

Marian GŁUSZKO

BADANIA STOPNIA DEGRADACJI POWŁOK LAKIEROWYCH PO NARAŻANIU W KOMORACH KLIMATYCZNYCH O RÓŻNEJ ENERGII NAPROMIENIENIA UV

STRESZCZENIE *Wykonano porównawcze badania wpływu wielkości energii stosowanego promieniowania UV na stopień destrukcji pięciu gatunków badanych powłok lakierowych. Stopień degradacji powłok oceniano poprzez określenie zmian stopnia skredowania, połysku, zmian tłoczności, elastyczności i twardości względnej. Ponadto zbadano wpływ dodatku fotostabilizatora HALS CIBA TINUVIN 5100 na poprawę trwałości powłok lakierowych. Stwierdzono, że właściwej oceny stopnia degradacji powłok lakierowych można dokonać jedynie poprzez badania w komorze z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV.*

Słowa kluczowe: *badania klimatyczne, degradacje powłok lakierowych, promieniowanie UV*

1. WSTĘP

Powłoki lakierowe eksploatowane w warunkach naturalnych ulegają stałej degradacji pod wpływem destrukcyjnego oddziaływania promieniowania UV, wilgoci oraz innych czynników środowiskowych.

dr inż. Marian GŁUSZKO

Instytut Elektrotechniki
Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego
50-369 Wrocław, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55-61

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 228, 2006

Odporność powłok lakierowych na oddziaływanie promieniowania UV zależy w głównej mierze od rodzaju stosowanych substancji błonotwórczych, oraz od zastosowanych dodatków specjalnych – fotostabilizatorów. Dochodzące do powierzchni ziemi promieniowanie słoneczne składa się z promieniowania podczerwonego, widzialnego, promieniowania UV-A (315...400 nm), oraz małej ilości UV-B (315 nm). Promieniowanie o podobnej charakterystyce, stosowane jest w komorach klimatycznych z lampą ksenonową (znormalizowane metody badań) [1].

Malejące ochronne działanie warstwy ozonowej powoduje stały wzrost zawartości promieniowania UV-B w świetle słonecznym. Jednocześnie stwierdzono, że najnowsze powłoki lakierowe, a zwłaszcza powłoki poliuretanowe, charakteryzujące się wysoką odpornością na oddziaływanie promieniowania UV, nie wykazują znaczących zmian destrukcyjnych po badaniach w komorach klimatycznych stosujących jako źródło promieniowania lampy ksenonowe. Ponadto obecnie w powłokach lakierowych stosowane są różnego typu fotostabilizatory, znacznie zwiększające ich odporność na działanie światła słonecznego. Niemożliwa jest więc metodami znormalizowanymi właściwa selekcja powłok lakierowych o wysokiej odporności na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania UV. W związku z tym opracowano własną metodę przyspieszonych badań w komorze klimatycznej z zastosowaniem wysokoenergetycznego promieniowania UV, zawierającego w swym składzie promieniowanie z zakresu UVC (180...280 nm.) [2].

Zastosowana metodyka badań pozwala na właściwą ocenę trwałości badanych różnych typów powłok lakierowych po względnie krótkim czasie narażenia. Jednocześnie metoda ta umożliwia ocenę skuteczności działania stosowanych fotostabilizatorów w powłokach lakierowych.

Proces fotodegradacji polimerów w tym substancji błonotwórczych powłok lakierowych polega na wzbudzeniu reakcji rodnikowych prowadzących do skracania łańcucha polimerowego.

Proces fotodegradacji przebiega zasadniczo w trzech etapach:

- fotoinicjowania,
- propagacji,
- terminacji.

Proces fotoinicjowania jest bezpośrednim efektem absorpcji kwantu promieniowania przez grupy funkcyjne polimeru. W przypadku gdy energia wzbudzenia jest większa od energii wiązania w polimerze, następuje rozerwanie wiązania węgiel-węgiel lub węgiel-wodór z utworzeniem wolnych rodników według następującego schematu.



* – stan wzbudzony

Podczas propagacji wolne rodniki reagują z makrocząsteczkami lub tlenem atmosferycznym, tworząc rodniki nadtlenowe, które są zdolne do odrywania atomów wodoru tej samej lub sąsiedniej cząsteczki. Reakcje te powodują pękanie lub rozgałęzienie łańcuchów.

