Том 2 ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1960 № 11

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛЕНКАХ ЖЕЛАТИНЫ И АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, НАНЕСЕННЫХ НА ТВЕРДЫЕ ПОДЛОЖКИ

А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов

В сообщениях [1, 2] подробно описаны методы расчета и экспериментального изучения внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях, нанесенных на твердую подложку. Эти методы были применены нами для изучения внутренних напряжений в пленках желатины и ацетилцеллюлозы, нанесенных на стеклянные и металлические подложки. Подложки изготовлялись в форме прямоугольных пластин длиной 120 *мм* и шириной 10—15 *мм*. Толщина пластин колебалась от 0,2 до 1,5 *мм*. Материалом для подложек служило стекло, закаленная углеродистая сталь, нержавеющая сталь, латунь и медь. Перед нанесением пленки пластины тщательно обезжиривали, протравливали затем промывали и высушивали. Желатину растворяли в воде, ацетилцеллюлозу — в ацетоне.

Нанесение пленок производилось следующим образом. Приготовленные пластины укладывали на специальном столике, установленном строго горизонтально. При помощи пипетки на каждую пластину наливали определенное количество раствора. Растворы ацетилцеллюлозы при комнатной температуре быстро растекаются по поверхности пластин, образуя на них слой более или менее равномерной толщины. Для улучшения растекаемости растворов желатины их предварительно нагревали до 50—60°. После застудневания растворов пластины брали со столика и консольно закрепляли в держателе прибора. Экспериментально измерялось нарастание отклонения h свободного конца подложки по мере формирования пленки с течением времени [1,2]. Это позволяло, воспользовавшись формулой

$$\sigma = \frac{hE_1t^3}{3l^2(t+\Delta t)\Delta t}, \qquad (1)$$

снять кинетику нарастания внутренних напряжений в покрытиях и проследить за влиянием концентрации растворов, толщины пленки и природы подложки на величину этих напряжений. Подавляющее большинство опытов произведено с пленками желатины и сравнительно небольшое — с пленками ацетилцеллюлозы.

Кинетика нарастания внутренних напряжений в пленках желатины. На рис. 1 приведена типичная кривая нарастания внутренних напряжений в пленках желатины с течением времени. Пленка была нанесена на подложку из закаленной стали и имела толщину 0,12 *мм*.

На кривой можно выделить три характерные области: область *ОА*, в которой испарение растворителя протекает без заметного роста внутренних напряжений в пленке, область *АБ* бурного роста внутренних напряжений и область *БВ*, в которой наблюдается уменьшение внутренних напряжений в сформировавшейся уже пленке. Это уменьшение происходит в одних случаях медленно и обусловлено, вероятно, релаксационными процессами, протекающими в напряженной пленке; в других случаях — достаточно быстро и вызвано отслаиванием пленки от подложки.

Влияние концентрации раствора желатины и толщины пленок на формирование внутренних напряжений. На рис. 2, *а б, в* приведены кривые нарастания внутренних напряжений в пленках различной толщины, по-

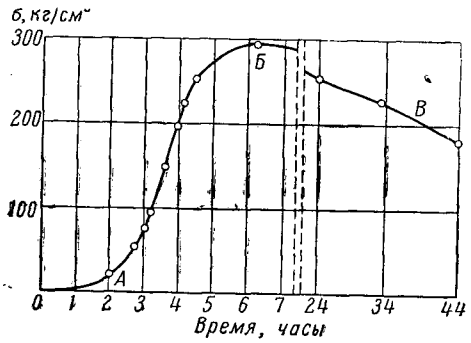
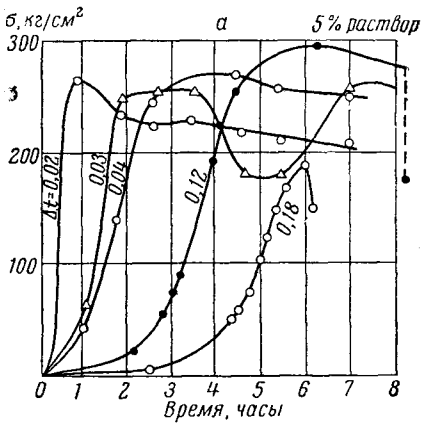
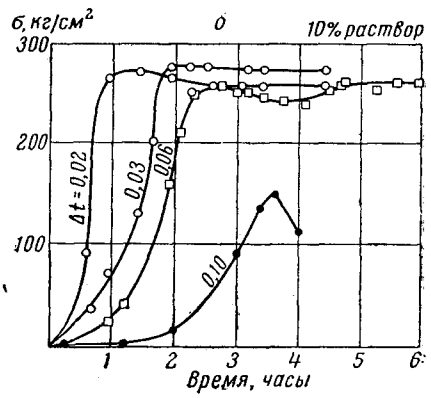


Рис. 1. Кинетика изменения внутренних напряжений в пленке желатины, нанесенной на стальную подложку.

