

OCENA WPŁYWU STARZENIA PROMIENIOWANIEM UV NA DESTRUKCJĘ OCHRONNO DEKORACYJNYCH POWŁOK NADWOZI SAMOCHODOWYCH

W artykule przedstawiono wpływ przyspieszonego starzenia promieniowaniem ultrafioletowym (UV) na destrukcję powłok akrylowych, stosowanych w renowacji nadwozi samochodowych. Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego przyczyniło się do destrukcji struktury chemicznej tworzywa akrylowego oraz do zmniejszenia grubości powłok, a także do wzrostu ich twardości. Starzone powłoki wykazywały zwiększoną kruchość warstwy powierzchniowej, co wpływało na zwiększenie chropowatości ich powierzchni, skutkujące utratą połysku.

WSTĘP

Promieniowanie ultrafioletowe (UV) jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali od 10 nm do 400 nm. Naturalnym źródłem promieniowania ultrafioletowego jest Słońce. Emituje ono promienie ultrafioletowe, które podzielono umownie na trzy zakresy: UV-A (o długości fali: 315÷400 nm), UV-B (280÷315 nm) i UV-C (100÷280 nm). Warstwa ozonowa atmosfery ziemskiej pochłania całkowicie promieniowanie z zakresu UV-C oraz w większości z zakresu UV-B w warstwie ozonowej. W efekcie około 97% promieniowania ultrafioletowego, które dociera do powierzchni Ziemi, to promieniowanie odpowiadające zakresowi UV-A.

Powoduje ono fotoutlenianie powłok polimerowych, które zachodzi głównie na ich powierzchni. Cząsteczki tworzywa polimerowego ulegają degradacji, w przypadku, gdy energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania przekracza energię dysocjacji wiązania chemicznego. Fotoutlenianie stanowi proces rodnikowy, a obecność defektów strukturalnych w polimerze sprzyja inicjowanemu promieniowaniem rozpadowi łańcuchów na wolne rodniki, generujące kolejne etapy degradacji polimeru [1].

Skutkiem degradacji atmosferycznej są: zmiany struktury chemicznej polimerów, zmniejszenie masy cząsteczkowej (na skutek pęknięcia łańcuchów polimerowych) lub zwiększenie jego usieciowania, a także powstawanie rys lub drobnych spękań. Zmiany w strukturze chemicznej polimeru przyczyniają się na obniżeniu własności wytrzymałościowych powłok polimerowych, polegających na zmniejszeniu elastyczności, udarności i naprężenia zrywającego. Obserwuje się również pogorszenie własności dekoracyjnych powłok polimerowych na skutek: zmiany ich barwy, utraty połysku oraz przezroczystości warstwy nawierzchniowej [2, 3].

Podczas eksploatacji powłoki ochronno dekoracyjne nadwozi samochodowych poddawane są oddziaływaniu czynników klimatycznych (atmosferycznych), jak również narażeń eksploatacyjnych, specyficznych dla danego środowiska (np. tlenki azotu i siarki, pyły, mikroorganizmy). Spośród czynników klimatycznych, najsilniejszą destrukcję powłok lakierniczych powoduje promieniowanie ultrafioletowe. Poza omówioną wyżej degradacją, wraz z jej negatywnymi skutkami, promieniowanie ultrafioletowe generuje rozwój pęknięć srebrzystych na powierzchni powłok lakierniczych (polimerowych). W obszarze pęknięć srebrzystych znajdują się pory o różnych rozmiarach (od kilku nm do kilku μm), mikrofibryle (zdeformowane łańcuchy polimerowe), jak również zdefektowane makrocząsteczki.

[4]. Rozwój pęknięć srebrzystych, a także pęknięcie pod wpływem czynników środowiska eksploatacji, uwarunkowane są: masą cząsteczkową oraz stopniem krystaliczności polimeru powłokotwórczego. Istotny wpływ na intensyfikację rozwoju różnego typu pęknięć w powłokach polimerowych ma: agresywność otaczającego środowiska, rodzaj naprężeń występujących w powłoce polimerowej, jak również warunki użytkowania (temperatura, wilgotność) [5, 8].

Narażenia eksploatacyjne istotnie wpływają na stan warstwy powierzchniowej powłok lakierniczych, których kruchość wzrasta wraz z upływem okresu ich starzenia [9÷11]. Cząstki napelniaczy i pigmentów, tracąc adhezję do żywicy powłokotwórczej, wydostają się z warstwy powierzchniowej powłok. Dochodzi w tym przypadku do zmniejszenia połysku i miejscowych przebarwień, przez co powłoka traci swe własności dekoracyjne. Ponadto wzrasta chropowatość jej powierzchni i związana z tym podatność powłoki na korozję biologiczną [12], która prowadzi do zmniejszenia jej skuteczności ochronnej w wyniku powstawania kraterów na skutek działalności bakterii lub grzybów. Przez wytworzone w powłoce kraterzy oraz pory migrują bowiem do podłoża media agresywne, przyczyniając się do rozwoju korozji podpowłokowej i w efekcie końcowym do utraty adhezji między powłoką a podłożem [5].

Poprawę odporności na oddziaływanie czynników eksploatacyjnych uzyskuje się w wyniku modyfikacji struktury powłok polimerowych różnego typu napelniaczami (pigmentami) [13, 14], a w szczególności nanonapelniaczami [15].

1. METODYKA BADAŃ

1.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

Badaniom poddano systemy powłok polimerowych, powszechnie stosowane w zakładach naprawczych, podczas renowacji uszkodzonych powłok lakierniczych nadwozi samochodowych. W badaniach stosowano próbki powłok naniesionych na podłoże, które stanowiły płytki o wymiarach 160 x 80 x 2 mm, wycięte z blachy 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, jednowarstwową powłokę pośrednią – międzywarstwą (tzw. bazę) oraz trójwarstwową powłokę nawierzchniową. Dwie

warstwy powłoki podkładowej otrzymano z rozpuszczalnikowej farby akrylowej, zawierającej pigment cynkowy. Po wysuszeniu powłoki podkładowej oszlifowano jej powierzchnię (na mokro) papierem ściernym o gradacji 600, a następnie odtłuszczono ją rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym. Kolejną nakładaną natryskiem pneumatycznym powłoką była międzywarstwa, która została wykonana z rozpuszczalnikowej farby poliestrowej. Trójwarstwową 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 powłok akrylowych

1.2. Warunki starzenia powłok akrylowych

Starzenie powłoki akrylowej 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 akrylowych umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV. Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 1344 h.

1.3. Metodyka badań własności powłok akrylowych

- Badania grubości powłok
Grubość powłok akrylowych badano zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008 za pomocą przyrządu Mega-Check FE firmy List-magnetik);
- Badania twardości powłok
Twardość powłok oceniano metodą ołówkową (PN-EN ISO 15184:2013-04);
- Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok
Do pomiaru chropowatości powierzchni badanych powłok akrylowych 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 powłok akrylowych oceniano na podstawie badań za pomocą optycznego mikroskopu labora-

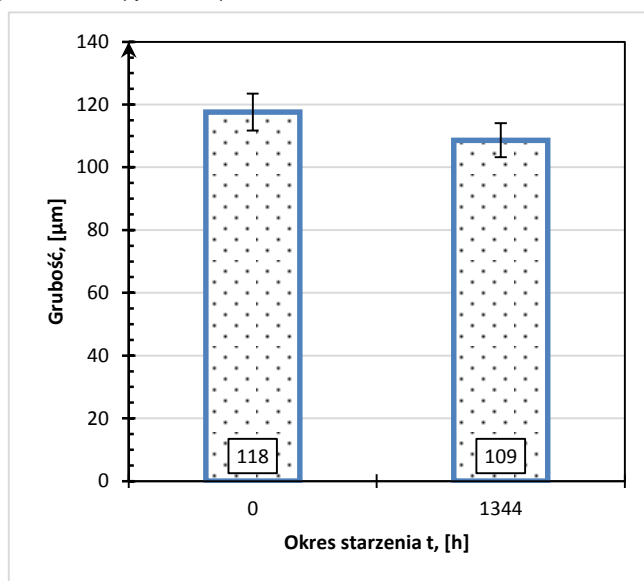
toryjnego Studar Lab Met produkcji Polskich Zakładów Optycznych;

- Badania połysku zwierciadlanego powłok

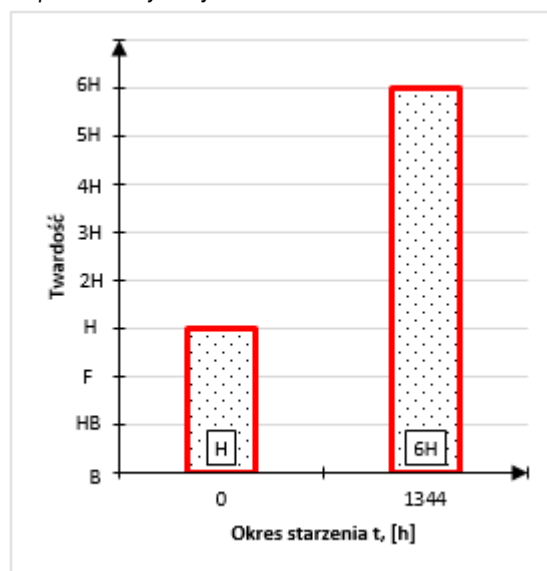
Połysk zwierciadlany powłok badano za pomocą połyskomierza NOVO-GLOSS firmy Elcometer dla kątów padania promieniowania świetlnego (20, 60, 85)^o (zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2014-11).

2. WYNIKI BADAŃ

Starzenie powłok akrylowych skutkowało zmniejszaniem ich grubości wraz z upływem okresu starzenia, spowodowane ubytkiem składników powłoki (rys. 2), a także wzrostem ich twardości (rys. 3), zmniejszeniem połysku (rys. 4÷6) oraz wzrostem chropowatości powierzchni (rys. 7÷10).



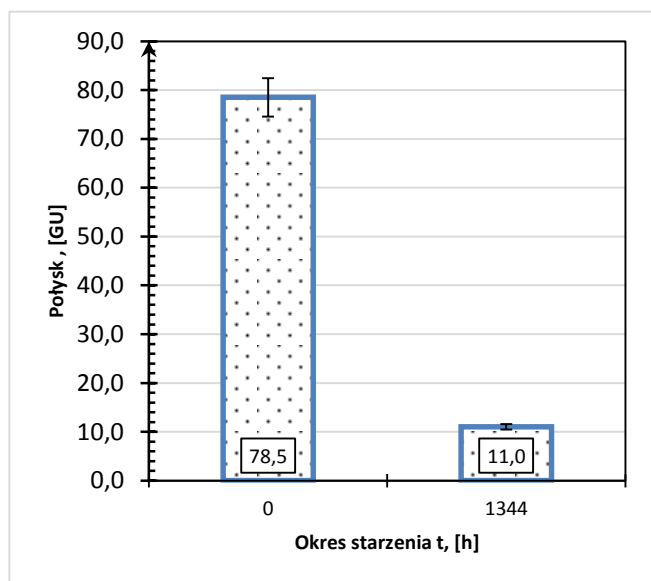
Rys. 2. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na grubość powłoki akrylowej



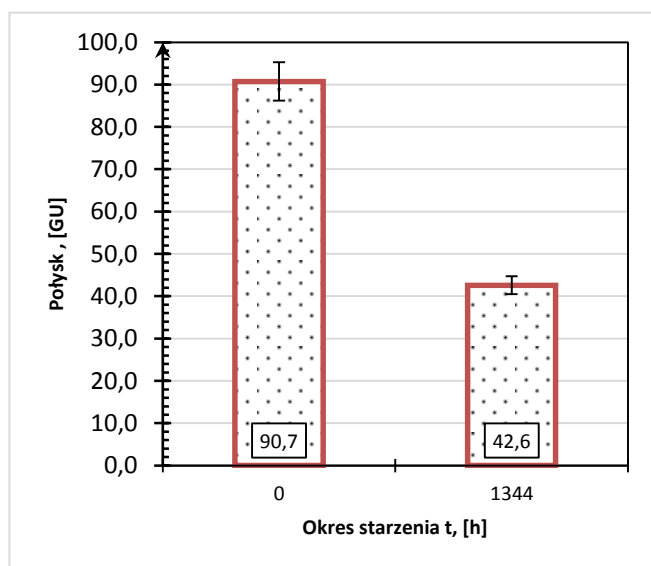
Rys. 3. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344h) na zmianę twardości powłoki akrylowej

Starzenie promieniowaniem ultrafioletowym powłok akrylowych spowodowało zwiększenie ich twardości ołówkowej od wartości H w przypadku powłoki niestarzonej do wartości 6H w przypadku powłoki starzonej w ciągu 1344h (rys.3).

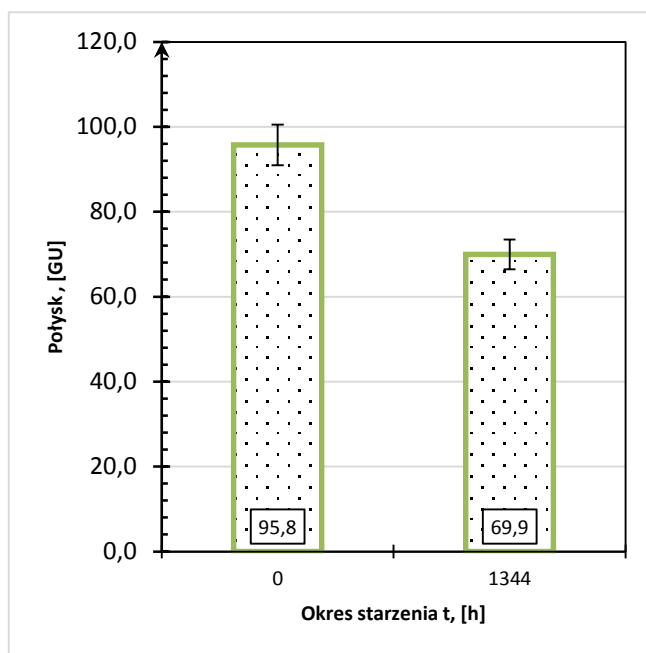
Długotrwałe oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na powierzchnię badanych powłok akrylowych, przyczyniło się do ich destrukcji, przede wszystkim powodując pogorszenie własności dekoracyjnych. Badania wykonane za pomocą polyskomierza wykazały utratę połysku (rys. 4÷6).



Rys. 4. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę połysku (dla $\alpha=20^\circ$) powłoki akrylowej

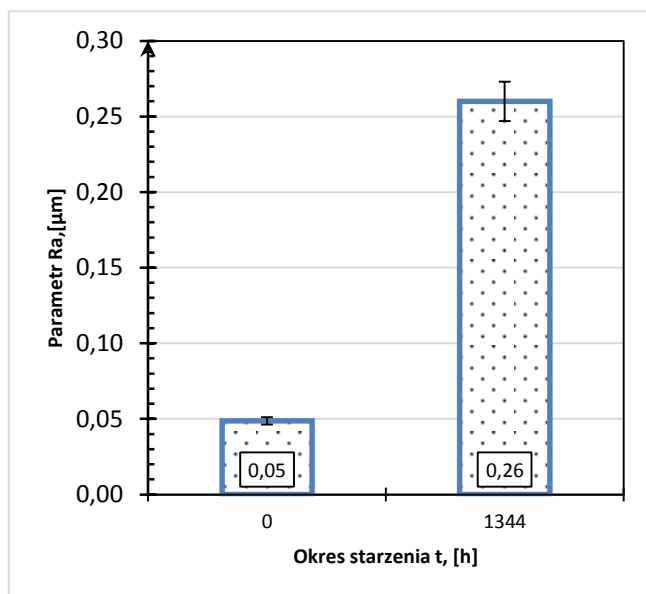


Rys. 5. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę połysku (dla $\alpha=60^\circ$) powłoki akrylowej

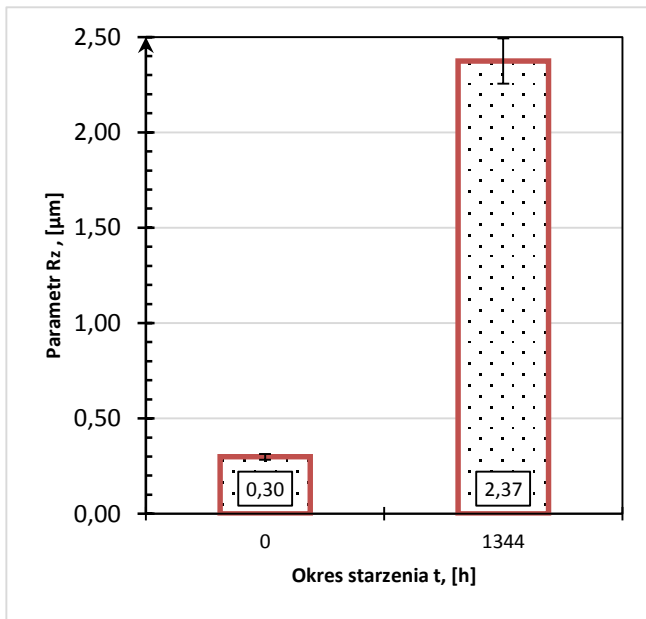


Rys. 6. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę połysku (dla $\alpha=85^\circ$) powłoki akrylowej

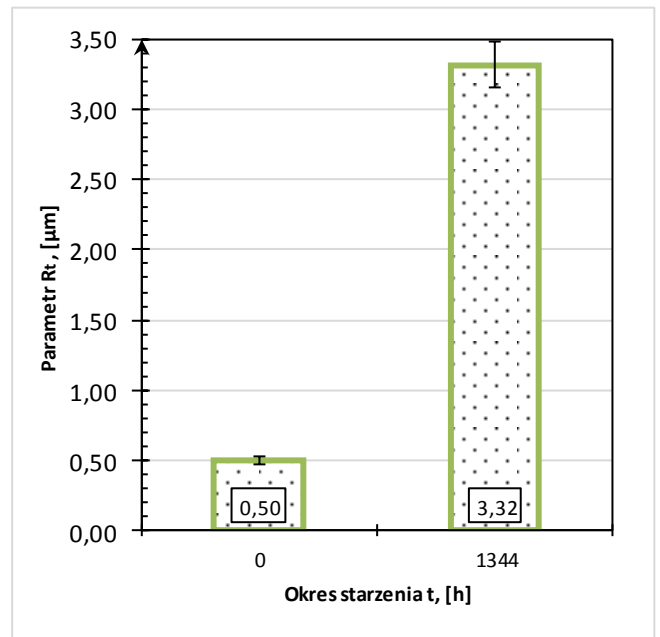
Przeprowadzone badania stanu powierzchni powłok akrylowych udowodniły, że wraz ze wzrostem okresu starzenia promieniowaniem ultrafioletowym następowało zwiększenie jej parametrów chropowatości: Ra, Rz, Rt, Rmax (rys. 7÷11).



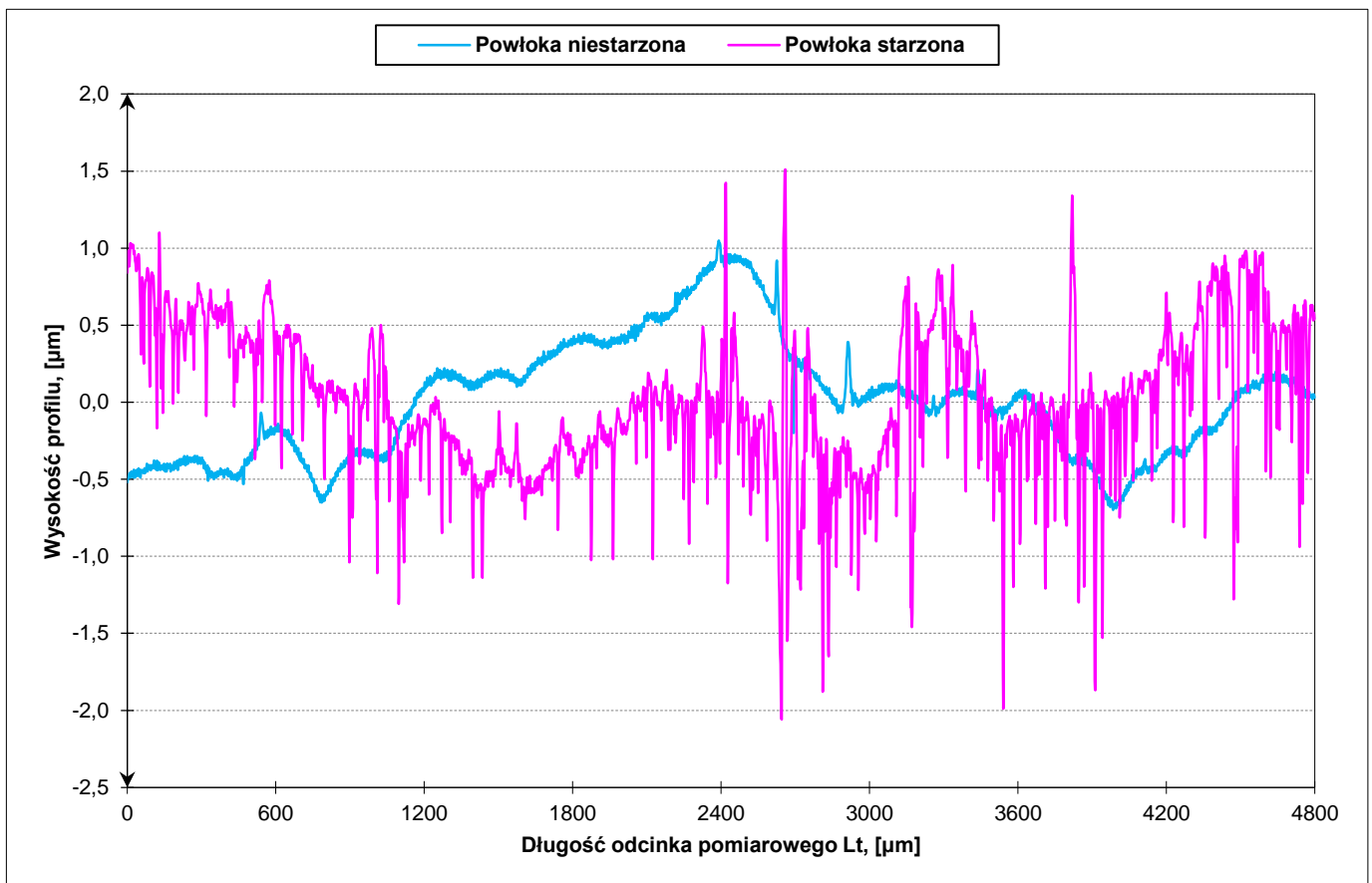
Rys. 7. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę parametru chropowatości Ra powłoki akrylowej



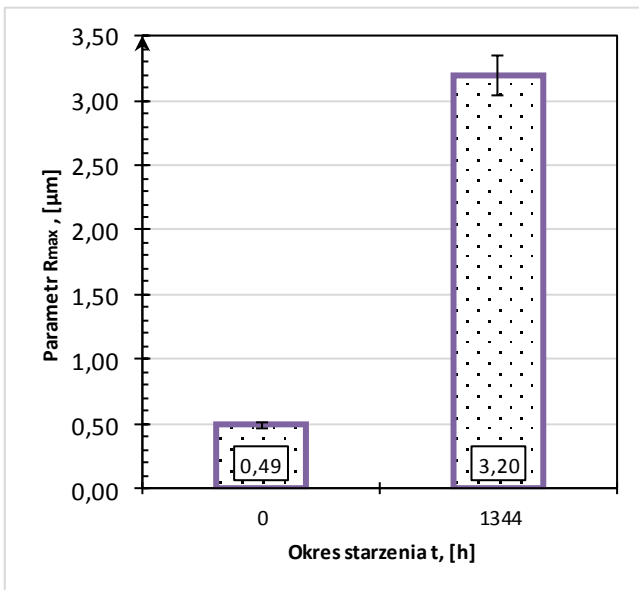
Rys. 8. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę parametru chropowości Rz powłoki akrylowej



Rys. 9. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę parametru chropowości Rt powłoki akrylowej



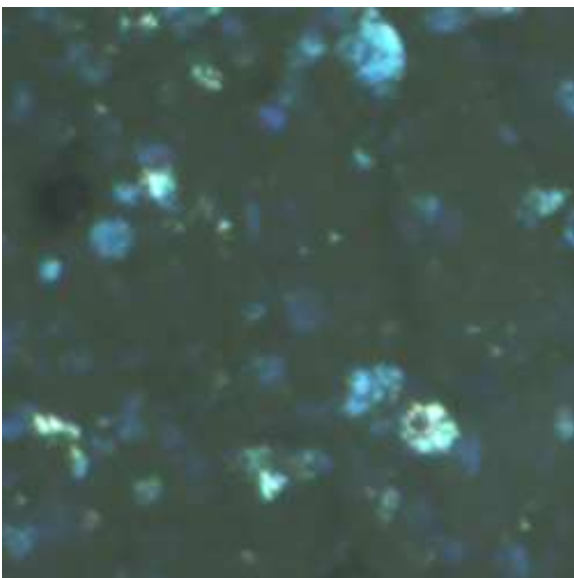
Rys. 11. Profil chropowości powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej oraz starzonej w ciągu 1344 h promieniowaniem UV



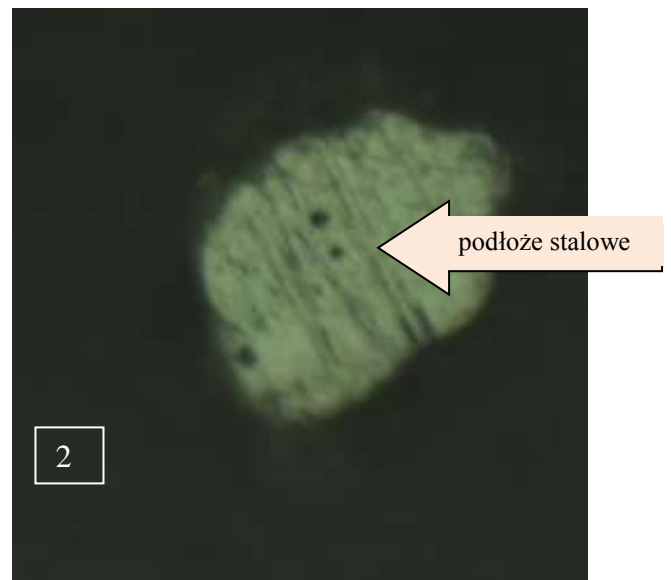
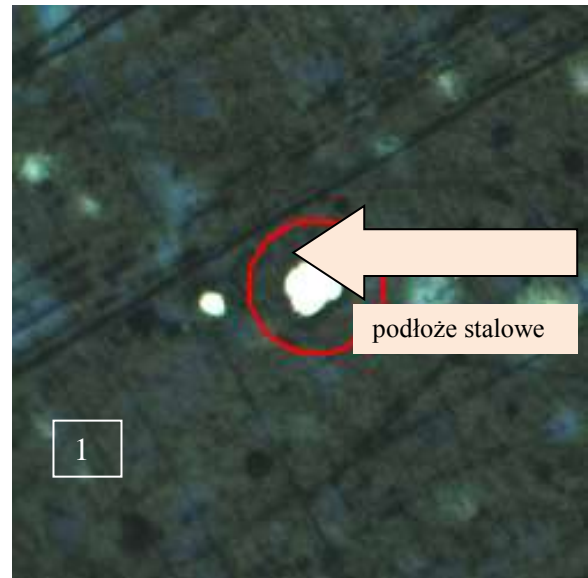
Rys. 10. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1344 h) na zmianę parametru chropowatości Rmax powłoki akrylowej

Obraz powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej pokazano na rysunku 12, zaś powłoki starzonej promieniowaniem UV w okresie 1344 h na rysunku 13. Dla powłok starzonych obserwowano oprócz destrukcji warstwy powierzchniowej również występowanie obszarów, w których powłoka utraciła adhezję do podłoża.

Obszar stalowego podłoża, (zaznaczony czerwonym okręgiem), odsłoniętego w wyniku utraty adhezji powłoki do podłoża przedstawiono na rysunku 13.1.



Rys. 12. Powierzchnia powłoki akrylowej niestarzonej (pow. 100x)



Rys. 13. Destrukcja powłoki akrylowej starzonej pod wpływem promieniowania UV w ciągu 1344 h (1-pow. 100x, 2- 500x)

PODSUMOWANIE

1. Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego istotnie wpływało na stan warstwy powierzchniowej powłok akrylowych, której kruchość wzrastała wraz z upływem okresu starzenia. Cząstki napelniaczy i pigmentów, tracąc adhezję do powłokotwórczej żywicy akrylowej wydostawały się z warstwy powierzchniowej powłok.
2. Prowadziło to do zmniejszania zarówno grubości, jak i połysku powłok oraz miejscowych przebarwień na ich powierzchni, powodując pogarszanie ich własności ochronnych i dekoracyjnych.
3. W miarę starzenia rosła również chropowatość powierzchni powłok i związana z tym podatność na korozję biologiczną, co prowadziło do sukcesywnego zmniejszania skuteczności ochronnej powłok w wyniku powstawania w nich kraterów.
4. Kratery tworzące się w powłokach na skutek korozji biologicznej oraz występujące w nich pory stanowią drogi migracji mediów agresywnych, przyczyniając się do rozwoju korozji podpowłokowej i efekcie końcowym prowadząc do utraty adhezji powłok do podłoża.

BIBLIOGRAFIA

1. 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.
2. DICKIE R. A., BAUER D.R., WARD S.M., WAGNER D.A., *Modeling paint and adhesive cure in automotive applications*, "Progress in Organic Coatings" 1997, vol. 31, p. 209÷216.
3. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., Akma J., *Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays*. "Journal of Cultural Heritage" 2014, vol. 15, p. 44÷48.
4. Narisava I.: *Resistance of polymer materials*. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
5. Kotnarowska Danuta. 2013. *Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu, Radom 2013.
6. Kotnarowska D., *Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*, "Progress in Organic Coatings 1999", vol. 37, p. 149÷159.
7. Kotnarowska D. *Wpływ środowiska eksploatacyjnego na właściwości dekoracyjno-ochronne powłok epoksydowych*, "Ochrona przed Korozją" 2013, nr 9, p. 372÷383.
8. Kotnarowska D., *Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action*, "Progress in Organic Coatings" 2010, vol.67, p. 324÷328.
9. Kotnarowska D., *Destruction of Epoxy Coatings under the Influence of Sodium Chloride Water Solutions*. "Solid State Phenomena (Pt. B of Diffusion and Defect Data - Solid State Data)" 2015, vol. 220, p. 609÷614.
10. 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.
11. Zubielewicz M., Królikowska A., *The influence of ageing of epoxy coatings on adhesion of polyurethane topcoats and protective properties of coating systems*. "Progress in Organic Coatings" 2009, vol. 66, p. 129 ÷ 136.
12. Zyska B., *Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów*, „Ochrona przed Korozją” 1994, nr 4, s. 82÷86.
13. Żenkiewicz M., *Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych*, WNT, Warszawa 2000.
14. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E., *Powłoki odbijające promieniowanie słoneczne*, „Ochrona przed Korozją” 2009, Nr 52 (4-5) s. 106÷109
15. Knowles T., *The new toolbox. Nanotechnology in paints and coatings*, "European Coatings Journal" 2006, Vol. 3, p.16÷18.

Evaluation of UV ageing influence on destruction of protective-decorative coatings applied to car chassis

The paper discusses influence of accelerated ageing with UV radiation on destruction of acrylic coatings which are used to cars body renovation. Ultraviolet radiation action contributed to destruction of acrylic material chemical structure which resulted in coating thickness decrease and its hardness increase. Aged coatings showed increased brittleness of surface layer which contributed to surface roughness increase. It was the reason of shine loss of acrylic coatings surface layer.

Autorzy:

Prof. dr hab. inż. **Danuta Kotnarowska**, Profesor zwyczajny Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego 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.