

## WPŁYW ODDZIAŁYWANIA CZYNNIKÓW ŚRODOWISKA NA STARZENIE NANOPOWŁÓK EPOKSYDOWYCH

*W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu czynników środowiskowych na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok epoksydowych. Oceny destrukcji powłok epoksydowych podczas trzyletnich badań w naturalnych warunkach klimatycznych dokonano na podstawie charakterystyk IR, uzyskanych podczas badań spektroskopowych w podczerwieni (FTIR). Przeprowadzone badania wykazują, że modyfikacja składu powłok epoksydowych nanocząstkami krzemionki znacznie poprawia ich odporność na starzenie klimatyczne.*

### WSTĘP

Powłoki polimerowe, chroniące powierzchnię obiektów technicznych, podczas eksploatacji poddawane są jednoczesnemu wpływowi czynników klimatycznych w postaci promieniowania słonecznego [18, 19] oraz wilgoci [26], a także oddziałują na nie czynniki związane z rodzajem środowiska eksploatacji. Zalicza się do nich cząstki erozyjne (pył, żwir, kamienie, grudki ziemi) oraz media agresywne (kwaśne deszcze, solanka, nawozy naturalne i sztuczne, odchody ptasie, żywnica z drzew), jak również mikroorganizmy (wirusy, bakterie, grzyby) [2, 6].

Z uwagi na problematyczną złożoność procesów destrukcji powłok polimerowych kinetyka ich destrukcji pod wpływem czynników eksploatacyjnych (klimatycznych i zanieczyszczeń środowiska) nie jest wystarczająco poznana.

Jednym z groźniejszych czynników niszczących powłoki polimerowe jest oddziaływanie promieniowania słonecznego. Destrukcja tworzywa powłokotwórczego rozpoczyna się procesem fotolizy [4]. Podczas której polimer, absorbując promieniowanie ultrafioletowe (UV), przechodzi w stan wzbudzenia (do wyższego stanu energetycznego). Skutkuje to rozrywaniem w jego strukturze kowalencyjnych wiązań chemicznych i powstawaniem reaktywnych wolnych rodników. Generują one dalsze przemiany chemiczne. Podatność wiązań kowalencyjnych na rozerwanie, jest uwarunkowana wartością energii tych wiązań [3, 4].

Proces samoutleniania jest kolejnym etapem fotochemicznego niszczenia polimeru, który zachodzi w wyniku reakcji wolnych rodników z tlenem – przy równoczesnym tworzeniu się rodników nadtlenkowych. Dalsze reakcje przebiegają według ogólnego schematu reakcji wolnorodnikowych. Rodniki nadtlenkowe (atakując atomy wodoru w łańcuchach polimerowych) reagują z cząsteczkami polimeru. Skutkuje to powstawaniem wodoronadtlenków oraz wolnych rodników innego rodzaju. Następnie wodoronadtlenki (o dużej podatności na fotolizę) ulegają rozpadowi, a powstające w czasie całego procesu niszczenia materiału powłokotwórczego wolne rodniki uszkadzają cząsteczki polimeru. Wolne rodniki mogą w szczególności powodować: depolimeryzację związków wielkocząsteczkowych, rozszczenie łańcuchów i utlenianie się mniejszych cząsteczek [4, 24, 25].

Pod wpływem promieniowania UV następuje również pogorszenie własności dekoracyjnych powłok na skutek: zmiany ich barwy, a także utraty połysku oraz przezroczystości warstwy nawierzchniowej [15, 18, 20, 21].

Skuteczność ochronną powłok polimerowych można zwiększyć w wyniku wprowadzenia do ich struktury nanonapełniaczy [1, 3, 6, 7, 11÷14, 22, 30, 31]. Do najczęściej stosowanych nanonapełniaczy powłok polimerowych należy nanokrzemionka, głównie poprawiająca ich odporność na oddziaływanie promieniowania UV, a także na zarysowanie [12, 23, 29, 31, 33, 34].

Ponadto wykazano, że powłoka epoksydowa modyfikowana nanokrzemionką wykazuje zwiększoną: twardość, wytrzymałość na rozciąganie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu. Dodatek nanokrzemionki poprawia także stabilność parametrów chropowatości powierzchni powłok epoksydowych. [20, 21, 36].

