundamentals and practice p. 152.
Mc Laren, London, 1969.

8. Daar chemische veranderingen in een polymeer vrijwel altijd gepaard gaan met variaties in de mechanische eigenschappen van het polymeer, is het onjuist dat Meyer veranderingen in afpelbaarheid alleen aan adhesie verschillen toeschrijft.

G. Meyer, F.A.T.I.P.E.C. 8, 359 (1966).
Dit proefschrift hoofdstuk 3 en 5.

9. Wanneer men elk mens verantwoordelijk voor zijn daden mag achten, kan men deze opvatting ook op een huwelijk toepassen en de ouders de volledige verantwoordelijkheid voor de verzorging van hun kinderen laten dragen. Het is dan niet meer dan redelijk de kinderbijslag en kinderaftek af te schaffen.
10. Zeezeilen met "multi-hull"-jachten brengt aanzienlijk meer gevaar met zich mee dan met kieljachten het geval is. Dit grotere gevaar wordt, gezien de resultaten van catamarans en trimarans in lange afstand races, zeker niet gecompenseerd door een aanzienlijke winst in tijd door de grotere snelheid.