

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОКРЫТИЯХ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ НОРМАЛЬНЫХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ
В ПЛЕНКАХ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

A. T. Санжаровский, Г. И. Енибанов

В сообщении [1] приведены исследования формирования внутренних напряжений в пленках желатина и ацетилцеллюлозы, нанесенных на различные твердые подложки. Показано, что максимальные напряжения в этих пленках не зависят от концентрации раствора, из которого получено покрытие, от природы подложки, на которой оно получено, и от толщины покрытия.

В настоящей работе было проведено изучение кинетики формирования нормальных внутренних напряжений в пленках нитроцеллюлозы. В качестве подложек использовались пластины длиной 90 мм и шириной 15 мм из стекла, латуни, меди и нержавеющей стали. Толщина пластин изменялась от 0,2 до 1,3 мм в зависимости от материала подложки и толщины покрытия. Покрытия получались из 10 и 20%-ного раствора нитроцеллюлозы ВНВА в растворителе состава: бутилацетат — 25%, этилацетат — 25%, толуол — 25%, этиловый спирт — 15% и бутанол — 10%. Этот растворитель используется при изготовлении лаков и красок на основе нитроцеллюлозы. Растворы после приготовления хранились в комнатных условиях в течение трех месяцев.

Опыты проводились по методике, описанной в [2, 3]. В ряде опытов одновременно с определением внутренних напряжений в покрытии измерялось количество испарившегося растворителя. Эти опыты проводились следующим образом. Специальная державка, с горизонтально укрепленной в ней подложкой, помещалась на чашку аналитических весов АДВ-200 и уравновешивалась. Затем через определенные промежутки времени определялось отклонение свободного конца подложки и изменение веса покрытия. Это позволило установить связь между кинетикой роста напряжений в покрытии и изменением концентрации раствора.

Кинетика формирования внутренних напряжений в покрытиях нитроцеллюлозы. На рис. 1 приведена типичная кривая роста внутренних напряжений в пленках нитроцеллюлозы с течением времени. Пленка полу-

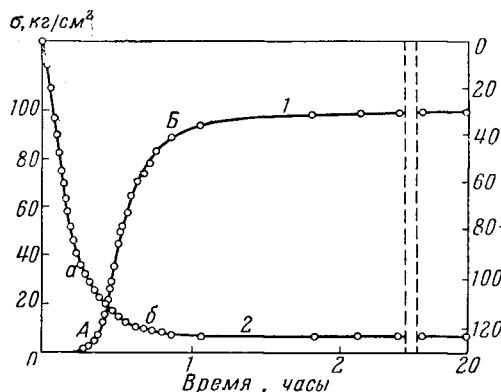


Рис. 1. Кинетика изменения внутренних напряжений в пленках нитроцеллюлозы, нанесенной на твердую подложку.
1 — изменение внутренних напряжений; 2 — уменьшение веса пленки

чена из 10% раствора и имела толщину 0,02 м.м. На этом же рисунке приведена кривая изменения веса пленки за счет испарения растворителя.

Кривая 1 по своему характеру не отличается от кривой нарастания внутренних напряжений в пленках желатина и ацетилцеллюлозы [1]. На первой стадии формирования покрытия (область OA кривой 1) происходит интенсивное испарение растворителя, приводящее к резкому уменьшению веса раствора, нанесенного на подложку (область Oa на кривой 2). Заметных внутренних напряжений в покрытии при этом не возникает. Это свидетельствует о том, что на этой стадии отверждения межмолекулярные связи малы и достаточно подвижны, в результате чего внутренние напряжения легко релаксируют. Начиная с концентрации, соответствующей точке *a* на кривой 2 (точка *a* соответствует концентрации раствора пленки $\approx 80\%$), появляются, а затем и быстро растут внутренние напряжения, хотя скорость испарения растворителя в этой области отверждения покрытия заметно падает. Это, вероятно, соответствует установлению постоянных более или менее прочных связей между молекулами пленкообразующего, поэтому подвижность молекул будет падать. Уменьшение подвижности молекул в высокомолекулярном растворе приводит к значительному замедлению процессов релаксации, и незначительное дальнейшее испарение растворителя из такого раствора приводит к значительному росту внутренних напряжений.

