

## DESTRUKCJA NAWIERZCHNIOWYCH POWŁOK AKRYLOWYCH STARZONYCH PROMIENIOWANIEM UV

*Badaniom starzeniowym pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) - w okresie 70 dni - poddano systemy powłok polimerowych, które są powszechnie stosowane w zakładach naprawczych, podczas renowacji uszkodzonych powłok ochronno-dekoracyjnych nadwozi samochodowych. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz z wydłużaniem okresu tego rodzaju starzenia uległa obniżeniu grubość (o ponad 10%) całych systemów powłokowych (akrylowo-poliuretanowych), jak również połysk akrylowych powłok nawierzchniowych (np. dla  $\alpha = 60^\circ$  o 84%), natomiast ich chropowatość znacznie wzrosła (parametr Ra - 15 razy, Rz - 21 razy). Można to tłumaczyć zmianami w strukturze chemicznej powłok nawierzchniowych, co przyczyniło się do wykruszania składników powłoki. Starzenie powłok skutkowało również zwiększeniem ich twardości ołówkowej od wartości H, w przypadku powłoki niestarzonej, do wartości 6H, w przypadku powłoki starzonej w ciągu 70 dni.*

### WSTĘP

Podczas użytkowania powłok w naturalnych warunkach eksploatacji oddziałują na nie takie czynniki, jak: promieniowanie słoneczne, media agresywne (kwaśne deszcze, solanka) oraz cząstki erozyjne (piasek, żwir, grad). Dominującym czynnikiem niszczącym powłoki polimerowe, stanowiące ochronę powierzchni obiektów technicznych przed destrukcyjnym oddziaływaniem otoczenia, jest promieniowanie ultrafioletowe, którego źródłem jest Słońce [1÷5].

Podczas użytkowania powłok w naturalnych warunkach eksploatacji oddziałują na nie takie czynniki, jak: promieniowanie słoneczne, media agresywne (kwaśne deszcze, solanka) oraz cząstki erozyjne (piasek, żwir, grad). Dominującym czynnikiem niszczącym powłoki polimerowe, stanowiące ochronę powierzchni obiektów technicznych przed destrukcyjnym oddziaływaniem otoczenia, jest promieniowanie ultrafioletowe, którego źródłem jest Słońce [1÷5].

Oddziaływanie promieniowania słonecznego jest jednym z groźniejszych czynników niszczących powłoki polimerowe. Proces niszczenia tych powłok przez promieniowanie słoneczne rozpoczyna się fotolizą [6]. Polimer, absorbując promieniowanie ultrafioletowe (UV), przechodzi w stan wzbudzenia (do wyższego stanu energetycznego), co przyczynia się do rozrywania kowalencyjnych wiązań chemicznych w jego strukturze i powstawania reaktywnych wolnych rodników, które zapoczątkowują dalsze przemiany chemiczne. Łatwość, z jaką wiązania kowalencyjne ulegają rozerwaniu, zależy od energii tych wiązań [1, 2].

Następnym etapem fotochemicznego niszczenia polimeru jest samoutlenianie, które zachodzi w wyniku reakcji wolnych rodników z tlenem – przy równoczesnym tworzeniu się rodników nadtlenkowych. Dalsze reakcje przebiegają według ogólnego schematu reakcji wolnorodnikowych. Rodniki nadtlenkowe reagują z cząsteczkami polimeru, atakując atomy wodoru w łańcuchach polimerowych, w efekcie czego powstają wodoronadtlenki i inne wolne rodniki. Wodoronadtlenki (o dużej podatności na fotolizę) ulegają rozpadowi, a powstające w czasie całego procesu niszczenia materiału powłok wolne rodniki uszkadzają cząsteczki polimeru. Wolne rodniki mogą powodować: depolimeryzację związków wielkocząsteczkowych,

rozszczipanie łańcuchów i utlenianie się mniejszych cząsteczek [2].

W przypadku, wywołanych oddziaływaniem promieniowania ultrafioletowego reakcji sieciowania międzycząsteczkowego, następuje zwiększenie średniego ciężaru cząsteczkowego i gęstości sieciowania struktury polimeru. Powłoki polimerowe stają się bardziej kruche, podatne na pęknięcie i uszkodzenia mechaniczne.