Пленка получена из 5%-ного водного раствора желатины

лученных нанесением на стальную подложку растворов желатины 5-, 10- и 20%-ной концентрации. Из этих рисунков видно, что в тех случаях, когда покрытие не отслаивается от подложки, предельные напряжения





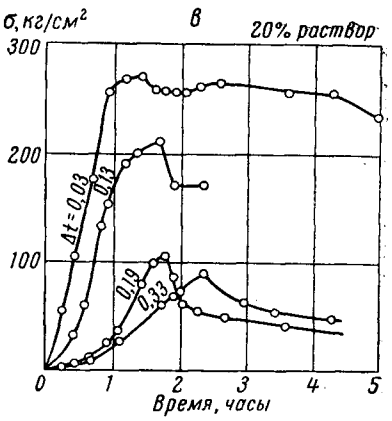


Рис. 2. Кинетика изменения внутренних напряжений в пленках желатины разной толщины, нанесенных на стальную подложку:

а — пленки получены из 5%-ного раствора желатины в воде; Δt — толщина пленки в *мм*; *б* — пленки получены из 10%-ного водного раствора желатины; *в* — пленки получены из 20%-ного водного раствора желатины

в них не зависят ни от толщины пленок, ни от концентрации растворов, из которых они получены. Для пленок желатины эти напряжения составляют 270 ±20 *кГ/см*², для пленок ацетилцеллюлозы — примерно 65 *кГ/см*².

С увеличением концентрации растворов желатины заметно уменьшается область *ОА*, тогда как интенсивность нарастания напряжений в области *АБ* практически остается постоянной (рис. 3). Для 40- и 50%-ных рас-

творов область *ОА* практически отсутствует, и напряжения в пленках возникают почти сразу после застудневания желатины. Это свидетельствует о том, что в низкоконцентрированных растворах желатины после застудневания подвижность молекул сохраняется достаточной, чтобы

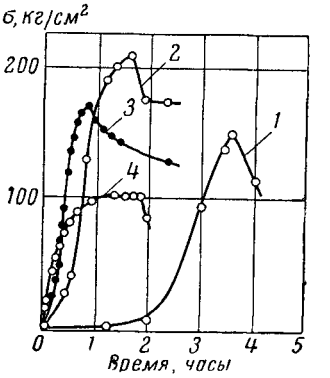


Рис. 3. Кинетика изменения внутренних напряжений в пленках желатины, полученных из водных растворов различной концентрации на стальных подложках:

1 — изменение внутренних напряжений в пленке желатины, полученной из 10%-ного; *2* — из 20%-ного; *3* — из 40%-ного; *4* — из 50%-ного раствора

обусловить интенсивное протекание релаксационных процессов. При определенных, достаточно высоких концентрациях (для желатины при концентрациях, близких, вероятно, к 50%) начинают образовываться прочные молекулярные связи, и релаксация внутренних напряжений в покрытиях затрудняется. Поэтому понижение концентрации растворов, из которых получаются покрытия, может лишь увеличить область ненапряженного или слабо напряженного состояния пленки (область *ОА*) и не должно изменять интенсивность роста напряжений в последующей области (область *АБ*).

Из рис. 2, *а*, *б*, *в* следует далее, что при всех концентрациях растворов желатины с увеличением толщины покрытия область *ОА* сильно увеличивается и заметно падает интенсивность нарастания напряжений в области *АБ*. Это связано с более медленным удалением растворителя из толстых пленок, имеющих такую же площадь испарения, как и тонкие пленки.