Влияние концентрации раствора и толщины покрытия на внутренние напряжения. На рис. 2, *a*, *b* представлены кривые нарастания внутренних напряжений с течением времени для пленок нитроцеллюлозы различной толщины, полученных из растворов 10 и 20% концентрации. Приведенные рисунки показывают, что изменение концентрации исходного

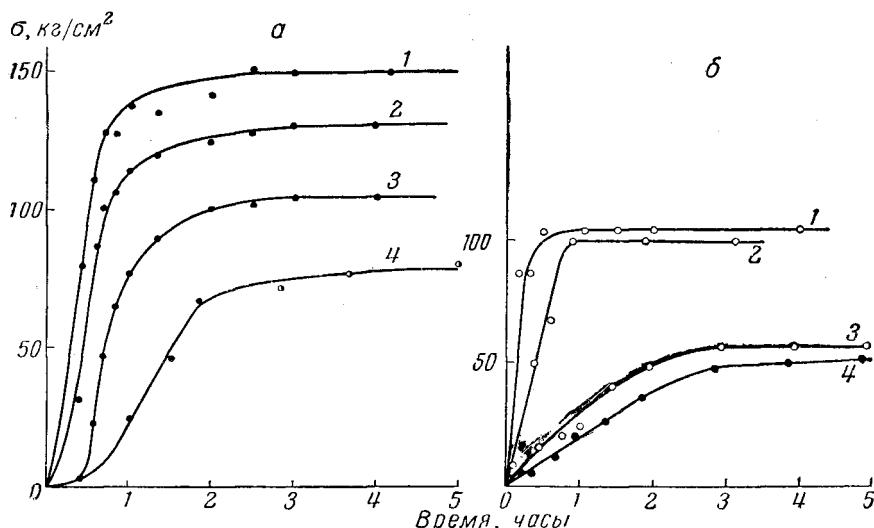


Рис. 2. Кинетика изменения внутренних нормальных напряжений в пленках нитроцеллюлозы различной толщины — Δt , нанесенных на твердую подложку: *a* — пленки получены из 10% раствора; *b* — пленки получены из 20% раствора.

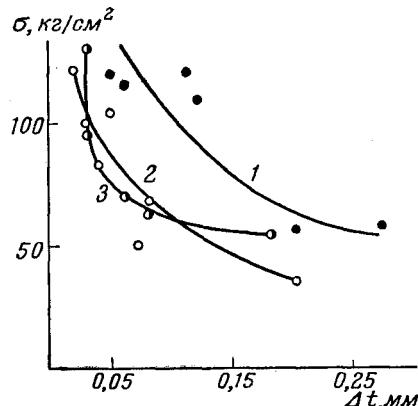
a: 1 — для толщины покрытия 0,02 м.м.; 2 — 0,03 м.м.; 3 — 0,05 м.м.; 4 — 0,01 м.м.
b: 1 — для толщины покрытия 0,05 м.м.; 2 — 0,06 м.м.; 3 — 0,2 м.м.; 4 — 0,27 м.м.

раствора не изменяет кинетику роста внутренних напряжений. С увеличением толщины покрытия и уменьшением концентрации раствора начальная область кривых расширяется. Это объясняется увеличением растворителя, который должен проникнуть через ту же площадь покрытия. В более толстых покрытиях расширяется и вторая область формирования покрытия БВ по той же причине.

Далее из рис. 2 следует, что с увеличением толщины покрытия внутренние напряжения в них заметно падают. Особенно четко это видно из рис. 3, на котором приведены зависимости внутренних напряжений от толщины покрытий, полученных на подложках из различных материалов. Это может быть объяснено тем, что с ростом толщины покрытия растет время пребывания его на стадии БВ, где внутренние напряжения еще могут релаксировать; поэтому, чем больше толщина покрытия, тем больше внутренних напряжений может сняться за счет релаксации, тем меньше будут максимальные внутренние напряжения.

Из рис. 3 также следует, что внутренние напряжения в хорошо сфор-

Рис. 3. Изменение внутренних напряжений в пленках нитроцеллюлозы с изменением их толщины, полученных на стеклянных (1), на стальных (2) и на латунных (3) подложках



мированных и в особенности в тонких покрытиях нитроцеллюлозы не зависят от природы подложки, на которой они получены.

Механические испытания пленок нитроцеллюлозы показали, что при скорости растяжения 5 мм/мин прочность на разрыв их составляет примерно $700 \text{ кг}/\text{см}^2$. Таким образом, внутренние напряжения снижают реальную прочность таких покрытий на 15—20%.

Выводы

- Под влиянием внутренних напряжений реальная прочность нитроцеллюлозных покрытий уменьшается на 15—20%.
- С увеличением толщины пленки нитроцеллюлозы величина средних внутренних напряжений в ней заметно падает.
- Максимальные значения внутренних напряжений в нитроцеллюлозных покрытиях не обнаруживают изменений при изменении концентрации исходного раствора и природы подложки, на которой получается покрытие.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

- А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 2, 1709, 1960.
- А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 2, 1703, 1960.
- А. Т. Санжаровский, Высокомолек. соед., 2, 1698, 1960.

INTERNAL STRESSES IN COATINGS.

IV. NORMAL INTERNAL STRESSES IN NITROCELLULOSE FILMS

A. T. Sanjarovskii, G. I. Epifanov

Summary

The real tensile strength of nitrocellulose coatings is lessened by 15—20 per cent due to internal stresses. The mean internal stresses fall considerably with increasing film thickness. The maximum internal stress value manifests no change with change in the initial solution concentration and in the nature of the support changes.