Obecnie tego typu nanopowłokami zabezpiecza się nadwozie samochodów.

Poznanie kinetyki procesów starzeniowych powłok wymaga prowadzenia badań niekonwencjonalnych, umożliwiających ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok, zachodzących pod wpływem czynników eksploatacyjnych [9, 10, 16÷19, 27, 34]. Do tego rodzaju badań zalicza się badania spektroskopowe w podczerwieni, które w zastosowaniu do oceny destrukcji powłok epoksydowych starzonych klimatycznie w ciągu 3 lat, prezentowanych w niniejszym artykule.

### 1. METODYKA BADAŃ

#### 1.1. Przygotowanie próbek do badań

Płytki o wymiarach 160 x 80 x 2 mm, na które nanoszono powłoki, wykonano ze stali S235JR. Podłoże stalowe oczyszczono za pomocą obróbki ścierniej (w specjalistycznych bębnoch), pod wpływem oddziaływania wałeczków ceramicznych, a następnie odtuszczone. Na odpowiednio przygotowane podłoże nałożono metodą natrysku pneumatycznego trzy warstwy powłoki epoksydowej: podkładową, międzywarstwową i nawierzchniową. Średnia grubość trójwarstwowych powłok epoksydowych wynosiła 155  $\mu\text{m}$ , w tym grubość warstwy nawierzchniowej 40  $\mu\text{m}$ .

Próbki poddano aklimatyzacji w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , w ciągu 10 dni, w otoczeniu o wilgotności względnej  $65 \pm 5\%$  (PN-EN 23270:1993).

#### 1.2. Metoda starzenia powłok

Otrzymane próbki powłok epoksydowych umieszczono na stojakach, usytuowanych na terenie Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu

(rys. 1). Próbki poddano starzeniu klimatycznemu (wg PN-EN ISO 2815:2004). Maksymalny okres starzenia wynosił trzy lata.



**Rys. 1.** Starzenie powłok epoksydowych na stacji klimatycznej (usytuowanej na terenie Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, UTH w Radomiu)

### 1.3. Metoda badania powłok

Badania spektrofotometryczne w podczerwieni (FTIR) powłok epoksydowych przeprowadzono za pomocą spektrofotometru FT-IR 6200 firmy Jasco. Spektrofotometrem sterowano komputerowo z zastosowaniem oprogramowania Spectra Manager, które umożliwia graficzno-matematyczną obróbkę widm. Uzyskane widma IR rejestrowano metodą odbiciową z użyciem jednodobiciowej przystawki (z kryształem diamentowym).

Badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR) przeprowadzono w zakresie liczby falowej  $4000 \div 600 \text{ cm}^{-1}$  stosując rozdzielczość  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Liczba skanów wynosiła 20.

## 2. WYNIKI

Starzenie powłok epoksydowych usytuowanych na stacji klimatycznej w okresie 3 lat generowało zmiany w strukturze chemicznej powłok, co znalazło odbicie w przebiegach charakterystyk IR (zakresie liczby falowej  $753 \text{ cm}^{-1} \div 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) (rys. 2÷3). W szczególności obserwowano zwiększenie intensywności charakterystycznych pasm o pikach, odpowiadającym liczbie falowej: 3302, 2924, 2853, 1718, 1607, 1508, 1460, 1181, 1107, 1038, 949,  $826 \text{ cm}^{-1}$ . Rodzaj drgań charakterystycznych grup tworzywa epoksydowego opisano w tabeli 1.

