

Goed lijmen betekent knokken tegen entropie

Hoe lijm je iets vast aan iets anders? Deze veel gestelde vraag kan tot allerlei uitdagende problemen leiden op het gebied van de grensvlakscheikunde.

"Het oplossen daarvan vind ik gewoon spannend," zegt prof.dr. Gert Frens (Fysische Chemie) van de Technische Universiteit Delft.

Iwan Koenderman

Frens is een van de initiatiefnemers van het Hechtingsinstituut TUD, waaraan drie faculteiten van de TU Delft deelnemen: Scheikundige Technologie, Civiele Techniek en Luchtvaart- en Ruimtevaarttechniek. Het instituut heeft drie hoofdtaken. De eerste is het verrichten van fundamenteel onderzoek op het gebied van lijmen, hechten en adhesie. Dat werk wordt door AIO's uitgevoerd, die promoveren in één van de drie deelnemende faculteiten. De tweede taak is het overdragen van technische verworvenheden op het gebied van high-tech bevestigingstechnologie naar andere branches. Een derde taak van het Hechtingsinstituut TUD is, het adviseren en ondersteunen van industriële bedrijven bij lijmen- en hechtingsproblemen.

"De lijm als zodanig is meestal niet zo'n groot probleem" zegt Frens. "Lijmfabrikanten kunnen de geschikte kleefstof leveren als bekend is welke materialen aan elkaar bevestigd moeten worden. Maar lijmverbindingen moeten ook veilig en goed geconstrueerd worden. Als je bijvoorbeeld twee vlakke platen op elkaar gelijmd hebt dan zullen die, als er aan getrokken wordt, gaan doorbuigen in de buurt van de lijmmaad. En als dat frequent gebeurt, treedt vermoeuing op en gaat de zaak kapot. De juiste manier om zo'n soort verbinding te construeren is het in elkaars verlengde leggen van de hartlijnen bijvoorbeeld door de lijmmaad schuin uit te voeren. Dan treedt door de trekkracht geen buiging op. Dat soort trucs moeten ervaren

constructeurs uit de vliegtuigbouw ons eerst leren, voordat wij over goede lijmtechnologie kunnen gaan praten!"

Onderzoek op grensvlakken. Hoe sluit de lijm- en hechtingstechnologie aan bij Frens' onderzoekgroep 'Fysische Chemie' in de vakgroep Chemische Procestechologie van de TUD? Het fysisch chemisch onderzoek spitst zich toe het bestuderen van alle soorten grensvlakken met verstoorde evenwichten aan het oppervlak. Dus bijvoorbeeld katalytische grensvlakken waar chemische reacties plaatsvinden of oppervlakken die stroom voeren. Ook is er fundamenteel onderzoek naar de invloed van geconcentreerde surfactant-oplossingen op stofoverdrachtsprocessen en naar het opbrengen en breken van dunne vloeistoffilms. Verder vinden studies plaats naar de wijze waarop polymeren in lijmen en verflagen zich hechten aan een grensvlak. Al deze onderzoeksgebieden zijn onder te brengen in één gemeenschappelijke thema: 'Hoe gedragen grensvlakken zich onder dynamische omstandigheden, als het evenwicht met de aangrenzende bulk-fasen verbroken is?'

Vanuit de lijmtechnologie bezien is dit grensvlakonderzoek een grensverleggend researchthema, dat naadloos aansluit bij het chemisch technologisch onderzoek binnen het Hechtingsinstituut. Op analoge wijze sluit het onderzoek binnen het Hechtingsinstituut aan op het onderzoek van de twee andere deelnemende partijen, de 'construerende' faculteiten.

Hechtende polymeren. Lijmverbindingen berusten vrijwel altijd op polymeren. Fundamenteel begrip van het fysisch-chemische werkingsmechanisme vereist inzicht in de entropie van polymeerkluwens. Met hun kluwenstructuur zijn polymeermoleculen in staat om mechanische spanningen van het grensvlak weg te leiden en te verdelen over het volume van de laag. Maar dat lukt alleen als de ketens stevig verankerd zijn aan het grensvlak. Aan de andere kant komen polymeerkluwens niet graag in de buurt van een grensvlak, dat gaat in tegen hun natuur. Opgeloste polymeerketens hebben een intrinsieke neiging tot 'depletie'. Om in de buurt van een grensvlak te komen en zich daar zo dicht mogelijk tegen aan te vlijen, moet een polymeerkluwen zich vervormen, en dat kost entropie. Daardoor neigt een polymeer ertoe om terug te veren van ieder ondoordringbaar oppervlak, als ware het een rubberen bal.

