

Wpływ czynników zewnętrznych na degradację renowacyjnych powłok lakierowych

Małgorzata KURCOK – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń; Oddział Zamiejscowy Farb i Tworzyw, Gliwice; Andrzej I. LACHOWSKI – Instytut Inżynierii Chemicznej PAN, Gliwice; Andrzej ŚLIWA – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa Oddział Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice.

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 4, 315-320

Wstęp

Powłoki lakierowe stosowane na nadwozia pojazdów mechanicznych spełniają zadania ochronne i dekoracyjne. Przede wszystkim zabezpieczają karoserie przed korozją, ale stanowią również o wyglądzie lub wręcz cenie pojazdu. Kupując używany samochód zawsze, w pierwszej kolejności, zwracamy uwagę na jego wygląd, czyli stan lakieru, a dopiero potem na stan techniczny samego pojazdu. Nawet w pełni sprawny mechanicznie pojazd, ale o karoserii ze zmatowiałym lakierem, jest mniej atrakcyjny od pojazdu z dobrze utrzymaną powłoką lakierową. Tak więc powłoki lakierowe, oprócz doskonałych właściwości antykorozyjnych, muszą cechować się odpornością na warunki atmosferyczne i starzenie się. Dotyczy to zarówno powłok fabrycznych jak i lakierów renowacyjnych [1 ÷ 3].

Powłoka wykonana z lakieru renowacyjnego, oprócz zbliżonych do lakieru fabrycznego właściwości antykorozyjnych, musi mieć niemal identyczną odporność na warunki atmosferyczne, by po pewnym czasie nie odróżniać się od pozostałej, oryginalnej powłoki pojazdu. Głównymi czynnikami, na jakie narażone są powłoki lakierowe pojazdów mechanicznych, są: światło słoneczne, w szczególności promieniowanie UV, kwaśne deszcze oraz solanka (drogi w ziemie są solone) [4 ÷ 7].

W pracy przebadano zachowanie się renowacyjnych powłok lakierowych narażonych na działanie modelowych czynników zewnętrznych w zależności od czasu ekspozycji.

Część doświadczalna

Do renowacji samochodowych powłok lakierowanych stosuje się wyroby lakierowe oparte na żywicach akrylowych. O ile powłoki nakładane na fabrycznie nowe samochody wykonywane są w większości przypadków z wyrobów wodorozcieńczalnych, to powłoki renowacyjne najczęściej wytwarzane są nadal z wyrobów rozpuszczalnikowych. Na rynku wyrobów renowacyjnych, pojawiają się już obecnie wyroby na bazie żywic akrylowych wodorozcieńczalnych, ale stosowanie ich w warsztatach lakierniczych wiąże się z dużymi inwestycjami, niezbędnymi do zachowania odpowiednich wymagań technologicznych przy nakładaniu tego typu powłok. Powłoki akrylowe, zarówno z wyrobów wodorozcieńczalnych jak i rozpuszczalnikowych, charakteryzują się wysoką odpornością na działanie czynników atmosferycznych, w tym promieniowanie UV.

Przedmiotem badań były dwa systemy powłok akrylowych, starzone w różnych środowiskach. Powłoki te wykonano z wyrobów na bazie żywic akrylowych firmy DuPont i Spies Hecker; są to typowe wyroby renowacyjne stosowane obecnie w warsztatach lakierniczych.

Wykonano dwa systemy powłok lakierowych, oznaczone dalej jako I i II. Powłokę typu I wykonano z warstwy podkładowej i warstwy farby nawierzchniowej. Natomiast system powłok II był trójwarstwowy: podkład, farba bazowa zawierająca pigment metaliczny oraz lakier nawierzchniowy, zabezpieczający przed szkodliwym oddziaływaniem promieniowania UV.

Powłoki te poddano przyspieszonym badaniom starzeniowym w warunkach modelowych, zbliżonych do tych, w których eksploatowane są pojazdy mechaniczne.

