

## Fundamenteel Verfonderszoek

door Dr. N. A. Brunt

Centraal Laboratorium en Verfinstituut T.N.O.

Bibliotheek Hoofdkantoor TNO  
's-Gravenhage



Centraal Laboratorium T.N.O., Julianalaan 134, Delft

---

Overdruk uit de Verfkroniek XXVIII, nr. 3, Maart 1954, pag. 59—65.

# Fundamenteel Verfonderszoek

door Dr. N. A. Brunt.  
Centraal Laboratorium en Verfinstituut T.N.O.

## SAMENVATTING.

*Nauwkeurige meting van de mechanische eigenschappen van de vrije verffilm maakt het in de eerste plaats mogelijk een voorspelling te doen over de duurzaamheid van het materiaal tegen barstvorming en glansverlies en opent in de tweede plaats perspectieven voor een beter inzicht in de werking van harsen en andere componenten, die gebruikt worden bij de samenstelling van het verfbindmiddel.*

*Na een uiteenzetting van de phaenomenologische theorie der elasticiteit bij kleine deformaties, volgt een bespreking van de molecuulair-kinetische betekenis dezer verschijnselen. De theorie wordt nader toegelicht aan een experimenteel onderzoek naar de mechanische eigenschappen van twee vernissen, één bestaande uit lijnolie-standolie en één gestookt uit lijnolie-standolie en colophonium. Uit de metingen komt niet alleen de werking van de harde hars duidelijk naar voren, maar blijkt ook, dat de harscomponent met de olie reageert onder vorming van grotere moleculaire complexen, die reactief zijn met water. De duurzaamheidsverschillen tussen beide vernissen zijn geheel in overeenstemming met de resultaten der metingen. De ongunstige werking van colophonium is het effect van de verhoogde watergevoeligheid.*

*Een experimenteel onderzoek van vier verven, waarvan de volgorde in duurzaamheid ondubbelzinnig was vastgesteld en waarbij de mechanische eigenschappen nauwkeurig werden bepaald, bevestigt, dat deze metingen de mogelijkheid bieden een prognose te maken over het gedrag van het materiaal onder verschillende praktijkomstandigheden.*

## Wat is fundamenteel onderzoek?

Materiaalonderzoek zullen we fundamenteel noemen als we trachten dat materiaal te beschrijven en de eigenschappen te verklaren door middel van goed gedefinieerde chemische en fysische begrippen. Wanneer we zeggen, dat een stof hard of taai is, of is samengesteld uit lijnolie en colophonium gebruiken we voor de beschrijving van ons materiaal begrippen, die zijn ontleend aan de alledaagse ervaring en die bij gebrek aan een nauwkeurige omschrijving steeds behept blijven met de vaagheid die aan die ervaring eigen is. Daardoor zijn dergelijke qualificaties ook heel moeilijk voor enigszins nauwkeurige meting toegankelijk. Anders is het wanneer we trachten de eigenschappen van ons materiaal uit te drukken in b.v. een viscositeit, een elasticiteitsmodulus, een diëlectrische constante of als we de samenstelling willen beschrijven door de chemische verbindingen aan te geven, die de stof bevat of de grootte van de moleculen, die er in aanwezig zijn. Deze tweede wijze van beschrijving zullen we fundamenteel noemen.

Ongetwijfeld hebben zowel de fundamentele als de meer praktische wijze van onderzoek hun voor- en nadelen. In het volgende geven we nu een kort verslag van de principes, de opzet en het doel van het fundamentele verfonderszoek, dat in het Centraal Laboratorium T.N.O. is verricht en een samenvatting van de tot dusver bereikte resultaten.

## Doel van het onderzoek.

Een fundamenteel onderzoek kan in verschillende richtingen gaan. Het kan meer chemisch of meer fysisch zijn georiënteerd en ook elk van deze richtingen kan weer nader worden gepreciseerd. Voor het verfonderszoek viel de keuze op het onderwerp: de mechanische eigenschappen van de vrije verffilm. Waarom werd juist dit complex van vragen zo belangrijk geacht?

In het algemeen is de praktische gebruikswaarde van een bepaald materiaal in hoge mate door zijn mechanische qualiteiten bepaald. Dat is ook het geval bij verf. De vraag naar de kwaliteit van verf is een duurzaamheidsprobleem. De eis, die we aan een goede verf stellen is: bestendigheid tegen invloed van weer en wind, behoud van glans en kleur, voldoende weerstand tegen beschadiging door krassen en stoten en al deze qualiteiten zijn een direct gevolg van bepaalde mechanische eigenschappen. Misschien zal iemand hier willen opmerken, dat zulks waarschijnlijk wel het geval is voor zo'n eigenschap als krasvastheid maar dat glansverlies en aantasting door weer en wind toch waarschijnlijk wel het gevolg zullen zijn van chemische reacties, die ontstaan door inwerking van zuurstof, water en licht. We moeten ons echter realiseren, dat die chemische reacties hoogstens indirecte oorzaken kunnen zijn. Barstvorming kan nu eenmaal niet anders tot stand komen dan als een gevolg van spanningen, die in de

verlaag hebben gewerkt en die waren opgewekt door bepaalde geforceerde deformaties, die het materiaal moest ondergaan door werking van de ondergrond of door veranderingen van de temperatuur en de luchtvochtigheid. Willen we dus het effect van dergelijke chemische reacties controleren, dan moeten we eerst in staat zijn de mechanische eigenschappen, waarin deze reacties zich uiten, te meten. Ook glansverlies en verkleuring door vuil-aanhechting is in eerste instantie weer een mechanische kwestie. Het is een oppervlaktebeschadiging door vorming van microbarsten en kleine putjes, die grotendeels het gevolg zijn van opvallend vuil en stof. De chemische reacties, die zich in het materiaal afspelen, zijn ook hier weer een secundaire oorzaak, die ten gevolge heeft, dat de mechanische qualiteiten, die voor deze dingen direct verantwoordelijk zijn, zich langzaam wijzigen. Om dus ons materiaal op een werkelijk afdoende wijze te kunnen beoordelen is het dringend nodig de mechanische eigenschappen zo volledig mogelijk te kunnen bepalen.

Er is echter nog een tweede reden, waarom deze eigenschappen zo belangrijk zijn. Het mechanische gedrag van een stof is een gevolg van zijn moleculaire structuur. Een bepaalde chemische structuur brengt ook bepaalde mechanische qualiteiten met zich mee. Indien het ons dus zou gelukken dit verband vast te leggen zouden we enerzijds via de metingen van mechanische eigenschappen informatie krijgen over de chemische constitutie van het materiaal en anderzijds zou de chemicus, die nieuwe verfrecepten wil samenstellen, aanwijzingen krijgen voor de beantwoording van de vraag, welke verbindingen in een verf gewenst zijn en welke niet. Het op een juiste wijze beoordelen van een verf is dus ten nauwste verbonden met het vraagstuk hoe we betere verven kunnen maken.

## Welke mechanische eigenschappen moeten worden gemeten?

Het was nodig, zeiden wij, de mechanische eigenschappen zo volledig mogelijk te bepalen. Dit is een omvangrijke taak en de vraag rijst met welke van deze eigenschappen we het eerst moeten beginnen en welke de meeste kans bieden om met succes te worden onderzocht.