Przemiany te mogą być powtarzane wielokrotnie zanim dojdzie do zakończenia procesu degradacji (terminacja). Zakończenie fotodegradacji zachodzi wskutek rekombinacji lub dysproporcjonowania rodników. Powstają wtedy mikrocząstki liniowe o dłuższych łańcuchach, rozgałęzione lub usieciowane [3]. Proces degradacji polimerów w tym powłok lakierowych prowadzi do skredowania, zmatowienia, zmiany barwy, zmiany twardości elastyczności i innych właściwości powłok.

Podstawowymi czynnikami wpływającymi na przebieg procesu degradacji są:

- tlen atmosferyczny,
- temperatura,
- niektóre tlenki i chlorki metali,
- rodzaj promieniowania.

1) Tlen atmosferyczny.

Tlen atmosferyczny bierze bezpośredni udział w utlenianiu napromieniowanego polimeru, jego stężenie decyduje o przebiegu reakcji fotochemicznych. Początkowo fotoutlenianie zachodzi w powierzchniowej warstwie próbki, jednak pod wpływem dyfuzji tlenu w głąb materiału, reakcje te zachodzą w całej masie polimeru.

2) Temperatura.

Temperatura powoduje przyspieszenie procesów prowadzących do degradacji polimeru-fotooksydację, dyfuzję tlenu i wody w głąb materiału. Zmiany temperatury powodują rozszerzenie i kurczenie się materiału, przez co przyspieszają zmęczenie materiału i jego mechaniczną degradację.

3) Związki metali.

Niektóre związki nieorganiczne jak tlenki metali (TiO_2 , ZnO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) a także chlorki metali (FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2) zmieniają przebieg reakcji fotochemicznych. Produkty fotolizy tych związków przyspieszają fotodegradację polimeru. Często też są fotosensybilizatorami i biorą udział w procesach przenoszenia energii.

4) Rodzaj promieniowania.

Wpływ promieniowania zależy od energii, jaką niosą kwanty, czyli od długości fali świetlnej. Energią wystarczającą do rozerwania wiązań w polimerze jest energia odpowiadająca promieniowaniu UV o długości fali $\lambda = 254 \text{ nm} \approx 470 \text{ kJ/mol}$. Jednak energia promieniowania widzialnego jest znacznie mniejsza ($< 400 \text{ kJ/mol}$) i powoduje pękanie jedynie najsłabszych wiązań chemicznych w cząsteczkach. Fotodegradacja polimerów w środowisku naturalnym wywołana jest promieniowaniem słonecznym, które tylko w niewielkim stopniu (ok. 7%) zawiera promieniowanie wysokoenergetyczne o $\lambda < 300 \text{ nm}$. Natomiast w warunkach laboratoryjnych możliwe jest wykorzystanie promienników UV o różnej charakterystyce spektralnej (mono- i polichromatycznej) i różnicy mocy. Aparaty wykorzystywane do przyspieszonych badań laboratoryjnych wyposażone są w lampy o widmie emisyjnym zbliżonym do słonecznego, wentylatory i zraszacze zapewniające stały dopływ powietrza i odpowiednią wilgotność.

Promieniowanie krótkofalowe (wysokoenergetyczne) na ogół wywołuje szybsze i bardziej wyraźne zmiany w budowie chemicznej polimerów i ich właściwościach fizycznych.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem pracy było zbadanie stopnia degradacji różnych typów powłok lakierowych, badanych w komorach klimatycznych o różnej energii promieniowania UV, oraz zbadanie skuteczności działania w powłokach lakierowych nowej generacji fotostabilizatora UV. Badaniom poddano następujące powłoki lakierowe, renomowanych producentów farb:

- alkidowe
- poliwinylowe
- akrylowe
- epoksydowe
- poliuretanowe.

Jednocześnie do farb tych dodano 4 % mas. fotostabilizatora HALS CIBA TINUVIN 5100 produkcji. Ciba Specialty Chemicals Inc.

Osiągnięty stopień degradacji powłok oraz skuteczność działania stosowanego fotostabilizatora określano poprzez wielkość zmian połysku i skredowania, oraz zmiany wielkości parametrów właściwości fizyko-mechanicznych powłok.

3. SPOSÓB WYKONANIA BADAŃ

3.1. Przygotowanie próbek testowych do badań

Badania odporności powłok lakierowych na destrukcyjne działanie promieniowania UV wykonano na płytkach testowych o wymiarach 150×75×1 mm. Próbki te wycięto z blachy stalowej zimno walcowanej gatunku St-3 wg normy PN-81/H-92121. Płytki stalowe oczyszczono mechanicznie do stopnia czystości Sa 2 wg normy PN ISO 8501-1:1996.