Ook als de polymeren zijn opgelost in een 'gunstig' oplosmiddel treedt het depletiever-schijnsel op. Langs het hele grensvlak ontstaat een laag met verminderde polymeerconcentratie. Alleen als er tegelijk met de

vervorming van de keten voldoende energie vrijkomt, door de van der Waals interactie van het molecuul met het grensvlak, kan het entropieverlies worden gecompenseerd en is aanhechting van de kluwen mogelijk. De interactie van de groepen in het polymeer met het grensvlak moet daarvoor in ieder geval groter zijn dan de interactie met het oplosmiddel. In dat geval zijn adsorptie en hechting mogelijk. Is de adsorptie van groepen uit het polymeer aan het oppervlak te zwak, dan wint de entropie en is er depletie.

Een sterke lijmverbinding vereist permanente polymeeradsorptie. Dus niet alleen terwijl het polymeer in oplossing als een lijm over het oppervlak wordt gesmeerd, maar ook daarna. De verankering moet overeind blijven zo lang de verbinding in stand moet blijven. Ook als het oplosmiddel is verdampd, de lijm is opgedroogd en de lijmverbinding wordt blootgesteld aan nieuwe omgevingen zoals aan water of vochtige lucht. Vochtige lucht bijvoorbeeld bevat watermoleculen. Die lossen op in de lijmlaag en concurreren met het polymeer om interactie aan te gaan met het substraatoppervlak. Als de kleine watermoleculen, die het nadeel van de kluwentropie missen, deze concurrentiestrijd winnen dan treedt alsnog deple-

tie op. De lijmlaag springt los van de ondergrond en de gelijkde constructie bezwijkt. Goed lijmen betekent dus een permanente strijd voeren tegen de entropie van de polymeerkluwen die nodig zijn in de lijm.

Een technologische uitdaging. Ontwikkelaars van industriële lijmtechnologie hebben behalve met dit entropie-probleem te maken met verstoorde grensvlak-evenwichten. Filmvorming en bevochtiging met een lijmlaag zijn industriële processen die plaatsvinden met karakteristieke snelheden in de orde van tientallen meters per seconde. Als een oplossing die polymeren en bevochtigers bevat met zo'n snelheid wordt vervormd, nemen oppervlaktebezetting, oppervlaktespanning en visco-elasticiteit heel andere waarden aan dan in rust. Dat kan een optimaal procesverloop drastisch beïnvloeden. Tijdens het maken van de lijmlaag ontstaat een toestand die door relaxatieprocessen achteraf nog moet gaan rijpen om op een stabiel resultaat uit te komen.

Er is nog heel veel fundamenteel onderzoek nodig om inzicht te krijgen in karakteristieke snelheden en tijdschalen waarbij lijm- en hechtingsprocessen plaatsvinden. Het kunnen beschrijving van deze processen

VISCO-ELASTISCH GEDRAG IN DUNNE FILMS

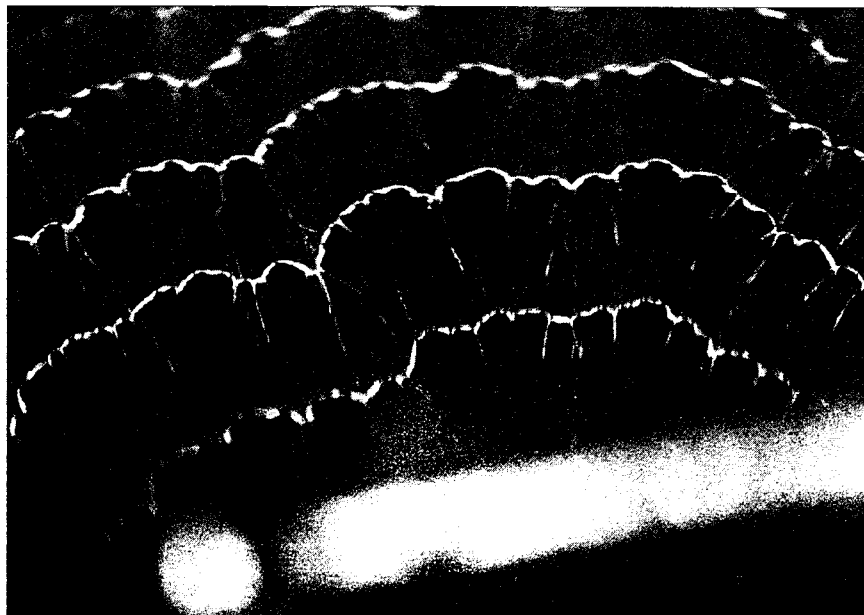
De foto (een zeer snelle opname-serie) laat het breukgedrag van dunne films zien. Hoe dunner hoe breekbaarder. Onderzoek aan de TUD leverde een fysisch-chemische verklaring op voor het afwijkende stromingsgedrag in dunne vloeistoffilms.