De mechanische eigenschappen in het algemeen kunnen worden verdeeld in twee groepen: enerzijds de eigenschappen, die samenhangen met het breken van het materiaal, dat zijn dus o.a. de treksterkte en de rek bij breuk, anderzijds het verband tussen spanning en deformatie in dat spanningsgebied, waarbij het nog niet tot breuk komt. Men zal misschien zeggen, dat de eerste groep van eigenschappen de belangrijkste is, want we willen immers weten wanneer ons materiaal breekt. De meeste traditionele verfkeuringsproeven berusten dan ook op één of andere bepaling van deze uiterste grenswaarden van spanning en deformatie, waarbij breuk optreedt. Altijd wordt het monster op een

zodanige wijze beproefd, dat de verlaag scheurt en de grootte van de spanning of de vervorming worden op één of andere, meestal nog al ingewikkelde, wijze gemeten. Toch is het van het grootste belang te weten wat er vóór het fatale ogenblik van de breuk gebeurt. Hoe sterk moet het materiaal gedeformeerd worden en hoe snel moet dit gebeuren opdat de spanning, die wordt opgewekt, de uiterste grens gaat naderen? Daarbij komt, dat de eigenschappen van de eerste groep theoretisch moeilijker zijn te interpreteren en ook veel minder nauwkeurig zijn te meten, dan die van de tweede. Daarom is het van veel belang het verband tussen vervorming en spanning goed te meten zonder het materiaal te breken en zonder nochtans de treksterkte en de rek bij breuk uit het oog te verliezen.

Het voornaamste onderwerp van de verfresearch werd dan ook het onderzoek naar het verband tussen spanning en deformatie van de vrije verlaag en dat nog wel alleen voor het gebied van de kleine deformaties. Deze laatste beperking wordt duidelijk als we bedenken, dat het gezochte verband in het algemeen een ingewikkelde functie zal zijn. Nu is het altijd mogelijk een dergelijke ingewikkelde functie te ontwikkelen in een machtreeks. Noemen we  $S$  de spanning,  $\gamma$  de grootte van de deformatie en zij  $f(\gamma)$  deze functie, dan is:

$$S = f(\gamma) = E\gamma + F\gamma^3 + G\gamma^5 \dots \quad (1)$$

waarin  $E$ ,  $F$ ,  $G$  enz. constanten zijn. Als nu  $\gamma$  maar klein genoeg is, kunnen we tweede en hogere machten van  $\gamma$  verwaarlozen en dan gaat (1) over in:

$$S = E\gamma \quad (2)$$

Dit is een lineaire, en dus zeer eenvoudige, betrekking tussen de spanning en de deformatie. De grootte  $E$  heet de elasticiteitsmodulus van de stof en is een maat voor de meer of mindere stijfheid. Voor een materiaal als verf is de grootte  $E$  slechts in zoverre een constante, dat deze onafhankelijk is van de deformatie  $\gamma$ , maar de elasticiteitsmodulus is wel een functie van de tijd en van temperatuur.

#### De elastische eigenschappen van de verffilm als functie van temperatuur en tijd.

De elasticiteit van een materiaal, zoals verf, laat zich phaenomenologisch beschrijven met behulp van modellen, die zijn opgebouwd uit veren en viskeuze smoorpotten. Hierover is reeds eerder in de Verfkroniek geschreven (Verfkroniek XXIV (1951) pag. 41—47) en we zullen hier slechts kort herhalen, wat in genoemd artikel uitvoeriger is te vinden.

De elasticiteit van een hoogpolymere stof is gekenmerkt door vertragsverschijnselen, dat wil zeggen: als het mechanisch evenwicht door een verandering van de uitwendige omstandigheden is verbroken, is er tijd voor nodig om tot een nieuwe instelling van het evenwicht te komen. Strikt genomen zijn dergelijke vertragsverschijnselen altijd aanwezig, maar in vele gevallen verloopt de instelling van het evenwicht zo snel, dat we er niets van merken. Een stalen veer, die wordt belast, rekt onmiddellijk uit en in zeer korte tijd heeft zich het nieuwe evenwicht ingesteld. Dit is een voorbeeld van, wat we zullen noemen, spontane elasticiteit. Het model voor de vertraagde elasticiteit is een dergelijke veer, die parallel is geschakeld met een „Smoorpot“, dat is een cylinder, afgesloten door een geperforeerde zuiger en gevuld met een viskeuze stroop (fig. 1). Wanneer een

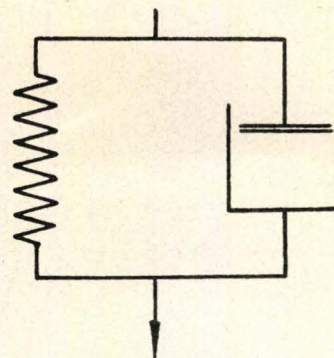


Fig. 1.

Model van een vertraagd elastisch element, gekarakteriseerd door de rekbaarheid  $G$  van de veer (de rek, die uiteindelijk wordt bereikt onder invloed van de eenheidsspanning) en de vertragingstijd  $T$ , dat is de tijd, nodig om tot 0,632 maal de maximale verlenging uit te rekken.

dergelijke combinatie wordt belast, gaat de veer eveneens uitrekken, maar het kan geruime tijd duren voor het nieuwe evenwicht is bereikt, want de smoorpot komt slechts langzaam in beweging. Om het mechanisch gedrag van dit element te schrijven zijn twee grootheden nodig, namelijk een elasticiteitsmodulus en een tijd. De modulus is een karakteristieke constante van de veer en bepaalt de stijfheid, dat is de rek, die de veer tenslotte krijgt onder invloed van de eenheidsspanning als het evenwicht zich na oneindig lange tijd heeft ingesteld. Zij  $S$  de spanning,  $\gamma$  de rek en  $E$  de modulus, dan is:

$$S = E\gamma$$

In plaats van de modulus  $E$ , zullen we de voorkeur geven aan de inverse waarde van  $E$ , die we de rekbaarheid noemen en voorstellen door  $G$ , dus

$$SG = \gamma$$

Om het vertraagd elastische element te karakteriseren is nu nog een tweede constante nodig, die aangeeft met welke snelheid de evenwichtstoestand zich gaat instellen. De totale duur, nodig voor deze instelling, is hiervoor ongeschikt, want deze tijd is altijd oneindig groot. Daarom is het beter hiervoor de tijd te kiezen, die het element nodig heeft om een bepaald deel van de uiteindelijke rek te bereiken. Om theoretische redenen, die we niet verder bespreken, kiest men hiervoor de tijd, die het element nodig heeft om 0,632 maal de waarde van de maximale rek te bereiken. Deze tijd noemt men de vertragingstijd. Wanneer nu beide constanten, modulus en vertragingstijd zijn gegeven is ons element fysisch volkomen gekarakteriseerd.

Het model, dat de verfelasticiteit nu kan beschrijven, ook w bij een proef, die zo wordt uitgevoerd, dat op het monster constante spanning werkt bij constante temperatuur en waarbij de rek weer als functie van de tijd wordt bepaald, is opgebouwd uit een oneindige reeks van dergelijke in serie geschakelde elementen. Fig. 2. Deze elasticiteit is nu gekarakteriseerd als we van elk dezer elementen de modulus en de retardatietijd kennen

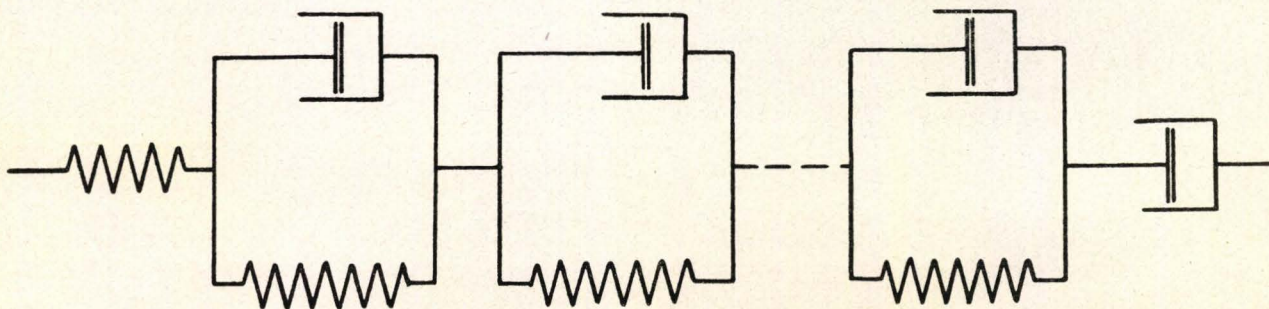


Fig. 2.

