

7/89

7000 STUTTGART 1,  
POSTFACH 506 - HOLZGARTENSTRASSE 16  
HAUPTINGANG: MAX-KADE-WEG  
RUF 20731 - FERNSCHREIBER 07 - 22450

Kargin, V.A. (Akademienmitglied), Sogolova, T.I. (Kandidat der Chemie), Karjakina, M.I.:

DAS AUFTRETEN VON SPANNUNGEN BEI DER LACKFILMBILDUNG

Chimičeskaja promyšlennost'. Moskva,  
1955, Nr 7, S. 8(392) - 13(397).

[Russ.: Vozniknovenije naprjaženij pri formirovanii lakovyh plenok]

- (8) Bekanntlich können Lack- und Farbanstriche bei ein und derselben chemischen Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. Einer der Hauptgründe dafür ist anscheinend, daß unter verschiedenen Temperatur- und Zeitverhältnissen, in denen die Filmbildung vorsichgeht, in den Filmen Spannungen auftreten. Diese Spannungen können je nach den Bedingungen, wie die Relaxationsvorgänge ablaufen, lange Zeit anhalten und eine vorzeitige Zerstörung der Anstrichē begünstigen.

Die gesamten Literaturangaben [1-5] beziehen sich praktisch auf die Untersuchung von Filmen, die durch dieses oder jenes Verfahren von einer Unterlage abgelöst wurden. Derartige Untersuchungen können keine direkten Hinweise dafür liefern, wie groß die Spannungen sind, die bei der Filmbildung auf einer harten Unterlage entstehen.

Ein allgemeines Schema für das Auftreten von Spannungen in Filmen wurde in einer Arbeit von V.A. Kargin und M.N. Steding [6] vorgestellt und von P.V. Kozlov und R.V. Zujeva [7,8] ausführlich

weiterentwickelt. In einigen Arbeiten ausländischer Autoren [9-13] wurde ebenfalls hervorgehoben, daß sich Lackanstriche in einem Spannungszustand befinden.

Unter all den vorhergegangenen Untersuchungen, die dem Studium der mechanischen Eigenschaften von Lack- und Farbanstrichen gewidmet sind, gab es keine Arbeiten, in denen die Spannungen zahlenmäßig ausgewertet worden wären, die in Filmen während des Filmbildungsvorgangs entstehen. Darüberhinaus wurden bis heute die Relaxationsvorgänge, die sich in den Filmen während ihrer Bildung abspielen, nicht untersucht, und es existierte noch keine Methode zur Bewertung der Spannungen in Filmen, die auf eine metallische Unterlage aufgetragen wurden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Spannungen von Lack- und Farbanstrichen, wie sie im Verlauf der Filmbildung entstehen, zu bestimmen, die Spannungen in Filmen je nach ihrer Zusammensetzung und ihren Bildungsverhältnissen zu untersuchen und eine Methode zur Bewertung der Spannungen in Lack- und Farbanstrichen auf starrer Unterlage auszuarbeiten.

(9) Experimenteller Teil

Als Gegenstände der Untersuchung standen folgende Lacke verschiedener Zusammensetzung zur Verfügung:

1) Nitrozelluloselack: Nitrozelluloselösung in einem Gemisch organischer Lösungsmittel unter Zusatz von Resilharz [14].

2) MFL-Lack: Lösung aus Harnstoff-Formaldehyd- und Alkydharz in organischen Lösungsmitteln [15].

3) FTM-Lack: Lösung aus Phenolformaldehydharz, das durch Tungöl in Xylol modifiziert ist.

4) KFB-Lack: Lösung aus Kresol-Formaldehydharz und Polyvinylbutiral<sup>1)</sup> in einem Gemisch aus Alkohol und Zyklohexanon.

Um den Mechanismus des Filmbildungsvorganges zu untersuchen und um die Gründe zu klären, wie Spannungen in Lackanstrichen bei ihrer Bildung entstehen, müssen die Spannungen gemessen werden, die in den Filmen vom allerersten Verdunsten der Lösungsmittel an auftauchen. Aufgrund des Fließvermögens der Lösung ist es jedoch

1) TU MChP (Technische Bedingungen des Ministeriums für chemische Industrie der UdSSR) 1382-49.

unmöglich, einen freien Film ohne Unterlage herzustellen. Gleichzeitig gibt uns eine starre, nicht deformierbare Unterlage nicht die Möglichkeit, die Spannungen durch gewöhnliche mechanische Verfahren zu messen. Diese Schwierigkeit kann man umgehen, wenn man entweder flüssige Unterlagen (metallisches Quecksilber) oder feste leicht deformierbare Unterlagen verwendet, die nur eine geringe Härte besitzen.

Es muß noch hinzugefügt werden, daß bei Verwendung einer flüssigen Unterlage experimentelle Schwierigkeiten auftauchen, die damit zusammenhängen, daß es unmöglich ist, die Abmessungen der Probe zu begrenzen. Deshalb blieben wir bei Papierunterlagen, die die geforderte Deformierbarkeit garantieren, und auch einen äußerst niedrigen Elastizitätsmodul besitzen. Bei der Wahl der Papiersorte mußte eine Veränderung der Papierabmessungen bei Einwirkung dieser oder jener Lösungsmittel berücksichtigt werden. Das von uns für die Untersuchung herangezogene Papier<sup>2)</sup> veränderte seine Abmessungen bei Einwirkung von Alkohol, Azethon, Xylol und anderen Lösungsmitteln nicht.

Da die Nichtdeformierbarkeit eine spezifische Besonderheit der starren Unterlage ist, und in unseren Versuchen eine biegsame Unterlage verwendet wurde, so wurde sie in leicht gespanntem Zustand in den Klemmen eines Dynamometers befestigt, damit die Nichtveränderbarkeit ihrer Maße erhalten bleibe; der Abstand zwischen den Klemmen blieb in allen Versuchen konstant.

Die Hauptuntersuchungen wurden an einem Gerät vom Typ Poljan'i [16] durchgeführt, in dem die Kräfte nach der Ablenkung eines Lichtstrahls, der auf die Geräteskala projiziert wurde, gemessen worden sind.

Nach dem Querschnitt der Probe ( $S \text{ mm}^2$ ) und der Kraft ( $P \text{ kG}$ ) wurden die Spannungen ( $\sigma \text{ kG/mm}^2$ ) berechnet, die in Filmen während ihrer Bildung entstehen.

Die Proben wurden folgendermaßen vorbereitet: das Papier mit einer Dicke von  $0,03 \text{ mm}$  wurde in Streifen mit einer Länge von  $140 \text{ mm}$  und einer Breite von  $30 \text{ mm}$  geschnitten. Der untere und obere Teil des Streifens wurden mit Lack bestrichen und nach dem Trocknen in den Klemmen des Gerätes befestigt. Dabei wurde die Skalenteilung angetragen, die dem Zustand entsprach, als keine Spannungen in der Probe vorhanden waren. Danach wurde auf die ganze Oberfläche des

---

2) Artikel 028.

Streifens auf einer Seite eine durchgehende Lackschicht mit einer Dicke von 0,015-0,050 mm aufgetragen.

Nachdem die Heizung eingeschaltet wurde, verflüchtigte sich das Lösungsmittel, und es entstanden in dem Film, der sich gebildet hatte, Spannungen, die unmittelbar gemessen werden konnten. Zur Kontrolle wurden Versuche durchgeführt, in denen als Probe eine nicht angestrichene Papier- oder Metallunterlage genommen wurde. In beiden Fällen führte die Erwärmung in einem Temperaturintervall von  $20^{\circ}$  bis  $180^{\circ}$  und die darauffolgende Abkühlung zu keiner Verschiebung des Lichtstrahls auf der Skala.

Um den Wert der Spannungen, die in Lack- und Farbanstrichen unter Gebrauchsverhältnissen auftreten, richtig abzuschätzen, wurden auch Untersuchungen auf metallischer Unterlage durchgeführt.

Durch Versuch wurde festgestellt, daß man zweckmäßig eine Folie von der Marke FG<sup>3)</sup> mit einer Dicke von 0,05 mm, einer Länge von 30 mm und einer Breite von 13 mm mit einem Gebrauchsabschnitt für den Lackanstrich in einer Länge von 25 mm und einer Breite von 13 mm verwendet.

Unter diesen Bedingungen wurde eine Beziehung zwischen dem Krümmungsradius der verzerrten Unterlage und dem Wert der Spannungen, die in Filmen bei ihrer Bildung entstehen, festgestellt.

Diese Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: die geplättete Folie wurde mit einer Schere in Streifen (Maße wie angegeben) geschnitten. Danach wurde auf eine Streifenseite eine Lackschicht von bestimmter Dicke aufgetragen, jedoch nicht über die gesamte Länge des Streifens, sondern über eine Strecke von 25 mm (von einem Rand blieben 5 mm unangestrichen). Die Proben wurden an Drähten mit einer Dicke von 0,1 mm in einen Spezialrahmen gehängt, in einen Thermostat gegeben und unterschiedlich lang je nach der Trocknungstemperatur des Lacks erwärmt. Nach der Erwärmung wurden die Proben aus dem Trockenschrank herausgenommen und abgekühlt. Dabei traten in den Lackfilmen, die auf eine Metallunterlage aufgetragen worden waren, Spannungen auf, die dazu führten, daß die Folie in diesem oder jenem Grad verbogen wurde.

Um den Krümmungsradius zu messen, wurden konzentrische Kreise unterschiedlichen Durchmessers aufgezeichnet. Der Durchmesser eines

---

3) OST MPTU (Unionsstandard Technische Bedingungen für die metallurgische Industrie) 2104-49.

jeden darauffolgenden Kreises war um 10 mm größer. Wenn wir die Proben mit dem Film, der sich gebildet hatte, an den der Krümmung nach entsprechenden konzentrischen Kreisen anlegten, konnten wir den Krümmungsradius für die verschiedenen Lackanstriche abschätzen.

### Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

1. Vor allem wurden die Spannungen untersucht, die in solchen Lackanstrichen auftreten, bei denen auch bei erhöhter Temperatur der Filmbildungsvorgang ohne chemische Reaktionen vorsichtig. Dafür wurde Nitrozelluloselack genommen<sup>4)</sup>.

10) Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 20° und 60° durchgeführt. Die Versuche bei 20° dauerten unterschiedlich lang: von 24 bis 120 Stunden, und die bei 60° wurden innerhalb von 4 Stunden abgewickelt.

Abb. 1 zeigt, daß schon nach 1 Stunde die Spannungen einen Wert von 0,1 kg/mm<sup>2</sup> erreichten und nach 24 Stunden 0,6 kg/mm<sup>2</sup> erreicht hatten und danach während der folgenden 72 Stunden unverändert blieben. Die Spannungszunahme innerhalb der ersten 24 Stunden ist dadurch bedingt, daß je nachdem, wie sich das Lösungsmittel verflüchtigte, das Volumen des Films abnahm, und die in ihm entstandenen Spannungen aufgrund der niedrigen Temperatur nicht relaxieren konnten. Daß sich die Spannungen im Nitrolackfilm, nach 24 Stunden Trocknung bei 20°, hielten, ist damit verbunden, daß der Verdunstungsvorgang aufhörte und folglich das Volumen keiner Veränderung mehr unterworfen wurde, welche vorher zur Spannungszunahme geführt hatte; Relaxationsvorgänge sind bei einer derart niedrigen Temperatur und bei so langer Zeit praktisch nicht mehr bemerkbar.

Die Durchführung analoger Versuche bei 60° zeigte, daß anfangs, beim Temperaturanstieg, eine unbedeutende Steigerung der im Film entstehenden Spannungen bis auf einen Wert von 0,12 kg/mm<sup>2</sup> beobachtet wird (Abb. 2).

Es muß betont werden, daß bei weiterer Erwärmung des Nitrozelluloselacks bei einer Temperatur von 60° die Spannung bis auf

---

4) Alle in Abschnitt 1 und 2 beschriebenen Versuche wurden an einem Gerät vom Typ Poljan'i durchgeführt; als Unterlage wurde Papier verwendet.

0,16 kg/mm<sup>2</sup> anstieg und sich danach 4 Stunden hielt. Die Erwärmung wurde gewöhnlich innerhalb einer Stunde vollzogen (Abb. 3).

Charakteristisch ist, daß die Spannungszunahme vom allerersten Moment des Versuchs an bis zu dem Punkt beobachtet wird, wenn die geforderte Temperatur festgestellt wird. Das ist mit der beträchtlichen Geschwindigkeit verbunden, mit der sich das Lösungsmittel verflüchtigt. Aus dem Vergleich der Abb. 1 mit den Abb. 2 und 3 ist ersichtlich, daß bei 60° die Spannungen, die in den Filmen bei ihrer Bildung auftreten, ihrem Wert nach drei- bis viermal niedriger sind als bei den Filmen, die bei 20° gewonnen wurden. Das hängt damit zusammen, daß bei einer Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Relaxationsvorgänge sehr hoch ist, und die Spannungen, die aufgrund der intensiven Verflüchtigung des Lösungsmittels auftreten, schnell relaxieren können.

Abb. 4 zeigt, daß je nach der Abkühlung der Probe von 60° auf 20° (die Abkühlung erfolgt innerhalb von 40 Min.) eine Spannungszunahme bis auf einen Wert von 0,5 kg/mm<sup>2</sup> beobachtet werden kann. Die Entstehung derartiger Spannungen ist mit der Kontraktion der Probenabmessungen beim Abkühlen verbunden und hängt von den linearen Dehnungskoeffizienten des Lackfilms ab. Nach der Temperaturfeststellung halten die Spannungen im Film noch ungefähr eine Stunde an, und danach stellt sich bei konstanter Temperatur ein schrittweiser Relaxationsabfall der Spannungen bis auf einen Wert von 0,2 kg/mm<sup>2</sup> ein (Abb. 5). Es muß hervorgehoben werden, daß sich der Vorgang des Spannungsabfalls innerhalb von 4-5 Stunden abspielt.

Wenn der Filmbildungsvorgang völlig durchlaufen worden ist, und man den gewonnenen Film nach der Abkühlung von neuem erwärmt und wieder abkühlt, dann treten in ihm dieselben maximalen Ausgangsspannungen auf, die vor der Abkühlung vorhanden waren. Solche Versuche wurden mit allen Lackuntersuchungen durchgeführt. Auf diese Weise kann man die Spannungen, die in den Filmen nach dem Durchlaufen der Relaxationsvorgänge blieben, von den Spannungen abgrenzen, die aufgrund der Wärmekontraktion der Filme auftreten.

Am Beispiel von Nitrolack kann man den Mechanismus feststellen, wie in Filmen, die man aus Lösungen gewonnen hat, Spannungen entstehen. Im Anfangsstadium findet die Verdampfung des Lösungsmittels und eine Verringerung des Lösungsvolumens der Filmbildner statt. Je nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels steigt die Vis-

(11) kosität des Systems an. Eine Verringerung des Lösungsvolumens führt, unter der Bedingung, daß abgegrenzt wird, inwieweit sich die Länge verändern kann, zum Auftreten von Spannungen. Bei Abkühlung der Filme treten zusätzliche, deformierende Kräfte auf, die durch den Unterschied der linearen Dehnungskoeffizienten des deformierten Films und der Unterlage bedingt sind, was zum Ansteigen der Spannungen führt.

2. Es erschien wesentlich, die Spannungen in Lackanstrichen verschiedener chemischer Zusammensetzung zu untersuchen, die während der Lackfilmbildung auftreten. Die Filmbildung wurde unter Verhältnissen durchgeführt, wie sie den gewöhnlich anzutreffenden entsprechen, wenn die untersuchten Lacke aufgetragen werden.

In Abb. 6 ist die Spannungszunahme in Lackanstrichen von verschiedener chemischer Zusammensetzung während eines Temperaturanstiegs dargestellt, während Abb. 7 darstellt, wie die Spannungen von der Erwärmungszeit bei konstanter Trocknungstemperatur des jeweiligen Lackes abhängen.

Normalerweise vollzieht sich der Filmbildungsvorgang bei erhöhter Temperatur unter isothermischen Bedingungen. In einigen Lacken beobachtet man beim Trocknen unter isothermischen Bedingungen eine zusätzliche Spannungszunahme. Das hängt damit zusammen, daß bei Trocknungstemperaturen ein weiteres Verdunsten der hochsiedenden Lösungsmittel erfolgt, und die chemischen Reaktionen in den Filmen äußerst intensiv verlaufen. Diese beiden Vorgänge führen zu einer zusätzlichen Volumenkontraktion des Filmes und dazu, daß merkliche Spannungen auftreten, da der Film auf eine starre Unterlage aufgetragen wurde.

Aus den in den Abb. 6-9 dargestellten Angaben kann man auf jene komplizierten Vorgänge schließen, die in den Filmen bei ihrer Bildung ablaufen. Bei allen untersuchten Lacken ist die Verflüchtigungsgeschwindigkeit der Lösungsmittel unter Trocknungsbedingungen hoch, die Geschwindigkeit aber, mit der die Relaxationsvorgänge ablaufen, reicht offensichtlich nicht aus, um die Spannungen herabzusetzen, deshalb beobachtet man schon zu Anfang der Trocknung bei einer Temperaturerhöhung eine Spannungszunahme. Es ist klar, daß im ersten Moment der Trocknung, wenn sich die Lösung noch in einem viskos-fluiden Zustand befindet, in den Filmen keine spürbaren Spannungen zutage treten. Erst dann, wenn sich ein beträchtlicher Teil des Lösungsmittels verflüchtigt hat, kann ein merkliches Anwachsen der Spannungen beobachtet werden.

Der maximale Spannungswert tritt während der Abkühlung von der Filmbildungstemperatur auf Zimmertemperatur ( $\sim 20^\circ$ ) auf. Dies ist durch die unterschiedlichen linearen Dehnungskoeffizienten von Film und Unterlage bedingt (Abb. 8).

Nachdem die Versuche durchgeführt worden waren, schien es im Ergebnis möglich zu sein, die maximalen Spannungen, die in Filmen verschiedener chemischer Zusammensetzung während der Filmbildung auftreten, quantitativ auszuwerten. Der Wert der Maximalspannungen im KFL-Lack betrug (bei Versuchstemperatur)  $1,8 \text{ kg/mm}^2$ , im FTM-Lack  $1,6 \text{ kg/mm}^2$ , in Nitrozelluloselack  $0,5 \text{ kg/mm}^2$  und im MFL-Lack  $0,4 \text{ kg/mm}^2$ . Die in Filmen auftretenden Maximalspannungen hängen von den Temperaturen ab, bei denen die Filmbildung erfolgt; deshalb entsprechen die angeführten Spannungswerte den weiter oben aufgezeigten Versuchsbedingungen.

Es muß noch angemerkt werden, daß bei Temperaturen in der Reihenfolge von  $30-20^\circ$  die Spannungen in den Filmen während einer bestimmten Zeit unveränderlich bleiben.<sup>5)</sup> Dies hängt anscheinend damit zusammen, daß sich die in den Filmen ablaufenden Relaxationsvorgänge gegenseitig kompensieren; tatsächlich führen Relaxationsvorgänge, die zusammen mit dem schrittweisen Anwachsen der Packungsdichte der Moleküle ablaufen, zu einer Spannungszunahme in den Filmen, wohingegen Relaxationsvorgänge, die durch die Molekülorientierung bedingt sind, eine Abnahme der Spannungen in den Filmen begünstigen.