Efektom tego jest, między innymi, wzrost chropowatości ich powierzchni [7÷15]. Zwiększanie parametrów chropowatości (Ra, Rz) wpływa na pogorszenie dekoracyjności powłok, w wyniku zmniejszania ich połysku, blaknięcia koloru oraz pojawiania się miejscowych przebarwień. Ponadto w niszach mikronierówności osadzają się mikroorganizmy (wirusy, bakterie, grzyby pleśniowe), które sprzyjają rozwojowi korozji biologicznej powłok, powodującej powstawanie w nich wżerów (kraterów sięgających do podłoża) oraz wytrawień [16]. Ponadto w warstwach powierzchniowych powłok rozwijają się pęknięcia srebrzyste. Stanowią one zbiór porów o różnych rozmiarach, od nano- do mikroporów. W świetle odbitym mikroskopu optycznego takie obszary wywołują charakterystyczne srebrzyste refleksy, od których wywodzi się ich nazwa [14].

Rodzaj zachodzących zmian zależy od struktury chemicznej powłoki polimerowej [1÷5]. Do zmniejszania skutków wpływu UV na jej destrukcję dąży się poprzez odpowiedni dobór tworzywa powłokotwórczego oraz napełniaczy i pigmentów. Na przykład, odporne na oddziaływanie UV są polimery alifatyczne, które nie absorbują promieniowania ultrafioletowego i są dla niego przepuszczalne. Do tych polimerów należą: akrylany, polioctan winylu i poliuretany alifatyczne. Tworzywa organiczne aromatyczne, takie jak epoksydy oraz żywice fenolowe, wykazują natomiast wysoką absorpcję promieniowania UV i ulegają fotolizie oraz fotoutlenianiu.

Odporność powłok polimerowych na oddziaływanie promieniowania UV można także zwiększyć poprzez wprowadzanie do ich składu nanonapełniaczy [3÷6].

### 1. METODYKA BADAŃ

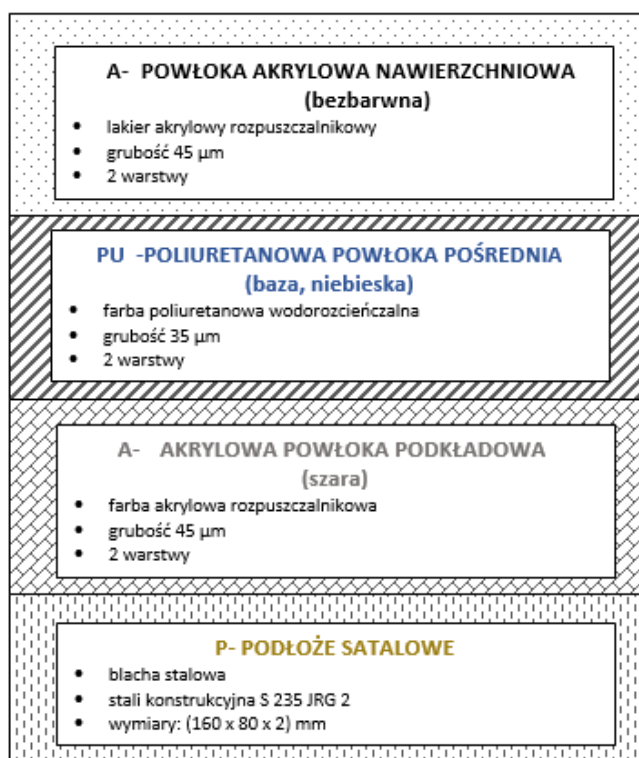
#### 1.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

Badaniom poddano systemy powłok polimerowych, które są powszechnie stosowane w zakładach naprawczych, podczas reno-

wacji uszkodzonych powłok ochronno-dekoracyjnych nadwozi samochodowych. Badano próbki powłok naniesionych na powierzchnię płytek (o wymiarach 160 x 80 x 2 mm), wyciętych z blachy, wykonanej ze stali konstrukcyjnej uspokojonej S 235 JRG 2 (PN-EN 10025-1:2007). Przed naniesieniem warstwy podkładowej powierzchnię płytek stalowych czyszczono papierem ściernym (o gradacji P80), następnie odtłuszczano rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym.