Model van de elastische eigenschappen van een materiaal als verf. Serie-schakeling van oneindig veel vertraagd elastische elementen, elk met een eigen waarde van  $G$  en  $T$ . Wanneer het materiaal geen blijvende deformatie vertoont, ontbreekt het laatste element, dat is de vrije smoorpot.

en aangezien er oneindig veel elementen zijn komt dit neer op de bepaling van een functie, die het verband aangeeft tussen modulus en retardatietijd. Deze functie noemt men het retardatiespectrum en in fig. 3 is een voorbeeld van een dergelijke functie getekend, die de elasticiteit van één of andere oliehoudende vernis zou kunnen beschrijven, althans binnen het lineaire gebied.

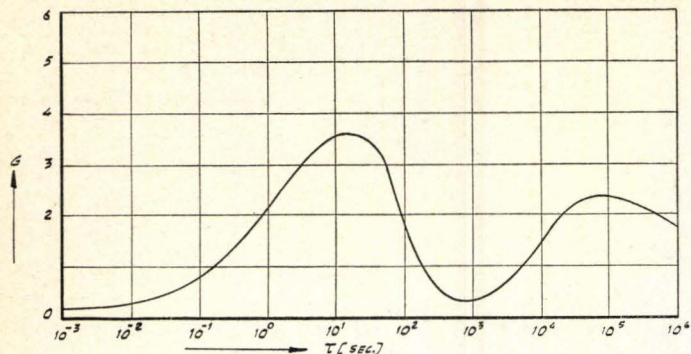


Fig. 3.

Elastisch spectrum. Deze figuur moet worden geïnterpreteerd aan de hand van fig. 2. De tijdschaal is logarithmisch en ieder stuk van de lijn, gelegen tussen  $T$  en  $T + dT$  geeft de rekbaarheid van de elementen, die overeenkomen met de vertragingstijd. Wanneer het monster wordt belast, gaan alle veren rekken, maar dit zijn allemaal zeer trage veren, die na zo'n korte tijd nog geen gelegenheid hebben gehad hun bijdrage in de elastische vervorming te leveren. Voor vervormingen, die binnen een tijdsbestek van slechts enkele seconden moeten verlopen, is deze stof dus hard, de macroscopische elasticiteitsmodulus (wel te onderscheiden van de moduli van de individuele veren) is dus hoog. Na b.v. 60 sec. is de toestand al heel anders. Een zeer groot aantal veren, namelijk alle elementen van het eerste maximum zijn dan al aanzienlijk uitgerekt. Voor vervormingen, die dus in enkele minuten worden aangebracht is ons materiaal betrekkelijk week en wat we noemen „goed” elastisch, dat wil zeggen, de macroscopische modulus is nu laag. Na enkele uren is het materiaal zelfs zeer sterk uitgerekt, want nu zijn de elementen van het eerste maximum niet alleen volledig uitgerekt, maar ook die van het tweede hebben reeds een aanzienlijke bijdrage tot de totale rek geleverd. Voor deformaties die dus zo langzaam gaan is dit materiaal zelfs zeer week. Het blijkt dus, dat we niet langer zonder nadere uitleg kunnen spreken van „hard” of „zacht”. Hetzelfde materiaal kan zowel hard zijn als zacht, dat ligt maar helemaal aan de snelheid waarmee de deformatie wordt aangebracht.

Daar de retardatietijden zich uitstrekken van duizendste delen van een seconde tot vele uren en dagen, is de tijdschaal logarithmisch. Er is een scherp maximum bij ongeveer 30 sec. en een tweede lager maximum bij ongeveer 4000 sec. Stel nu eens, dat we dit materiaal gaan uitrekken onder constante spanning, dan gaan alle veren uit het model bewegen en hoe zal nu de toestand zijn b.v. 2 sec. na het begin van de proef? Het zal duidelijk zijn, dat ons materiaal dan nog maar zeer weinig is uitgerekt immers er zijn weliswaar zeer veel veren in met een grote rekbaarheid, maar dit zijn allemaal zeer trage veren, die na zo'n korte tijd nog geen gelegenheid hebben gehad hun bijdrage in de elastische vervorming te leveren. Voor vervormingen, die binnen een tijdsbestek van slechts enkele seconden moeten verlopen, is deze stof dus hard, de macroscopische elasticiteitsmodulus (wel te onderscheiden van de moduli van de individuele veren) is dus hoog. Na b.v. 60 sec. is de toestand al heel anders. Een zeer groot aantal veren, namelijk alle elementen van het eerste maximum zijn dan al aanzienlijk uitgerekt. Voor vervormingen, die dus in enkele minuten worden aangebracht is ons materiaal betrekkelijk week en wat we noemen „goed” elastisch, dat wil zeggen, de macroscopische modulus is nu laag. Na enkele uren is het materiaal zelfs zeer sterk uitgerekt, want nu zijn de elementen van het eerste maximum niet alleen volledig uitgerekt, maar ook die van het tweede hebben reeds een aanzienlijke bijdrage tot de totale rek geleverd. Voor deformaties die dus zo langzaam gaan is dit materiaal zelfs zeer week. Het blijkt dus, dat we niet langer zonder nadere uitleg kunnen spreken van „hard” of „zacht”. Hetzelfde materiaal kan zowel hard zijn als zacht, dat ligt maar helemaal aan de snelheid waarmee de deformatie wordt aangebracht.

Een verf, die weinig rekbaarheid heeft in het korte gebied, zal in het bijzonder gevoelig zijn voor snelle deformaties, die o.a. het gevolg zijn van botsing door opvallend stof. Kleine stofdeeltjes en zandkorrels hebben scherpe punten en kunnen plaatselijk de verf zeer sterk deformeren en locale spanningen opwekken. Materiaal, dat voor snelle veranderingen dus weinig rekbaar is, zal ten gevolge hiervan spoedig microbarsten gaan vertonen, wat zich macroscopisch uit in glansverlies. Het is echter zeer goed mogelijk, dat een dergelijke stof bij een beproevingsmethode, die met veel langzamere deformaties werkt, toch de indruk maakt zeer elastisch te zijn. Het kan ook wel zijn, dat zodanig materiaal tegen langzamere vervormingen, die het gevolg zijn van temperatuursveranderingen, wel bestendig is. Door eventuele rekbaarheid in het gebied van de grotere tijdsintervallen kan de spanning dan laag blijven en de microbarsten in het oppervlak gaan zich niet verder uitbreiden. Brosheid van een

verflag is altijd het gevolg van te weinig rekbaarheid in korte tijden, maar zo'n verf kan zich bij langzame deformaties toch nog als zeer elastisch gedragen en voor bepaalde doeleinden geschikt zijn.

De bepaling van een functie, zoals in fig. 3 is getekend, is dus voor de karakterisering van het materiaal van groot belang. We zullen deze functie voortaan noemen: de karakteristieke mechanische functie of ook wel het mechanische spectrum. Deze laatste naam is gevormd naar aanleiding van een optische analogie. Evenals het zichtbare licht bestaat uit een groot aantal stralingen ieder met een eigen karakteristieke golflengte, zo is ook het mechanisch-elastische gedrag opgebouwd uit een groot aantal elementairverschijnselen, die ieder voor zich zijn gekarakteriseerd door slechts twee constanten, namelijk een modulus en een tijd.

Wat zal er nu met de elastische eigenschappen gaan gebeuren als we de temperatuur gaan veranderen? Ook dit kunnen we uit ons model althans kwalitatief aflezen. Bij afkoeling zal de viscositeit van de vloeistof in de smooptotten groter worden en dit betekent natuurlijk dat de vertragingstijd van de verschillende elementen ook groter wordt. De elementen, die bij kamertemperatuur reeds sterk vertraagd zijn, zullen bij lagere temperatuur helemaal zijn „ingevroren” en als we de temperatuur maar steeds meer verlagen, zullen ook steeds meer elementen in deze toestand overgaan. Dat wil dus zeggen, dat het spectrum zich verplaatst naar de langere tijden, het materiaal is harder geworden. We moeten echter goed bedenken, dat dit woord „hardheid” nog altijd relatief is. Als we de deformatie maar zeer langzaam uitvoeren, zullen ook die stijve, ingevroren veren in beweging komen. In zekere zin zijn dus tijd en temperatuur twee grootheden, die zich op dezelfde wijze in het mechanische gedrag doen gelden. Bij lage temperatuur en bij een langzame deformatie gedraagt het materiaal zich op ongeveer dezelfde wijze als bij een hogere temperatuur en een grotere deformatiesnelheid. Verlaging van temperatuur heeft niet ten gevolge, dat de rekbaarheid verdwijnt, maar slechts dat deze vertraagd wordt.

#### Moleculair-kinetische interpretatie van het mechanische spectrum.

Hoe moeten we ons nu het verband tussen de mechanische eigenschappen van het materiaal en de moleculaire structuur voorstellen? Zijn er in het materiaal werkelijk kleine veren? Dit zou misschien de eerst opkomende gedachte zijn. De moleculen van de stof zijn door bepaalde krachten aan elkaar gebonden en het kost energie om de deeltjes tegen de werking der krachten in ten opzichte van elkaar te verplaatsen. Toch is deze conclusie voorbarig. Een stof kan elastische eigenschappen hebben, ook als de moleculen totaal geen krachten op elkaar uitoefenen. Een voorbeeld hiervan is een ideaal gas, dat is dus een gas, waarvan de moleculen geen afmetingen hebben en waar ook alle moleculaire krachten ontbreken. Is het gas opgesloten in een cylinder, voorzien van een zuiger, dan werkt er op de zuiger een elastische kracht, zoals iedereen weet. Weliswaar is de elasticiteit van een gas niet gebonden aan vormveranderingen, maar alleen aan volumeverandering, maar daarom is het toch wel echte elasticiteit. We weten, dat deze elasticiteit niet tot stand komt omdat het energie kost de moleculen ten opzichte van elkaar te verplaatsen, maar uitsluitend een gevolg is van de Brown-beweging. Zodra de zuiger iets is verschoven is de dichtheid van het gas in de directe omgeving van de zuiger veranderd en er vindt een heroriëntatie van de moleculen plaats, die steeds zodanig verloopt, dat in de evenwichtstoestand de gemiddelde moleculaire dichtheid weer overal in het vat even groot is. Is het volume door de verplaatsing van de zuiger kleiner geworden, dan is de gemiddelde dichtheid van de moleculen vergroot, het aantal botsingen tegen de zuiger per tijdseenheid is toegenomen en de druk is groter geworden.

Vertoont de gaselasticiteit ook vertragsverschijnselen? Om dat te onderzoeken gaan we een proef doen met een denkbeeldig gas. Stellen we ons voor, dat het gas in de cylinder weer ideaal is, dat wil dus zeggen er zijn geen moleculaire krachten en de moleculen hebben geen afmetingen, maar slechts massa en kinetische energie. Stellen we ons nu verder voor, dat de massa van de moleculen zeer groot is; bij kamertemperatuur zal de moleculaire beweging dan ook heel langzaam zijn, want het is een fundamentele stelling uit de kinetische theorie van de materie, dat alle stoffen bij dezelfde temperatuur dezelfde gemiddelde kinetische energie hebben. Als dus de massa der moleculen groot is, zal ook hun gemiddelde snelheid gering zijn. Gesteld, dat we de zuiger nu heel snel indrukken, b.v. binnen een tijdsverloop van

een honderdste seconde. Aangezien de moleculen van ons gas slechts zeer langzaam bewegen, hebben ze geen tijd zich bij deze verplaatsing direct aan te passen. De zuiger stoot dus bij zijn beweging direct op zeer veel moleculen en er wordt dus een grote kracht op uitgeoefend. Het gas gedraagt zich dus als een harde stof. Natuurlijk zal deze grote kracht op de zuiger snel uitrelaxeren. Als we wachten zal er een heroriëntatie van de moleculen plaats vinden en het eindresultaat is weer, dat de moleculaire dichtheid overall even groot is en dan blijkt, dat de druk op de zuiger slechts weinig groter is dan vóór de verschuiving en wel juist het bedrag, dat zou volgen uit de ideale gaswet van Boyle. Wordt de zuiger langzaam verplaatst, dan gedraagt het gas zich als een zeer weke stof, want nu heeft de moleculaire beweging tijd genoeg om zich bij de verplaatsing van de zuiger aan te passen en op ieder ogenblik is dus de toestand in overeenstemming met de wet van Boyle, die geldt voor de evenwichtstoestand.

Ons gasmodel heeft ook een bepaald mechanisch spectrum. De kinetische gastheorie leert, dat in een gas bij iedere temperatuur alle mogelijke snelheden voorkomen, maar dat de overgrote meerderheid van de moleculen een snelheid heeft, die slechts weinig afwijkt van de gemiddelde snelheid. Het is duidelijk, dat de kritische snelheid van de zuiger in onze proef ongeveer zal samenvallen met deze gemiddelde snelheid. Wordt de zuiger sneller verplaatst, dan deze gemiddelde snelheid, dan gedraagt het gas zich als een harde stof en de elasticiteitsmodulus is hoog; is de snelheid kleiner, dan is het gas week en de modulus heeft een lage waarde. Het mechanische spectrum zal een maximum hebben, waarvan de plaats op de logaritmische tijd-as is bepaald door de gemiddelde snelheid van de moleculen.

Stellen we ons nu voor, dat de temperatuur wordt verhoogd, dan zal de gemiddelde snelheid van de moleculen groter worden. De val in de waarde van de modulus en het maximum in het spectrum verschuift dus naar de grotere snelheden, dat wil zeggen, naar de kleinere tijden. De kinetische gastheorie leert, dat de gemiddelde snelheid alleen is bepaald door de massa en de kinetische energie der moleculen, dus een gas met zeer zware moleculen en een hoge temperatuur gedraagt zich precies eender als een gas met lichte moleculen en een lagere temperatuur. Ons gasmodel heeft dus een mechanisch spectrum dat een exacte temperatuur-tijd verschuiving vertoont, dat wil zeggen: door de temperatuur te verhogen, resp. te verlagen, verschuift het hele spectrum naar kortere, resp. langere tijden en dat zonder van vorm te veranderen. (Helemaal exact is deze uitspraak niet, want de Maxwell-Boltzman distributie van het gas is in geringe mate van de temperatuur afhankelijk).

Gesteld nu eens, dat onze cylinder niet slechts één soort ideaal gas bevat, maar dat er twee in zijn en wel een gas met zeer zware moleculen en één met lichtere. Het mechanische spectrum van het gas zal dan ook twee maxima hebben. De hoogte van deze maxima is natuurlijk bepaald door de relatieve frequentie van de moleculen, dat wil zeggen, door de concentratie van de gassen. Zijn er maar zeer weinig lichte moleculen, dan zal het maximum in het gebied van de korte tijden ook laag zijn. De ligging van de maxima op de logaritmische tijdas is dus een directe maat voor de massa van de moleculen en de hoogte van de maxima geeft de relatieve frequentie van deze moleculen aan. De temperatuur-tijd verschuiving gaat ook voor dit spectrum onveranderd door. Temperatuursverhoging doet het gehele spectrum verschuiven naar de kortere tijden en bij temperatuursverlaging gaat alles naar de langere tijden. De onderlinge afstand der maxima verandert daarbij niet.

We kunnen ons model nu nog verder gaan uitbreiden en ons denken dat er een mengsel van allerlei gassen in de cylinder is opgesloten. De maxima in het spectrum zullen elkaar dan gedeeltelijk gaan bedekken en zijn er van alle soorten moleculen (die zich dus nog altijd slechts door hun massa van elkaar onderscheiden) evenveel aanwezig, dan zal het spectrum veranderen in een vlakke lijn, waarin geen maxima meer zijn te onderscheiden.

Van een ideaal gasmengsel naar een hoogpolymere stof is nog een hele stap, maar in principe zijn de dingen hier toch niet anders. Ook de elastische eigenschappen van een verfilm zijn het gevolg van de Brown-beweging der moleculen. De lichte en de zware moleculen uit het gasmodel worden hier gerepresenteerd door de kleinere en grotere ketensegmenten. Uit de onderzoeken, die tot dusver met hoogpolymere materialen zijn verricht is het wel duidelijk geworden, dat de elasticiteit, die bij kamertemperatuur in het tijdsgebied van ongeveer 0,001 sec. tot ongeveer 0,1 sec. ligt, te wijten is aan de beweeglijkheid van de zijgroepen der ketens, dat zijn dus in het algemeen de kleinere

eenheden. De elasticiteit van het gebied der langere tijden is een gevolg van de beweeglijkheid der hoofdketens. Hoe meer de elasticiteit vertraagd is, des te groter zijn de moleculaire complexen, die aan de Brown-beweging deelnemen. Ook het spectrum van een hoogpolymere stof vertoont een temperatuur-tijd verschuiving, maar het is niet langer zeker, dat de vorm van het spectrum hierbij niet zal veranderen. In een ideaal gas zijn de bewegingen der moleculen onderling onafhankelijk. Ieder molecuul gedraagt zich hier alsof het in de ruimte alleen was, want de moleculen hebben geen afmetingen en oefenen geen krachten op elkaar uit, dus het ene molecuul „merkt“ niets van het andere. In een hoogpolymere stof zijn de bewegingen der ketensegmenten echter niet langer van elkaar onafhankelijk en daarom kan het voorbeeld van het ideale gas niet onmiddellijk op het geval van een hoogpolymere stof worden overgedragen.

Schwarzl en Staverman<sup>1)</sup> hebben die stoffen, waarbij de temperatuur-tijd verschuiving in het spectrum exact doorgaat, thermorheologisch eenvoudige stoffen genoemd. De betekenis van deze eigenschap voor de moleculaire structuur is in genoemde publicatie nader uitgewerkt.

### De experimentele bepaling van het mechanische spectrum.

Om het spectrum over een groot tijdsinterval te bepalen is meer dan één enkel experiment noodzakelijk. Voor het tijdsinterval van ongeveer 5 seconden tot ongeveer 10000 seconden is een z.g. verloopmeting nodig. Dat zijn metingen, waarbij de snelheid van de rek als functie van de tijd wordt bepaald, wanneer het monster onder constante spanning staat. Een ander experiment wat gegevens levert over hetzelfde tijdsinterval is een bepaling van de spanningsrelaxatiesnelheid, dat is dus de snelheid, waarmee de spanning efvallt als het monster plotseling is uitgerekt en de deformatie daarna constant wordt gehouden. Voor de kortere tijdsintervallen zijn dynamische metingen noodzakelijk, dat zijn proeven, waarbij het monster op een of andere wijze in trilling wordt gebracht. De demping, die de trilling krijgt, levert gegevens op voor de berekening van het spectrum. Hoewel we ons kunnen voorstellen, dat er vele lezers zijn, die belangstelling hebben voor de techniek van deze proeven en voor de wijze waarop het spectrum uit de directe experimentele gegevens wordt berekend, zou het ons te ver voeren en dit artikel te lang worden als we hier nu verder op in wilden gaan. In een volgend artikel hopen we hierop terug te komen, maar voor een goed begrip van de betekenis, die dit soort van materiaalonderzoek heeft, is kennis van de experimentele techniek niet noodzakelijk, het is voldoende te weten, dat het mogelijk is het mechanische spectrum met een redelijke graad van nauwkeurigheid te bepalen. We willen verder volstaan met een bespreking van de gegevens, die dit onderzoek tot dusver voor verf heeft opgeleverd.

### Het mechanische spectrum van enkele oliehoudende vernis

In fig. 4 is getekend het spectrum van een vernis bestaande uit zuivere lijnolie-standolie. Voor de interpretatie denken we weer aan het model opgebouwd uit oneindig veel vertraagd elastische elementen. In horizontale richting is uitgezet de retardatietijd van deze elementen en in verticale richting een grootheid, die kan worden opgevat als de eerste approximatie van de rekbaarheid der afzonderlijke veren. Dat is in dit geval de logaritmisch afgeleide van de kruipnelheid. De horizontale as is logaritmisch verdeeld en loopt van 0,001 sec. tot 10000 sec. Dit spectrum is afgeleid uit kruipnelheidsmetingen en deze metingen omvatten slechts het tijdsinterval tussen ongeveer 3 sec. en 10000 sec. De metingen zijn echter uitgevoerd bij verschillende temperaturen. De getrokken lijnen zijn de direct door metingen bepaalde stukken van het spectrum en bij elk van deze lijnen is de temperatuur geschreven, waarbij de meting plaats vond. Het bleek nu, dat het mogelijk was deze stukken zodanig te verschuiven parallel aan de tijdas, dat de stukken precies aan elkaar sloten en samen één vloeiende lijn opleverden. Dat betekent, dat deze vernis dus tot de thermorheologische eenvoudige stoffen behoort. Bij alle tot dusver onderzochte verfmaterialen bleek dit het geval te zijn, wat een zeer aangename omstandigheid is, want daardoor is het mogelijk het spectrum over een groot tijdsinterval te bepalen, ook in die gebieden, die voor directe meting experimenteel slecht toegankelijk zijn.

Uit de figuur is te zien, dat het spectrum bij 19,2° C een scherp

<sup>1)</sup> F. Schwarzl and A. J. Staverman. J. Appl. Phys., 1952, 23, 838.

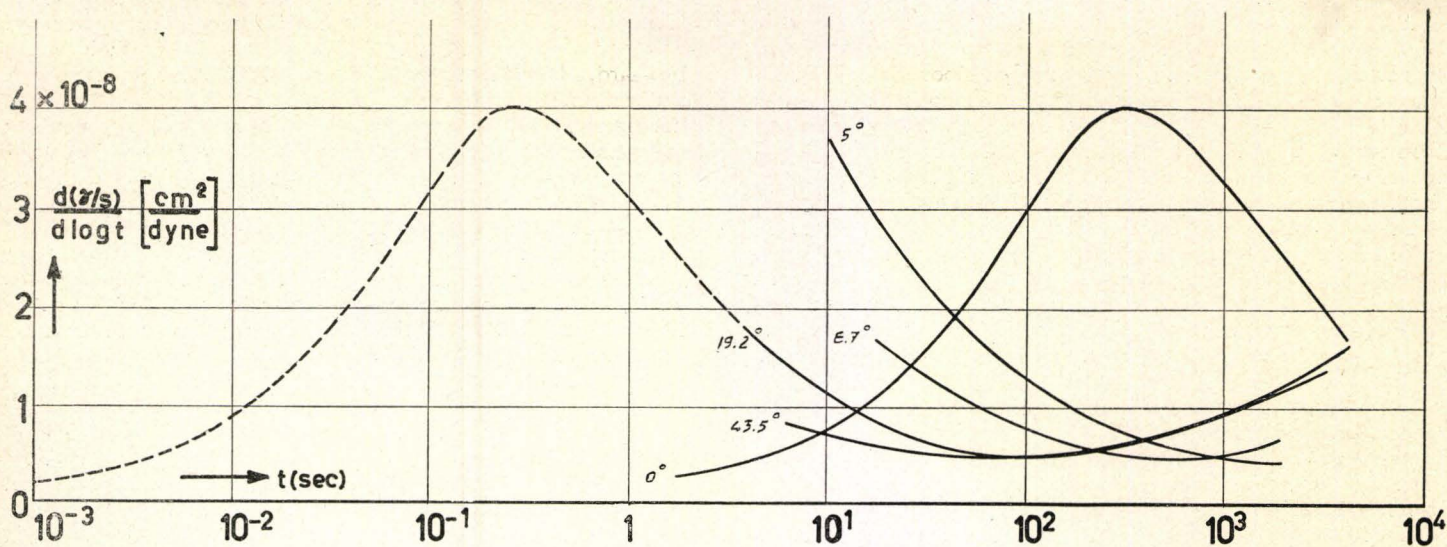


Fig. 4.

Elastisch spectrum van een vernis, bestaande uit lijnolie-standolie. De getrokken lijnen zijn stukken van het spectrum bij verschillende temperaturen, die direct uit de metingen zijn afgeleid. Het gestippelde deel is verkregen door de spectra bij, resp. 0°, 5° en 8,7° te verschuiven parallel aan de tijd-as, zodanig, dat een continu verloopende lijn met het spectrum bij 19,2° ontstaat. Dat dit mogelijk is, wijst op een speciale eigenschap van dit materiaal.

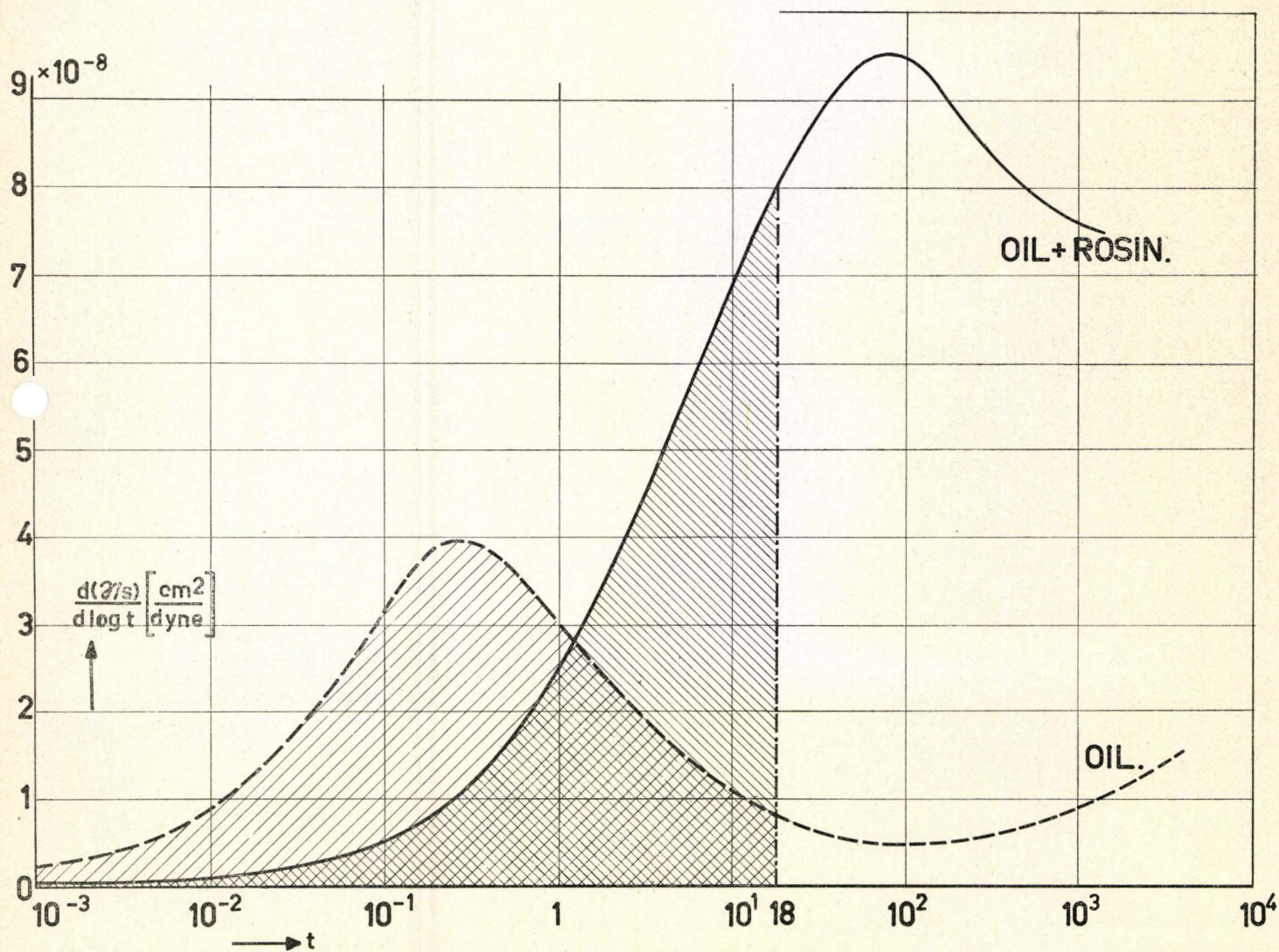


Fig. 5.

Elastisch spectrum van een vernis, bestaande uit lijnolie-standolie, gestookt met 15% colophonium (getrokken lijn) en van dezelfde vernis als in fig. 4, dus zuivere lijnolie-standolie (gestippelde lijn). De gearceerde oppervlakken onder beide curves zijn gelijk en stellen voor de totale rek, die beide vernissen hebben bereikt na 18 sec.

maximum heeft bij ongeveer 0,2 sec., een minimum bij ongeveer 100 sec., om daarna weer op te lopen tot een nieuw maximum, dat buiten het meetgebied valt en waarschijnlijk bij ongeveer 100 000 sec. komt te liggen. Wat de betekenis van deze vorm is, wordt het beste verduidelijkt door fig. 5, waarin het spectrum is getekend van dezelfde lijnolie-standolie vernis (dat is hier de gestippelde lijn) en bovendien het spectrum van een vernis, die was gestookt uit lijnolie-standolie met 15 % colophonium. Dit laatste spectrum heeft maar één maximum, dat veel hoger is en bij ongeveer 100 sec. ligt. Het effect van de hars bestaat dus daarin, dat er rekbaarheid uit het gebied van de kortere tijdsintervallen verdwijnt en dat de rekbaarheid in het gebied van de langere tijden toeneemt. De totale rek, die het materiaal (onder de eenheid van spanning) op het tijdstip  $t$  heeft gekregen, wordt in onze figuren voorgesteld door het oppervlak begrensd door de curve, de logarithmische tijdsas en de ordinaat in het punt  $t$ . In fig. 5 is nu een verticale lijn getrokken bij  $t = 18$  sec. Bij dit punt zijn namelijk de oppervlakken onder beide curves, links van deze lijn, aan elkaar gelijk. De rek is dan 8 % bij een spanning van  $1 \text{ kg/cm}^2$ . Bij een reksnelheid, die groter is dan 8 % per 18 sec. maakt dus de lijnolie-standolieverniss op ons de indruk van de meest rekbare en elastische te zijn; is de reksnelheid daarentegen kleiner, dan is het juist de colophonium-bevattende vernis, die de meest rekbare is.

Als we denken aan de molecuulair-kinetische betekenis van de spectra wordt de werking van de colophonium duidelijk. Het aantal grotere en starre moleculaire complexen is sterk toegenomen door de toevoeging van de hars en het aantal kleine moleculen is verminderd. De hars heeft dus met de oliemoleculen gereageerd en er zijn nieuwe bindingen ontstaan. Men zou misschien nog kunnen zeggen: die grotere complexen zijn niet bij het stoken ontstaan, maar waren reeds in de hars aanwezig en de toevoeging van de colophonium heeft gewoon de betekenis van een menging. Dit is echter onmogelijk, want dan is het onbegrijpelijk dat er lichtere eenheden zijn verdwenen en bovendien is een hoeveelheid van 15 gewichtsprocent onvoldoende om zo'n grote verschuiving in het spectrum te verklaren.