Wenn die Proben weiter bei einer Temperatur  $\sim 20^\circ$  verweilen, führt das dazu, daß die Relaxation des Volumens gering wird, und der Spannungsabfall, bedingt durch weitere Molekülorientierung, aufhört.

Es erschien wichtig zu klären, welche Spannungen sich praktisch in Filmen verschiedener chemischer Zusammensetzung nach ihrer Bildung halten. Dafür wurden die Proben (nach dem Trocknen) lange Zeit bei Zimmertemperatur gelagert, und es wurde die zeitliche Spannungsabnahme gemessen. Diese Daten sind in Abb. 9 angegeben. Es hat sich gezeigt, daß ~~sich~~ bei den FTM- und den KFB-Lacken hohe Spannungen erhalten blieben. Bekanntlich gehen in diesen Lacken bei hohen Temperaturen chemische Vorgänge vonstatten, die

---

5) Es ist möglich, daß in diesem Temperaturintervall ein flaches Spannungsmaximum vorhanden ist, das aber experimentell nicht meßbar ist.

(12) zur Bildung von Netzstrukturen führen. Die Entstehung von Netzstrukturen zieht eine Volumenkontraktion nach sich, da sie die Innenspannungen verstärkt. Außerdem hemmen die Netze das Fließvermögen und auch das hat zur Folge, daß die Spannungen in den Filmen nicht völlig verschwinden können, d.h. in diesen Fällen treten echte Restspannungen in Erscheinung. Gerade mit diesen Strukturbesonderheiten der FTM- und KFB-Lacke stehen auch die in unseren Versuchen beobachteten hohen Restspannungen in Beziehung.

Daß die Harnstoff-Formaldehydlacke überhaupt keine Spannungen haben, ist anscheinend damit verbunden, daß eine große Anzahl wenig flüchtiger Lösungsmittel und Weichmacher vorhanden ist, und möglicherweise mit der linearen Strukturbeschaffenheit dieser Moleküle.

Nitrolackfilme nehmen eine Zwischenstellung ein: in ihnen geht ein Spannungsabfall auf die Werte in der Ordnung von  $0,2 \text{ kg/mm}^2$  vorstatten.

3. Die mit Lack- und Farbfilmen durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß in allen Fällen während des Filmbildungsvorgangs Spannungen auftreten.

Weiter oben wurde schon darauf hingewiesen, daß, da man unter Gebrauchsverhältnissen normalerweise eine metallische Unterlage verwendet, es als wichtig erscheint, ein solches Verfahren auszuarbeiten, mit Hilfe dessen man Spannungen bewerten kann, die in Lackfilmen, welche auf eine Metallunterlage aufgetragen werden, auftreten. Das Schätzmaß für Spannungen in Filmen war der Krümmungsradius der Unterlage, die sich bei der Filmbildung verbiegt.

In Abhängigkeit vom Spannungswert fiel die Verbiegung der Folie unterschiedlich aus. Je größer die im Film entstandene Spannung war, desto merklicher verbog sich die Folie (nahm der Krümmungsradius ab).

Basierend auf den gewonnenen Daten erschien es uns wesentlich zu klären, in welchem Maße die Spannungen in den Filmen, die mit einem Gerät vom Typ Poljan'i gemessen wurden, mit den Daten übereinstimmen, die wir bei der Verbiegung einer mit einem Lackfilm bedeckten Folie erzielten.

Wenn man eine Tabelle aufstellt, in der die Lacke nach den zunehmenden Werten der Krümmungsradien der Folie plaziert sind, dann zeigt sich, daß ihnen die abnehmenden Werte der Spannungen in den Filmen, die wir durch Messung in einem Gerät vom Typ Poljan'i

gewonnen haben, entsprechen (die Dicke der Filme war in dem einen und anderen Fall identisch).

(Tabelle)

Auf diese Weise gelang es uns, eine Verbindung zwischen dem Krümmungsradius des Films, der auf eine Metallunterlage aufgetragen worden war, und jenen Maximalspannungen herzustellen, die in einem Gerät vom Typ Poljan'i gemessen wurden.

In Lackanstrichen, die auf eine Unterlage aus einer Folie aufgetragen wurden, hatten wir die Möglichkeit, allein die Maximalspannungen auszuwerten, da in Lackanstrichen bei Abkühlung Spannungen auftreten, die ihren Werten nach über die Elastizitätsgrenze der Folie hinausgehen, und die Minimalspannungen konnten unter diesen Versuchsbedingungen nicht gemessen werden.

#### Beurteilung der Ergebnisse

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß der Mechanismus, nach dem die Filmbildung verläuft, für die Lacke verschiedener chemischer Zusammensetzung einheitlich ist. Der Filmbildungsvorgang ist immer von einem Auftreten von Spannungen begleitet, wobei sich dann Spannungen bilden, wenn die Lackfilme auf eine harte, nicht deformierbare Unterlage aufgetragen werden. Wenn die Filmbildung ohne Unterlage erfolgt, dann läßt sich, je nach Entzug des Lösungsmittels, eine Verringerung des Filmvolumens beobachten, und deshalb kann der Film infolge der Schrumpfung ungehindert kontrahieren und es treten keine Spannungen in ihm auf. Wenn der Film auf eine harte, nicht deformierbare Unterlage aufgetragen wird, dann kann eine Schrumpfung nicht eintreten, und deshalb treten im Film Spannungen auf, die auf den ersten Blick dem Größenprodukt der zurückgehaltenen Schrumpfung um den Elastizitätsmodul des gewonnenen Lackanstrichs entsprechen.

Es gibt zwei Entstehungsquellen für die Spannungen in Filmen, die auf einer harten Unterlage gebildet werden.

Die erste Ursache ist die Volumenkontraktion des gebildeten Films aufgrund der Verdunstung der Lösungsmittel, oder weil er chemische Reaktionen durchläuft, die zu einer Verringerung des Volumens führen. Diese Spannungen entstehen bei Filmbildungstemperatur.

(12) Die zweite Ursache für das Entstehen von Spannungen ist durch die hohen Filmbildungstemperaturen bedingt. Da der Bildungsvorgang von Lackfilmen, die auf eine metallische Unterlage aufgetragen werden, im Gesamten bei hohen Temperaturen verläuft und abgeschlossen wird, zieht eine Abkühlung des Lackanstrichs samt Unterlage natürlich eine Spannungszunahme nach sich. Ursache dieser Spannungen ist der Unterschied zwischen den linearen Dehnungskoeffizienten des Films und der Unterlage. Wenn man also die auftretenden Spannungen untersuchen will, muß man diese zwei Kategorien von Erscheinungen auseinanderhalten und die Rolle einer jeden berücksichtigen.

In den Fällen, wo der Filmbildungsvorgang bei einer Temperatur von  $\sim 20^\circ$  erfolgt, sind die auftretenden Spannungen nur durch den Verdunstungsvorgang der Lösungsmittel und die Relaxationsvorgänge, die in den Filmen ablaufen, bedingt.

Wenn Filme bei erhöhten Temperaturen gebildet werden, ist neben der Verdunstung der Lösungsmittel und der chemischen Umwandlungen noch die thermische Kompression von wesentlicher Bedeutung. Sie ist durch die unterschiedlichen linearen Dehnungskoeffizienten des Films und der Unterlage bedingt. Es ist offenbar, daß dieser Wert umso größer sein wird, je höher die Filmbildungstemperatur ist. Bei der Erstellung des Temperaturverlaufs muß man derartige Verhältnisse wählen, bei denen das Härungsverfahren der Lackanstriche gesichert ist. Dabei gibt es umso weniger Spannungen, je niedriger die Filmbildungstemperatur ist; denn die Spannungen treten aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Films und der Unterlage auf. Aber umso größer werden die Spannungen sein, die aufgrund dessen entstehen, daß die Geschwindigkeit für den Verlauf der Relaxationsvorgänge vermindert wird.

Folglich hängen die zwei Hauptursachen für die Entstehung von Spannungen unterschiedlicher Art von der Temperatur ab.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die in den Filmen ablaufenden Relaxationsvorgänge sich zusammensetzen aus der Relaxation des Volumens - einem Vorgang der schrittweisen Zunahme der Molekülpackungsdichte, die zur Spannungszunahme führt - und einem Relaxationsvorgang, der durch die Molekülorientierung bedingt ist und so eine Spannungsabnahme nach sich zieht.

### Schlußfolgerungen

1. Es wurde ein Mechanismus für die Entstehung von Spannungen in Lack- und Farbanstrichen während des Filmbildungsvorgangs festgestellt.

2. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, Spannungen in Lackanstrichen quantitativ zu bewerten. Diese Methode macht es möglich, Spannungen zu untersuchen, die während des Filmbildungsvorgangs auftreten, und die Veränderung der Spannungen im fertigen Film mit dem Zeitablauf zu messen.

3. Es wurde eine zweite Methode ausgearbeitet, mit der Spannungen, welche in Lackfilmen auftreten, nach dem Krümmungsradius einer Metallunterlage, auf die die Filme aufgetragen wurden, gemessen werden.

4. Es wurde der Filmbildungsvorgang von Lacken verschiedener chemischer Zusammensetzung untersucht und die dabei auftretenden Spannungen bestimmt.