**Tab. 1.** Charakterystyczne pasma powłok epoksydowych niemodyfikowanych których intensywność wzrosła po starzeniu klimatycznym w ciągu 3 lat

| Liczba falowa pików charakterystycznego pasma, $[\text{cm}^{-1}]$ | Rodzaj drgań charakterystycznych grup  |
|---|--|
| 3302  | Drgania rozciągające grup O-H  |
| 2924  | Drgania rozciągające symetryczne i asymetryczne grup $\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3$ |
| 2853  | Drgania rozciągające grup $\text{CH}_2$  |
| 1718  | Drgania rozciągające grup C=O (eterowe)  |
| 1606  | Drgania rozciągające grup C=C pierścienia aromatycznego                            |
| 1508  | Drgania rozciągające grup C-C aromatyczne  |
| 1465  | Drgania zginające grup $\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3$                               |
| 1239  | Drgania rozciągające grup C-O  |
| 1181  | Drgania rozciągające grup C-O pierścienia aromatycznego                            |
| 826   | Drgania rozciągające grup C-O-C pierścienia oksiranowego                           |

Na uzyskanych charakterystykach IR powłok epoksydowych obserwowane szerokie pasmo, którego pik odpowiada liczbie falowej  $3302 \text{ cm}^{-1}$ . Pasma to związane jest z drganiami rozciągającymi grup hydroksylowych –OH. Natomiast pasma o pikach  $826 \text{ cm}^{-1}$  i  $949 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom grup epoksydowych. W widmie IR zarejestrowano również pasma o liczbie falowej  $2925 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $2853 \text{ cm}^{-1}$ , które przypisane są symetrycznym i asymetrycznym wiązaniom  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  [18, 24, 25].

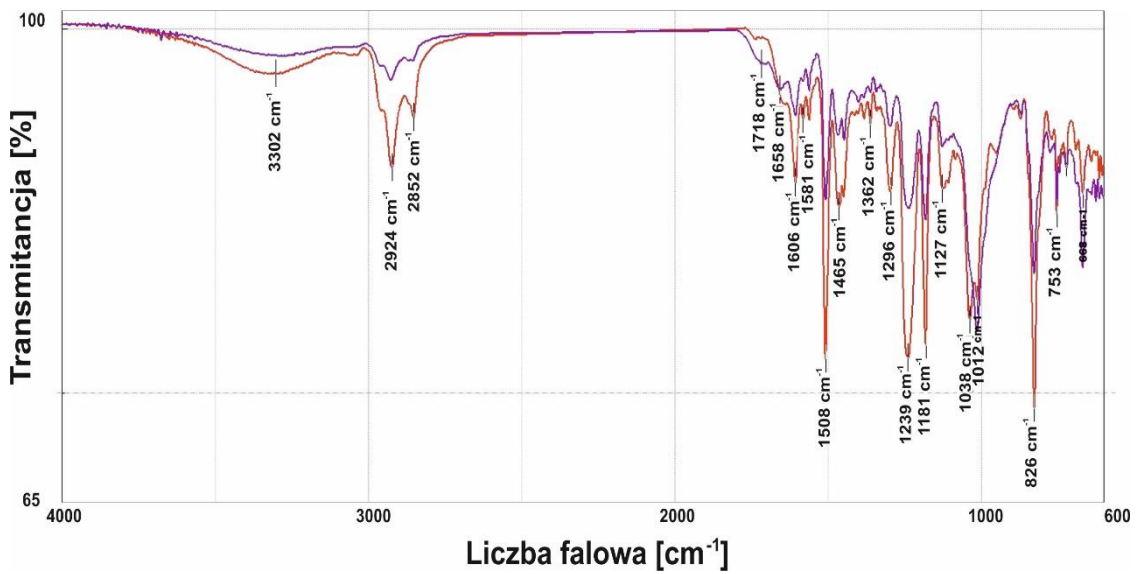
Zwiększenie intensywności pasm o pikach  $1508 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $1607 \text{ cm}^{-1}$ , dokumentuje powstanie nowych grup karbonylowych C=O. Świadczy to o zachodzących w starzonych powłokach procesach utleniania tworzywa epoksydowego [18].

Obserwowany wzrost pasm w zakresie  $1480 \div 1300 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada zwiększonej zawartości grup  $\text{CH}_2$ , sąsiadujących z grupami karbonylowymi, co również dowodzi zachodzenia dynamicznego rozwoju procesów utleniania tworzywa epoksydowego.