Покрытия толщиной более 0,1 *мм* начинают отслаиваться раньше, чем в них достигаются предельные напряжения. Так, пленки толщиной 0,19 *мм*, нанесенные из 20%-ного раствора желатины, отслаиваются при напряжении не в 270 *кГ/см*², а всего лишь около 100 *кГ/см*². Это и понятно, так как упругая сила *P*, возникающая в растянутой пленке и стремящаяся сократить ее, зависит не только от внутренних напряжений в пленке σ, но и от площади поперечного сечения пленки ΔF

$$P = \sigma \Delta F. \qquad (2)$$

Сила *P* создает на межфазной границе покрытие — подложка касательные напряжения, стремящиеся разрушить адгезионную связь пленки с подложкой. При малой толщине покрытий площадь поперечного сечения пленок ΔF мала, и поэтому даже предельные напряжения σ не способны создать критическое усилие $P_к$, достаточное для преодоления адгезионной связи. По мере же роста толщины пленок и увеличения ΔF усилие $P_к$ достигается при все более низких значениях внутренних напряжений и пленка отслаивается, не успев еще полностью сформироваться.

Влияние природы подложки на внутренние напряжения в покрытиях. Большинство опытов было проведено со стальными подложками. Представляло интерес установить влияние подложки на внутренние напряжения, возникающие в покрытии. С этой целью были изучены напряжения в пленках желатины, нанесенных на пластины из нержавеющей стали стекла, латуни и меди. Результаты опытов приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что предельные напряжения, возникающие в неотслоившихся пленках желатины, не зависят практически от природы подложки и составляют в среднем 270 *кГ/см*². Это указывает на то, что подложка принимает участие в формировании внутренних напряжений в покрытии лишь постольку, поскольку она препятствует свободному

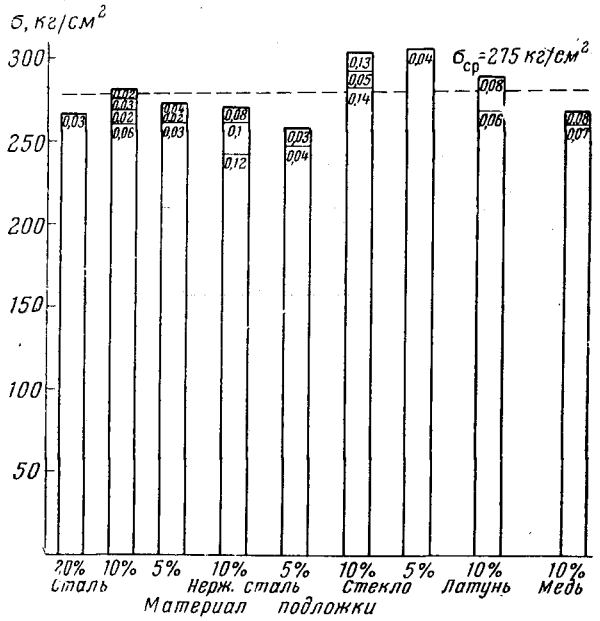


Рис. 4. Максимальные значения внутренних напряжений в пленках желатины полученных из растворов различной концентрации на подложках из разных материалов

сокращению пленки при удалении из нее растворителя. Величина же предельных напряжений определяется исключительно теми объемными изменениями, которые происходят в пленке при ее формировании.

Соотношение между величиной внутренних напряжений в пленках и прочностью их на разрыв. Внутренние напряжения в растянутых пленках, действуя против сил молекулярного сцепления, понижают реальную прочность покрытия. Для оценки степени понижения этой прочности под влиянием внутренних напряжений была определена прочность на разрыв пленок желатины и ацетилцеллюлозы при скорости растяжения 3 *см/мин*. У пленок желатины она оказалась равной 1100 *кГ/см*², у пленок ацетилцеллюлозы — 88 *кГ/см*². Предельные же значения внутренних напряжений в этих пленках равны соответственно 270 и 65 *кГ/см*². Таким образом под влиянием внутренних напряжений реальная прочность пленок желатины при кратковременной их эксплуатации понижается на 25%, пленок ацетилцеллюлозы — на 74%. Так как длительная прочность пленок может быть во много раз меньше прочности, определенной при обычных скоростях испытания, то наличие в пленках столь высоких внутренних напряжений неизбежно приведет к их разрушению, если эти напряжения не снимутся путем релаксации. Как показали опыты, пленки желатины, имеющие большой запас прочности, отслаиваются, как правило, не растрескиваясь, в то время как у пленок ацетилцеллюлозы отслаиванию предшествует обычно процесс растрескивания.