### Literatur

1. Hunt, K.,  
Lansing, W.: Coating Composition Films.  
- Ind[ustrial and] Eng[ineering] Chem[istry].  
Washington], 27, 1935, 26-29.
2. Siker, M.G.:  
- Z[urnal] P[rikladnoj] Ch[imii. Moskva],  
12, 1939, Nr 12, 1723, 1939.
3. Panfilov, A.V.:  
- Z[urnal] P[rikladnoj] Ch[imii. Moskva],  
20, 1947, Nr 7, 676.
4. Maron, S.H.,  
Madow, B.P.,  
Trinastic, J.C.: Ultimate and Actual Tensile Strengths of  
Latex Films.  
- Ind[ustrial and] Eng[ineering] Chem[istry].  
Washington], 44, 1952, Nr 7, 1633-1634.
5. Elm, A.:  
- Offic[ial] Digest [of Federation of Paint  
and Varnish Production Clubs. Easton], 1953,  
346, 751, 774.
6. Kargin, V.A.,  
Steding, M.W.:  
- Z[urnal] F[izičeskoj] Ch[imii. Moskva], 20,  
1946, Nr 7, 727.
7. Kargin, V.A.,  
Kozlov, P.V.,  
Zujeva, R.V.:  
- Z[urnal] F[izičeskoj] Ch[imii. Moskva],  
17, 1943, Nr 5-6, 318.

8. Zujeva, R.V.: -  
- Kandidaten-Dissertation, 1946.
9. König, W.: -  
Farben-Zeitung. [Berlin], 45, 1940, Nr 16, 244, 261, 275; 46, 1941, Nr 3, 50; 47, 1941, Nr 3, 65.
10. Blom, A.: Über die Ursachen der Ribbildung in Anstrichen.  
- Chem[ische] Appar[atur]. Leipzig], 24, 1937, Nr 5, 65-69.
11. König, W.: Über den Mechanismus der Anstrichzerstörung.  
- Korrosion und Metallschutz. [Berlin], 19, 1943, Nr 1, 5-13.
12. Jekins, J.: Testing of finished lacquers.  
- Ind[ustrial and] Eng[ineering] Chem[istry]. Washington], 19, 1927, Nr 12, 1356-1358.
13. Bogin, C.: -  
- Paint, Oil [and] chem[ical] review. [Chicago], 113, 1950, Nr.6, 24, 40.
14. Sverdlin, M.S.,  
Vizner, D.O.,  
Černov, S.M.,  
Gambardello, Je.Je.: - Bjull[eten' po] obm[enu] opytom lakokras[očnoj] promyšlennosti]. (Litauen), 1953, Nr 4, 48.
15. Žebrovskij, V.V.,  
Kozlov, N.N.,  
Tomačinskaja, G.L.,  
Romanova, P.M.,  
Charac, A.P.: - Bjull[eten' po] obm[enu] opytom lakokras[očnoj] prom[yšlennosti]. (Litauen), 1953, Nr 5, 40.
16. Jakubovič, S.V.: Ispytanije lakokrasočnych materialov i pokrytij <Untersuchung von Lack- und Farbstoffen und -anstrichen>.  
- [Moskva]: Gostechizdat, 1952.
-

A b b i l d u n g e n

Abbildung 1. Original S. 10, linke Spalte, linkes Bild  
Übersetzung S. 5 Mitte.

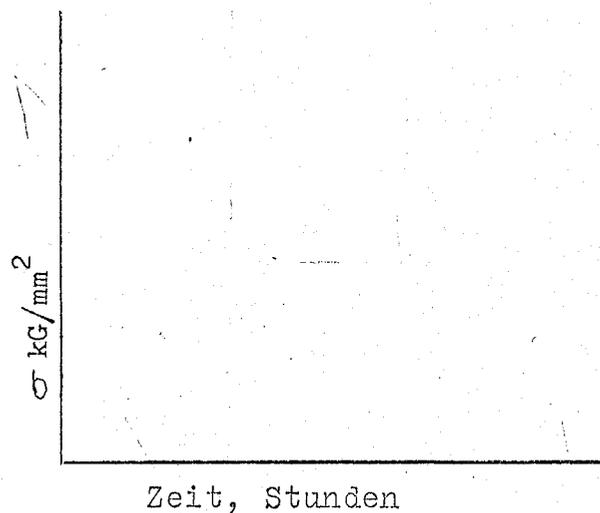


Abb. 1. Abhängigkeit der Spannungen in einem Nitrozellulose-  
lackanstrich von der Trocknungsdauer bei 20°.

Abbildung 2. Original S. 10, linke Spalte, rechtes Bild  
Übersetzung S. 5 unten.

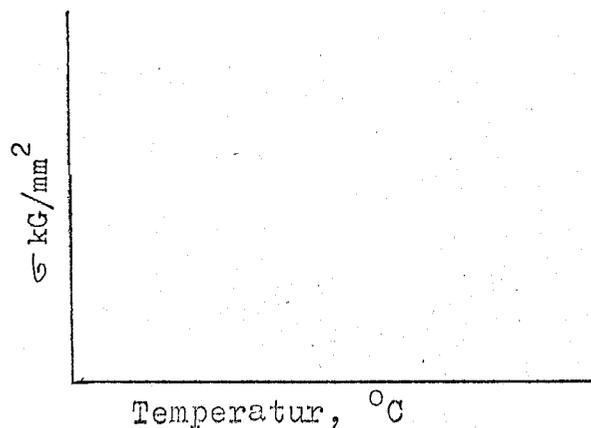


Abb. 2. Spannungszunahme in einem Nitrozelluloselackan-  
strich bei Temperaturanstieg auf 60°

Abbildung 3. Original S. 10, rechte Spalte, linkes Bild  
Übersetzung S. 6 oben

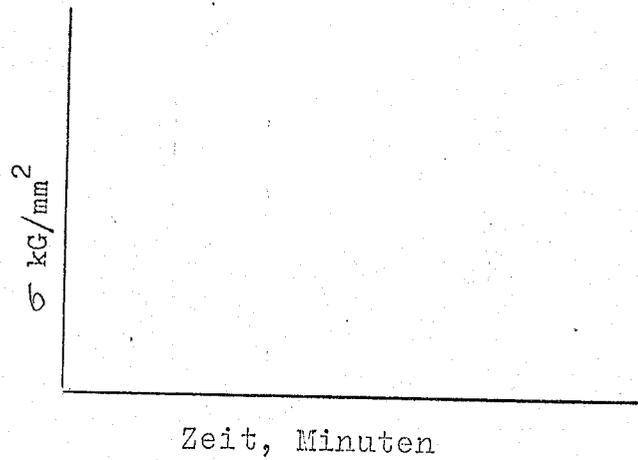


Abb. 3. Abhängigkeit der Spannungen in einem Nitrozelluloselack von der Trocknungsdauer bei 60°

Abbildung 4. Original S. 10, rechte Seite, rechtes Bild  
Übersetzung S. 6 Mitte

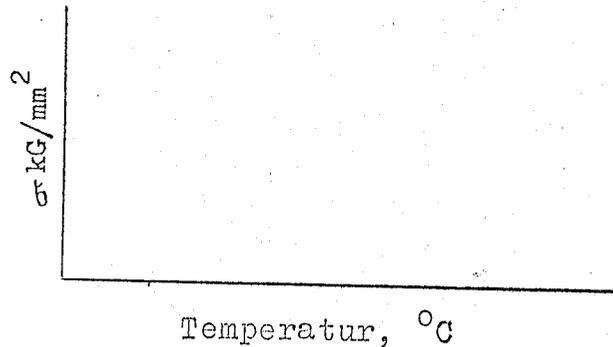


Abb. 4. Einfluß der Abkühlung auf die Veränderung der Spannung in einem Nitrozelluloselack

Abbildung 5. Original S. 10, rechte Spalte unten  
Übersetzung S. 6 Mitte

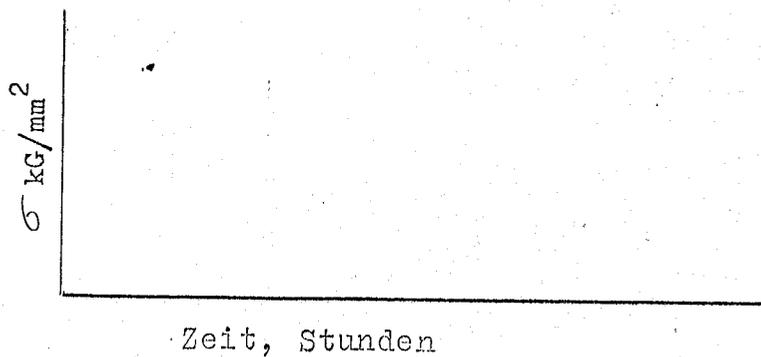


Abb. 5. Veränderung der Spannungen, zeitlich, in einem Nitrozelluloselack bei einer Temperatur von 20°

Abbildung 6. Original S. 11, linke Spalte, linkes Bild  
Übersetzung S. 7 Mitte

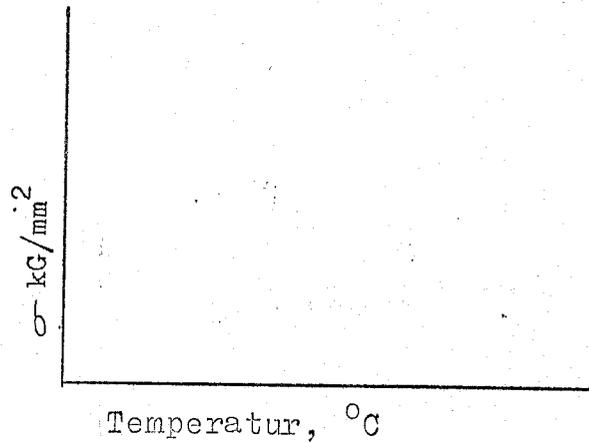


Abb. 6. 6) Spannungszunahme in Lackenstrichen verschiedener chemischer Zusammensetzung bei Temperaturanstieg:

- 1 - Nitrozelluloselack, Temperaturanstieg von 20° auf 60°;
- 2 - KFB-Lack, hier jedoch auf 180°; 3 - FTM-Lack, auf 180°;
- 4 - MFL-Lack, hier auf 100°.