Próbki systemów powłokowych uzyskano nanosząc na powierzchnię płytek stalowych (metodą natrysku pneumatycznego) kolejno trzy rodzaje powłok polimerowych: dwuwarstwową powłokę podkładową, dwuwarstwową powłokę pośrednią – międzywarstwę (tzw. bazę) oraz dwuwarstwową powłokę nawierzchniową. Dwie warstwy powłoki podkładowej otrzymano z rozpuszczalnikowej farby akrylowej, zawierającej pigment cynkowy. Po wysuszeniu powłoki podkładowej szlifowano jej powierzchnię (na mokro) papierem ściernym (o gradacji 600), po czym odtłuszczono ją rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym. Kolejną nakładaną natryskiem pneumatycznym powłoką była międzywarstwa, która została wykonana z wodorozcieńczalnej farby poliuretanowej. Dwuwarstwową powłokę nawierzchniową uzyskano z bezbarwnego lakieru akrylowego HS.

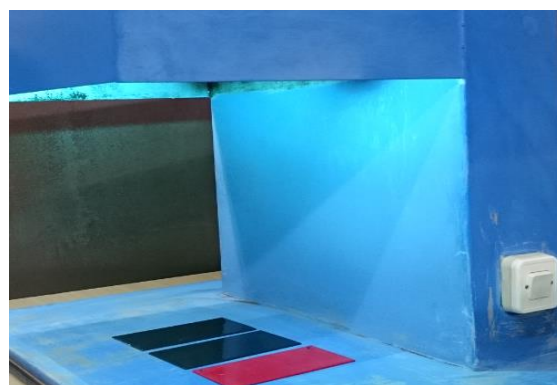
Otrzymane systemy powłokowe aklimatyzowano w ciągu 20 dni, w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  (PN-EN 23270: 1993). Strukturę wykonanych w powyższy sposób systemów powłokowych przedstawiono na rysunku 1.



**Rys. 1.** Struktura badanych systemów (A-PU-A) powłok polimerowych

### 1.2. Warunki starzenia powłok

Starzenie akrylowych powłok nawierzchniowych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) przeprowadzono za pomocą dwu lamp LRF 250 E40, bez osłon szklanych, każda o mocy 250 W. Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300÷460 nm. Próbkę powłok umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV (rys. 2). Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 70 dni (1680 h).



**Rys. 2.** Stawisko do badań starzeniowych powłok polimerowych pod wpływem UV

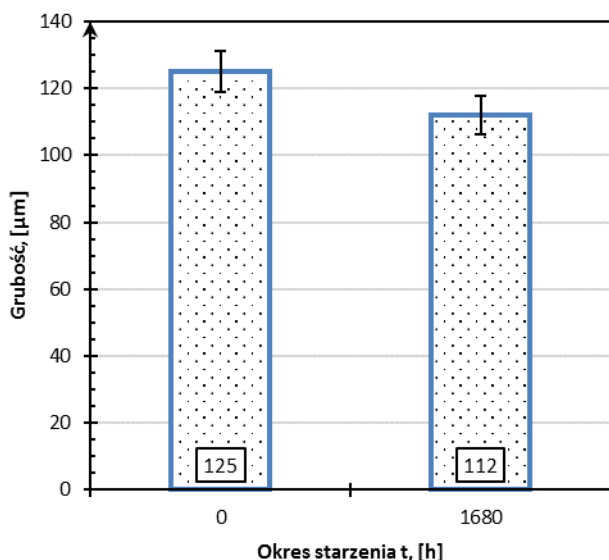
### 1.3. Metodyka badań własności powłok

- Badania grubości powłok  
Grubość powłok akrylowo-poliuretanowych badano (zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008) przy użyciu przyrządu Mega-Check FE firmy List-magnetik);
- Badania twardości powłok  
Twardość akrylowych powłok nawierzchniowych oceniano metodą ołówkową (PN-EN ISO 15184:2013-04);
- Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok  
Do pomiaru chropowatości powierzchni akrylowych powłok nawierzchniowych zastosowano tester Hommel T500. Badania przeprowadzono zgodnie z normami: PN-87/M-04251, PN-EN ISO 8501-1:2008);
- Optyczna ocena destrukcji powłok  
Destrukcję powierzchni starzonych akrylowych powłok nawierzchniowych oceniano na podstawie obrazów powierzchni powłok, uzyskanych za pomocą optycznego mikroskopu laboratoryjnego Studar Lab Met (produkcji Polskich Zakładów Optycznych);
- Badania połysku zwierciadlanego powłok  
Połysk zwierciadlany akrylowych powłok nawierzchniowych badano połyskomierzem NOVO-GLOSS firmy Elcometer, dla kątów padania promieniowania świetlnego: (20, 60, 85) $^\circ$  (wg PN-EN ISO 2813:2014-11).