Uit het voorgaande zal het duidelijk zijn geworden, dat een nauwkeurige meting van de mechanische eigenschappen ons inderdaad nieuwe informatie kan verschaffen over de moleculaire structuur van het verbindmiddel. Daarvoor is het van belang dat de proeven worden voortgezet en wel met harsen, waarvan de structuur zo goed mogelijk bekend is en waarvan we het reactiemechanisme reeds enigszins kennen. Een natuurproduct, zoals colophonium, is voor dit doel minder geschikt.

Een vraag, die verder onmiddellijk rijst, is die naar de betekenis van deze verschillen in de spectra voor de praktische gebruikswaarde van de verf. Ook dit wordt duidelijk in verband met wat hierboven is gezegd. Rekbaarheid in het gebied van de kleine tijdsintervallen is in het bijzonder gunstig voor resistentie tegen snelle deformaties. Dergelijke snelle vervormingen zijn speciaal een gevolg van botsing tussen de verlaag en opvallend stof en kunnen microbarsten ten gevolge hebben, wat zich uit als glansverlies. Op grond van het spectrum kunnen we dus verwachten, dat de vernis uit lijnolie-standolie opgebouwd minder snel zijn glans zal verliezen dan de vernis, die was gestookt met colophonium. Beide vernissen zijn nu op het Verfinstituut onderworpen aan buitenproeven en daarbij werd deze verwachting volkomen bevestigd.

#### Veranderingen in het spectrum door straling en vocht.

Om een uitspraak te kunnen doen over de gebruikswaarde van een verf is het niet alleen nodig de mechanische eigenschappen op zeker ogenblik nauwkeurig te meten, maar het is ook noodzakelijk te weten hoe deze veranderen gedurende het „leven“ van de verlaag. Het zou immers heel goed mogelijk zijn, dat de mechanische kwaliteit van een verlaag aanvankelijk heel goed was, maar dat er spoedig veranderingen optraden, die het materiaal in een veel ongunstiger positie brachten. De verlaag moet dus verouderd worden en we moeten weten welke veranderingen er dan optreden. Nu zal iemand mogelijkerwijs opmerken, dat we dan nog niet veel zijn opgeschoten, want een prognose over de gebruikswaarde op korte termijn is dan niet mogelijk. We zullen de verlaag immers moeten bloot stellen aan weer en wind en onze, toch altijd nog min of meer omslachtige, metingen moeten herhalen. Is het niet veel eenvoudiger dan maar de klassieke methode te gebruiken, een beschilderd plankje buiten te zetten en te wachten hoe lang het duurt voor er barsten in komen?

Waardoor gaan de eigenschappen van het materiaal eigenlijk veranderen? Er zijn drie oorzaken direct aan te wijzen. De eerste is de zeer langzame verandering, die de verlaag ondergaat, wanneer deze bij constante temperatuur en vochtigheid wordt bewaard. Dit is een langzame en meestal zelfs zeer langzame verandering, het is eigenlijk niets anders dan de voortzetting van het droogproces zelf, een chemische reactie, die exponentieel met de tijd in snelheid afneemt. Onverschillig wat we als bepalend voor die reactiesnelheid zien, een diffusie van zuurstof in de laag, of een aantasting van dubbele bindingen, er zijn alleen maar redenen te bedenken, die er voor pleiten, dat de reactie steeds langzamer gaat. Het is dus niet nodig om jaren te wachten ten einde te weten te komen wat er op den duur zal gebeuren. Als we na één of twee maanden de uitwerking van deze reacties hebben vervolgd, weten we ook ongeveer wat er na jaren zal zijn gebeurd.

De tweede en de derde oorzaak, waardoor de kwaliteit van de verlaag verandert, zijn een gevolg van de inwerking van water en straling waaraan het materiaal buiten is blootgesteld. Ook dit zullen zeker reacties zijn, die op den duur steeds langzamer gaan, maar de snelheid kan toch nog wel aanvankelijk zo groot zijn, dat het materiaal ernstig wordt beschadigd.

Er is echter geen reden voor, dat we ook nu jaren zouden moeten wachten om te weten wat het effect van deze oorzaken zou zijn. Als de reactie aanvankelijk snel verloopt, zal dat ook op een later tijdstip, zij het ook iets minder, het geval zijn en als blijkt, dat er vrij kort na de droging weinig invloed van vocht straling is, zijn er geen redenen aan te nemen, dat het 5 maanden later plotseling zoveel sneller zal gaan. Uit de veranderingen ten gevolge van licht en vocht, vrij kort nadat de droging is afgelopen, is het dus mogelijk conclusies te trekken over de duurzaamheid van het materiaal.

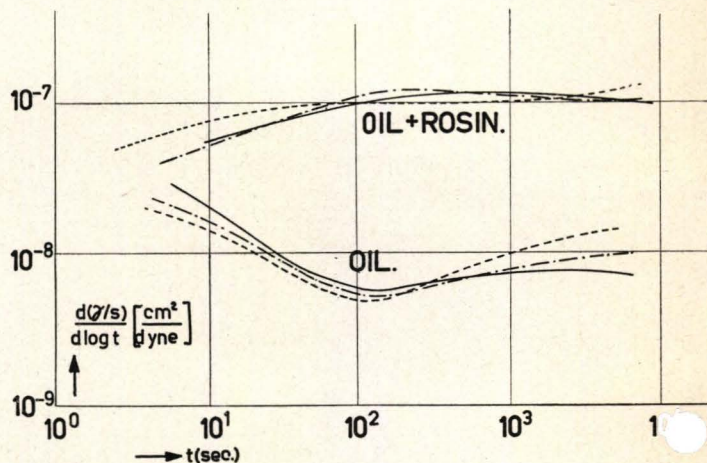


Fig. 6.

Invloed van straling op de spectra. Verticale schaal logarithmisch! Stippellijnen = spectra van de onbestraalde materialen. Streepstippellijnen = spectra na 18 h. bestraling. Getrokken lijnen = spectra na 37 h. bestraling.

Voor beide vernissen is deze opvatting van de dingen nu nader onderzocht. In fig. 6 zijn de spectra van beide vernissen opnieuw getekend, maar nu is de verticale schaal ook logarithmisch. De laagstgelegen lijnen hebben weer betrekking op de harsvrije vernis, de hoger gelegen lijnen op de colophoniumhoudende hars. Deze proeven zijn alleen bij kamertemperatuur uitgevoerd, zodat de spectra slechts bepaald konden worden voor het tijdsinterval tussen ongeveer 5 sec. en 10000 sec. De stippellijnen hebben betrekking op de luchtdroge vernis, waarmee verder niets is gebeurd en zijn dus dezelfde als de lijnen uit fig. 5 (waarbij men natuurlijk moet denken om de verticale logarithmische schaal). De streepstippellijnen zijn de spectra van dezelfde vernissen, maar na een bestraling met ultra-violet licht gedurende 18 uur en de getrokken lijnen zijn de spectra na een bestraling van 37 uur. Het blijkt, dat er maar weinig is veranderd. Bij de l.o.s. vernis gaat het spectrum in het gebied korter dan 100 sec. iets naar boven en de langere tijden iets naar beneden. De colophoniumhoudende vernis verliest iets aan rekbaarheid in het korte gebied. Straling heeft dus maar weinig invloed en dat was ook te verwachten. Een heldere dunne vernisfilm, waar geen absorbe-

rend pigment in zit, laat bijna alle straling onveranderd door en waar niets wordt geabsorbeerd kan ook niets gebeuren. Daarmee is natuurlijk niet gezegd, dat een vernislaag op een ondergrond niet iets sterker zou worden aangetast.