Abbildung 7. Original S. 11, linke Spalte, rechtes Bild  
Übersetzung S. 7 Mitte

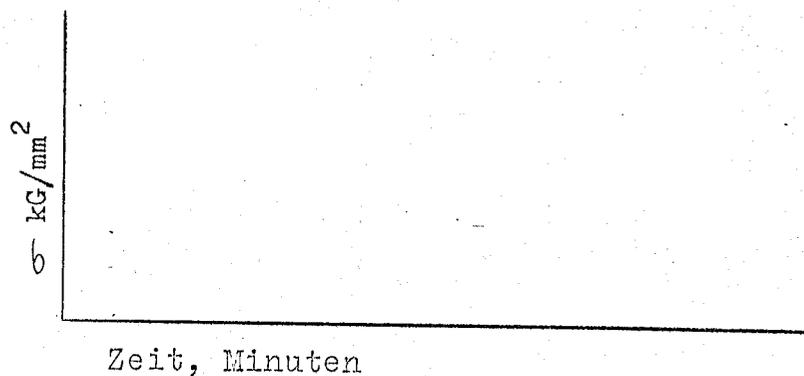


Abb. 7. Abhängigkeit der Spannungen von der Trocknungszeit von Lacken verschiedener chemischer Zusammensetzung:

- 1 - Nitrozelluloselack, Trocknungstemperatur 60° während 1 Stunde; 2 - KFB-Lack, hier 180° und 30 Min.; 3 - FTM-Lack, hier 180° und 1 Stunde; 4 - MFL-Lack, hier 100° und 1 Stunde.

6) Die Abb. 6-9 zeigen die Spannungsveränderung in verschiedenen Lackenstrichen in den aufeinanderfolgenden Lackbildungsstadien.

Abbildung 8. Original S. 11, rechte Spalte  
Übersetzung S. 8 oben

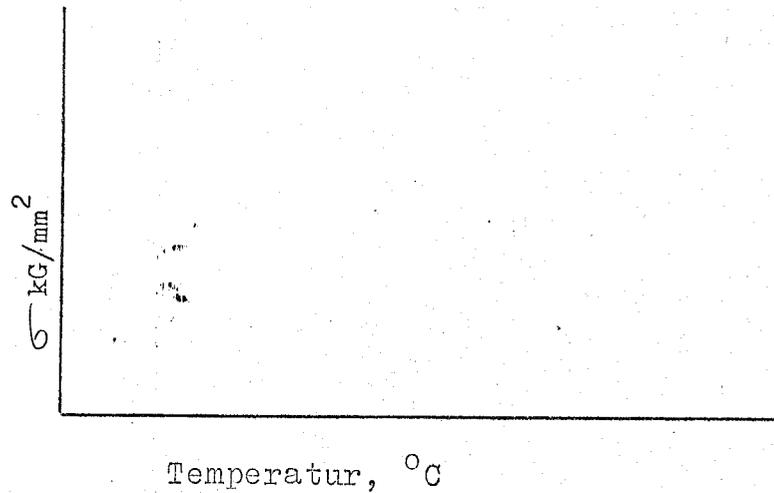


Abb. 8. Einfluß der Abkühlung auf die Spannungsveränderung in Lacken verschiedener chemischer Zusammensetzung:

- 1 - Nitrozelluloselack, Temperatur fällt von 60° auf 20°;
- 2 - KFB-Lack, hier von 180° auf 20°; 3 - FTM-Lack, desgl.;
- 4 - MFL-Lack, hier von 100° auf 20°.

Abbildung 9. Original S. 12, linke Spalte  
Übersetzung S. 8 unten

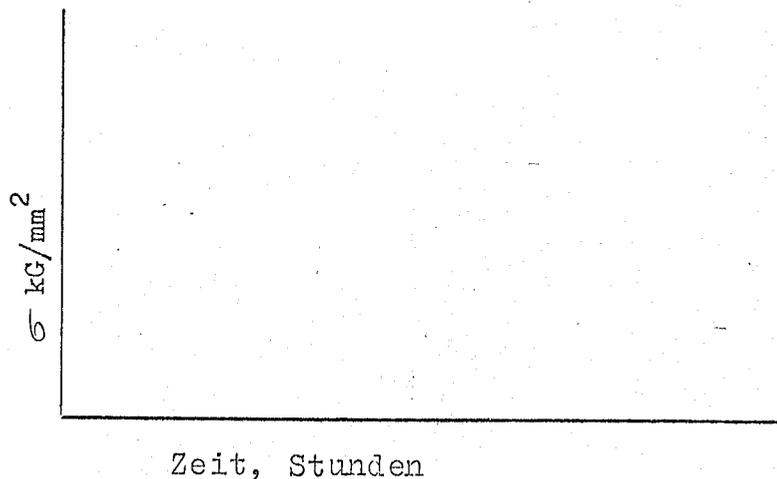


Abb. 9. Spannungsveränderung, zeitlich, in Lacken verschiedener chemischer Zusammensetzung bei einer Temperatur von 20°:

- 1 - Nitrozelluloselack, Trocknungstemperatur 60° während 1 Stunde; 2 - KFB-Lack, hier 180°, 30 Min.; 3 - FTM-Lack, hier 180°, 1 Stunde; 4 - MFL-Lack, hier 100°, 1 Stunde.

T a b e l l e

Original S. 12, rechte Spalte  
Übersetzung S. 10 oben

| lfd.<br>Nr. | Lackbezeichnung | Verfahrensweise<br>der Film-<br>bildung |              | Wert der<br>Maximal-<br>spannungen<br>kg/mm <sup>2</sup> | Krümmungsradius<br>des Films mit<br>einer Folien-<br>unterlage<br>mm |
|-------------|-----------------|---|--------------|--|--|
|             |                 | Tempera-<br>tur °C                      | Zeit<br>Min. |  |  |
| 1           | KFB             |   |              |  |  |
| 2           | FTM             |   |              |  |  |
| 3           | Nitrozellulose  |   |              |  |  |
| 4           | MFL             |   |              |  |  |

Anmerkungen des Übersetzers:

1. Abbildungen im Original wurden nicht in die Übersetzung übernommen. Die Texte der Abbildungen sind an die "Literatur" angehängt.
2. Bei Ausdrücken in eckiger Klammer <> handelt es sich um eine Übersetzungsvariante, bei denen in anderer eckiger Klammer [] um eine Ergänzung.
3. Die Literaturangaben des Originals wurden, soweit dies dem Übersetzer möglich war, berichtigt und ergänzt.

Stuttgart, den 24. September 1974

i.A.

*Ottmar Pertschi*

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer

ная работа отгонной аппаратуры. Аммиак из кубовых растворов должен отгоняться почти полностью, так как уже при содержании 0,0002% вес. аммиака в отходящих кубовых растворах производительность системы снижается на 5%, а при 0,001% вес. аммиака в кубовых растворах установка будет работать вхолостую, поскольку весь накапливаемый изотоп  $N^{15}$  будет уходить с кубовыми растворами.

На приведенном выше рис. 2 представлена схема отгонки, которая обеспечивает концентрацию  $NH_3$  в отходящих кубовых растворах 0,0002% вес. при следующих условиях. Высота отгонной колонны 1 первого каскада—3 м, высота отгонной колонны 2 второго каскада—1,5 м. Соответственно диаметры—200 мм и 100 мм. Насадка отгонных колонн—кольца Рашига из нержавеющей стали  $10 \times 10 \times 0,3$  мм. Время пребывания раствора в кубе—не менее 1 часа. Расход электроэнергии на испарение—0,9 *квт-ч* на 1 л поступающего в установку раствора  $NH_4NO_3$ . Концентрация NaOH в отходящем из куба растворе—не ниже 0,6 н.

Основным показателем нормальной работы установки является строгое постоянство перепадов давления в разделительных колоннах, измеряемое водяным 18 и ртутным 19 дифманометрами.

Изменение перепада давления свидетельствует о нарушении какого-нибудь из показателей, режима: количества поступающих в час растворов  $NH_4NO_3$  или NaOH, давления в системе и др.

Контрольно-измерительные приборы для измерения этих показателей—дифманометры 18 и 19, расходомеры 20, манометры 21, вольтметры, амперметры, световая сигнализация вращения валов горизонтальных колонн и питания второго каскада вы-

носятся на щит управления. На щите управления устанавливаются также самопишущие приборы 22 и 23 для непрерывной регистрации температур в кубах и в низу разделительных колонн и для непрерывной записи концентрации аммиака в кубовых растворах. Ежедневно масспектрометрически анализируются пробы  $NH_4NO_3$  из обоих каскадов на содержание  $N^{15}$  и колориметрически определяется содержание  $NH_3$  в паровой фазе кубов.

#### Выводы

Исследования по концентрированию тяжелого изотопа азота в эффективных насадочных и в горизонтальных механических разделительных колоннах показали, что сочетание этих колонн дает возможность осуществить промышленную установку для производства высококонцентрированного  $N^{15}$  с минимальным количеством каскадов, колонн и дозирующих насосов. Применение горизонтальной механической колонны устраняет серьезный недостаток установки с насадочными колоннами—затрату времени, труда и энергии на восстановление распределения концентрации после вынужденных остановок. Расположение установок в цехах аммиачной селитры почти исключает затраты на сырье.

#### Литература

1. I. Kirschenbaum и др., J. Chem. Phys., № 7, 44 (1947).
2. H. G. Thode, H. C. Urey, J. Chem. Phys., № 7, 34 (1939).
3. Becker, Baumgartel, Z. Naturforsch., 1, 119, 514 (1946).
4. Sugimoto, R. Nakane, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 153 (1951).

Nur zu persönlichem Gebrauch  
des Bestellers bestimmt.