## 2. WYNIKI BADAŃ

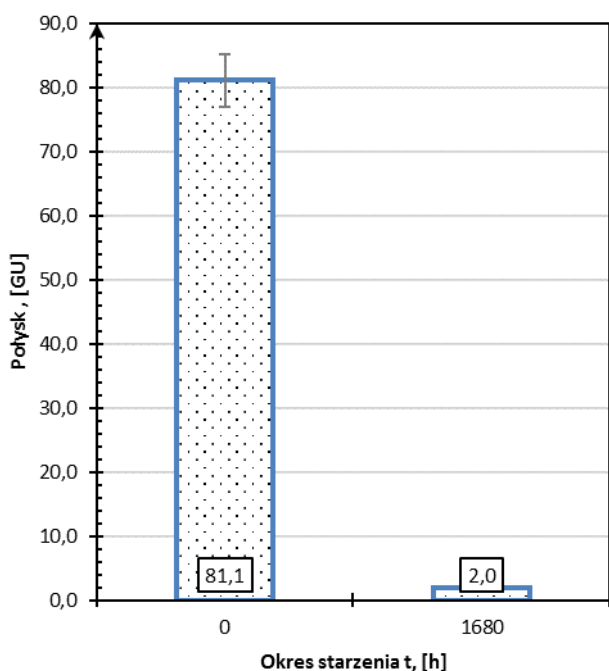
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że wraz z wydłużaniem okresu starzenia uległa obniżeniu grubość (rys. 3), powłok, jak również ich połysk (rys. 4÷6). Natomiast wzrosła chropowatość (rys. 7÷11) oraz twardość (rys. 12) powłoki nawierzchniowej.

Starzenie powłok akrylowych promieniowaniem UV sprawiło obniżenie ich grubości nieco powyżej 10%.

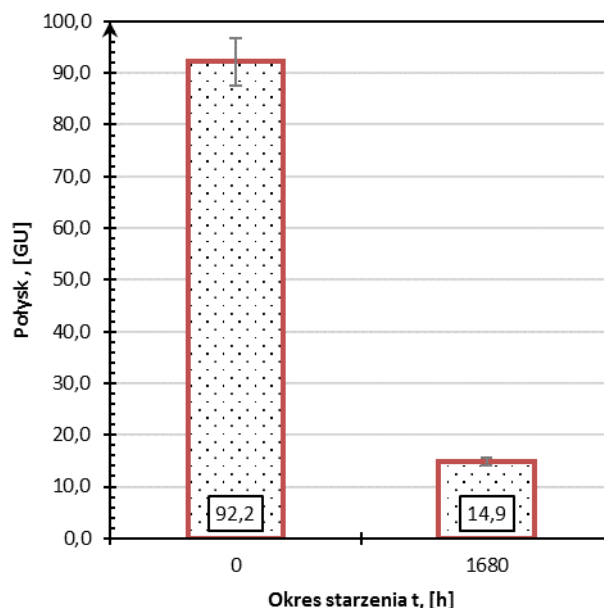


**Rys. 3.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na grubość powłoki akrylowej

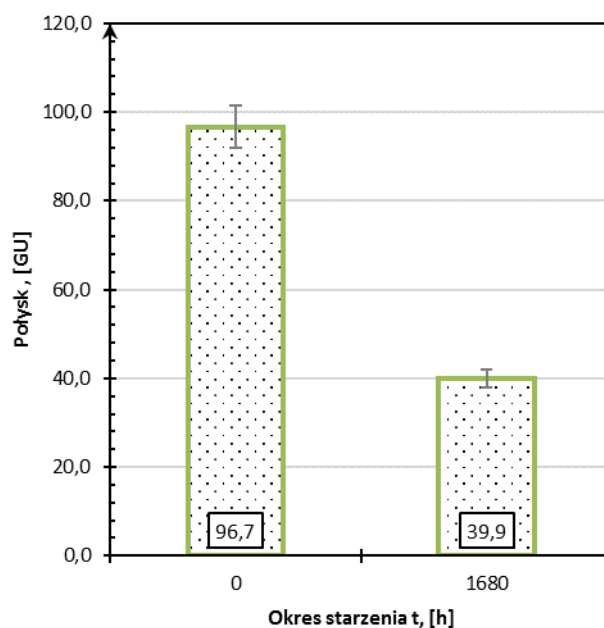
Długotrwałe oddziaływanie promieniowania UV na powierzchnię badanych powłok akrylowych istotnie przyczyniło się do obniżenia ich połysku. Badania wykonane za pomocą połyskomierza wykazały utratę połysku zwierciadlanego, na przykład: dla kąta padania światła:  $\alpha = 20^\circ$  o 98%, dla  $\alpha = 60^\circ$  o 84%, zaś w przypadku  $\alpha = 85^\circ$  o 59% (rys. 4÷6).