Przed nałożeniem powłok, powierzchnię płytek odtłuszczono benzyną ekstrakcyjną. Na tak przygotowaną powierzchnię nałożono badane zestawy powłok. Po nałożeniu powłok na płytki testowe, poddano je sezonowaniu w czasie 240 godzin w temp. 23 ± 2 ° C i wilgotności względnej powietrza 50 ± 5 %. Warunki aklimatyzacji były zgodne z normą PN-EN ISO 2370:1993. Po aklimatyzacji powłoki poddano narażeniom w komorach klimatycznych zpromienianiem UV.

3.2. Badania w komorze klimatycznej WHEATHEROMETER firmy ATLAS typ Ci65 w komorze zainstalowana jest lampa ksenonowa. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 11341:2000.

3.3. Badania w komorze typu GARDNERA z wysoko energetycznym promieniowaniem UV (Procedura własna)

W komorze zainstalowane są dwie lampy średnioprężne typu DPT-375 każda o mocy 400 W/220 V. Szczegółową charakterystykę promieniowania tych lamp pokazano w tab. 1 i na rys.1. (Metoda własna)

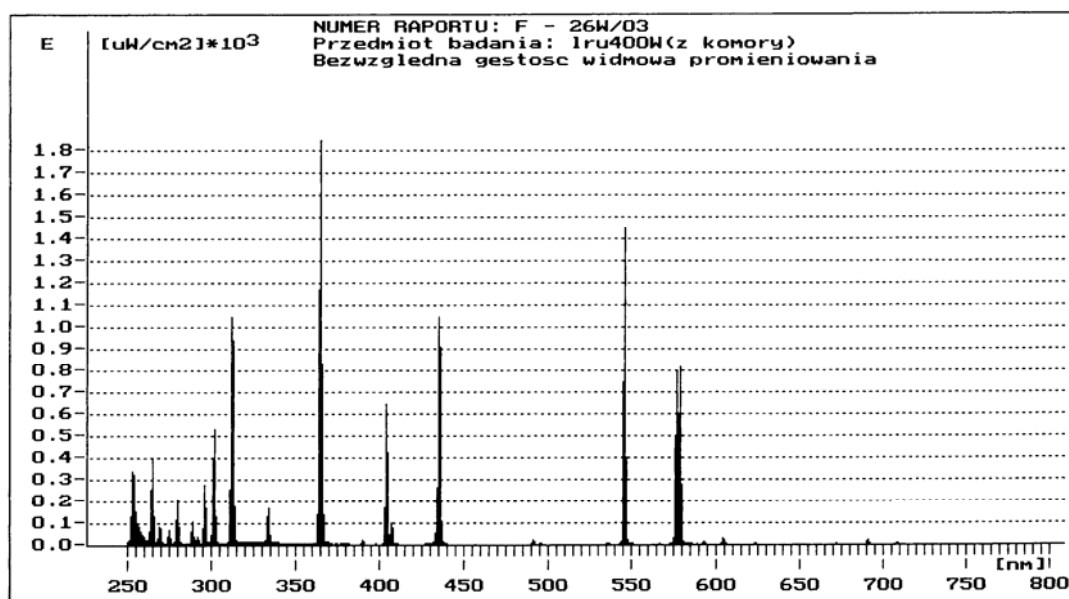
TABELA 1

Wartości natężenia napromienienia lamp w zakresie UV dla poszczególnych podzakresów widmowych

Zakres widmowy [nm]	Stosowane lampy	
	$E_{en}[\mu W / cm^2]$	$E_{en}[\%]$
250-400	12370,1	100,00
250-270	2340,5	18,90
270-280	581,9	4,70
280-300	1220,5	9,87
300-320	3583,9	28,97
320-340	578,4	4,68
340-360	184,7	1,49
360-380	4130,3	33,39
380-400	104,7	0,84

Procentowy udział energii promieniowania stosowanych lamp w poszczególnych zakresach widmowych UV wynosi:

- UVA – 40 %
- UVB – 38 %
- UVC – 22 %



Rys. 1. Bezwzględna gęstość widmowa promieniowania w komorze UV

Dobowy cykl badań w komorze klimatycznej przedstawiał się następująco:

- 8-godzinny okres narażania próbek wysokoenergetycznym promieniowaniem UV,
- zraszanie próbek wodą, dwukrotnie po 15 minut, co 4 godziny w trakcie pracy komory,
- 16-godzinnego okresu pozostawienia próbek w wyłączonej komorze.