HESSISCHE LANDES- UND  
HOCHSCHULBIBLIOTHEK  
61 DARMSTADT, Schloß

## Возникновение напряжений при формировании лаковых пленок

Академик В. А. КАРГИН,

кандидат химических наук Т. И. СОГОЛОВА и М. И. КАРЯКИНА

Известно, что при одном и том же химическом составе лакокрасочные покрытия могут обладать различными свойствами. Одной из основных причин этого является, повидимому, то, что при различных температурных и временных режимах образования пленок в них возникают напряжения. Эти напряжения в зависимости от условий протекания релаксационных процессов могут сохраняться длительное время и способствовать преждевременному разрушению покрытий.

Все литературные данные<sup>1-5</sup> практически относятся к исследованию пленок, тем или иным способом снятых с подложки. Такие исследования не могут дать прямых указаний о величине напряжений, возникающих при образовании пленок на твердой подложке.

Общая схема возникновения напряжений в пленках была дана в работе В. А. Каргина и М. И. Штединг<sup>6</sup> и подробно развита П. В. Козловым и Р. В. Зуевой<sup>7,8</sup>. В ряде работ зарубежных авторов<sup>9-13</sup>

также отмечалось, что лаковые покрытия находятся в напряженном состоянии.

Однако во всех предыдущих исследованиях, посвященных изучению механических свойств лакокрасочных покрытий, не было работ, в которых бы количественно оценивались напряжения, возникающие в пленках в процессе пленкообразования. Кроме того, до настоящего времени не изучались релаксационные процессы, происходящие в пленках в процессе их образования, и не существовало метода оценки напряжений в пленках, нанесенных на металлическую подложку.

Задачей настоящей работы являлось определение напряжений в лакокрасочных покрытиях, возникающих в процессе пленкообразования, изучение напряжений в пленках в зависимости от их состава и режима образования и разработка метода оценки напряжений в лакокрасочных покрытиях на жесткой подложке.

В качестве объектов исследования были взяты следующие лаки различного химического состава:

- 1) Нитроцеллюлозный лак: раствор нитроцеллюлозы и смеси органических растворителей с добавлением резинолковой смолы<sup>14</sup>.
- 2) Лак МФД: раствор мочевино-формальдегидной и алкидной смол в органических растворителях<sup>15</sup>.
- 3) Лак ФТМ: раствор феноло-формальдегидной смолы, модифицированной тунгвовым маслом в ксилоле.
- 4) Лак КФБ: раствор крезоло-формальдегидной смолы и поливинилбутираля\* в смеси спирта и циклогексанаона.

Для исследования механизма процесса пленкообразования и выяснения причины возникновения напряжений в лаковых покрытиях при их формировании необходимо было измерять напряжения, возникающие в пленках с самого начала испарения растворителей. Однако сформировать свободную пленку без подложки невозможно из-за текучести раствора. В то же время наличие жесткой, не деформируемой подложки не дает возможности измерять напряжения обычными механическими приемами. Эту трудность можно избежать, применяя или жидкие подложки (металлическую ртуть) или твердые легко деформируемые подложки, обладающие малой жесткостью.

Следует заметить, что при применении жидкой подложки возникают экспериментальные трудности, связанные с невозможностью ограничить размеры образца. Поэтому мы остановились на бумажных подложках, которые обеспечивали требуемую деформируемость и обладали весьма низким модулем упругости. При выборе сорта бумаги следовало учитывать изменение размера бумаги при воздействии тех или иных растворителей. Взятая нами для исследования бумага\*\* не изменяла своих размеров при воздействии спирта, ацетона, ксилола и других растворителей.

Поскольку специфической особенностью жесткой подложки является недеформируемость, а в наших опытах применялась гибкая подложка, то для сохранения неизменности ее размеров она в слегка натянутом состоянии закреплялась в зажимах динамометра, расстояние между которыми было постоянным во всех опытах.

Основные исследования проводились на приборе типа Поляны<sup>16</sup>, в котором возникавшие усилия измерялись по отклонению светового луча, проектировавшегося на шкалу прибора.

По сечению образца ( $S$  мм<sup>2</sup>) и усилию ( $P$  кг) рассчитывались напряжения ( $\sigma$  кг/мм<sup>2</sup>), возникавшие в пленках в процессе их образования.

Образцы готовились следующим образом: бумага толщиной 0,03 мм нарезалась в виде полос длиной 140 мм, шириной 30 мм. Нижняя и верхняя части полоски прокрашивались лаком и после высушивания заправлялись в зажимы прибора. При этом отмечалось деление шкалы, соответствовавшее отсутствию напряжений в образце. Затем на полосу

\* ТУ МХП 1382—49.

\*\* Артикул 028.

сплошной лаковой слой толщиной 0,015—0,050 мм.

После включения обогрета растворитель улетучивался, и в образовавшейся пленке возникали напряжения, которые могли быть непосредственно измерены. Для контроля были проведены опыты, в которых в качестве образцов бралась необработанная бумажная или металлическая подложка. В обоих случаях прогрев в интервале температур от 20 до 180° и последующее охлаждение не привели к смещению светового луча на шкале.

Для того чтобы правильно оценить величины напряжений, возникающих в лакокрасочных покрытиях в эксплуатационных условиях, были проведены также исследования на металлической подложке.

Поскольку на приборе Поляны такие исследования проводить нельзя, нами был разработан другой метод. На металлическую фольгу различных размеров наносился слой лака. После образования пленки вследствие возникающих в ней напряжений фольга закручивалась.

Опытным путем было установлено, что целесообразно применять фольгу марки ФГ\* толщиной 0,05 мм, длиной 30 мм и шириной 13 мм с рабочей частью для покрытия лаком длиной 25 мм и шириной 13 мм.

В этих условиях была установлена связь между радиусом кривизны закрученной подложки и величиной напряжений, возникающих в пленках при их образовании.

Эти опыты проводились следующим образом: тщательно разглаженная фольга нарезалась ножницами на полоски указанных размеров. Затем на одну сторону полоски фольги наносился слой лака определенной толщины, но не по всей длине полоски, а на протяжении 25 мм (с одного края 5 мм оставалось не окрашенным). Образцы подвешивались на проволоках толщиной 0,1 мм на специальные рамки, помещались в термостат и прогревались различное время в зависимости от температуры сушки лака. После прогрева образцы вынимались из сушильного шкафа и охлаждались. При этом в лаковых пленках, нанесенных на металлическую подложку, возникали напряжения, которые приводили к изгибу фольги в той или иной степени.

Для измерения радиуса кривизны были вычерчены концентрические круги различных диаметров. Диаметр каждого последующего круга увеличивался на 10 мм. Прикладывая образцы с образовавшейся пленкой к соответствующим по кривизне концентрическим кругам, мы оценивали радиус кривизны для различных лаковых покрытий.

### Результаты экспериментальных исследований

1. Прежде всего были изучены напряжения, возникающие в таких лаковых покрытиях, у которых даже при повышенных температурах процесс пленкообразования происходит без химических реакций. С этой целью был взят нитроцеллюлозный лак\*\*.

\* ОСТ МПТУ 2104—49.

\*\* Все исследования, описанные в разделах 1 и 2, проводились на приборе типа Поляны; в качестве подложки применялась бумага.

Исследования велись при температурах 20 и 60°. Опыты при температуре 20° продолжались в течение различного времени от 24 до 120 час., а при 60° — в течение 4 час.

На рис. 1 показано, что уже через 1 час напряжения достигали значений 0,1 кг/мм<sup>2</sup>, а через 24 часа достигали 0,6 кг/мм<sup>2</sup> и затем оставались неизменными в течение последующих 72 час. Рост напряжений в течение первых 24 час. опыта обусловлен тем, что по мере улетучивания растворителя объем пленки уменьшался, а возникавшие в ней напряжения из-за сравнительно низкой температуры не успевали релаксировать. Сохранение напряжений в нитролаковой пленке после 24 час. сушки при 20° связано с окончанием процесса испарения и, следовательно, с прекращением изменения объема, приводившего к росту напряжений; релаксационные же процессы при такой низкой температуре и при столь длительном времени практически уже не заметны.

Проведение аналогичных опытов при 60° показало, что вначале, при подъеме температуры, наблюдается незначительное повышение возникающих в пленке напряжений до значений 0,12 кг/мм<sup>2</sup> (рис. 2).

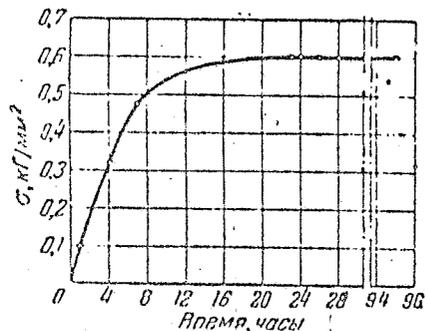


Рис. 1. Зависимость напряжений в нитроцеллюлозном лаковом покрытии от продолжительности сушки при 20°.

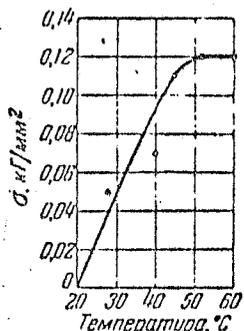


Рис. 2\*. Рост напряжений в нитроцеллюлозном лаковом покрытии при подъеме температуры до 60°.

Следует отметить, что при дальнейшем прогреве нитроцеллюлозного лака при температуре 60° напряжение возрастало до 0,16 кг/мм<sup>2</sup>, а затем сохранялось в течение 4 час. Прогрев обычно осуществлялся в течение 1 часа (рис. 3).

Характерно, что нарастание напряжений наблюдается уже с самого начала опыта еще до того, как установилась требуемая температура. Это связано со значительной скоростью улетучивания растворителя.