**Rys. 4.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na połysk zwierciadlany powłoki akrylowej nawierzchniowej, dla kąta padania światła  $\alpha=20^\circ$

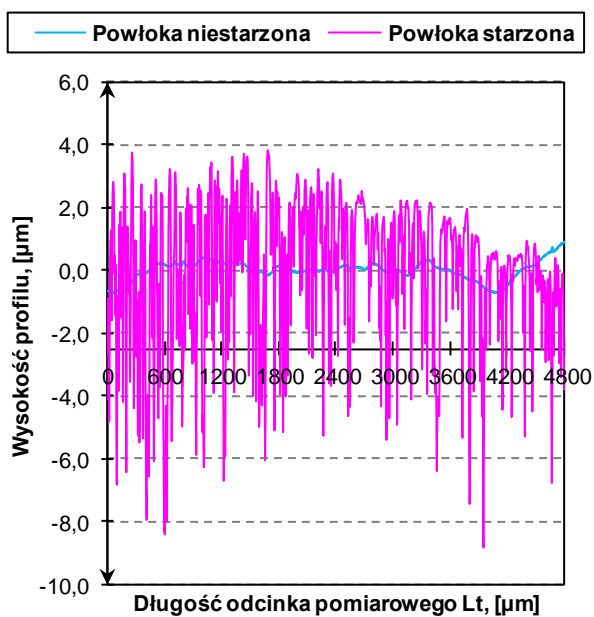


**Rys. 5.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680h) na połysk zwierciadlany powłoki akrylowej nawierzchniowej, dla kąta padania światła  $\alpha=60^\circ$

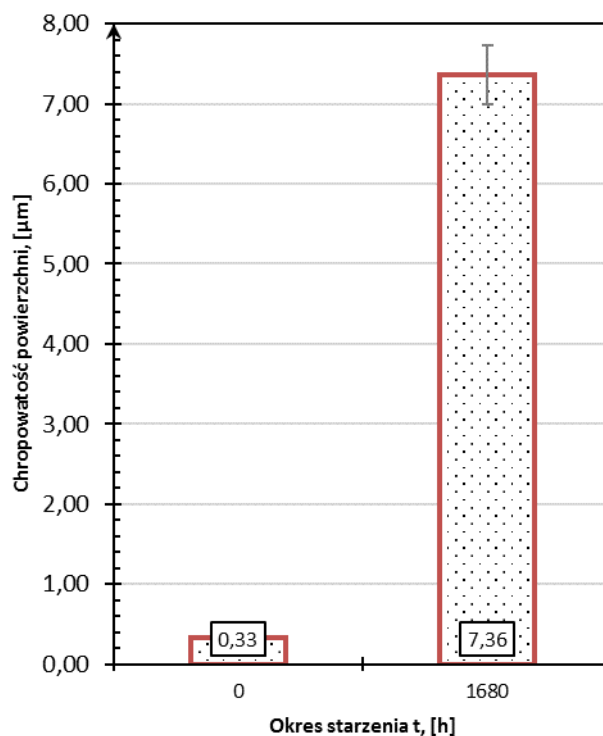


**Rys. 6.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na połysk zwierciadlany powłoki akrylowej nawierzchniowej, dla kąta padania światła  $\alpha = 85^\circ$