De uitleg luidt als volgt. In lijmoplossingen geeft de concentratie van polymeren en surfactants aanleiding tot een karakteristieke (correlatie)lengte ξ , een maat voor de mate van kluwenvorming.

De elasticiteitsmodulus, G , van een visco-elastische vloeistof vermindert met de correlatielengte volgens: $G = kT/\xi^3$. Uit het Delftse onderzoek blijkt nu dat de filmdikte, h , van dezelfde orde kan worden als de correlatielengte, ξ . Wanneer nu de filmdikte kleiner wordt dan de correlatielengte, wordt de viscositeitsmodulus bepaald door: $G = R/\rho h^4$, waarbij R/h de verhouding is tussen gatgrootte en filmdikte bij het breken van de film (ρ is de dichtheid van het filmmateriaal). Dus

bij dunne films verandert $G=1/h^3$ en dus het visco-elastisch gedrag. Naarmate de film dunner wordt, neemt de elasticiteit af. Dat betekent dat bij vervorming (stroming) de elasticiteit van het medium groter wordt ten opzichte van de viscositeit.

Bij snelle vervorming wordt dan de dikte van de vloeistoffilm (nu niet alleen vanwege het Reynoldsgetal, maar ook door het verband tussen laagdikte en visco-elasticiteit van de oplossing) bepalend voor de verhouding tussen energieopslag en -dissipatie. Dit nieuw ontdekte effect verklaart een aantal onbegrepen verschijnselen die worden waargenomen bij het aanbrengen van industriële coatings en lijmlagen.



in fysisch chemische termen is een voorwaarde om de procesvoering bij iedere snelheid beheersbaar te maken. Ook de groep van Frens is actief op dit onderzoeksgebied. Zo bestudeerde ir. Lars Evers in zijn promotie-onderzoek vloeistofstroming in dunne films. Dergelijke films worden gestabiliseerd met surfactants en met polymeermoleculen anders breken ze spontaan. Evers onderzocht door welke eigenschappen het breken van de dunne films wordt beïnvloed. Hij ontdekte dat bij processen, die in milliseconden verlopen, de visco-elastische eigenschappen van de vloeistof een functie worden van de film-dikte (zie 'visco-elastisch gedrag in dunne films'). Met het onderzoek kunnen een aantal onbegrepen verschijnselen die worden waargenomen bij het aanbrengen van industriële coatings en lijmlagen worden verklaard.

Chirurgische toepassingen. Onlangs is het Hechtingsinstituut TUD begonnen aan een STW-onderzoeksproject, dat moet resulteren in lijmtechnieken voor toepassing in de ge-

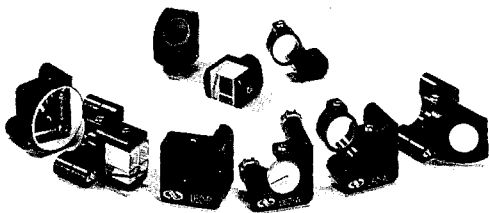
neeskunde, waar grote behoefte bestaat aan goed verwerkbare, biocompatibele, biodegradeerbare lijmverbindingen met een behoorlijk grote bindingssterkte tussen levende weefsels. Deze lijmverbindingen zijn bijvoorbeeld interessant voor reparatie van splinterfracturen in bot en kraakbeen of voor het niet-lekkend hechten van moeilijke operatiewonden zoals bij bewegend darmwandweefsel.

In medische toepassingen vindt de hechting meestal plaats in een natte omgeving en op vochtige substraten. In de natuur komen verbindingen voor die dit soort hechtingen te weeg brengen, bijvoorbeeld het *Mussel Adhesive Protein* (MAP). Dit poly-decapeptide, is een eiwit waarmee mosselen en vergelijkbare diersoorten zich onder water vastlijmen aan tamelijk willekeurige substraten als scheepshuiden, palen en stenen. MAP is de uitgangsstof in het bovengenoemde STW-project, levert intrigerende vragen op voor fysiologen en fysisch-chemici. Want hoe weet een waterdier, met een waterig milieu van binnen en van buiten, een substantie als MAP te beheersen. Uitwendig werkt het eiwit als een soort instant-onderwaterlijm bij zeewatertemperatuur, maar inwendig, onder fysiologische omstandigheden, is het niet actief. Immers als MAP in het lichaam ook zou werken ging het dier dood door inwendige verlijming. Er moet dus een bijzondere balans bestaan tussen energie en entropie en grote verschillen in *in vivo* en *in vitro* als het gaat om activering, biochemische omzetting of bijzondere conformaties van het MAP poly-decapeptide. Hier kunnen wetenschappers nog heel wat leren van de natuur.

Legio toepassingen. Naast grensverleggend onderzoek heeft het Hechtingsinstituut ook tot doel om succesvolle lijmtechnologie uit de vliegtuigbouw en de elektronica te vertalen in toepassingen voor andere takken van industrie. Zo heeft het instituut medewerking verleend aan de onlangs gereedgekomen restauratie van Panorama Mesdag in Den Haag. Frens: "Er moest een techniek worden bedacht om dat gigantisch grote schilderij te voorzien van een nieuw, sterk doek. Het bestaande doek was na een eeuw vergaan en dreigde te bezwijken onder het gewicht van de verf. Het begon te scheuren, en kon niet meer verplaatst worden zonder te verkrummelen. Om die klus te klaren hebben de restaurateurs samenwerking gezocht met de gezamenlijk know-how van de Delftse vliegtuigbouwers en hechtingstechnologen." Een soortgelijk avontuur was de ontwikkeling van een nieuwe, lichtgewicht trailer, die onder andere met medewerking van het Hechtingsinstituut TUD en een aantal carrosseriebedrijven onder auspiciën van de branche-organisatie FOCWA tot stand kwam

ADVERTENTIE

De ULTIMA™
Serie optische
houders, een volledig
modulaire lijn hoog
stabiele precisie houders
voor optiek van
0,5 inch tot 3 inch



Optiek razendsnel geleverd!!!

de PERFORMA™
Serie optische houders.
Ongekend in prijs/prestatie verhouding, opvolger van de beroemde MM-Serie