Из сравнения рис. 1 с рис. 2 и 3 видно, что при 60° напряжения, возникающие в пленках при их образовании, в три-четыре раза ниже по своим значениям, чем у пленок, полученных при 20°. Это связано с тем, что при повышении температуры скорость релаксационных процессов очень велика, и напряжения, возникающие из-за интенсивного улетучивания растворителей, успевают быстро релаксировать.

Рис. 2-5 последовательно описывают изменение напряжений в одном и том же материале на различных стадиях процесса пленкообразования.

На рис. 4 показано, что по мере охлаждения образца с 60 до 20° (охлаждение происходит в течение 40 мин.) наблюдается возрастание напряжений в пленке до значений 0,5 кг/мм<sup>2</sup>. Возникновение этих напряжений связано с сокращением размеров образцов при охлаждении и зависит от линейного коэффициента расширения лаковой пленки. После установления температуры напряжения в пленке практически сохраняются еще около часа, а затем при

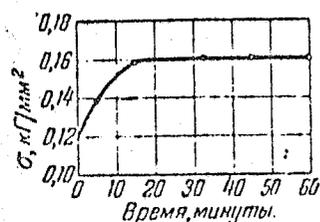


Рис. 3. Зависимость напряжений в нитроцеллюлозном лаке от продолжительности сушки при 60°.

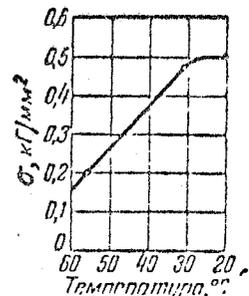


Рис. 4. Влияние охлаждения на изменение напряжений в нитроцеллюлозном лаке.

постоянной температуре обнаруживается постепенный релаксационный спад напряжений до значений 0,2 кг/мм<sup>2</sup> (рис. 5). Следует отметить, что процесс спада напряжения происходит в течение 4-5 час.

Если процесс пленкообразования полностью прошел и получившуюся пленку после охлаждения вновь нагреть и охладить, то в ней возникают те же максимальные исходные напряжения, которые были до охлаждения. Такие опыты проводились со всеми исследованными лаками. Таким образом, можно разграничить напряжения, сохраняющиеся в пленках после протекания релаксационных процессов, от напряжений, которые возникают из-за термического сжатия пленок.

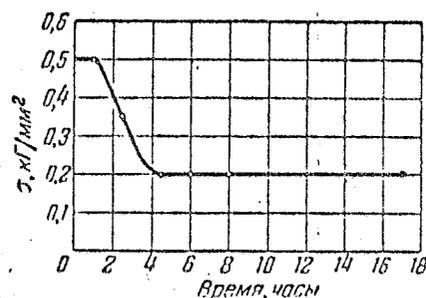


Рис. 5. Изменение напряжений во времени в нитроцеллюлозном лаке при температуре 20°.

На примере нитролака можно установить механизм возникновения напряжений в пленках, получаемых из растворов. В начальной стадии происходит испарение растворителя и уменьшение объема раствора пленкообразующих веществ. По мере улетучивания растворителя возрастает вязкость системы. Уменьшение объема раствора в условиях ограничения возможности изменения длины приводит к возникновению напряжений. При охлаждении пленки возникают дополнительные деформационные

Условия, обусловленные различием коэффициентов линейного расширения сформированной пленки и подложки, что приводит к росту напряжений.

2. Представлялось существенным изучить напряжения в лаковых покрытиях различного химического состава, возникающие в процессе пленкообразования. Пленкообразование велось при режиме, соответствующем обычно применяемому при нанесении исследуемых лаков.

На рис. 6 представлен рост напряжений в лаковых покрытиях различного химического состава в процессе подъема температуры, а на рис. 7 приведены графики зависимости напряжений от времени прогрева при постоянной температуре сушки данного лака.

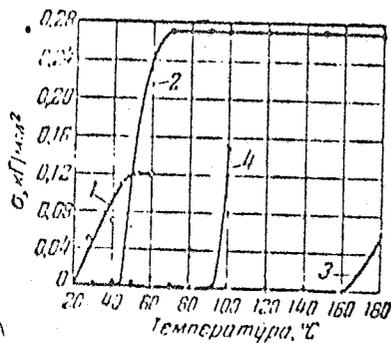


Рис. 6. Рост напряжений в лаковых покрытиях различного химического состава при подъеме температуры:

1—нитроцеллюлозный лак, подъем температуры от 20 до 60°; 2—лак КФБ, то же до 180°; 3—лак ФТМ, то же до 180°; 4—лак МФЛ, то же до 100°.

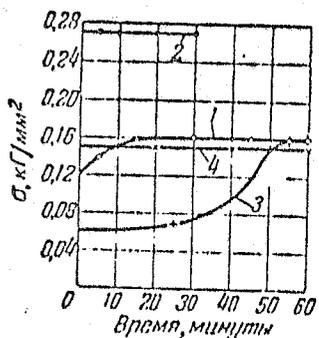


Рис. 7. Зависимость напряжений от времени сушки лаков различного химического состава:

1—нитроцеллюлозный лак, температура сушки 60°, в течение 1 часа; 2—лак КФБ, то же 180° и 30 мин.; 3—лак ФТМ, то же 180° и 1 час; 4—лак МФЛ, то же 100° и 1 час.

Обычно процесс пленкообразования осуществляется при повышенных температурах в изотермических условиях. В некоторых лаках при сушке в изотермических условиях наблюдается дополнительный рост напряжений. Это связано с тем, что при температурах сушки происходит дальнейшее испарение высококипящих растворителей и в пленках наиболее интенсивно протекают химические реакции. Оба эти процесса ведут к дополнительному сокращению размеров пленок и возникновению заметных напряжений, поскольку пленка нанесена на жесткую подложку.

Из данных, представленных на рис. 6—9, можно судить о тех сложных процессах, которые происходят в пленках при их образовании. У всех исследуемых лаков скорость улетучивания растворителей в условиях сушки велика, а скорость протекания релаксационных процессов, повидимому, недостаточна для снижения напряжений, поэтому уже в начале сушки при повышенной температуре наблюдается рост напряжений. Очевидно, что в начальный момент сушки, когда раствор еще находится в вязко-текучем состоянии, в пленках не обнаруживаются ощутимые напряжения. Лишь только тогда, когда значительная часть растворителя

\* Рис. 6—9 показывают изменение напряжений в различных лаковых покрытиях на последовательных стадиях пленкообразования.

улетучится, наблюдается заметное нарастание и прижений.

Максимальное значение напряжений в пленке возникает в период охлаждения от температуры формирования образцов до комнатной температуры (~20°). Это обусловлено различными коэффициентами линейного расширения пленки и подложки (рис. 8).

В результате проведенных опытов оказалось возможным оценить количественно максимальные напряжения, возникающие в пленках различного химического состава в процессе пленкообразования. Значение максимальных напряжений в лаке КФБ (при температуре опытов) составляло 1,8 кг/мм<sup>2</sup>, в лаке ФТМ—1,6 кг/мм<sup>2</sup>, в нитроцеллюлозном лаке—0,5 кг/мм<sup>2</sup> и в лаке МФЛ—0,4 кг/мм<sup>2</sup>. Поскольку максимальные напряжения, возникающие в пленках, зависят от температур, при которых происходит формирование пленок, приведенные значения напряжений соответствуют указанным выше условиям опытов.

Следует заметить, что при температурах порядка 30—20° в лаковых пленках в течение некоторого времени напряжения остаются неизменными\*. Это связано, повидимому, с тем, что релаксационные процессы, протекающие в пленках, компенсируют друг друга; действительно, релаксационные процессы, протекающие в связи с постепенным возрастанием плотности упаковки молекул, ведут к росту напряжений в пленках, а релаксационные процессы, обусловленные ориентацией молекул, способствуют снижению напряжений в пленках.

Дальнейшее пребывание образцов при температуре ~20° приводит к тому, что релаксация объема становится малой и остается процесс спада напряжения, обусловленный дальнейшей ориентацией молекул.

Представлялось существенным выяснить, какие напряжения практически сохраняются в пленках различного химического состава после их формирования. С этой целью образцы (после сушки) выдерживались длительное время при комнатной температуре и измерялось уменьшение напряжений во времени. Эти данные представлены на рис. 9. Оказалось, что у лаков ФТМ и КФБ сохранялись высокие напряжения. Как известно, в этих лаках при высоких температурах происходят химические процессы, приводящие к образованию сетчатых

\* Возможно, в этом температурном интервале имеется пологий максимум напряжений, который не удается экспериментально измерить.

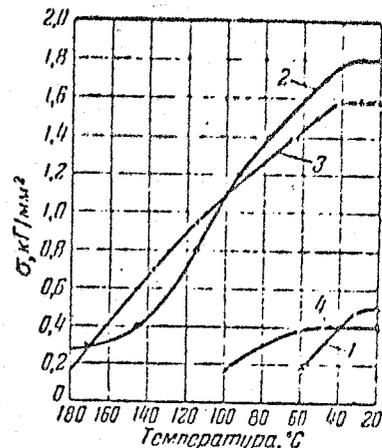


Рис. 8. Влияние охлаждения на изменение напряжений в лаках различного химического состава: 1—нитроцеллюлозный лак, температура снижалась от 60 до 20°; 2—лак КФБ, то же от 180 до 20°; 3—лак ФТМ, то же; 4—лак МФЛ, то же от 100 до 20°.

структур. Возникновение сетчатой структуры вызывает уменьшение объема, увеличивая внутренние напряжения. Кроме того, наличие сеток устраняет текучесть, а это приводит к тому, что напряжения в лаковых пленках не могут полностью исчезать, т. е. в этих случаях появляются истинные остаточные напряжения. Именно с этими особенностями строения лаков ФТМ и КФБ и связаны наблюдаемые в наших опытах высокие остаточные напряжения.