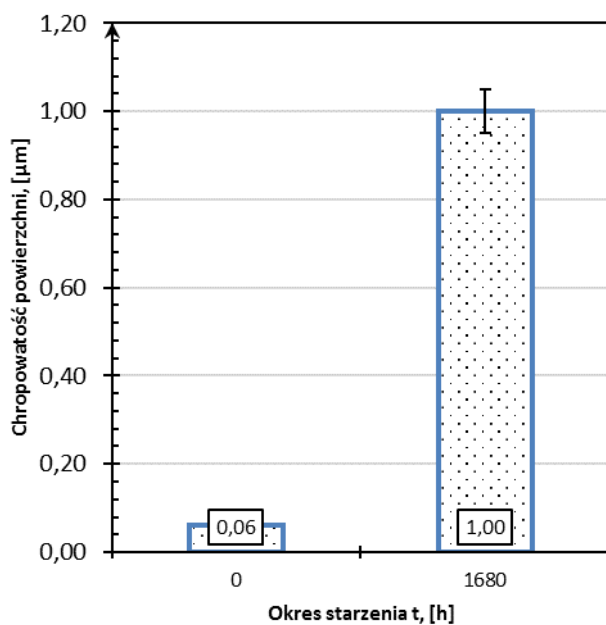
Przeprowadzone badania stanu powierzchni akrylowych powłok nawierzchniowych udowodniły, że wraz ze wzrostem okresu starzenia promieniowaniem UV następowało zwiększanie parametrów chropowatości ich powierzchni: Ra ponad 15-krotne, Rz ponad 21-krotne, Rt ponad 18-krotne, Rmax ponad 19-krotne. Spowodowane to było wykruszaniem mikro fragmentów powłok z ich powierzchni, na skutek zmian starzeniowych w strukturze chemicznej tworzywa powłokotwórczego. Ponadto powłoki o zwiększonej chropowatości wykazują podatność na przebarwienia, w wyniku rozwoju mikroorganizmów w niszach mikronierówności powierzchni powłok.



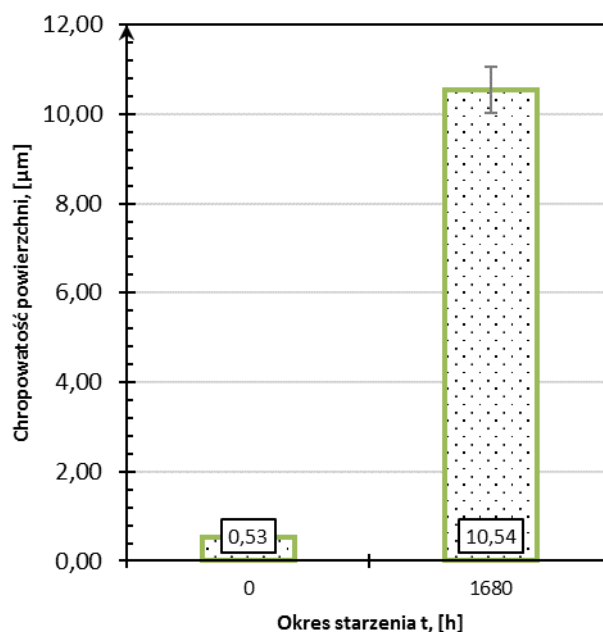
**Rys. 7.** Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej oraz starzonej w ciągu 1680h promieniowaniem UV



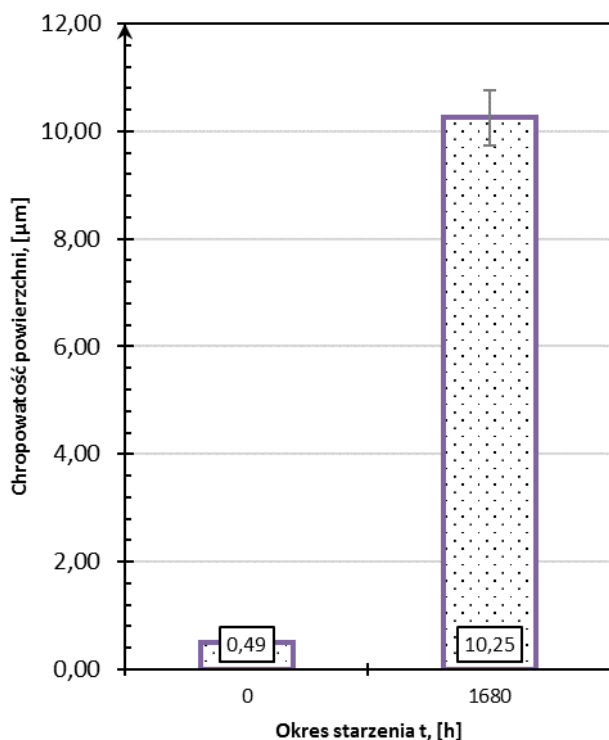
**Rys. 9.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na parametr chropowatości Rz powłoki akrylowej nawierzchniowej



**Rys.8.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na parametr chropowatości Ra powłoki akrylowej nawierzchniowej

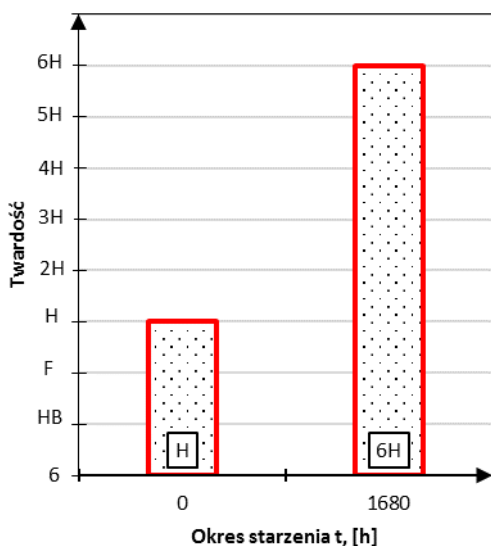


**Rys. 10.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na parametr chropowatości Rt powłoki akrylowej nawierzchniowej



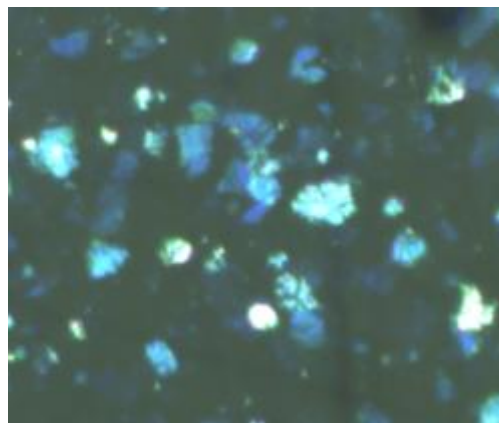
**Rys. 11.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na zmianę parametru chropowości  $R_{max}$  powłoki akrylowej

Starzenie powłok akrylowych skutkowało zwiększeniem ich twardości ołówkowej od wartości H w przypadku powłoki niestarzonej do wartości 6H w przypadku powłoki starzonej w ciągu 1680h (rys.3). Tłumaczy to fakt podwyższenia kruchości starzonej powłoki nawierzchniowej.

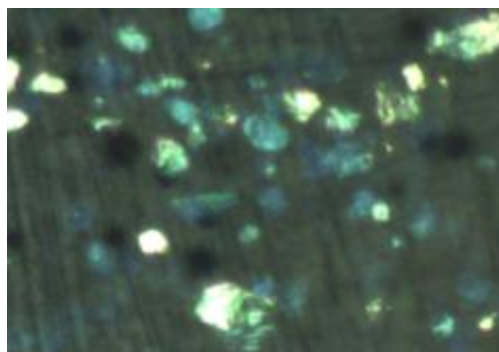


**Rys. 12.** Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1680 h) na twardość powłoki akrylowej

Badania mikroskopowe dokumentują zmianę barwy (żółknięcie) pigmentów, zawartych w starzonej powłoce poliuretanowej, stanowiącej międzywarstwę (bazę) (rys. 13, 14). Ponadto, obserwowano destrukcję powierzchni akrylowych powłok nawierzchniowych, w postaci równolegle ułożonych wytrawień, którymi prawdopodobnie są obszary pęknięć srebrzystych (rys. 15).



**Rys. 13.** Morfologia pigmentów i napelniaczy w niestarzonej powłoce poliuretanowej (niebieskiej) (pow. 100x)



**Rys. 14.** Morfologia pigmentów i napelniaczy w powłoce poliuretanowej starzonej UV w ciągu 1680 h (pow. 100x)



**Rys. 15.** Destrakcja akrylowej powłoki nawierzchniowej starzonej promieniowaniem UV w ciągu 1680 h (pow. 200x)

## PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań starzeniowych powłok akrylowo-poliuretanowych, pod wpływem promieniowania UV w ciągu 70 dni, stwierdzono zmniejszenie ich grubości (o ponad 10%). Obserwowano również destrukcję powierzchni akrylowych powłok nawierzchniowych, w postaci równolegle ułożonych wytrawień, którymi prawdopodobnie są obszary pęknięć srebrzystych. Ponadto, pigmenty zawarte w międzywarstwie (poliuretanowej) ulegały przebarwieniu (żółknięciu).