Starzenie klimatyczne spowodowało także zrywanie wiązań chemicznych, bowiem zwiększeniu uległa również zawartość grup  $\text{CH}_3$ . Ponadto wzrosła intensywność pasma o wierzchołku  $3302 \text{ cm}^{-1}$ , które pochodzi od drgań rozciągających grupy hydroksylowej [18, 25].

Zwiększenie intensywności pasma o pikach  $826 \text{ cm}^{-1}$  w wyniku starzenia klimatycznego powłok epoksydowych dokumentuje ubytek grup epoksydowych, prawdopodobnie pod wpływem destrukcyjnego oddziaływania promieniowania UV [18, 24].

**Intensywność charakterystycznych pasm obserwowanych w widmie IR w bardzo szerokim zakresie ( $1740 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ ), dokumentujących starzenie powłok epoksydowych, maleje w wyniku modyfikacji ich składu nanokrzemionką.**

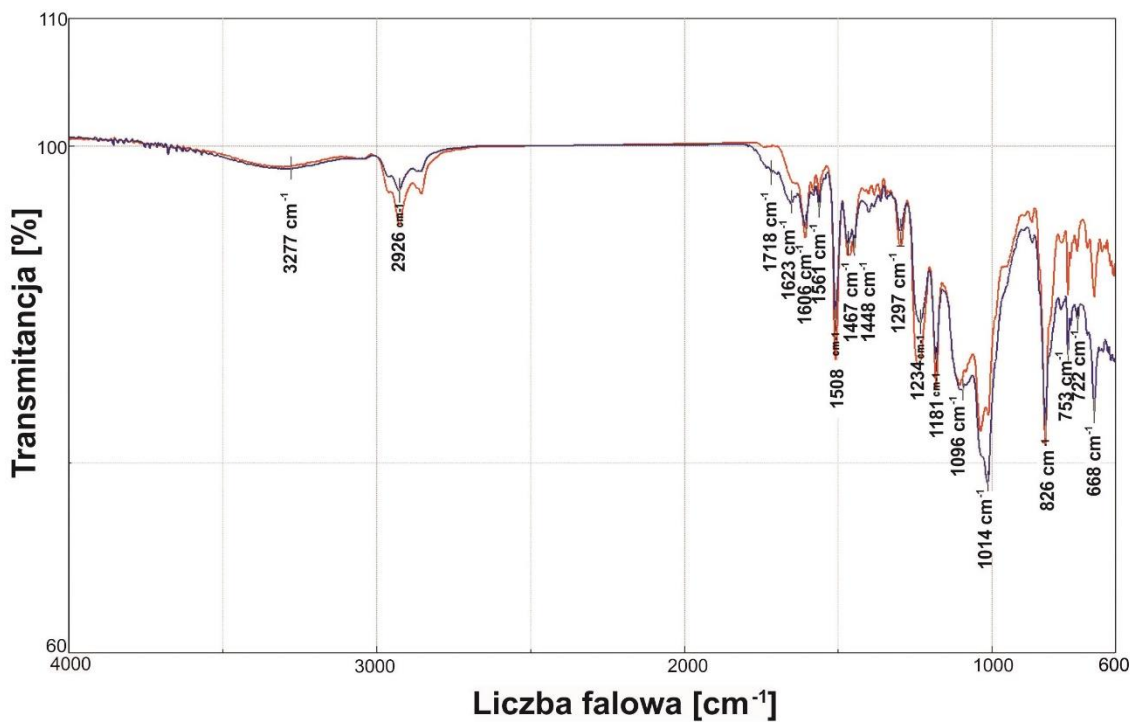


**Rys. 2.** Widma FTIR powłoki epoksydowej niemodyfikowanej.

Oznaczenia:

charakterystyka fioletowa – powłoka epoksydowa niestarzona

charakterystyka czerwona – powłoka epoksydowa starzona klimatycznie w okresie 3 lat.



**Rys. 4.** Widma FTIR powłoki epoksydowej modyfikowanej nanocząstkami krzemionki (rozmiar ziarna 12 nm).

Oznaczenia:

- charakterystyka niebieska – powłoka epoksydowa niestarzona

- charakterystyka czerwona – powłoka epoksydowa starzonej klimatycznie w okresie 3 lat.

## PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań spektroskopowych w podczerwieni (FTIR) stwierdzono korzystny wpływ modyfikacji nanokręmiową składką powłok epoksydowych, na ich odporność na starzenie klimatyczne. Zaobserwowano bowiem zmniejszenie intensywności charakterystycznych pasm (na widach IR), dokumentujących starzenie powłok epoksydowych. Badania wykazały, że w powłokach epoksydowych modyfikowanych nanocząstkami krzemionki procesy utleniania zachodzą w zdecydowanie mniejszym stopniu, niż w powłokach

niemodyfikowanych. Dowodzi tego, na przykład, mniejsza intensywność (na widmach IR) pasma o wierzchołku  $1181\text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającego zawartości grup karbonylowych (C O).

O zwiększonej odporności na oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego powłok epoksydowych modyfikowanych nanokręmiową świadczy również zmniejszenie intensywności pasma o pikie  $826\text{ cm}^{-1}$ , w porównaniu z powłoką niemodyfikowaną.

## BIBLIOGRAFIA

1. Barna E., Bommer B., Kürsteiner J., Vital A., Trzebiatowski O., Koch W., Schmid B., Graule T.: *Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings*. Composites 2005, Part A. 36, p. 473÷480.
2. Batchelor A.W., Stachowiak G. W.: *Predicting synergism between corrosion and abrasive wear*. Wear 123 1988, p. 281÷291.
3. Bauer D.R., Dickie R.A., Koenig J.L.: *Cure and photodegradation of two-package acrylic/urethane coatings*. Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development 1986, Vol. 25, No. 2, p. 289÷296.
4. Bauer D.R., Gerlock J.L., Mielewski D.F., Paputa Peck M.C., Carter III R.O.: *Photodegradation and photostabilization of urethane crosslinked coatings*. Industry Engineering and Chemical Research 1991, No. 30, p. 2482÷2487.
5. Bauer F., Decker U., Ernst H., Findeisen M., Langguth H., Mehnert R., Sauerland V., Hinterwaldner R.: *Functionalized inorganic/organic nanocomposites as new basic raw materials for adhesives and sealants part 2*. International Journal of Adhesion and Adhesives 2006, Vol. 26, p. 567÷570.
6. Bierwagen G.P.: *Reflections on corrosion control by organic coatings*. Progress in Organic Coatings 1996, Vol. 28, p. 43÷48.
7. Bondioli F., Cannillo V., Fabbri E., Messori M.: *Preparation and characterization of epoxy resins filled with submicron spherical zirconia particle*. Polimery 2006, Vol. 51, p. 789÷794.
8. Cholake S., Mada M., Raman R. K., Bai Y., Zhao X., Rizkalla S., Bandyopadhyay S.: *Quantitative analysis of curing mechanisms of epoxy resin by mid- and near- Fourier transform infrared spectroscopy*. Defence Science Journal 2014, Vol. 64, No. 3, p. 314÷321.
9. Decker C., Biry S.: *Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings*. Progress in Organic Coatings 1996, Vol. 29, 81÷87.
10. González M., Cabanelas J., Baselga J.: *Applications of FTIR on epoxy resins – identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake*. D.T. Theophile, Editor 2012, InTech, p. 261÷284.
11. Graule T.: *Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings*. Composites 2005 (Part A), Vol. 36, p. 473÷480.
12. Guchhait K., Bhandari S., Singh S., Rahaman M.: *Study on the effect of nanosilica particles on morphology, thermo-mechanical and electrical properties of liquid polysulfide modified epoxy hybrid nanocomposites*. International Journal of Plastics Technology 2011, Vol. 15, No. 2, p. 150÷162.
13. Hsieh T.H., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A.C., Sprenger S.: *The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles*. Polymer 2010, Vol. 51, p. 6284÷6294.
14. Jaffer H.I.: *Mechanical properties of micro and nano TiO<sub>2</sub>/epoxy composites*. International Journal of Mining, Materials, and Metallurgical Engineering 2013, Vol. 1, No. 2, p. 93÷97.
15. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., AkmaJ.: *Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays*. Journal of Cultural Heritage 2014, Vol. 15, p. 44÷48.
16. Kotnarowska D.: *Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action*. Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, p. 324÷328.
17. Kotnarowska D.: *Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process*. Materials Science 2006, Vol. 12 (2), p. 138÷143.
18. Kotnarowska D.: *Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
19. Kotnarowska D.: *Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings*. Solid State Phenomena (Mechatronic Systems and Materials) 2006, Vol. 113, p. 585÷588.
20. Kotnarowska D., Bryła N., Stanisławek D.: *Wpływ starzenia klimatycznego na stan powierzchni nanopowłok epoksydowych*. Autobusy 2016, Vol. 12, p. 1058÷1062.
21. Kotnarowska D.: *Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings*. Solid State Phenomena 2009, Vol. 144, p. 285÷290.
22. Kotnarowska D.: *Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings*. Solid State Phenomena 2009, Vol. 144, p. 285÷290.
23. Li H., Zhang Z., Ma X., Hu M., Wang X., Fan P.: *Synthesis and characterization of epoxy resin modified with nano-SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxy silane*. Surface and Coatings Technology 2007, Vol. 201, p. 5269÷5272.
24. Liu F., Yin M., Xiong B., Zheng F., Mao W., Chen Z., He C., Zhao X., Fang P.: *The effect of curing agent content on photodegradation of epoxy coating studied by positron annihilation*. Japanese Journal of Applied Physics Conference Proceedings 2014, Vol 2.
25. Narisava I.: *Resistance of Polymer Materials*. Ed. Chemistry, Moscow (in Russian) 1987.
26. Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: *Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate*. Journal of Coatings Technology 1995, Vol. 67 (844), p.37÷46.
27. Nikolic G., Zlatkovic S., Cakic M., Cakic S., Lacnjevac C., Rajic Z.: *Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts*. Sensor (Basel) 2010, Vol. 10, No. 1, p. 684÷696.
28. Pommersheim, J. M., Nguyen T., Zhang Z., Hubbard J. B.: *Degradation of organic coatings on steel*. Progress in Organic Coatings 1994, Vol. 25, p. 23÷41.
29. Tadjarodi A., Haghverdi M., Mohammadi V., Rajabi M.: *Synthesis and characterization of hydrophobic silica aerogel by two step (acid-base) sol-gel process*. Journal of Nanostructures 2013, Vol. 3, p. 191÷189.