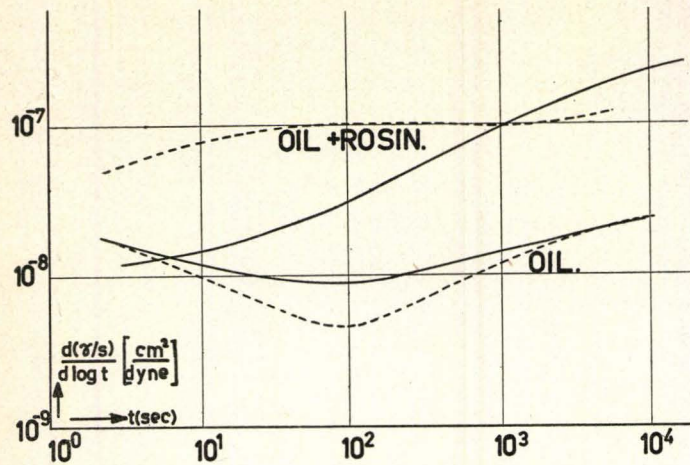


Fig. 7.  
Invloed van wateruitloging op de vorm der spectra. Stippellijnen = spectra van onbehandelde vernissen. Getrokken lijnen = spectra na 24 h. wateruitloging. Verticale schaal logaritmisch!

In fig. 7 is het resultaat te zien van de inwerking van water. De gestippelde lijnen zijn weer de spectra van de onbehandelde vernissen en de getrokken lijnen hebben betrekking op de spectra van de films, nadat deze 24 uur in gedestilleerd water hadden gelegen en daarna weer bij kamertemperatuur waren gedroogd. Beide spectra blijken ingrijpend te zijn gewijzigd. De l.o.s. vernis is in het gebied tussen 1 en 1000 sec. meer rekbaar geworden en heeft daarentegen in het gebied van de kortere tijden waarschijnlijk iets aan rekbaarheid verloren. De colophoniumhoudende vernis is heel sterk achteruitgegaan. Het oorspronkelijke maximum, dat bij ongeveer 100 sec. lag, is verschoven tot voorbij 100 000 sec., het eerste stuk van de lijn is veel lager geworden (verticale schaal is hier logaritmisch!). Deze vernis is dus zeer sterk in kwaliteit achteruitgegaan en de kans op barstvorming is aanzienlijk toegenomen.

We hebben dus nu reeds twee gegevens over de werking van colophonium: in de eerste plaats ontstaan er grotere moleculaire complexen, de hars reageert met de oliecomponent, en in de tweede plaats weten we dat de gevormde complexen reactief zijn met water en daardoor overgaan in nog grotere complexen. Colophonium is dus een stof, die het bindmiddel achter maakt en verven, die colophonium bevatten, zullen spoedig gaan barsten als ze zijn bloot gesteld aan weer en wind. Wordt de verflaag echter niet vochtig, dus wordt de verf alleen gebruikt voor binnenwerk, dan is de werking van deze hars veel minder schadelijk. Ook dan is de diagnose voor een colophoniumhoudende vernis ongunstiger, dan voor een colophoniumvrije, maar er is gegronde verwachting, dat de kwaliteit in dit geval toch veel langer goed blijft.

#### Het probleem van de verfkeuring.

Uit het voorgaande zal het duidelijk zijn geworden, dat een nauwkeurige meting van de mechanische eigenschappen ons niet alleen nieuwe informatie verschaft over de moleculaire structuur van het materiaal, maar ons ook in staat stelt een prognose te maken omtrent de duurzaamheid van de verf onder verschillende omstandigheden. Deze stelling is op het Centraal Laboratorium T.N.O. nader beproefd door een viertal verven uit te zoeken, waarvan de volgorde in duurzaamheid door middel van buitenproeven ondubbelzinnig was vastgesteld en deze volgorde te vergelijken met de resultaten van metingen, zoals hierboven zijn beschreven. De samenstellingen dezer verven vindt men in de onderstaande tabel.

| No. van de verf | Bindmiddel                                                    | Pigment                | Gewichts-verhouding pigm.-bindm. |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 1               | Phthalaathars<br>31 % p.z.a.                                  | rood ijzer-oxyd        | 42½ : 57½                        |
| 2               | Phthalaathars<br>31 % p.z.a.                                  | loodtitanaat           | 62½ : 37½                        |
| 3               | Lijnolie-standolie                                            | loodhoudend<br>zinkwit | 57½ : 42½                        |
| 4               | Lijnolie-standolie met<br>20 gew. % gemodificeerde phenolhars | zinkwit                | 32½ : 67½                        |

De volgorde in duurzaamheid van deze verven was: 1 = zeer goed, 2 = matig goed, 3 = slecht en 4 = zeer slecht. Van deze verven werden niet alleen de mechanische eigenschappen in het lineaire gebied zo goed mogelijk onderzocht, ook na een natuurlijke veroudering en na bestraling en uitloging door water, maar ook de grenseigenschappen, die samenhangen met de breuk, dus treksterkte en rek bij breuk.

Het zou ons te ver voeren, hier alle grafieken en spectra weer te geven, we volstaan slechts met de resultaten te vermelden. Het onderzoek geschiedde op volkomen dezelfde wijze als hierboven beschreven is voor de twee vernissen en de resultaten waren met de praktijkuitkomsten volkomen in overeenstemming. Reeds terstond na de droging was de vorm der spectra zodanig, dat de kwaliteitsvolgorde zou moeten luiden: 1—2—3—4. En het effect van de natuurlijke veroudering en de werking van straling en wateruitloging gaven ondubbelzinnig dezelfde volgorde aan en versterkten deze dus. Nu geven 4 elementen wat de mogelijkheden van hun volgorde betreft een aantal van 4! = 24 mogelijkheden. Dat van deze 24 kansen het onderzoek de enig juiste opleverde kan dus moeilijk een toeval zijn.

Nu zou men nog kunnen opmerken, dat de vier verven, die op deze wijze zijn onderzocht, zo ver uiteenliggende systemen zijn, dat misschien ook een veel minder nauwkeurige methode nog goede resultaten had gegeven en dat men om die reden pas overtuigd zou worden als de controle met buitenproeven werd uitgestrekt tot verfsystemen, die minder markante verschillen vertonen. Hiertegen is echter aan te voeren, dat de buitenproeven zo ruw zijn, dat fijne verschillen er helemaal niet met zekerheid zijn uit te halen en dat de betrouwbaarheid van de hier geschetste houdbaarheidsbepaling niet alleen berust op het „toevallige” kloppen van de volgorde, maar ook op het inzicht, dat deze methode juist dat levert, dat bij barstvorming de doorslag zal geven, namelijk de spanning bij langzame deformaties. Inderdaad zou een eventueel verschil tussen directe duurzaamheidsmetingen en de hier geschetste proeven vermoedelijk steeds verklaard moeten worden uit de onzekerheid van de uitkomst der duurzaamheidsmeting.

De hier beschreven methode geeft dus zeer veel sneller dan een buitenproef en zelfs sneller dan bij kunstmatige verwerking het geval is, een systeem van goed reproduceerbare getallen om de duurzaamheid mee uit te drukken en kan dus als een stap vooruit worden beschouwd op de weg naar een stelsel van betrouwbare en fysisch doorzichtige keuringsmethoden.

Het vraagstuk van de verfkeuring is hiermee in principe opgelost. Deze wijze van onderzoek is zeker niet geschikt om grote hoeveelheden handelsproducten te keuren, want het aantal metingen, dat moet worden gedaan om een bepaald materiaal werkelijk volledig te karakteriseren, is aanzienlijk. De spectra moeten bij verschillende temperaturen worden gemeten om een zo volledig mogelijk overzicht te krijgen en al deze metingen moeten worden herhaald om de werking van de in- en uitwendige omstandigheden vast te stellen. Voorlopig zal de methode dus beperkt moeten blijven tot nieuwe typen verven of zulke gevallen, waarin een verdieping van ons inzicht in het reactiemechanisme van de vernisvorming is te verwachten.