Starzenie przyczyniło się do znacznego zwiększenia chropowości powierzchni powłok. Na przykład parametr  $R_a$  wzrósł ponad 15-krotnie,  $R_z$  ponad 21-krotnie,  $R_t$  ponad 18-krotnie, zaś  $R_{max}$  ponad 19-krotnie. Spowodowane to było wykruszaniem z powierzchni powłok ich mikro fragmentów, które utraciły spójność z powłoką nawierzchniową. Miały na to wpływ zmiany w strukturze chemicznej powłok starzonych UV, co skutkowało podwyższoną ich kruchością.

Zwiększona chropowatość powierzchni istotnie wpłynęła na utratę pierwotnego połysku powłok, ponieważ podczas badań polyskomierzem dla kąta padania światła:  $\alpha = 20^\circ$  stwierdzono obniżenie połysku zwierciadlanego o 98%, dla  $\alpha = 60^\circ$  o 84%, zaś w przypadku  $\alpha = 85^\circ$  o 59%.

Uległa także zwiększeniu twardość (ołówkowa), od wartości H w przypadku powłoki niestarzonej do wartości 6H w przypadku powłoki starzonej, co również wpłynęło na podwyższenie kruchości powłok.

## BIBLIOGRAFIA

1. 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.
2. 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.
3. Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Langguth H., Mehnert R., Schubert R., Buchmeiser M. R., UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles, "Progress in Organic Coatings", Volume 60, Issue 2, September 2007, p. 121-126
4. Bauer F., Decker U., Czihal K., Mehnert R., Riedel C., Riemschneider M., Schubert R., Buchmeiser M. R., UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by 172 nm excimer irradiation, "Progress in Organic Coatings", Volume 64, Issue 4, March 2009, p. 474-481.
5. Bauer F., Decker U., Naumov S., Riedel C., Photoinitiator-free UV curing and matting of acrylate-based nanocomposite coatings: Part 3, "Progress in Organic Coatings", Volume 77, Issue 6, June 2014, p. 1085-1094.
6. Gerlock J.L., Mielewski D., Bauer D.R., Nitroxide decay assay measurements of free radical photo-initiation rates in polyester urethane coatings, "Polymer Degradation and Stability" 1989, Vol. 26, No. 1, p. 241-254.
7. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., Akřma J., Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays, "Journal of Cultural Heritage" 2014, vol. 15, p. 44-48.
8. Kotnarowska D., Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation, "Progress in Organic Coatings 1999", vol. 37, p. 149-159.
9. Kotnarowska D., Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings. "Solid State Phenomena" 2006, vol. 113 (Mechatronic Systems and Materials), p. 585-588.
10. Kotnarowska D., Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action, "Progress in Organic Coatings" 2010, vol. 67, p. 324-328
11. Kotnarowska D., Destrukcyjja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu, Radom 2013.
12. Kotnarowska D., Bryła N., Stanisławek D., Wpływ starzenia klimatycznego na stan powierzchni nanopowłok epoksydowych, „Autobusy” 2016 nr 12, s. 1058-1062 (CD).
13. Kotnarowska D., Sirak M., Ocena wpływu starzenia promieniowaniem UV na destrukcyjję ochronno- dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych. Autobusy 2016 nr 12, s. 1063-1068 (plyta CD).
14. Narisava I., Resistance of polymer materials, Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
15. Pintus V., Wei S., Schreiner M., Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints influence of inorganic pigments, "Microchemical Journal" 2016, vol. 124, p. 949-961.
16. Zyska B., Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów, „Ochrona przed Korozją” 1994, nr 4, s. 82-86.

### Destruction of acrylic topcoats aged with UV radiation

*Systems of polymer coatings, commonly used in workshops for renovation of car bodies protective-decorative coatings, were subjected to investigation of ageing with UV radiation for 70 days. Obtained findings revealed that the thickness of entire coating systems (acrylic-polyurethane) decreased (more than 10%) with ageing time flow as well as the shine of acrylic topcoats (e.g. for  $\alpha = 60^\circ$  by 84%) which roughness increased essentially at the same time (parameter Ra increased 15 times and parameter Rz increased 21 times). It can be explained by changes in topcoats chemical structure which contributed to coating components chipping. Ageing of coatings resulted also in their pencil hardness increase from H value, in the case of unaged coating, to 6H value, in the case of coating aged for 70 days.*

Autorzy:

Prof. dr hab. inż. **Danuta Kotnarowska**, Profesor zwyczajny Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, tel: +4848361-76-42, E-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl

mgr inż. **Michał Sirak** – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, Wydział Mechaniczny, doktorant, michals211@gmail.com.