В заключение следует отметить, что ряд авторов, изучая внутренние напряжения в полимерных покрытиях, пришли к выводу о росте этих напряжений с увеличением толщины покрытия. Так, в работе [3] умень-

шение радиуса кривизны фольги по мере увеличения толщины покрытия, нанесенного на одну сторону фольги, авторы объясняют ростом внутренних напряжений в покрытии. В работе [4] непрерывное увеличение внутренних напряжений в подложке по мере роста толщины покрытия также связывается с ростом внутренних напряжений в покрытии.

Однако это не так. Радиус кривизны изогнутой фольги зависит не только от внутренних напряжений в покрытии, но и от толщины покрытия и механических свойств покрытия и подложки. Для тонких покрытий, нанесенных на одну и ту же подложку, радиус кривизны при ее изгибе определяется соотношением

$$\rho = \frac{E_1 t^3}{6\sigma \Delta t\,(t + \Delta t)} \tag{3}$$

(E_1 — модуль упругости подложки). При $\Delta t \ll t$ это выражение может быть записано в следующем виде:

$$\rho = \frac{E_1 t^2}{6\sigma \Delta t}. \tag{3'}$$

Из формулы (3′) видно, что уменьшение радиуса кривизны фольги с ростом толщины пленки Δt вовсе не свидетельствует о росте в ней внутренних напряжений, так как и при неизменном σ увеличение Δt должно само по себе вызывать уменьшение ρ.

Напряжение в подложке $\sigma_{2\text{сум}}$, исследованное в [4], связано с напряжениями в покрытии следующим соотношением [1]:

$$\sigma = \frac{\sigma_{2\text{сум}} t^2}{(4t + 3\Delta t)\,\Delta t}. \tag{4}$$

При $t \gg \Delta t$ это выражение может быть записано в следующем виде:

$$\sigma = \frac{\sigma_{2\text{сум}} t}{4\Delta t}. \tag{4'}$$

Отсюда напряжение $\sigma_{2\text{сум}}$, измерявшееся авторами [4], равно:

$$\sigma_{2\text{сум}} = \frac{4\sigma}{t}\Delta t. \tag{4''}$$

С увеличением толщины покрытия Δt напряжения в подложке действительно растут. Однако отсюда не следует, что должны расти и внутренние напряжения в покрытии σ, так как этот рост может быть обусловлен лишь увеличением Δt.

Выводы

1. Предельная величина внутренних напряжений в пленках желатины не зависит ни от их толщины, ни от концентрации раствора, из которого они получены, ни от природы твердой подкладки, на которую пленки нанесены.

2. С увеличением толщины пленки растет упругая сила, стремящаяся сократить пленку и преодолеть адгезионную связь ее с подложкой. Для достаточно толстых покрытий преодоление этой связи и отслаивание пленок могут происходить раньше, чем пленка полностью сформируется и напряжения в ней достигнут предельной величины.

3. Под влиянием внутренних напряжений происходит понижение реальной прочности покрытия. Для пленок желатины это понижение составляет 25%, для пленок ацетилцеллюлозы — 74%. Еще большее влияние внутренние напряжения должны оказывать на длительную прочность покрытий.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Санжаровский. Высокомолек. соед., 2, 1698, 1960.
2. А. Т. Санжаровский, Г. И. Енифанов, Высокомолек. соед. 2, 1703, 1960.
3. М. Н. Корякина, В. А. Каргин, Т. Н. Соголова, Хим. пром-сть, 1957, № 5, 265.
4. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Докл. АН СССР, 124, 1102, 1959.

INTERNAL STRESSES IN COATINGS. III. INTERNAL STRESSES IN GELATINE AND ACETYLCELLULOSE FILMS APPLIED TO SOLID SUBSTRATUMS

A. T. Sanzharovskiĭ, G. I. Epifanov

Summary

The ultimate value of internal stresses in gelatine films is independent of their thickness or of the concentration of the solution from which they were obtained, as well as of the nature of the solid substratum to which they have been applied. With increase in film thickness the elastic force tending to shorten the film and to overcome its adhesion to the substratum increases. For sufficiently thick films cleavage of the bond and separation of the films may take place before the film has completely formed and the stresses have assumed their ultimate values. The real strength of the films falls under the influence of the internal stresses. For gelatine films the fall amounts to 25% and for acetylcellulose to 74%. The internal stresses should have a still greater bearing on the protracted strength of the coatings.