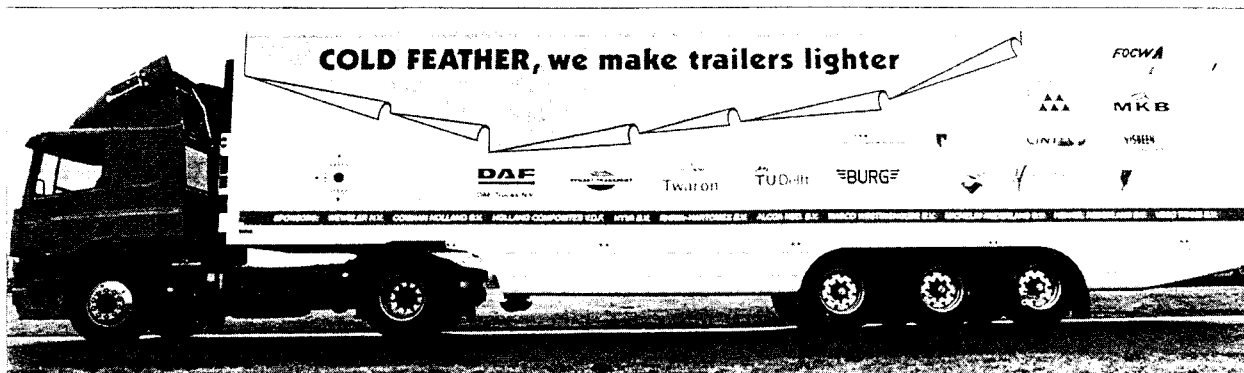
Wij sturen u graag de catalogus toe



Newport B.V.
Regulierenring 9
3981 LA Bunnik
Tel: 030 6592111
Fax: 030 6570242



LIJMTECHNOLOGIE IN DE AUTO-INDUSTRIE



Deze nieuwe, lichtgewicht trailer kwam tot stand met medewerking van het Hechtingsinstituut TUD en een aantal carrosseriebedrijven onder auspiciën van de branche-organisatie FOCWA. De bedoeling was om na te gaan wat er voor extra ontwerprijheden ontstaan in de carrosseriebouw als er meer lijmtechnologie zou worden toegepast. Toen het project voltooid was bleek men erin geslaagd een revolutionair nieuwe vrachtauto te hebben ontworpen en gebouwd. Door gebruik te maken van moderne verbindingstechnieken en materialen is een nieuwe asophanging en een stijve, lichtgewicht-constructie mogelijk. Bij gelijke buitenmaten biedt de wagen ruim 10% extra laadruimte. De auto werd in 1996 op de vrachtwagen-RAI getoond en wordt momenteel bij wijze van proef door enkele grote expediteurs ingezet op de grote Europese transportwegen. De wagen lijkt zeer succesvol.

(zie 'lijmtechnologie in de auto-industrie').

Een grensvlakchemicus die in techniek geïnteresseerd is, wordt steeds opnieuw gefascineerd door de hechtingstechnologie. Frens somt een aantal boeiende uitdagingen op: "Er komen telkens nieuwe toepassingen op ons af naarmate wij als chemici beter kunnen formuleren wat een lijm moet zijn en moet doen. In de hechtingstechnologie zijn organische reactiechemie, (homogene) katalyse en grensvlakscheikunde -samen, niet afzonderlijk- faciliterend voor geheel nieuwe technologische ontwikkelingen buiten de chemie zelf. Het kan gaan om hechting van de metaalspiegel op een nieuwe kunststof voor de Compact Disc of om de opvolging van de bekende gele "post-it" papiertjes.

Verder is daar de intrigerende ontwikkeling van de S.M.D.-technologie (Surface Mounted Device), waar razendsnelle, computer gestuurde robots met een drupje secundelijm precisieonderdelen plaatsen op electronic printed circuit boards. Dan is er nog de lijmtechnologie, weer op een heel ander terrein, in de bouw. Het aan elkaar lijmen van bakstenen zodanig dat de constructies bestand zijn tegen trekspanning, zodat zonder stalen steunbalken meterslange openingen overbrugd kunnen worden. Lijmen in de elektronische industrie, lijmen op kantoor, lijmen van auto's, vliegtuigen en huizen. Kortom: hechting is overal."

Op het snijvlak van wetenschap en techniek. Is al dat technologisch werk nou ook leuk voor de echte fysisch chemicus? "Zonder twijfel," vindt Frens, "vragen over lijm ma-

ken ons werk steeds weer boeiend. Lijmvraagstukken die in ons laboratorium belanden zijn stuk voor stuk, ook wetenschappelijk, heel boeiend. Ze komen uit gebieden waar techniek snelle vooruitgang boekt. De mensen daar hebben meestal het beste dat bestaat al geprobeerd, maar dat was niet goed genoeg. Je moet op zo'n gebied als fysisch chemicus steeds bij de les zijn en het probleem steeds volgens nieuwe wegen benaderen. Als Universitaire wetenschappers moeten we ook de theoretische basis uitbreiden en verder opbouwen. Wij acteren op het snijvlak van techniek en wetenschap." ●

Vraagbaak TUD: 015-2787153

Men kan, als persoon of als bedrijf, via dit nummer terecht bij de Technische Universiteit met vragen op technisch-wetenschappelijk gebied. Vragen aan de Vraagbaak TUD hoeven dus niet over lijmen, hechten of de daar mee verwante technologie te gaan. De Vraagbaak werkt over de hele breedte van wetenschap en techniek bij de Delftse T.U. Vragenstellers worden door de Vraagbaak in contact gebracht met een technicus van de TUD.