Powłoki renowacyjne poddano starzeniu w wyniku oddziaływania:

- promieniowania UV
- kwaśnego deszczu (wodny roztwór kwasu siarkowego o pH = 4,3)
- solanki (3% wodny roztwór chlorku sodu)

Badania starzeniowe pod wpływem promieniowania UV prowadzono w ciągu 840 godzin w wezerometrze Ci 3000 W Xenon firmy Atlas (zgodnie z PN-EN ISO 11341:2005). Łukowy palnik ksenonowy o mocy 4500 W emitował światło widzialne o widmie bardzo zbliżonym do naturalnego światła słonecznego. W trakcie ekspozycji pobierano próbki do oceny czasu starzenia.

W związku z tym, iż w literaturze nie ma precyzyjnego określenia składu chemicznego kwaśnego deszczu (zwykle przyjmuje się, że jest to mieszanina kwasów siarkowego i azotowego o pH = 4,3–4,5) do badań starzeniowych użyto roztworu kwasu siarkowego o pH = 4,3 (zmierzonym pH-metrem MultiLab 540). Powłoki poddano starzeniu przez okres 1200 godzin, pobierając sukcesywnie próbki do badań.

Trzecim czynnikiem, którego działaniu poddano powłoki lakierowe, była solanka. Do badań modelowych został użyty 3% wodny roztwór chlorku sodu, odzwierciedlający zarówno skład błota pośniegowego (zaśnieżone nawierzchnie dróg posypywane są solą lub polewane solanką) jak również „atmosfery” dróg położonych w rejonach nadmorskich. Powłoki poddano 1200-godzinnej ekspozycji. Również i w tym przypadku pobierano sukcesywnie próbki do badań.

Ocena stopnia degradacji powłoki lakierowej

Do oceny stopnia uszkodzenia powłoki pod wpływem czynników atmosferycznych zastosowano kilka metod: analizy termomechanicznej DMA, mikroskopii optycznej oraz porozymetrii rtęciowej.

Analiza termomechaniczna pozwala na ocenę właściwości lepko-sprężystych materiałów polimerowych. Badano zachowanie się próbki pod wpływem obciążeń oscylacyjnych – metoda DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) [8, 9]. Parametry, przy których prowadzono badania właściwości dynamicznych powłok akrylowych, były następujące: typ odkształcenia – ścinanie, częstotliwość – 1 Hz, amplituda – 1 μm, siła ścinająca – 1N, zakres temperatur 20–120°C, szybkość grzania 3 deg/min.

W Tablicy I przedstawiono temperatury przejścia szklстого T_g oraz zmiany modułu zachowawczego G' dla obu powłok lakierowych w zależności od czynnika oraz czasu ekspozycji.

W przypadku powłoki typu I poddanej oddziaływaniu promieniowania UV widać wyraźny wzrost temperatury przejścia szklстого wraz ze wzrostem czasu ekspozycji, świadczącym o dodatkowym utwardzeniu powłoki. Moduł zachowawczy wzrósł tylko nieznacznie, co jest przyczyną zwiększonej twardości oraz kruchości powłoki. Powłoka typu II (z dodatkową warstwą nawierzchniową lakieru zabezpieczającego przed promieniowaniem UV) charakteryzuje się niższą

temperaturą przejścia szklistego. Również i w tym przypadku próbka poddana starzeniu wykazuje wzrost temperatury przejścia szklistego wraz ze wzrostem czasu ekspozycji w wizerometrze. Powłoka typu II również utwardziła się pod wpływem promieniowania UV, chociaż w mniejszym stopniu niż powłoka typu I.

Tablica I

Zmiany temperatury przejścia szklistego oraz wartości modułu zachowawczego dla powłok typu I i II w zależności od czasu ekspozycji i rodzaju czynnika

Rodzaj czynnika	Czas starzenia, h	Temperatura przejścia szklistego T_g , °C		Moduł zachowawczy G' w temp. 20°C, MPa	
		System powłok typu		System powłok typu	
		I	II	I	II
UV	0	76,5	70,5	1500	1300
	400	95,6	76,4	1600	1650
	840	94,1	80,5	1650	1850
Kwaśny deszcz	0	76,5	70,5	1500	1300
	600	77,8	73,2	500	1500
	1200	78,0	75,7	400	1700
Solanka	0	76,5	70,5	1500	1300
	600	76,0	71,3	900	1500
	1200	83,5	76,2	500	1550

Kwaśny deszcz nie wpływa na wartość temperatury przejścia szklistego powłoki typu I, natomiast wartość modułu zachowawczego obniżyła się około trzykrotnie wraz ze wzrostem czasu ekspozycji, co świadczy o degradacji powłoki. Odmienne zachowuje się powłoka typu II, dla której nieznacznie zwiększa się temperatura przejścia szklistego i wzrasta moduł zachowawczy. Świadczy to o zwiększeniu się twardości i sztywności powłoki.

Powłoka typu I wykazuje małą odporność na działanie solanki. Spadek wartości modułu zachowawczego aż o 75% wraz ze wzrostem czasu ekspozycji świadczy o znacznej degradacji powłoki lakierowej. Podwyższenie temperatury T_g wraz ze wzrostem czasu ekspozycji świadczy o tym, że powłoka staje się z czasem twardsza, ale bardziej krucha. Powłoki typu II są bardziej odporne na działanie solanki niż powłoki typu I. Wraz ze wzrostem czasu ekspozycji lekko utwardzają się, o czym świadczy nieznaczny wzrost temperatury przejścia szklistego oraz wzrost wartości modułu zachowawczego.

Efekty starzenia oceniono również przy użyciu mikroskopu optycznego, obserwując zmiany stanu powierzchni badanych powłok akrylowych. Użyto mikroskopu optycznego firmy Nikon.

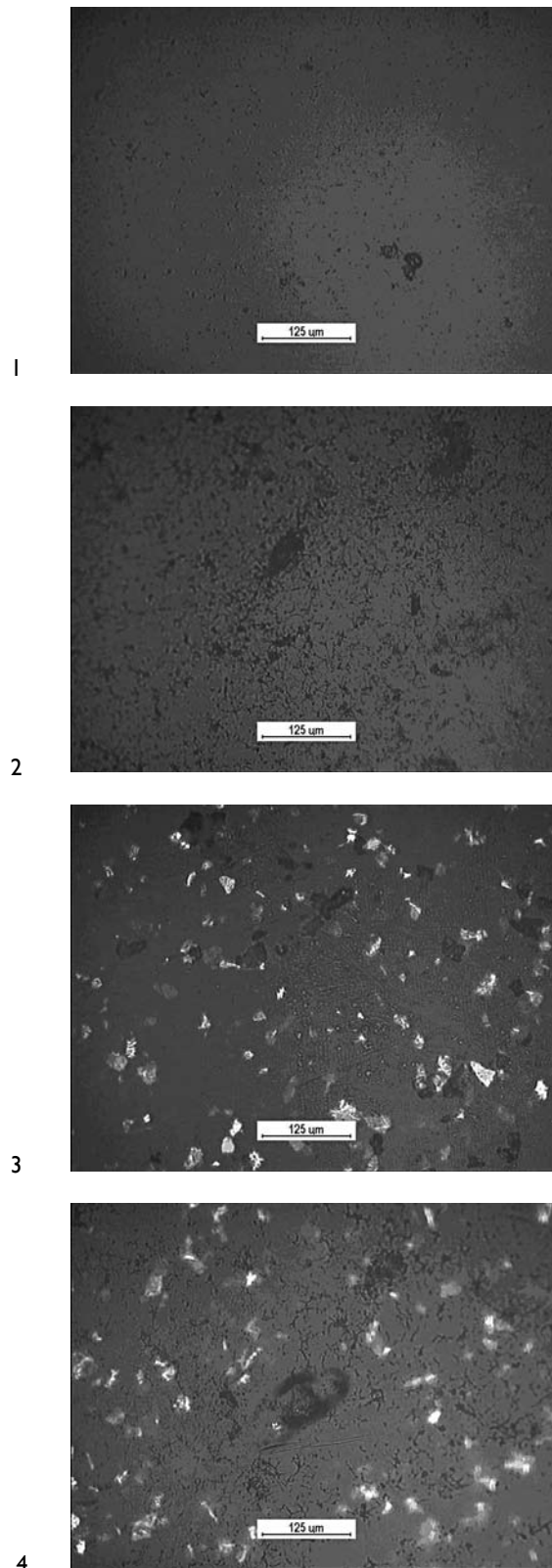
Przykładowe zdjęcia o powiększeniu 200-krotnym zamieszczono na Rysunku 1.

Analizując otrzymane zdjęcia mikroskopowe, można stwierdzić, że najwięcej zmian na powierzchni badanych powłok występuje w przypadku powłoki typu I. Powłoki typu II, z dodatkową warstwą nawierzchniową lakieru akrylowego, są zdecydowanie bardziej odporne na działanie agresywnych czynników zewnętrznych, takich jak kwaśny deszcz czy solanka. Podobnie jest z oddziaływaniem promieniowania UV.

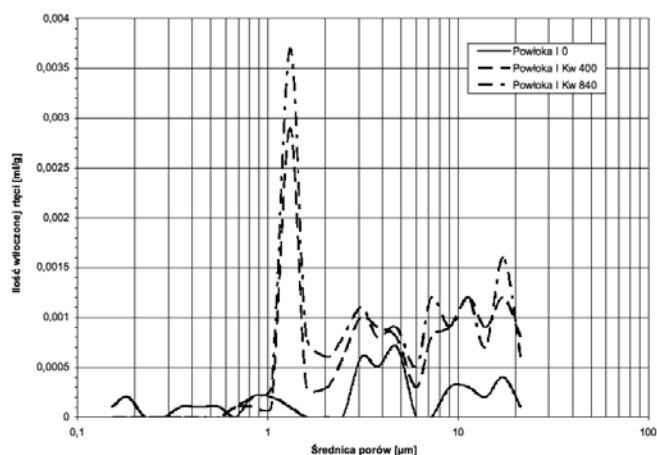
Rozkład wielkości i objętości porów, a co za tym idzie wpływu czynników powodujących starzenie powłok lakierowych, oceniono na podstawie badań porozymetrycznych. Przeprowadzono badania przy użyciu porozymetru rtęciowego Auto Pore IV 9500 firmy Micro-

meritics. Wyznaczono ilość rtęci wtłoczonej w pory wcześniej odgazowanego materiału dla kolejnych, z góry ustalonych, wzrastających ciśnień. Rozkład objętości makroporów wyznaczono na podstawie równania Washburna [10].

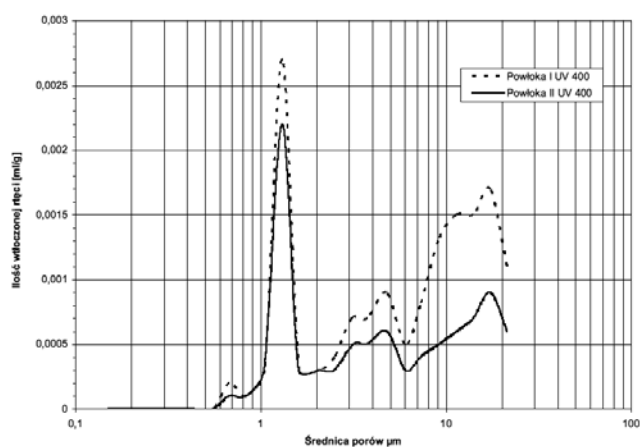
Dalej przedstawiono przykładowe rozkłady objętości porów w wybranej próbce, w zależności od czasu ekspozycji danego czynnika (oddziaływanie kwaśnego deszczu (Rys. 2)) oraz porównanie zachowania się powłok typu I i II poddanych w tym samym czasie oddziaływaniu jednego czynnika (ekspozycja w promieniowaniu UV, (Rys. 3)).



Rys. 1. Zmiany stanu powierzchni powłoki akrylowej. 1 – powłoka typu I niestarzona; 2 – powłoka typu I po 1200 h starzenia roztworem kwasu siarkowego; 3 – powłoka typu II niestarzona; 4 – powłoka typu II po 1200 h starzenia roztworem kwasu siarkowego



Rys. 2. Rozkład objętości porów w powłoce typu I poddanej starzeniu w środowisku kwaśnego deszczu w zależności od czasu ekspozycji



Rys. 3. Porównanie powłok typu I i II starzonych promieniami UV przez 400 godzin

W przypadku powłok typu I można zaobserwować wyraźną tendencję wzrostu degradacji próbki wraz ze wzrostem czasu ekspozycji danego czynnika. Zwiększa się bowiem ilość wcześniej istniejących w materiale porów oraz dodatkowo powstają nowe pory o innych średnich średnicach. Powłoka typu II cechuje się większą odpornością na czynniki zewnętrzne niż powłoka typu I. Mniej powstaje nowych porów oraz w mniejszym stopniu wzrasta ilość już istniejących. Zaobserwowano również korzystny wpływ na powierzchnię typu II, promieniowania UV utwardzającego nawierzchniową dodatkową powłokę lakierową

Podsumowanie

W pracy przedstawiono ocenę wpływu zarówno rodzaju czynników powodujących starzenie renowacyjnych, akrylowych powłok lakierowych, jak i czasu ich ekspozycji. Stwierdzić można, że trójwarstwowe lakierowe powłoki akrylowe (typu II) posiadają znacznie wyższą odporność na warunki zewnętrzne niż powłoki dwuwarstwowe (typu I).

Oprócz odporności na czynniki zewnętrzne, jakimi poddawane są pojazdy mechaniczne, powłoki trójwarstwowe odznaczają się dodatkowymi walorami estetycznymi. Są to bowiem zazwyczaj powłoki z efektem metalicznym.

Literatura

1. Bauer D.R.: *Predicting in-service weatherability of automotive coatings: A New Approach*. Journal of Coating Technology 1997, **69**, 864, 85-96.

2. Kotnarowska D.: *Influence of ultrafiolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*. Progress in Organic Coatings 1999, **37**, 149-159.

3. Schulz U., Trubiroha P., Schernau U., Baumgart H.: *The effects of acid rain on the appearance of automotive paint systems studied outdoors and in a new artificial weathering test*. Progress in Organic Coatings 2000, **40**, 151-165.

4. Kotnarowska D.: *Epoxy coating destruction as a result of sulfuric acid aqueous solution action*. Progress in Organic Coatings 2010, **67**, 324-328.

5. Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim J.M.: *Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte*. Journal of Coatings Technology 1996, **68**, 855, 45-56.

6. Nicholas M.E., Gerlock J.L.: *Rates of photooxidation induced crosslinking and chain scission in thermoset polymer coatings II. Effect of hindered amine light stabilizer and ultraviolet light absorber additives*. Polymer Degradation and Stability 2000, **69(2)**, 197-207.

7. Wypych G.: *Handbook of material weathering*. ChemTec Publishing, Toronto 2008.

8. Kotnarowska D., Kurcok M.: *Zastosowanie badań termomechanicznych do oceny kinetyki starzenia powłok epoksydowych*. Inżynieria Powierzchni 2006, **1**, 15-23.

9. Kurcok M., Szewczyk P.: *Badania metodą dynamicznej analizy mechanicznej lepkości sprężystych właściwości wybranych układów polimerowych*. Polimery 2002, **47**, 637-642.

10. Lachowski A.I., Malinowski J.J., Mrowiec-Białoń J., Kula D., Jarzębski A.B.: *Badania struktur materiałów porowatych*. CHEMIK 1998, **12**, 319-320.

Mgr inż. Małgorzata KURCOK ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej (1981). Od ukończenia studiów nieprzerwanie pracuje w Oddziale Zamiejscowym Farb i Tworzyw Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu (dawniej Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb) w Gliwicach. Jest współautorką 23 publikacji oraz 10 posterów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Dr inż. Andrzej I. LACHOWSKI ukończył Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Śląskiej (1974). Doktorat obronił na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej (1982). Od ukończenia studiów nieprzerwanie pracuje w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN. Jest współautorem 46 publikacji oraz 42 posterów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr inż. Andrzej ŚLIWA ukończył Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki Politechniki Śląskiej (1996). Od ukończenia studiów nieprzerwanie pracuje w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie (dawniej Instytut Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach). Jest współautorem 12 publikacji oraz 15 posterów i referatów na konferencjach krajowych i zagranicznych.