Podczas badań temperatura pracy komory wynosiła:

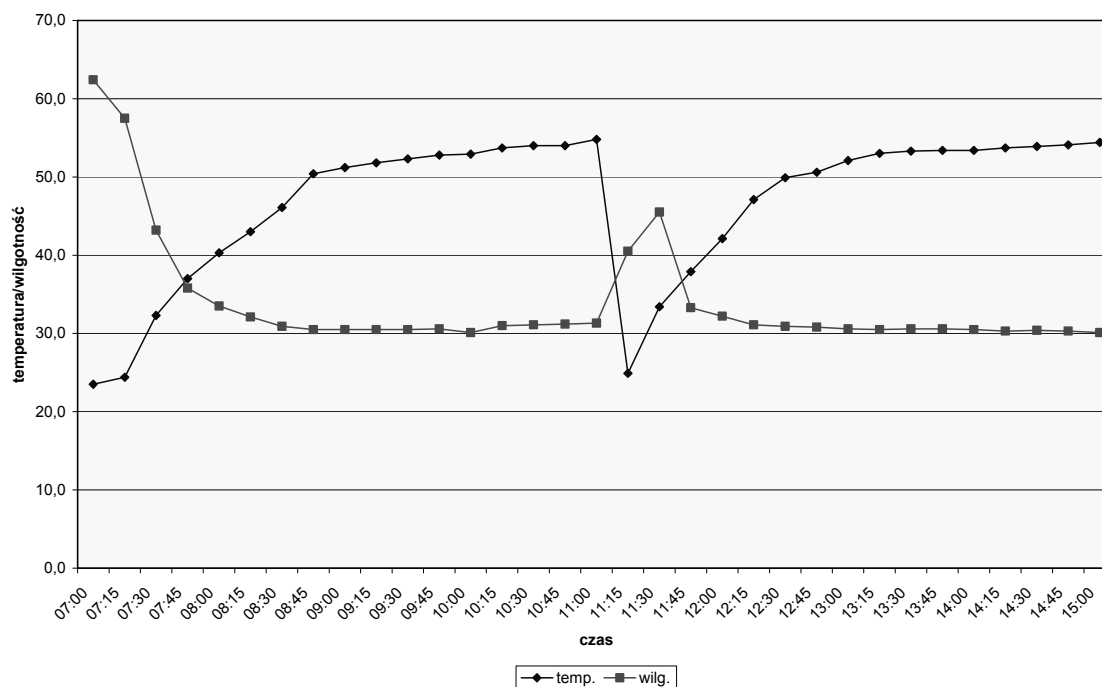
- 50 ± 5 °C w czasie narażania próbek promieniowaniem UV
- 20 ± 5 °C w czasie zraszania próbek wodą.

Wilgotność względna w komorze wynosi:

- 45 ± 5 % w okresie zraszania próbek
- 30 ± 5 % w pozostałym czasie pracy komory

Przebieg zmian temperatury i wilgotności względnej powietrza podczas

8-godzinnego cyklu pracy komory pokazano na rys. 2.



Rys. 2. Zmiany temperatury i wilgotności względnej powietrza w czasie pracy komory UV

Badania polegały na narażaniu powłok w obu komorach klimatycznych w czasie 25, 50, 100, 200 i 400 godzin. Po zakończonych narażeniach zbadano następujące właściwości powłok: zmatowienie i skredowanie wg PN-ISO 4628-6:1999, zmianę połysku wg PN-EN ISO 2813:2001 oraz zmianę parametrów właściwości fizyko-mechanicznych powłok tj.:

- pomiar tłoczności wg PN-EN ISO 1520:2002
- pomiar elastyczności wg PN-EN ISO 1519:2002
- pomiar twardości względnej wg PN-EN-ISO 1522:2001

4. WYNIKI BADAŃ

Uzyskane wyniki badań zmatowienia i skredowania powłok po 400 h narażenia w obu typach komór klimatycznych podano w tab. 2.