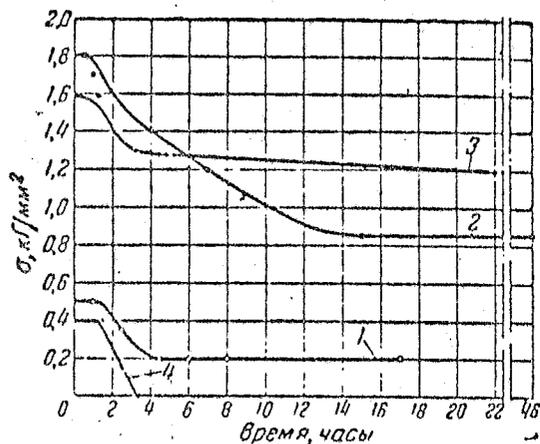


Рис. 9. Изменение напряжений во времени в лаках различного химического состава при температуре 20°:

1—нитроцеллюлозный лак, температура сушки 60° в течение 1 часа; 2—лак КФБ, то же 150°, 30 мин.; 3—лак ФТМ, то же 180°, 1 час; 4—лак МФЛ, то же 100°, 1 час.

Полное отсутствие напряжений у мочевино-формальдегидных лаков связано, по видимому, с наличием большого количества малолетучих растворителей и пластификатора и, возможно, линейным характером строения этих молекул.

Нитролаковые пленки занимают промежуточное положение—в них происходит спад напряжений до значений порядка 0,2 кг/мм².

3. Исследования, проведенные с лакокрасочными пленками, показали, что во всех случаях в процессе пленкообразования в них возникают напряжения.

Выше уже было указано, что, поскольку в эксплуатационных условиях обычно применяется металлическая подложка, являлось существенным разработать такой метод, с помощью которого можно оценивать напряжения, существующие в лаковых пленках, нанесенных на металлическую подложку. Методом оценки напряжений, возникающих в пленках, был радиус кривизны подложки, изгибающейся при образовании пленки.

В зависимости от величины напряжений изгиб фольги был различным. Чем больше было напряжение, возникающее в пленке, тем значительнее изгибалась фольга (радиус кривизны уменьшался).

На основании полученных данных представлялось существенным выяснить, в какой мере напряжения в пленках, которые оценивались на приборе типа Поляни, находятся в соответствии с данными, полученными при изгибании фольги, покрытой лаковой пленкой.

Если составить таблицу, в которой расположит лаки по возрастающим значениям радиусов кривизны фольги, то оказывается, что им соответствуют убывающие значения напряжений в пленках, полученные измерением на приборе типа Поляни (толщины пленок в том и другом случаях были одинаковыми).

| № | Наименование лака          | Режим формирования пленки |            | Величина максимальных напряжений кг/мм² | Радиус кривизны фольги мм |
|---|----------------------------|---------------------------|------------|---|---------------------------|
|   |                            | температура °С            | время мин. |   |                           |
| 1 | КФБ . . . . .              | 180                       | 30         | 1,8                                     | 40                        |
| 2 | ФТМ . . . . .              | 180                       | 60         | 1,6                                     | 55                        |
| 3 | Нитроцеллюлозный . . . . . | 60                        | 60         | 0,5                                     | 90                        |
| 4 | МФЛ . . . . .              | 100                       | 60         | 0,4                                     | 100                       |

Таким образом удалось установить связь между радиусом кривизны пленки, нанесенной на металлическую подложку, и теми максимальными напряжениями, которые измерены на приборе типа Поляни.

В лаковых покрытиях, нанесенных на подложку из фольги, мы имели возможность оценивать только максимальные напряжения, поскольку в лаковых пленках при охлаждении возникают напряжения превышающие по своим значениям предел упругости фольги, и минимальные напряжения при таких условиях опыта измерять нельзя.

#### Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что механизм процесса пленкообразования является единым для лаков различного химического состава. Процесс пленкообразования всегда сопровождается возникновением напряжений, причем напряжения образуются в том случае, когда лаковые пленки нанесены на твердую, недеформируемую подложку. Если формирование пленки происходит без подложки то по мере удаления растворителей наблюдается уменьшение объема пленки, а затем, вследствие усадки, пленка свободно сокращается и напряжения в ней не возникает. Если пленка нанесена на твердую, недеформируемую подложку, то усадка происходит не может и поэтому в пленке возникают напряжения, в первом приближении равные произведению величины задержанной усадки на модуль упругости полученного лакового покрытия.

Существует два источника возникновения напряжений в пленках, сформированных на твердой подложке.

Первый источник—уменьшение объема формируемой пленки из-за испарения растворителей или протекания химических реакций, приводящих к уменьшению объема. Эти напряжения возникают при температуре образования пленок.

Второй источник возникновения напряжений обусловлен высокими температурами пленкообразования. Поскольку процесс формирования лаковых пленок, нанесенных на металлическую подложку,

дальность протекает и заканчивается при высоких температурах, охлаждение лакового покрытия с подложкой, естественно, приводит к росту напряжений. Пестичиком этих напряжений является различие коэффициентов линейного расширения пленки и подложки. Следовательно, изучая возникающие напряжения, необходимо разграничить эти две категории явлений и оценить роль каждого из них.

В тех случаях, когда процесс пленкообразования происходит при температуре  $< 20^\circ$ , возникающие напряжения обусловлены только процессом испарения растворителей и релаксационными процессами, протекающими в пленках.

В случае формирования пленок при повышенных температурах, наряду с испарением растворителей и химическими превращениями, существенное значение имеет термическое сжатие, обусловленное различными коэффициентами линейного расширения пленки и подложки. Очевидно, что эта величина будет тем больше, чем выше температура формирования пленки. При разработке температурного режима образования пленок следует применять такой режим, при котором обеспечивается процесс отверждения лаковых покрытий. При этом, чем ниже температура формирования пленок, тем меньше будут напряжения, возникающие из-за различных температурных коэффициентов расширения пленки и подложки, но тем больше будут напряжения, возникающие из-за уменьшения скорости протекания релаксационных процессов.

Следовательно, два основных источника возникновения напряжений различным образом зависят от температуры.

В заключение заметим, что релаксационные процессы, протекающие в пленках, складываются из релаксации объема—процесса постепенного возрастания плотности упаковки молекул, приводящего к повышению напряжений, и процесса релаксации, обусловленного ориентацией молекул, приводящего к понижению напряжений.

1. Установлен механизм возникновения напряжений в лакокрасочных покрытиях в процессе пленкообразования.

2. Разработан метод, позволяющий количественно оценивать напряжения в лаковых покрытиях. Метод дает возможность изучать напряжения, возникающие в процессе пленкообразования, и измерять изменение напряжений в готовой пленке с течением времени.

3. Разработан второй метод оценки напряжений, возникающих в лаковых пленках, по радиусу кривизны металлической подложки, на которую они нанесены.

4. Изучен процесс пленкообразования лаков различного химического состава и определены возникающие при этом напряжения.

Литература

1. K. Hunt, W. Lansing, Ind. Eng. Chem., 27, 26 (1935).
2. М. Г. Шикер, ЖПХ, 12, № 12, 1723, 1939 (1939).
3. А. В. Памфилов, ЖПХ, 20, № 7, 676, (1947).
4. S. Magoon, Ind. Eng. Chem., 44, № 7, 1633 (1952).
5. A. Elm, Offic. Digest, 346, 751, 774 (1953).
6. В. А. Каргин и М. И. Штедлинг, ЖФХ, 20, № 7, 727 (1946).
7. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. В. Зуева, ЖФХ, 17, № 5—6, 318 (1943).
8. Р. В. Зуева, кандидатская диссертация (1946).
9. W. König, Farben-Zeitung, 16, № 45, 244, 261, 275 (1940); 3, № 46, 50 (1941); 3, № 47, 65 (1941).
10. A. Bloom, Chem. Appar., 5, 5 (1937).
11. W. König, Korrosion u. Metallschutz, 1,5 (1943).
12. J. Jenkins, Ind. Eng. Chem., 19, № 12, 1356 (1927).
13. C. Bogin, Paint, Oil-Chem. Rev., 113, № 6, 24, 40 (1950).
14. М. С. Свердлин, Д. О. Визнер, С. М. Чернов, Е. Е. Гамбарделло, Булл. обм. опытом лакокрас. пром., № 4, 48 (1953).
15. В. В. Жебровский, Н. Н. Козлов, Г. Л. Томащиская, П. М. Романова, А. П. Харац, Булл. обм. опытом лакокрас. пром., № 5, 40 (1953).
16. С. В. Якубович, Испытание лакокрасочных материалов и покрытий, Госхимиздат, 1952.

## Пути дальнейшего внедрения новой техники на горных предприятиях МХП

А. Н. АНДРЕИЧЕВ

На горных предприятиях Министерства химической промышленности за последние четыре года достигнуты существенные успехи как в отношении степени использования машинного оборудования, так и в отношении внедрения новой техники.

На калийных рудниках ручной труд навальщиков сведен к минимуму, применены более совершенные методы очистной выемки, улучшилось использование электросверл и скреперных лебедок; на горноподготовительных и очистных работах применены комбайны; на подземных фосфоритных и некоторых серных рудниках введена электровозная откатка; на открытых фосфоритных рудниках используются

шагающие экскаваторы, мощные трехкубовые механические лопаты и т. д.

В результате этого резко возросла производительность труда горнорабочего и значительно увеличился выпуск минеральных удобрений (табл. 1, 2).

Таблица 1  
Выработка на одного горнорабочего в натуре, % к 1950 г.

| Наименование продукции       | 1951 г. | 1952 г. | 1953 г. | 1954 г. | 1955 г. (план) |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------------|
| Калийные удобрения . . . . . | 111,7   | 121,7   | 132,8   | 135,0   | 188,3          |
| Фосфоритная мука . . . . .   | 110,3   | 123,8   | 126,7   | 152,6   | 196,3          |