30. Wetzel B., Hauptert F., Zhang M.Q.: *Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance*. Composites Science and Technology 2003, Vol. 63, p. 2055+2067.
31. Zhai L., Ling G., Li J., Wang Y.: *The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive*. Materials Letters 2003, Vol. 60, p. 3031+3033.
32. Zhang W., Dehghani-Sanij A., Blackburn R.: *IR study on hydrogen bonding in epoxy resin-silica nanocomposites*. Progress in Natural Science 2008, Vol. 18, p. 801+805.
33. Zhang X., Xu W., Xia X., Zhang Z., Yu R.: *Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide*. Materials Letters 2006, Vol. 60, p. 3319+3323.
34. Zhou T., Wang X., Gu M., Xiong D.: *Study on mechanical, thermal and electrical characterizations of nano-SiC/epoxy composites*. Polymer Journal 2009, Vol. 41, p. 51+57.
35. Zubielewicz M.: *Wpływ nanocząstek SiO<sub>2</sub> na właściwości lakierów i powłok lakierowych*. Ochrona przed Korozją 2008, Vol. 51 (12), p. 462+464.
36. <http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/36557/11/chapter%207.pdf>

*The paper presents investigations results of environmental factors influence on ageing changes occurred in epoxy coatings chemical structure. Evaluation of the coatings destruction, in time of 3-year ageing in natural climatic conditions, was made on the basis of IR characteristics obtained during FTIR examinations. Acquired results show that modification of epoxy coatings composition with silica nanoparticles significantly improve coatings resistance to climatic ageing.*

Autorzy :

prof. dr hab. inż. **Danuta Kotnarowska** – profesor zwyczajny; Wydział Mechaniczny, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu

mgr inż. **Natalia Witek** – doktorantka – Wydział Mechaniczny, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu