

Niszczenie ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych pod wpływem promieniowania słonecznego

JEL: L62 DOI: 10.24136/atest.2018.436

Data zgłoszenia: 19.11.2018 Data akceptacji: 15.12.2018

W wyniku przeprowadzonych badań przyspieszonych stwierdzono, że oddziaływanie promieniowania UV istotnie wpływa na destrukcję warstwy nawierzchniowej powłok akrylowych. Wraz z upływem okresu starzenia rośnie kruchość warstwy nawierzchniowej. W wyniku tego cząstki napelniaczy i pigmentów, tracąc adhezję do powłokotwórczej żywicy akrylowej, wydostawały się z powierzchni powłok. Prowadziło to do zmniejszania zarówno grubości, jak i połysku powłok. Skutkowało to również znacznym zwiększeniem chropowatości powierzchni powłok, ocenianej na podstawie parametrów: Ra, Rz i Rt. Obserwowano także pogorszenie własności dekoracyjnych powłok, z powodu zmiany ich barwy i miejscowych przebarwień.

Słowa kluczowe: destrukcja, powłoki polimerowe (lakiernicze), starzenie promieniowaniem UV.

Wstęp

Podczas procesu użytkowania na powłoki polimerowe (lakiernicze) nadwozi samochodów oddziałują różnego typu czynniki eksploatacyjne, powodujące utratę ich własności dekoracyjno-ochronnych. Wśród tych czynników dominują: media agresywne, cząstki erozyjne, mikroorganizmy oraz promieniowanie ultrafioletowe (UV), którego źródłem jest Słońce.

Słońce emituje promieniowanie elektromagnetyczne o różnym zakresie długości fali: 315–400 nm (UV-A), 280–315 nm (UV-B) oraz 100–280 nm (UV-C). Trzeba podkreślić, że warstwa ozonowa atmosfery ziemskiej pochłania całkowicie promieniowanie UV-C oraz przeważającą część promieniowania UV-B. Do powierzchni Ziemi dochodzi zatem promieniowanie UV-A oraz niepochlöniona przez warstwę ozonową część promieniowania UV-B. Przyczyniają się one do nasilenia procesu fotodegradacji polimeru, przede wszystkim w warstwie nawierzchniowej powłok lakierniczych. W wyniku absorpcji przez polimer promieniowania UV, zachodzi jego dysocjacja, prowadząca do powstawania wolnych rodników. W następnym etapie niezwykle reaktywne wolne rodniki zdolne są, w obecności tlenu cząsteczkowego, zapoczątkować łańcuchową reakcję utleniania, prowadzącą w konsekwencji do destrukcyjnych zmian w całej masie polimeru. Fotoliza (rozpad) polimeru powłokotwórczego pod wpływem promieniowania UV prowadzi do niekorzystnych zmian własności fizykochemicznych powłok ochronno-dekoracyjnych, objawiających się: wzrostem ich porowatości i kruchości oraz rozwojem mikropęknięć w warstwie nawierzchniowej. Fotodestrukcja tworzywa powłokotwórczego wpływa również na utratę połysku i blaknięcie koloru powłok.

Rozwój procesów destrukcji, przebiegający głównie w powłoce nawierzchniowej, przyczynia się do zmniejszenia trwałości połączenia adhezyjnego tworzywa powłokotwórczego z powierzchnią cząstek pigmentów i napelniaczy, co prowadzi do ich wykruszania z warstwy nawierzchniowej powłoki. Uwalnianie ze struktury warstw nawierzchniowych składników powłok (napelniaczy, pigmentów, tworzywa powłokotwórczego) powoduje w efekcie zwiększenie chropowatości powierzchni powłok. Sprzyja to zakotwiczeniu w mikronierównościach powierzchni mikroorganizmów, których produkty przemiany

materii przyczyniają się do rozwoju korozji biologicznej. Mikroorganizmy powodują powstawanie na powierzchni powłok wytrawień, a także kraterów sięgających nawet do podłoża. Dostające się przez krater media agresywne powodują na podłożu metalowym rozwój korozji podpowłokowej.

Promieniowanie UV przyczynia się również do powstawania na powierzchni powłok pęknięć srebrzystych, które są skupiskiem nano- oraz mikroporów. W następnym etapie destrukcji obszary powłok lakierniczych o zwiększonej porowatości absorbują z otoczenia media agresywne, powodujące rozwój korozji podpowłokowej.

Rozwój korozji elektrochemicznej na podłożu metalowym przyczynia się do powstawania produktów korozyjnych o znacznej objętości. Prowadzi to do utraty adhezji powłoki podkładowej do podłoża. Natomiast mikroorganizmy osiedlające się na podłożu przyczyniają się do zaistnienia korozji biologicznej. Rozwijającej się korozji biologicznej towarzyszy powstawanie gazowych produktów przemiany materii mikroorganizmów o dużym ciśnieniu, które powodują rozrywanie powłoki. Eskalacja korozji elektrochemicznej oraz biologicznej na podłożu metalowym prowadzi w efekcie do utraty adhezji powłoki. Powłoka przestaje wówczas spełniać funkcję ochronną względem podłoża i wymaga renowacji.

Rosnące obecnie wymagania, związane z ochroną środowiska, wymuszają wielokierunkowy rozwój lakiernictwa samochodowego, ukierunkowany na poszukiwanie materiałów „przyjaznych dla środowiska naturalnego”. Zgodnie bowiem z Dyrektywą 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 r. należy ograniczyć stosowanie lotnych związków organicznych (VOC), zawartych w rozpuszczalnikach organicznych, w niektórych farbach i lakierach oraz w produktach stosowanych podczas renowacji powłok lakierniczych nadwozia samochodów.

W ostatnim dziesięcioleciu receptura farb i lakierów niezawierających VOC, ulega zmianie średnio co 5 lat. Zatem prowadzenie badań eksploatacyjnych reprezentatywnej próby powłok lakierniczych nie ma podstaw merytorycznych, ponieważ są to badania długotrwałe, a okres badań powłok może sięgać nawet 10-15 lat. Dlatego istnieje konieczność wykonywania badań przyspieszonych powłok nowej generacji, umożliwiających prognozowanie ich trwałości eksploatacyjnej w założonych warunkach eksploatacji.

W niniejszym artykule zostały przedstawione wyniki przyspieszonych badań powłok akrylowych, obecnie stosowanych w lakiernictwie renowacyjnym nadwozi samochodowych. Celem ich była analiza i ocena destrukcji warstwy nawierzchniowej powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego.

1 Metodyka badań

1.1 Materiały i przygotowanie próbek do badań

Badano próbki systemów powłok akrylowych naniesione na powierzchnię płytek (o wymiarach 160 x 80 x 2 mm). Płytki wycięto z blachy ze stali konstrukcyjnej (uspokojonej) S 235 JRG (PN-EN 10025-1:2007).

Ocenie poddano systemy powłok akrylowych, które są powszechnie stosowane w zakładach naprawczych samochodów, podczas renowacji uszkodzonych powłok ochronno-dekoracyjnych ich nadwozi. Przed naniesieniem warstwy podkładowej, powierzchnia

plytek stalowych czyszczono papierem ściernym (o gradacji P80), a następnie odtłuszczano rozpuszczalnikiem.

Próbki systemów powłokowych uzyskano nanosząc, metodą natrysku pneumatycznego, na powierzchnię płytek stalowych kolejno trzy rodzaje powłok akrylowych: dwuwarstwową powłokę podkładową, dwuwarstwową powłokę pośrednią – międzywarstwą (tzw. bazę) oraz dwuwarstwową powłokę nawierzchniową, która została wytworzona z bezbarwnego lakieru. Średnia grubość badanych systemów powłokowych powłok wynosiła $131 \pm 1 \mu\text{m}$.

Otrzymane systemy powłokowe aklimatyzowano w okresie 20 dni, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ (PN-EN 23270: 1993).

1.2 Metodyka badań starzeniowych powłok akrylowych

Do starzenia powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) zastosowano dwie lampy LRF 250 E40, bez osłon szklanych, każda z nich o mocy 250 W. Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300-460 nm.

Próbki powłok akrylowych umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV. Maksymalny okres badań starzeniowych wyniósł 1068 godzin.

1.3 Metodyka badań destrukcji fizycznej akrylowych powłok nawierzchniowych

Destrukcję fizyczną starzonych promieniowaniem UV powłok akrylowych analizowano na podstawie wyników badań: morfologii, chropowatości, topografii i połysku ich powierzchni oraz twardości i grubości.

Morfologię warstwy nawierzchniowej powłok akrylowych oceniano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (model SU-70 firmy Hitachi) z emisją polową.

Chropowatość oraz topografię powierzchni powłok analizowano na podstawie charakterystyk, otrzymanych za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI firmy Taylor Hobson. Analizę chropowatości powierzchni powłok przeprowadzono opierając się na wytycznych, zawartych w normach: PN-M-04251:1987 i PN-EN ISO 8501-1:2008.

Do oceny połysku zwierciadlanego powłok użyto połyskomierza NOVO-GLOSS (firmy Elcometer). Badania prowadzono przy kątach padania promieniowania świetlnego ($20, 60, 85^\circ$) (zgodnie z normą PN-EN ISO 2813:2014-11).

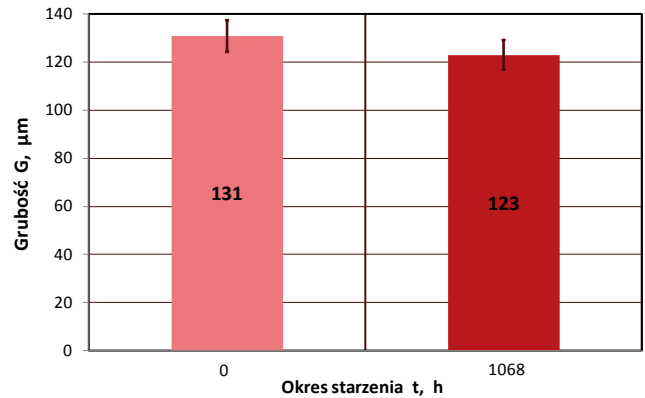
Grubość starzonych powłok badano za pomocą przyrządu Mega-Check FE (firmy List-magnetik), zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008.

Do oceny twardości powłok zastosowano metodę ołówkową (wg PN-EN ISO 15184:2013-04).

2 Wyniki badań

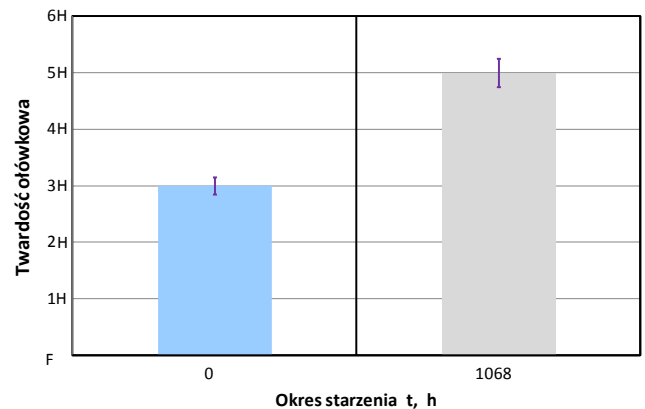
Starzenie powłok akrylowych spowodowało zmniejszanie ich grubości i połysku wraz z upływem czasu starzenia. Obserwowano także zwiększenie twardości powłok oraz chropowatości ich powierzchni (rys. 1÷9).

W wyniku starzenia powłok akrylowych pod wpływem promieniowania UV (w okresie 1068 h), stwierdzono nieznaczne (poniżej 6%) zmniejszenie ich grubości. Spowodowane to było wykruszaniem warstw powierzchniowych, utlenionych w procesie fotodegradacji pod wpływem promieniowania UV (rys. 1).



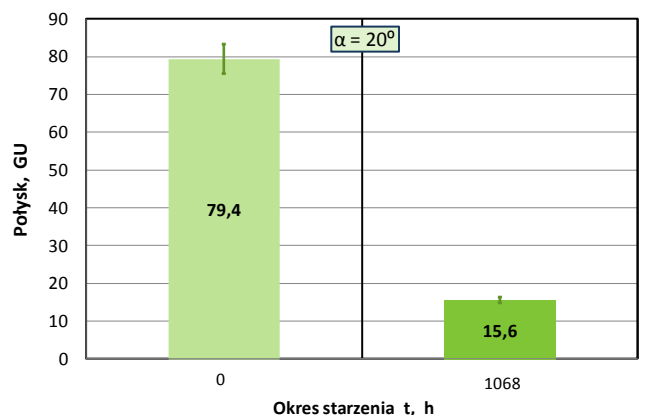
Rys. 1. Grubość powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV

Fotodegradacja powłok akrylowych stymulowała wzrost ich twardości ołówkowej od wartości 3H, w przypadku powłoki niestarzonej, do wartości 5H, w przypadku powłoki starzonej promieniowaniem UV w okresie 1068 h (rys. 2). Tłumaczyć to można zwiększeniem usieciowania materiału powłokowego wywołanym promieniowaniem UV.

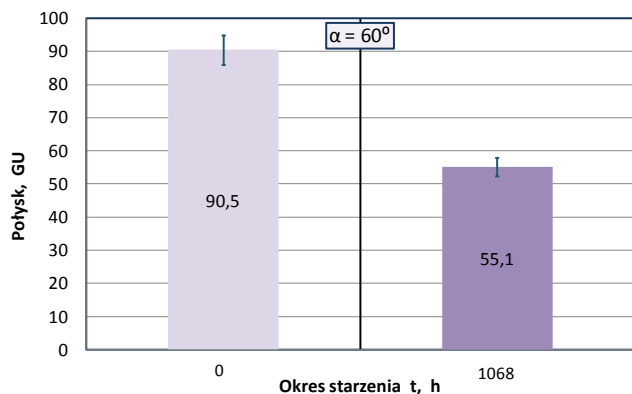


Rys. 2. Twardość ołówkowa powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV

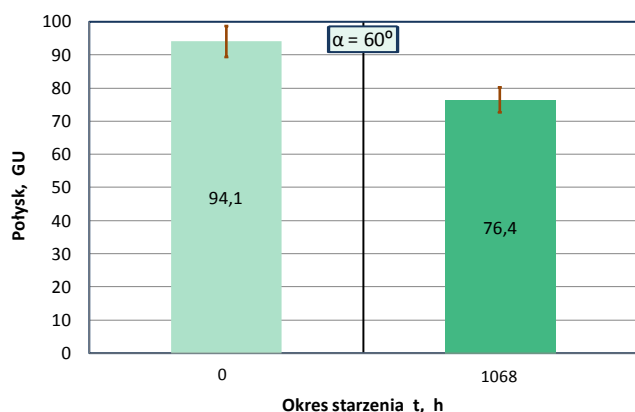
Długotrwałe (1068 h) oddziaływanie promieniowania UV na powierzchnię badanych powłok akrylowych, przyczyniło się do ich destrukcji, przede wszystkim powodując pogorszenie własności dekoracyjnych. Badania wykonane za pomocą połyskomierza wykazały bowiem utratę połysku powłok wraz z wydłużeniem okresu oddziaływania promieniowania UV (rys. 3-5). W szczególności, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$ ubytek połysku wyniósł 80%, zaś przy $\alpha=60^\circ$ i $\alpha=85^\circ$ odpowiednio 39% i 19%.



Rys. 3. Połysk powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$

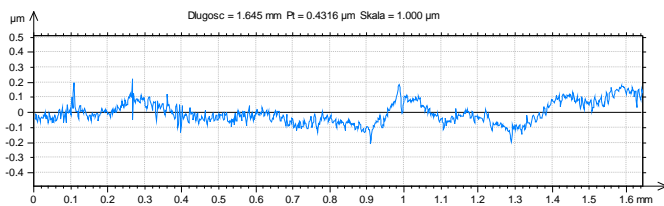


Rys. 4. Połysk powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$

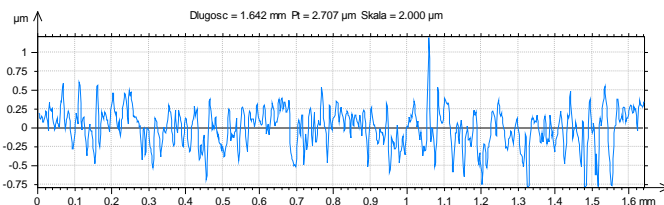


Rys. 5. Połysk powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV, przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$