Wyniki badań zmian połysku powłok po 400 h narażeniach w komorach klimatycznych podano w tab. 3

TABELA 2

Wyniki badań zmatowienia i skredowania po narażeniu w komorach klimatycznych

Lp.	Rodzaj powłoki	Komora klimatyczna z lampą ksenonową WHEATHEROMETER		Komora klimatyczna z lampami rtęciowymi typu GARDNERA	
		Zmatowienie [stopień]	Skredowanie [stopień]	Zmatowienie [stopień]	Skredowanie [stopień]
1	Powłoka ftalowa	2	3	3	5
2	Powłoka ftalowa +4 % mas HALS	1	2	3	4
3	Powłoka poliwinylowa	1	3	3	5
4	Powłoka poliwinylowa +4 % mas. HALS	1	2	3	4
5	Powłoka akrylowa	1	2	3	5
6	Powłoka akrylowa +4 % mas. HALS	1	2	3	4
7	Powłoka epoksydowa	2	3	3	4
8	Powłoka epoksydowa +4 % mas. HALS	1	2	1	3
9	Powłoka poliuretanowa	0	1	1	2
10	Powłoka poliuretanowa +4 % mas. HALS	0	0	1	1

Wyniki badań zmian połysku powłok po 400 h narażeniach w komorach klimatycznych podano w tab. 3.

TABELA 3

Wyniki pomiarów połysku powłok. Badania wykonano pod kątem 60°

Lp.	Rodzaj powłoki	Połysk powłok wyjściowych mierzony pod kątem 60°	Połysk powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampą ksenonową WHEATHEROMETER mierzony pod kątem 60°	Połysk powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampami rtęciowymi (Metoda własna) mierzony pod kątem 60°
1	Powłoka ftalowa	63,23	36,67	0,63
2	Powłoka ftalowa +4 % mas HALS	67,70	56,70	1,63
3	Powłoka poliwinylowa	5,37	5,11	1,20
4	Powłoka poliwinylowa +4 % mas. HALS	10,33	8,85	1,30
5	Powłoka akrylowa	15,53	13,21	2,12
6	Powłoka akrylowa +4 % mas. HALS	40,80	37,80	8,16
7	Powłoka epoksydowa	26,03	8,37	5,30
8	Powłoka epoksydowa +4 % mas. HALS	34,11	10,17	7,65
9	Powłoka poliuretanowa	63,50	43,28	31,23
10	Powłoka poliuretanowa +4 % mas. HALS	71,23	58,12	46,18

Wyniki badań tłoczności powłok wyjściowych i narażonych w czasie 400 h w komorach klimatycznych podano w tab. 4.

TABELA 4

Wyniki pomiaru tłoczności próbek wyjściowych i po narażeniach

Lp.	Rodzaj powłoki	Tłoczność powłok wyjściowych	Tłoczność powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampą ksenonową WHEATHEROMETER	Tłoczność powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampami rtęciowymi (Metoda własna)
		[mm]	[mm]	[mm]
1	Powłoka ftalowa	9,7	9,1	6,3
2	Powłoka ftalowa +4 % mas HALS	13,5	12,0	11,8
3	Powłoka poliwinylowa	10,4	8,9	5,0
4	Powłoka poliwinylowa +4 % mas. HALS	12,8	12,6	11,5
5	Powłoka akrylowa	5,6	5,1	2,8
6	Powłoka akrylowa +4 % mas. HALS	12,7	10,6	7,5
7	Powłoka epoksydowa	3,8	3,3	1,6
8	Powłoka epoksydowa +4 % mas. HALS	4,2	3,9	3,1
9	Powłoka poliuretanowa	2,7	2,3	1,6
10	Powłoka poliuretanowa +4 % mas. HALS	4,1	3,6	2,3

Wyniki badań elastyczności powłok wyjściowych i po narażeniach 400 h w komorach klimatycznych w podano w tab. 5

TABELA 5

Wyniki pomiaru elastyczności próbek.

Lp.	Rodzaj powłoki	Elastyczność powłok wyjściowych	Elastyczność powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampą ksenonową WHEATHEROMETER	Elastyczność powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampami rtęciowymi (Metoda własna)
		[mm]	[mm]	[mm]
1	Powłoka ftalowa	8	8	10
2	Powłoka ftalowa +4 % mas HALS	5	5	8
3	Powłoka poliwinylowa	3	4	6
4	Powłoka poliwinylowa +4 % mas. HALS	3	3	5
5	Powłoka akrylowa	6	8	10
6	Powłoka akrylowa +4 % mas. HALS	4	5	8
7	Powłoka epoksydowa	16	16	20
8	Powłoka epoksydowa +4 % mas. HALS	12	12	16
9	Powłoka poliuretanowa	16	16	20
0	Powłoka poliuretanowa +4 % mas. HALS	12	12	16

Wyniki badań twardości względnej powłok wyjściowych i po narażeniach 400 h w komorach klimatycznych w podano w tab. 6.

TABELA 6

Wyniki pomiaru twardości względnej próbek

Lp.	Rodzaj powłoki	Twardość względna powłok wyjściowych [-]	Twardość względna powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampą ksenonową WHEATHEROMETER [-]	Twardość względna powłok po narażeniu 400 h w komorze klimatycznej z lampami rtęciowymi (Metoda własna) [-]
1	Powłoka ftalowa	0,52	0,55	0,77
2	Powłoka ftalowa + 4 % mas HALS	0,57	0,56	0,64
3	Powłoka poliwinylowa	0,58	0,59	0,80
4	Powłoka poliwinylowa +4 % mas. HALS	0,49	0,56	0,62
5	Powłoka akrylowa	0,66	0,66	0,75
6	Powłoka akrylowa +4 % mas. HALS	0,51	0,56	0,63
7	Powłoka epoksydowa	0,65	0,69	0,74
8	Powłoka epoksydowa +4 % mas. HALS	0,59	0,63	0,69
9	Powłoka poliuretanowa	0,81	0,82	0,85
10	Powłoka poliuretanowa +4 % mas. HALS	0,78	0,81	0,82

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Wykonane porównawcze badania, odporności różnych typów powłok lakierych na destrukcyjne działanie promieniowania UV o różnej energii, wykazały celowość stosowania wykonanej w Pracowni Badań Korozyjnych IEL/OW komory klimatycznej wyposażonej w dwie średniociśnieniowe lampy rtęciowo-kwarcowe.

Badania wykonane metodą znormalizowaną w komorze klimatycznej WHEATHEROMETER Ci 65 firmy ATLAS w czasie 400 godzin, nie spowodowały wyraźnych zmian destrukcyjnych. Wszystkie mierzone parametry powłok tzn. skredowanie, połysk, tłoczność, elastyczność i twardość względna, w dużym stopniu wykazały wartości zbliżone do powłok wyjściowych. Dotyczy to zwłaszcza powłok modyfikowanych dodatkiem fotostabilizatora HALS CIBA

TINUVIN 5100. Właściwa ocena wpływu fotostabilizatora na odporność powłok lakierowych na działanie promieniowania UV, możliwa jest tylko przy zastosowaniu komór klimatycznych z wysokoenergetycznym promieniowaniem UV.

Spośród 5 badanych typów powłok lakierowych, największe zmiany destrukcyjne wykazały powłoki farby ftalowej. Natomiast badane powłoki wytypowanej farby poliuretanowej zarówno wyjściowej jak i modyfikowanej fotostabilizatorem nie wykazały znaczących zmian destrukcyjnych po narażeniu w czasie 400 h w obu komorach klimatycznych. Podczas badań stwierdzono, że dodatek fotostabilizatora w największym stopniu wpływa na poprawę trwałości powłok farb ftalowych i poliwinylowych. Jednocześnie stwierdzono, że dodatek fotokatalizatora w znacznym stopniu poprawia wszystkie badane parametry właściwości fizykomechaniczne powłok.

LITERATURA

1. Norma PN-EN ISO 11341:2000 Farby i lakiery. Sztuczne działanie atmosferyczne i ekspozycja na sztuczne promieniowanie. Ekspozycja na filtrowane promieniowanie lampy ksenonowej.
2. Procedura Badawcza PB-24/LB/IEL/OTIME. Badania odporności powłok lakierowych na destrukcyjne oddziaływanie promieniowania UV i wody.
3. Praca zbiorowa pod redakcją J.PĄCZKOWSKIEGO „Fotochemia Polimerów Teoria i Zastosowanie” Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Toruń 2003.

Rękopis dostarczono, dnia 08.09.2006 r.

THE INVESTIGATION OF PAINT COATINGS DEGRADATION LEVEL AFTER EXPOSING IN CLIMATIC CHAMBERS WITH DIFFERENT ENERGY OF UV RADIATION

M. GŁUSZKO

ABSTRACT *The comparative investigations of the influence of the applied UV radiation energy on the destruction of 5 kinds of investigated paint coatings were carried out. The destruction level was estimated through measurements of coatings chalking, gloss, drawability, elasticity and relative hardness. Moreover, the influence of fotostabilizer HALS Ciba TINUVIN 5100 addition on the destruction level of investigated coatings was determinated. It was stated, that appropriate estimation of paint coatings destruction level is possible only through investigation in climatic chamber with high energetic UV radiation.*