Badania stanu powierzchni powłok akrylowych, starzonych pod wpływem promieniowania UV (w okresie 1068 h) udowodniły znaczne zmiany profilu chropowatości, w porównaniu z profilem powłoki niestarzonej (rys. 6 i 7).



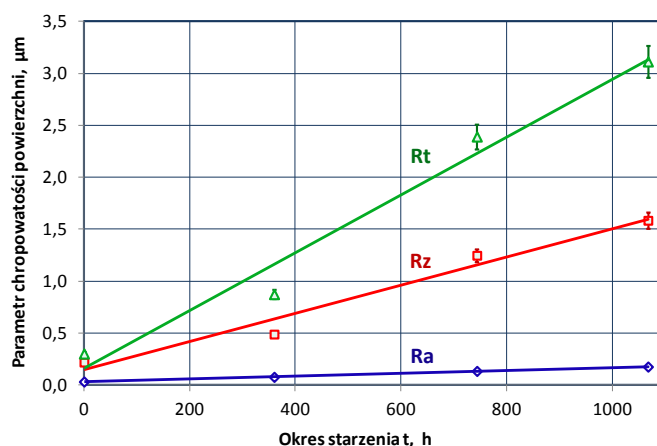
Rys. 6. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej



Rys.7. Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1068 h

Zmiany chropowatości powierzchni powłok oceniano za pomocą parametrów: Ra (średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości), Rz (wysokość chropowatości wg dziesięciu punktów) i Rt (całkowita wysokość profilu), według PN-EN ISO 4287:1999/A1:2010.

Wrz ze wzrostem okresu starzenia powłok następowało wielokrotne zwiększanie wartości parametrów chropowatości ich powierzchni (rys. 8). Po starzeniu powłok akrylowych promieniowaniem UV w okresie 1068 h parametr Ra wzrósł ponad 5-krotnie, parametr Rz ponad 7-krotnie, zaś parametr Rt ponad 10-krotnie. Spowodowane to było wykruszaniem mikrofragmentów powłok z ich warstw powierzchniowych, na skutek fotodestrukcji struktury chemicznej tworzywa powłokotwórczego, między innymi, ze względu na jego intensywne utlenianie.



Rys. 8. Charakterystyki parametrów chropowatości powierzchni Ra, Rz i Rt powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV

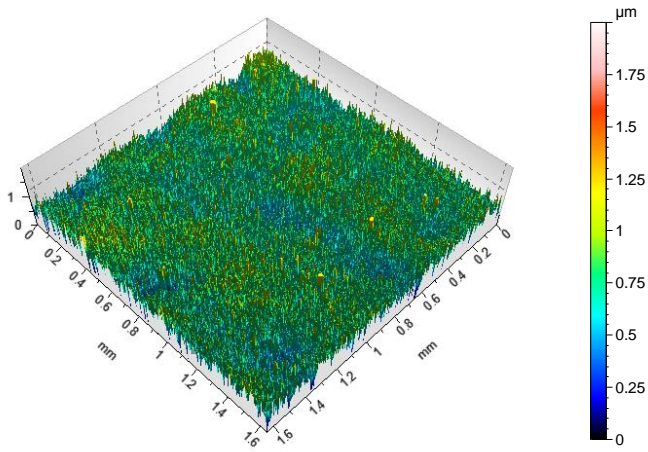
Tabela 1. Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyk chropowatości powłok akrylowych

Lp.	Parametr chropowatości	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
1.	Ra	$y = 0.0001x + 0.0297$	0.9989
2.	Rz	$y = 0.0014x + 0.1473$	0.9713
3.	Rt	$y = 0.0028x + 0.1594$	0.9747

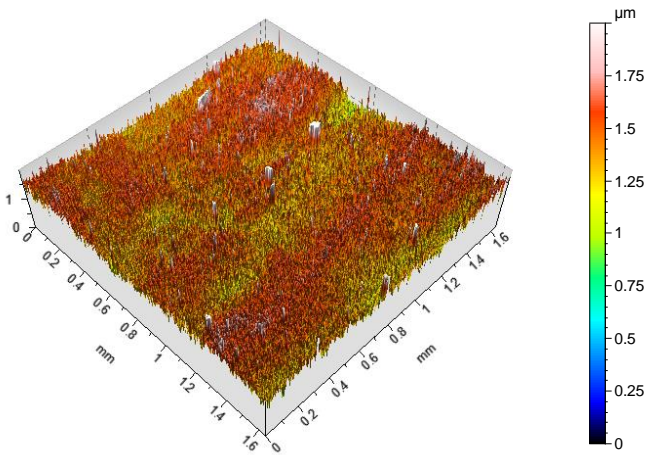
Zgodnie z doniesieniami literaturowymi powłoki o większej chropowatości wykazują zwiększoną podatność na przebarwienia, z powodu rozwoju w niszach ich mikronierówności mikroorganizmów (takich jak: grzyby, bakterie, wirusy), które powodują rozwój korozji biologicznej [20].

Badania przestrzennego ukształtowania powłok akrylowych wykonane za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI (firmy Taylor Hobson) udowodniły znaczącą zmianę topografii ich powierzchni, w odniesieniu do topografii powłoki niestarzonej (rys. 10 - 12).

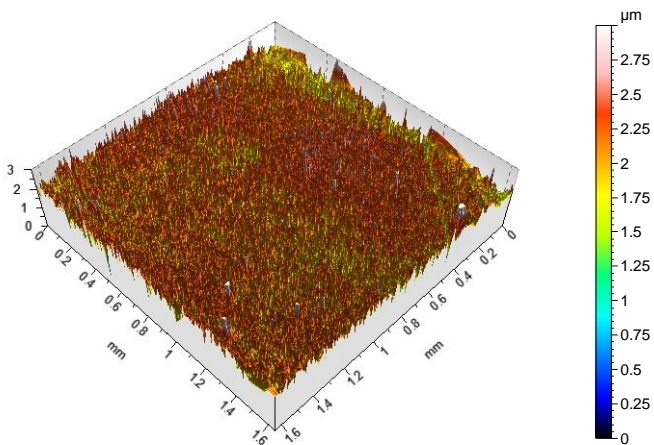
Porównując topografię powierzchni z ukształtowaniem terenu, można stwierdzić, że topografia powłoki niestarzonej miała charakter „nizinny” (rys. 10), przechodząc stopniowo przez wyżyny - po starzeniu promieniowaniem UV w okresie 360 h (rys. 11), do „górskiego” po starzeniu w okresie 1068 h (rys. 12).



Rys. 10. Topografia powierzchni powłoki akrylowej niestarzonej



Rys. 11. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej UV w okresie 360 h



Rys. 12. Topografia powierzchni powłoki akrylowej starzonej UV w okresie 1068 h

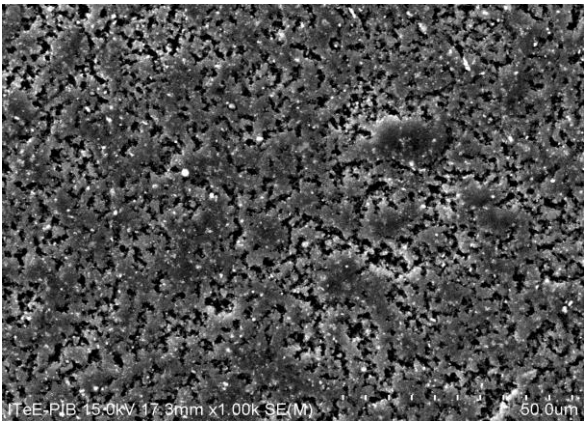
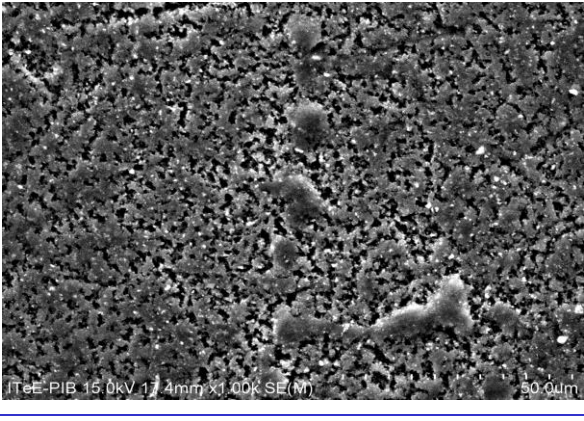
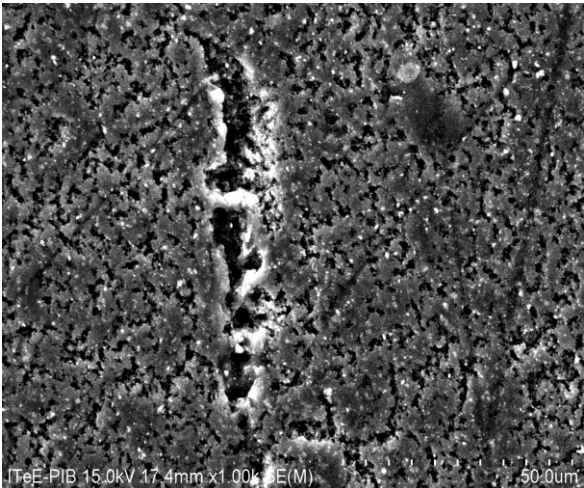
Wyniki badań morfologii powierzchni powłok akrylowych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) udokumentowały różnego typu destrukcję wywołaną oddziaływaniem promieniowania UV (tab.2 i 3). Przyspieszone starzenie powłok w okresie 360

h spowodowało powstawanie w powłokach nawierzchniowych wytrawień w postaci równoległych pasm, którymi prawdopodobnie są pęknięcia srebrzyste (tab. 2. p. 1). Stwierdzono ponadto wykruszanie niewielkich fragmentów powłok z jej powierzchni (tab. 2. p. 2). Po dłuższym okresie (1008 h) starzenia promieniowaniem UV uwalniane fragmenty powłok miały większe rozmiary (tab. 3. p. 2). Ponadto obserwowano również powstawanie głębokich pęknięć w powłoce nawierzchniowej (tab. 3. p. 3).

Tab. 2. Destrukcja powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 360 h

Lp.	Morfologia powierzchni powłok
1.	
2.	
3.	

Tab. 3. Destrukcja powierzchni powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV w okresie 1068 h

Lp.	Morfologia powierzchni powłok
1.	
2.	
3.	

Podsumowanie

Skutkiem oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na nawierzchniowe powłoki akrylowe jest rozpad łańcuchów polimerowych (fotoliza) materiału powłokotwórczego oraz jego intensywne utlenianie. Możliwe jest także wystąpienie pod wpływem UV dodatkowego sieciowania, co przyczynia się do generowania w strukturze powłok naprężeń, powodujących powstawanie różnego typu pęknięć. Ponadto w warstwach starzonych promieniowaniem UV powstają obszary (pasma równoległych „wytrawień”), o zwiększonej zawartości nano oraz mikroporów, rosnącej w miarę upływu okresu starzenia. Obszary te w świetle odbitym mikroskopu optycznego świecą srebrzyście i w związku z tym nazywane są „pęknięciami srebrzystymi”.

Zmiany w strukturze chemicznej polimeru powłokotwórczego przyczyniają się nie tylko do obniżenia własności ochronnych powłok akrylowych, ale także powodują pogorszenie ich własności dekoracyjnych w wyniku utraty połysku oraz przezroczystości warstwy nawierzchniowej. Obserwuje się również zmianę barwy powłok na skutek przebarwienia i blaknięcia pigmentów, zawartych w międzywarstwie.

Oddziaływanie promieniowania UV istotnie wpływa na stan warstwy nawierzchniowej powłok akrylowych, której kruchość rośnie wraz z upływem okresu starzenia. W wyniku tego cząstki napelniaczy i pigmentów, tracąc adhezję do powłokotwórczej żywicy akrylowej, wydostają się z warstwy powierzchniowej powłok. Prowadzi to do zmniejszania zarówno grubości, jak i połysku powłok oraz przyczynia się do pojawiania się miejscowych przebarwień na ich powierzchni. W miarę upływu okresu starzenia istotnie zwiększa się chropowatość powierzchni powłok, oceniana na podstawie charakterystyk parametru Ra i Rz. Ponadto zmienia się również topografia powierzchni powłok.

Bibliografia:

1. Amrollahi S., Mohseni M., Ramezanzadeh B., Fabrication of a low surface energy acrylic/melamine clearcoat with enhanced weathering and biological resistances: Investigation of the role of organic UV absorber and nanosilica particles, „Progress in Organic Coatings” 2017, Vol. 105, p. 132÷142.
2. Collin S., Pierre-Olivier Bussiere P., O., Jean-Luc Gardette J., L., Jacques Perdereau J., Sandrine Therias S., Accelerated photoaging of organic coatings used as protective layers for Blu-ray Discs, „Progress in Organic Coatings” 2015, Vol. 84, p. 9÷17
3. Irigoyen M., Aragon E., Perrin F., X., Vernet J. L., Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint, „Progress in Organic Coatings” 2007, Vol. 59, Issue 3, p. 259÷264.
4. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., Akarma J., Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays. „Journal of Cultural Heritage” 2014, Vol. 15, p. 44÷48.
5. Kotnarowska D., Sirak M., Destrukcja nawierzchniowych powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV. „Autobusy” 2017 nr 6.
6. Kotnarowska D., Sirak M., Ocena wpływu starzenia promieniowaniem UV na destrukcję ochronno dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych, „Autobusy” 2016 nr 6.
7. Kotnarowska D., Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation, „Progress in Organic Coatings” 1999, Vol. 37, p. 149÷159.
8. Kotnarowska D., Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings. „Solid State Phenomena” 2006, Vol. 113, p. 585÷588.
9. Kotnarowska D., Sirak M., Wpływ czynników środowiska na destrukcję powłok akrylowych, „Ochrona przed Korozją” 2017, nr 9, s. 300÷305.
10. Narisava I., Resistance of polymer materials. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (w jęz. rosyjskim).
11. Perera D. Y., Physical ageing of organic coatings, „Progress in Organic Coatings” 2003, Vol. 47, Issue 1, p. 61÷76.
12. 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.
13. Wojciechowski K., Zukowska G., Z., Korczagin I., Malanowski P., Effect of TiO₂ on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints, „Progress in Organic Coatings” 2015, Vol. 85, p. 123÷130.

14. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E., Powłoki odbijające promieniowanie słoneczne, „Ochrona przed Korozją” 2009, Nr 52 (4-5) s. 106÷109.
15. Zyska B., Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów, „Ochrona przed Korozją” 1994, nr 4, s. 82÷86.

Destruction of protective-decorative coatings for car bodies under the influence of solar radiation

It was stated on the basis of carried out accelerated investigations that UV radiation influence had a significant impact on destruction of acrylic coatings surface layer. The brittleness of surface layer increased with ageing time flow. As a result fillers and pigments particles, losing adhesion to the acrylic resin, issued from the coatings

superficial layers which led to coatings thickness as well as gloss decrease. It caused also substantial increase of coatings surface roughness, evaluated on the basis of Ra, Rz and Rt parameters. A deterioration of coatings decorative properties was observed too due to their colour change and local discolorations.

Keywords: destruction, polymer coatings (lacquers), ageing with UV radiation

Autorzy:

prof. dr hab. inż. **Danuta Kotnarowska**, profesor zwyczajny, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, tel: +48 361-76-42, e-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl;

mgr inż. **Dariusz Stanisławek**, doktorant, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu.