

Prof. dr hab. Danuta Kotnarowska

Wydział Mechaniczny
Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu
ul. Malczewskiego 29, 26-600 Radom
E-mail: d.kotnarowska@uthrad.pl

Analiza wpływu destrukcji nawierzchniowej powłoki poliuretanowej na kinetykę erozji systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych

Słowa kluczowe: *nawierzchniowa nanopowłoka poliuretanowa, starzenie klimatyczne, destrukcja chemiczna i fizyczna powłoki, erozja*

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu naturalnych czynników klimatycznych oraz zanieczyszczeń środowiskowych na destrukcję chemiczną i fizyczną nawierzchniowej powłoki poliuretanowej. Celem zwiększenia trwałości eksploatacyjnej powłoki poliuretanowej wprowadzono do jej składu nanocząstki tlenku glinu (o rozmiarze ziarna $d=20$ nm) lub krzemionki (o rozmiarze ziarna $d=16$ nm), których udział masowy wynosił 3,5%. Starzenie próbek systemów powłokowych, zarówno z tak zmodyfikowaną powłoką nawierzchniową, jak i z powłoką nawierzchniową niemodyfikowaną, na stacji klimatycznej w okresie 3 lat spowodowało destrukcję chemiczną powłoki nawierzchniowej. Badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR) udokumentowały bowiem istotne zwiększenie zawartości grup karbonylowych (C=O), świadczące o wzroście stopnia utlenienia warstw nawierzchniowych, co wskazuje na zmniejszenie ich odporności oksydacyjnej. Na podstawie analizy termicznej DSC (różnicowej kalorymetrii skaningowej) ustalono również obniżenie temperatury początku utleniania powłoki poliuretanowej. Oddziaływanie czynników klimatycznych i zanieczyszczeń środowiska przyczyniło się także do destrukcji fizycznej tej powłoki. Skutkowało to wzrostem chropowatości jej powierzchni oraz tworzeniem: kraterów, wytrawień, i pęknięć (w tym pęknięć srebrzystych). Stopień destrukcji starzonej klimatycznie powłoki poliuretanowej miał wpływ na intensywność zużycia erozyjnego trójwarstwowego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych. Najmniejszą destrukcją chemiczną oraz fizyczną pod wpływem czynników eksploatacyjnych oraz najwyższą twardością wyróżniały się systemy powłokowe z poliuretanową warstwą nawierzchniową modyfikowaną tlenkiem glinu, co było przyczyną najniższej intensywności ich zużycia erozyjnego. Natomiast starzone klimatycznie systemy powłokowe z poliuretanową warstwą nawierzchniową modyfikowaną krzemionką charakteryzowały się porównywalnie większą destrukcją, niż systemy powłokowe modyfikowane tlenkiem glinu, co zwiększyło intensywność ich zużycia erozyjnego.

1. Wprowadzenie

Powłoki polimerowe są powszechnie stosowane, celem zarówno ochrony powierzchni obiektów technicznych przed niszczącym oddziaływaniem czynników klimatycznych i środowiskowych, jak i poprawy ich wyglądu estetycznego. Pod wpływem czynników eksploatacyjnych zachodzi degradacja (pękanie wiązań chemicznych, sieciowanie) tworzywa polimerowego (powłokotwórczego), czego wynikiem jest zmiana jego struktury chemicznej i własności fizycznych [11, 16].

Wyróżnia się następujące rodzaje procesów zużycia powłok polimerowych [11]: starzeniowe, mechaniczne, ablacyjne, chemiczne, termiczne, korozyjne, biologiczne. Do zużycia mechanicznego zalicza się zużycie: erozyjne, tribologiczne (ścieranie, zarysowanie),

zmęczeniowe oraz zużycie w wyniku pękania. Pęknięcie może wystąpić w postaci pęknięcia srebrzystego, zmęczeniowego, a także pod wpływem naprężeń korozyjnych lub pod wpływem naprężeń własnych.

Na trwałość eksploatacyjną powłok polimerowych w środowisku agresywnym, oprócz chemicznego lub fizycznego oddziaływania samego środowiska, w sposób istotny wpływa stan otoczenia: temperatura otoczenia, zmienność warunków użytkowania, stężenie czynnika agresywnego oraz dynamika jego ruchu. Stopień destrukcji i degradacji powłok polimerowych istotnie zależy od zastosowanego czynnika starzeniowego [16]. Starzenie powoduje degradację tworzywa polimerowego, co przekłada się na zwiększenie zawartości grup karbonylowych [5, 11, 12, 16, 39]. Zwiększeniu zawartości grup karbonylowych towarzyszy na ogół wzrost kruchości powłok polimerowych [10-13].

W rzeczywistości oddziaływanie czynników eksploatacyjnych na powłoki polimerowe ma charakter synergiczny, wywołując w powłokach intensywny rozwój procesów starzeniowych. Prowadzi to do destrukcji oraz zużycia powłok, przyczyniając się zarówno do utraty ich właściwości ochronnych, jak i dekoracyjnych. Zasadniczą przyczyną utraty właściwości dekoracyjnych powłok organicznych jest oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, powodującego powstawanie w nich powierzchniowych pęknięć srebrzystych oraz wzrost chropowatości ich powierzchni, na skutek wykruszania utlenionych warstw. W efekcie, tego typu destrukcja powoduje obniżenie połysku powłok polimerowych oraz blaknięcie ich pierwotnego koloru, a także powstawanie miejscowych przebarwień, na skutek rozwoju korozji biologicznej w niszach mikronierówności powierzchni [14].

W zależności od czynnika przyczyniającego się do degradacji polimeru wyróżnia się: fotodegradację (pod wpływem promieniowania UV), degradację termiczną (pod wpływem promieniowania cieplnego), degradację mechaniczną (pod wpływem obciążeń mechanicznych), degradację utleniającą (pod wpływem oddziaływania tlenu), degradację hydrolityczną (pod wpływem wody, kwasów, zasad). Wszystkie powyższe procesy degradacji powłok polimerowych mogą zachodzić podczas ich użytkowania w warunkach oddziaływania czynników klimatycznych i środowiskowych [11].

Procesy degradacji zachodzące w polimerze powłokowym wpływają na obniżenie właściwości mechanicznych powłok polimerowych [11], w szczególności skutkujących zmniejszeniem: odporności erozyjnej, wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, odporności na ścieranie i zarysowanie powłok, jak również powodujących zwiększenie ich kruchości. Czynniki eksploatacyjne przyczyniają się także do pogorszenia właściwości dekoracyjnych powłok polimerowych, w wyniku zmiany barwy oraz utraty połysku [19].

Czynniki zewnętrzne, kontaktujące się z powłokami polimerowymi, powodują ich destrukcję fizyczną w postaci: pęknięcia, wytrawień, kraterów, pęcherzenia, delaminacji międzywarstwowej, utraty adhezji do podłoża, wzrostu falistości i chropowatości powierzchni. Degradacja polimeru powłokotwórczego i destrukcja powłoki polimerowej prowadzi zatem do zmniejszenia jej trwałości eksploatacyjnej [11, 19, 24].

Agresywność czynników eksploatacyjnych wzrasta wraz ze zwiększaniem wilgotności względnej środowiska. Wartość krytyczna wilgotności względnej, sprzyjającej intensywnemu rozwojowi korozji elektrochemicznej wynosi ponad 75% w atmosferze czystej, zaś w atmosferze zanieczyszczonej ulega obniżeniu do 60%. Należy podkreślić, że zanieczyszczenia w postaci cząstek stałych, osiadające na powierzchni obiektów technicznych, tworzą miejsca kondensacji wilgoci oraz mikroorganizmów (wirusów, bakterii, grzybów, glonów) [47], co także przyczynia się do rozwoju korozji elektrochemicznej [11].

O odporności na zużycie ścierne materiałów polimerowych w dużym stopniu decyduje rodzaj żywicy powłokotwórczej, zastosowanej do ich wytworzenia. Potwierdzili to wynikami przeprowadzonych eksperymentów Baier A. oraz Żółkiewski Sł. [2]. Badana była odporność na ścieranie laminatów, wytworzonych na bazie żywicy epoksydowej lub poliestrowej.

Większą odpornością na ścieranie oraz zarysowanie charakteryzowały się laminaty uzyskane z udziałem żywicy epoksydowej.

O odporności na zużycie materiałów polimerowych (powłok ochronnych) decyduje również ich twardość, której zwiększenie na ogół podwyższa ich odporność na zużycie ściernie i zarysowanie. Wpływ zmęczenia cieplnego oraz starzenia na twardość kompozytów polimerowo-ceramicznych badali autorzy pracy [34]. Uzyskane wyniki badań potwierdziły wysoką stabilność twardości nowych kompozytów siloranowych, przekładającą się na ich wysoką odporność na zużycie ściernie, w porównaniu z tradycyjnymi kompozytami.

O własnościach systemów powłokowych decydują także warstwy pośrednie, co dowiedziono w pracach [18, 46]. W pracy [18] udowodniono, że modyfikacja mikrosferami szklanymi międzywarstwy epoksydowej w systemie powłok epoksydowych zwiększa ich odporność na oddziaływanie cząstek erozyjnych w postaci elektrokorundu. Zubielewicz M. oraz Królikowska A. w pracy [46] wynikami badań powłok epoksydowo-poliuretanowych dowiodły natomiast, że o skuteczności ochronnej systemów powłokowych decyduje stopień degradacji międzywarstwy epoksydowej, a także wartość generowanych w niej naprężeń.

Twarde cząstki, charakterystyczne dla niektórych rodzajów środowiska eksploatacji, uderzając z pewną prędkością w powierzchnię powłok polimerowych powodują ich erozję [15, 22]. Autorzy prac [21, 22, 36, 44] udokumentowali wynikami swych badań, że w przypadku powłok polimerowych intensywność zużywania erozyjnego uwarunkowana jest wartością kąta padania cząstki erozyjnej. Dla ostrych kątów padania twardych cząstek erozyjnych dominującym procesem zużywania jest mikroskrawanie powłok, natomiast dla kątów padania cząstek erozyjnych powyżej 45° dominuje odkształcenie plastyczne powłok. Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami największą intensywność zużywania erozyjnego powłok polimerowych obserwuje się dla kątów padania, zawartych w przedziale $(30-45)^\circ$. Dla tych kątów dominującym procesem zużywania jest mikroskrawanie, a nie proces zmęczenia materiału [22].

Ekstremum charakterystyki szybkości erozyjnego zużywania powłoki polimerowej – w zależności od kąta padania cząstki erozyjnej – uwarunkowane jest również twardością powłoki [22, 44, 45]. Dla powłok wykonanych z elastycznych polimerów, o małym module sprężystości, największą szybkość zużywania obserwuje się dla ostrych kątów padania. Ponadto, w pracy [44] wykazano, że zwiększenie współczynnika tarcia przesunęło ekstremum charakterystyki intensywności erozyjnego zużywania powłok polimerowych w kierunku mniejszych kątów [44]. Badania przeprowadzone przez Zahaviego J. [44] udowodniły także wysoką odporność kompozytów epoksydowych na erozyjne oddziaływanie ziaren piasku. Kompozyty te charakteryzowały się własnościami semiplastycznymi, i maksimum ich zużycia wystąpiło dla zakresu kąta padania cząstki erozyjnej $\alpha=(45-60)^\circ$. Pozostałe badane kompozyty (kwarcowo-poliimidowe, kwarcowo-polibutadienowe) wykazywały maksimum zużycia dla kąta padania z zakresu $\alpha=(75-90)^\circ$. Stwierdzono, że na proces erozji kompozytu składała się erozja materiału polimerowego oraz niszczenie włókien szklanych napelnacza, na skutek ich łamania [44]. W pracy [45] Zahavi J. przedstawił natomiast wyniki badań wpływu kąta padania ziaren piasku (o wymiarach $210-297\ \mu\text{m}$) na kinetykę zużywania erozyjnego powłok polimerowych. Ustalono, że badane powłoki poliuretanowe oraz fluorowęglowe wykazały maksymalne zużycie dla kąta padania cząstek erozyjnych, wynoszącego $\alpha=30^\circ$.

Na intensywność zużywania erozyjnego powłok polimerowych istotny wpływ ma prędkość strumienia cząstek erozyjnych, uderzających w powłokę. Kinetyka zużywania erozyjnego powłok polimerowych zależy również w dużym stopniu od ich grubości [22, 41]. W ramach pracy [22] przeprowadzono badania intensywności zużywania erozyjnego powłok akrylowych, zawierających od trzech do dziesięciu warstw, których łączna grubość wynosiła od 120 do $420\ \mu\text{m}$. Zwiększenie grubości powłok powyżej $240\ \mu\text{m}$ wpłynęło na zmniejszenie

ich odporności na oddziaływanie cząstek erozyjnych, co związane było z destrukcją powłok (pękaniem) pod wpływem naprężeń, powstających w zbyt grubych powłokach w procesie suszenia (utwardzania). Wpływ grubości powłok akrylowych na ich intensywność zużywania erozyjnego badali także Trezona R.I. oraz Hutchings I.M. [41]. Grubość badanych powłok wynosiła od 12 do 184 μm , a liczba warstw od 1 do 6. Na powłoki oddziaływał erozyjnie karbokorund, o średnicy ziarna wynoszącej 4,25 μm . Wyznaczona zależność między grubością powłoki a jej trwałością, w warunkach zużywania erozyjnego, miała charakter rosnący liniowo. W przeprowadzanych eksperymentach, służących ocenie kinetyki zużywania powłok polimerowych, istotne znaczenie ma łączna masa wszystkich porcji, uderzających w powłokę cząstek erozyjnych. W pracy [32] przedstawiono metodę precyzyjnego dozowania materiału erozyjnego (zwanego erodentem) w badaniach odporności na erozję materiałów konstrukcyjnych.

O trwałości eksploatacyjnej powłok polimerowych w dużym stopniu decyduje czystość chemiczna i fizyczna podłoża, na które nakładane są powłoki. Zasięg sił adhezji, warunkujących efektywne połączenie powłoki z powierzchnią podłoża, jest rzędu kilku nanometrów, dlatego też na jego powierzchni nie powinno być żadnych zanieczyszczeń [48].

W naturalnych warunkach eksploatacji, gdy powłoka polimerowa traci szczelność (np. w wyniku: pękania, delaminacji) na podłożu metalowym rozwija się korozja elektrochemiczna. Procesy zużywania erozyjnego i korozyjnego odsłoniętego już podłoża metalowego przebiegają na drodze równoczesnego powstawania i usuwania (przez cząstki erozyjne) z powierzchni produktów korozji (w wyniku zachodzenia procesów: pękania, wykruszania i łuszczenia) [26].

Do najgroźniejszych mediów agresywnych, powodujących destrukcję powłok polimerowych, zalicza się kwaśne deszcze ($\text{pH} < 5,6$) [11]. Powstają one w wyniku łączenia się wody z gazowymi zanieczyszczeniami powietrza, takimi jak: dwutlenek siarki, tlenki azotu, chlorowódor, dwutlenek węgla, w wyniku czego powstają kwasy: siarkowy, azotowy, solny oraz węglowy. Innym groźnym medium agresywnym jest mgła solna (występująca w klimacie morskim), jak również solanka (wodny roztwór chlorku sodu, o stężeniu 20-25%), powszechnie stosowana w okresie zimowym, celem zmniejszenia śliskości dróg [19].

W pierwszym etapie starzenia pod wpływem czynników eksploatacyjnych obserwowane jest pogorszenie własności dekoracyjnych powłok polimerowych, co objawia się zmianą ich barwy, jak również obniżeniem połysku. W kolejnych etapach użytkowania powłok zachodzi zmniejszenie ich skuteczności ochronnej, ze względu na destrukcję fizyczną w postaci: pękania, delaminacji warstw, pęcherzenia, wzrostu liczności oraz objętości porów, a także w wyniku utraty adhezji do podłoża [11].

Każdy rodzaj czynnika środowiska eksploatacji, oddziałującego na powłokę polimerową, powoduje na ogół specyficzny dlań rodzaj pęknięć, których rozmiary zwiększają się wraz z wydłużaniem okresu starzenia [11]. Na intensyfikację procesów zużywania powierzchni powłok polimerowych silnie wpływa promieniowanie ultrafioletowe, powodujące powstawanie w nich defektów strukturalnych, takich jak: mikropory, mikropęknięcia, pęknięcia srebrzyste. Pęknięcie srebrzyste materiałów polimerowych występuje również na skutek oddziaływania naprężeń rozciągających. Charakterystykę pęknięć srebrzystych przedstawił w pracy [33] Narisawa I. Pęknięcie tego typu jest rezultatem tworzenia się: pustych przestrzeni (porów), mikrofibryli, zdefektowanych makrocząsteczek (zorientowanych w kierunku oddziaływania sił odkształcających). W świetle odbitym mikroskopu optycznego pęknięcia srebrzyste dają charakterystyczne refleksy świetlne, od których pochodzi ich nazwa [33].

Defekty generowane w strukturze powłok polimerowych pod wpływem czynników środowiska eksploatacji powodują pogorszenie ich wytrzymałości mechanicznej, w tym odporności na erozję pod wpływem uderzeń twardych cząstek [11].

Jednym z podstawowych kryteriów spełniania przez powłokę polimerową funkcji ochronnej względem podłoża jest szczelność, uwarunkowana stopniem jej porowatości. Pory powstają w powłokach w wyniku zachodzących w ich strukturze procesów starzeniowych, pod wpływem czynników klimatycznych (promieniowania ultrafioletowego, wilgoci, ciepła) oraz środowiskowych (mediów agresywnych, cząstek erozyjnych) [11, 12, 16, 17]. Znaczny wzrost porowatości powłok polimerowych powoduje oddziaływanie kwasu siarkowego. Udowodniono to w pracy [12], w której przedstawiono wyniki badań wpływu wodnych roztworów kwasu siarkowego (3, 10, 20%) na stan powłok epoksydowych. Stwierdzono zwiększenie porowatości powłok, a także chropowatości ich powierzchni wraz ze wzrostem stężenia oraz okresu oddziaływania medium agresywnego. Przyczyny pojawiania się porów w strukturze powłok polimerowych można również upatrywać w nieodpowiedniej technologii ich wykonania, na przykład, podczas procesu suszenia [19].

Okres czasu migracji mediów agresywnych w kierunku podłoża zwiększa się wraz ze wzrostem liczby warstw powłok polimerowych. Prawdopodobieństwo powstawania kapilar w wyniku łączenia się obszarów hydrofilowych w powłokach wielowarstwowych jest bowiem niewielkie w porównaniu z powłokami jednowarstwowymi, co ma wpływ na opóźnienie i zmniejszenie intensywności procesu tworzenia ścieżek przewodzących media agresywne (kapilar). Ponadto kapilary w powłokach wielowarstwowych mają skomplikowane kształty, co wydłuża drogę transportu mediów agresywnych do chronionego podłoża. Zgodnie z powyższym, należy uznać za efektywne stosowanie wielowarstwowych systemów powłok polimerowych w ochronie powierzchni obiektów technicznych przed niszczącym oddziaływaniem czynników środowiska eksploatacji [11].

Wzrost szczelności, determinującej skuteczność ochronną powłok polimerowych, uzyskuje się także w wyniku modyfikacji ich struktury za pomocą dodatku różnego typu napełniaczy (organicznych i nieorganicznych) a zwłaszcza nanonapełniaczy, zaś tak ulepszone powłoki nazywa się nanopowłokami. Nanonapełniacze poprawiają również własności dekoracyjne nanopowłok, poprzez zwiększenie ich przezroczystości oraz czystości barwy. Najwyższą efektywność ochronną nanopowłok polimerowych uzyskuje się w przypadku, gdy nanonapełniacze są zdyspergowane w tworzywie powłokotwórczym do pojedynczych nanocząstek, na przykład, w wyniku zastosowania mieszania ultradźwiękowego farb (lakierów). Celem ograniczenia aglomeracji cząstek nanonapełniacza wytwarza się na ich powierzchni apreturę polimerową, na ogół otrzymywaną z organosilanów [38]. Najczęściej do modyfikacji powłok polimerowych stosowana jest zarówno krzemionka, jak i nanokrzemionka [3, 4, 6-8, 21, 23, 25, 27-31, 37, 39-43].

Powłoki modyfikowane krzemionką charakteryzują się zwiększoną odpornością na zarysowanie oraz ścieranie [3, 6, 25]. Wykazali to Bauer F. i współautorzy w pracy [3]. Badali powłoki akrylanowe (utwardzane UV), wzmocnione nanokrzemionką i mikrokorundem (zawierającym ~99% Al_2O_3). Charakteryzowały się one istotnie zwiększoną odpornością na zarysowanie oraz ścieranie. Autorzy pracy [6] stwierdzili również zwiększenie odporności na ścieranie powłok poliuretanowych, modyfikowanych nanokrzemionką, w porównaniu z powłokami niemodyfikowanymi. Wzmocnione nanokrzemionką powłoki poliuretanowe wykazały również zwiększony połysk oraz odporność na korozję. Leder G. oraz współautorzy udokumentowali wynikami swych badań zwiększenie odporności na zarysowanie rozpuszczalnikowych powłok polimerowych (utwardzanych UV), zawierających w swym składzie krzemionkę płomieniową [25]. Wykazano, że dodatek od 5 do 15% krzemionki płomieniowej do składu powłok polimerowych miał istotny wpływ na ich odporność na zarysowanie, która ulegała zwiększaniu w zakresie od 10 do 35% [25].

Dodatek krzemionki poprawia również odporność powłok polimerowych na erozję, co wykazali w pracy [30] Malaki M. i współautorzy. Badali oni własności nanokompozytów

poliuretanowo-akrylowych, które zostały umocnione nanocząstkami krzemionki. Stwierdzili, że dodatek nanokrzemionki znacząco poprawia wytrzymałość adhezyjną i mikrotwardość badanych nanokompozytów. Suraj M. i inni [29] celem poprawy własności mechanicznych powłok poliuretanowych do ich modyfikacji zastosowali nanokrzemionkę (o średnicy ziarna 20 nm). Badano powłoki o udziale masowym nanonapełniacza: 3,50%, 6,74%, 9,75%, 15,17%. Poprawę własności mechanicznych (takich jak: wytrzymałość na rozciąganie, elastyczność, wydłużenie względne przy zerwaniu) uzyskano przy udziale masowym nanokrzemionki wynoszącym 9,75% [29]. Chen G. i współautorzy [5] uzyskali poprawę własności mechanicznych wodnych powłok poliuretanowych w wyniku modyfikacji ich składu nanokryształami skrobi. Otrzymali powłoki o zwiększonym stopniu usieciowania, co korzystnie wpłynęło na ich własności mechaniczne, takie jak: moduł Younga oraz wytrzymałość na rozciąganie.

Nanonapełniacze znalazły również zastosowanie w nawierzchniowych powłokach polimerowych, ponieważ wprowadzenie do ich składu odpowiednich nanonapełniaczy nie pogorsza ich przezroczystości, co wykazali autorzy prac [7, 8, 27, 39]. Barna E. i inni [7] badali powłoki poliuretanowe, modyfikowane nanokrzemionką o średnicy ziarna poniżej 100 nm, o udziale masowym do 23%, uzyskując powłoki kompozytowe o wysokiej przezroczystości. Lin B. i współautorzy [27] badali natomiast powłoki poliuretanowo-akrylowe modyfikowane nanokrzemionką z apreturą silanową. W wyniku tej modyfikacji uzyskali przezroczyste powłoki bez pęknięć. Badania w naturalnych warunkach wykazały dużą odporność tych powłok na zabrudzenia [27]. Autorzy pracy [39] wykazali, że dodatek kumaryny (celem modyfikowania powierzchni cząstek nanokrzemionki) do składu powłok poliuretanowych korzystnie wpłynął na ich optyczną przejrzystość. Ponadto diol kumaryny zapewnił całkowite blokownię promieniowania UV, co jest korzystne w zastosowaniach tych powłok do ochrony powierzchni, na których jakość ujemnie wpływa promieniowanie UV. Wprowadzenie modyfikowanej nanokrzemionki, jak również zachodzenie procesu fotosieciowania, zwiększyły hydrofobowość tak uzyskanych nanokompozytów.

W wyniku modyfikacji powłok polimerowych nanonapełniaczami autorzy prac [6, 31] stwierdzili zwiększenie odporności korozyjnej powłok. Matin E. i współautorzy [31] badali powłoki epoksydowe modyfikowane nanokrzemionką (z apreturą polisiloksanową), o średnicy ziarna 20 nm, której udział masowy wynosił od 3 do 6%. Najkorzystniejszy wpływ nanokrzemionki na odporność korozyjną powłok (podczas badań w mgłę solnej w okresie 240 h) stwierdzono, gdy jej udział masowy wynosił 5%. Obserwowano w tym przypadku najmniejszy rozwój korozji w obszarze naciętego na powłoce krzyża. Ponadto badania mikroskopowe za pomocą mikroskopu optycznego udowodniły mniejszą degradację hydrolityczną, wynikającą z uszczelnienia powłok przez ten napełniacz.

Modyfikacja powłok polimerowych nanonapełniaczami korzystnie wpływa także na ich stabilność cieplną, co wykazano w pracach [8, 37, 39, 40]. W ramach pracy [37], do modyfikacji składu powłok akrylanowych, zastosowano nanokrzemionkę o wielkości ziarna 7 nm, w ilości do 3% udziału masowego. Nanokrzemionka spowodowała znaczący wzrost stabilności cieplnej. Uległa bowiem zwiększeniu o 40°C temperatura rozkładu (T_{dec}) tych nanopowłok, w porównaniu z powłokami niemodyfikowanymi. Temperatura zeszklenia T_g wzrosła natomiast o 10°C, przy zawartości nanokrzemionki wynoszącej 1% udziału masowego. Przy wyższych koncentracjach nanokrzemionki wzrost temperatury zeszklenia był nieznacznie mniejszy. Autorzy pracy [39] poprawę stabilności cieplnej powłoki poliuretanowej uzyskali po wprowadzeniu do jej składu cząstek nanokrzemionki, powleczonych apreturą otrzymaną z kumaryny. Su J. i współautorzy [40], celem zwiększenia stabilności cieplnej powłok polimerowych, do modyfikacji ich składu zastosowali nanokrzemionkę (o średnicy ziarna 80–120 nm), powleczoną apreturą polistyrenową, co zapewniło dobrą dyspergowalność nanonapełniacza w farbie. Dodatek nanokrzemionki

poprawił również własności mechaniczne nanopowłok, powodując: zwiększenie modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie (gdy udział masowy nanokrzemionki wynosił do 10%) oraz zwiększenie wydłużenia przy zerwaniu (gdy udział masowy nanokrzemionki wynosił do 5%).

Zawartość nanocząstek krzemionki w powłokach polimerowych powoduje również wzrost stopnia usieciowania tworzywa powłokotwórczego, co wykazano w pracy [4]. Bauer F. i współautorzy badali modyfikowane powłoki akrylanowo-epoksydowe o zawartości od 5 do 30% nanokrzemionki. Powłoki te wykazywały większą gęstość usieciowania i twardość (ołówkową) niż powłoki niemodyfikowane. Jednak większa zawartość nanocząstek krzemionki powodowała wzrost ich kruchości, co przełożyło się na zmniejszenie połysku oraz odporności powłok na zarysowanie [4]. W pracy [5] wykazano natomiast, że dodatek 2,5% (udziału masowego) nanokrzemionki do składu powłok poliuretanowych zwiększył stopień ich usieciowania, poprawiając tym samym adhezję powłok, ocenianą na podstawie metody z zastosowaniem siatki nacięć.

Do modyfikacji struktury powłok polimerowych stosunkowo często stosowane są nanocząstki tlenku glinu (Al_2O_3) [7, 23, 42]. Wprowadzanie tego typu nanonapełniacza do struktury powłok polimerowych poprawia ich własności mechaniczne, a także zwiększa szczelność [7, 41]. Gorlu S. i inni [7] badali powłoki epoksydowe z dodatkiem (1, 2,5 i 3,5)% (udziału masowego) nanocząstek Al_2O_3 (z apreturą polimerową), o średnicy ziarna poniżej 100 nm. Wyniki badań udokumentowały, że nanocząstki Al_2O_3 znacząco poprawiły odporność erozyjną takich nanopowłok epoksydowych. Ponadto nanocząstki zredukowały przepuszczalność wody przez powłoki i w związku z tym poprawiły ich odporność na degradację hydrolityczną [7]. Wysoką odporność na korozję wykazały powłoki oksysilanowe, modyfikowane nanocząstkami Al_2O_3 , które badano w mgie solnej oraz z zastosowaniem woltometrii liniowej (LVA) i impedancyjnej spektroskopii elektrochemicznej (EIS) (w 0,05 M roztworze NaCl), co opisano w pracy [23]. Wang Y. i współautorzy pracy [42] udokumentowali natomiast, że powłoki polimerowe zawierające nanocząstki Al_2O_3 (o udziale masowym 5-20%) wykazały zwiększoną odporność na zarysowanie i ścieranie, w porównaniu z powłokami niemodyfikowanymi. Poprawa ta wynikała z wysokiej twardości nanocząstek Al_2O_3 , rozproszonych równomiernie w strukturze powłok.

Zastosowanie nanonapełniaczy w powłokach polimerowych zmniejsza ich porowatość, co skutecznie wpływa na własności barierowe tak uzyskanych nanopowłok [20, 35]. W pracy [20] wykazano, że nanocząstki miedzi (o średnicy ziarna 66 nm i udziale masowym 3,5%), zastosowane do modyfikacji powłok epoksydowych przyczyniły się do zmniejszenia w nich o 32 % objętości porów (ocenianej metodą porozymetrii rтęciowej). Korzystne zmiany własności fizycznych uzyskanych w ten sposób nanopowłok przyczyniły się w efekcie do wzrostu ich odporności erozyjnej [21].

Celem modyfikacji farb (lakierów), z których wytwarzane są polimerowe powłoki ochronno-dekoracyjne dodawane są również do ich składu nanocząstki: tlenku cynku [28], dwutlenku tytanu [8, 38], węglanu wapnia, sadzy [9, 35]. Wprowadzenie do struktury powłok polimerowych nanocząstek o niewielkich rozmiarach nie zmniejsza ich przezroczystości. Ten efekt uzyskali autorzy pracy [28], wprowadzając nanocząstki ZnO (o średnicy ziarna 3-5 nm i udziale masowym 1-15%) do struktury przezroczystych powłok metakrylanowych. Ponadto powłoki kompozytowe z zawartością ZnO powyżej 7% absorbowały promieniowanie UV (o długości fali poniżej 350 nm), co świadczy o ich zdolności do ekranowania tego rodzaju promieniowania.

O własnościach nanopowłok polimerowych w dużym stopniu decyduje także sposób mieszania farby, wpływający na stopień zdyspergowania nanocząstek. Udokumentowali to Xiong M. i współautorzy w pracy [43]. W procesie mieszania składników farb akrylowych zastosowali bowiem mieszanie z wysokim ścinaniem. W wyniku tego rodzaju mieszania

uzyskali dobre zdyspergowanie nanocząstek krzemionki w kompozycji polimerowej, co spowodowało zwiększenie zarówno wytrzymałości na rozciąganie powłok, jak i temperatury zeszklenia (T_g) tworzywa akrylowego.

Rozwój nanotechnologii [35] w obszarze produkcji farb i lakierów w ostatnim dziesięcioleciu przyczynił się do opracowania systemów nanopowłok polimerowych nowej generacji, o grubości rzędu 3-30 μm , podczas gdy konwencjonalne systemy powłokowe mają grubość średnio dziesięciokrotnie większą. Należy podkreślić, że w technologii konstituowania nanopowłok polimerowych udział masowy nanocząstek wynosi 3÷5%. Dla osiągnięcia podobnych własności barierowych w tradycyjnych powłokach udział mikronapełniacza zawiera się w przedziale 20-30%. W związku z powyższym można stwierdzić, że stosowanie nanonapełniaczy do modyfikacji powłok polimerowych prowadzi obecnie, w większości przypadków, do obniżenia zużycia materiałów powłokowych, co w efekcie zmniejsza zarówno zanieczyszczenie środowiska naturalnego, jak i koszty materiałowe. Poprzez optymalny dobór rodzaju i udziału objętościowego nanonapełniacza oraz kształtu i rozmiaru jego ziaren, można zwiększyć odporność powłok na oddziaływanie czynników klimatycznych (w postaci: wilgoci, promieniowania słonecznego) oraz środowiskowych, takich jak: media agresywne, cząstki erozyjne, mikroorganizmy. Dzięki swoim szczególnym własnościom, nanopowłoki polimerowe charakteryzują się wyższą trwałością eksploatacyjną, wynikającą z ich większej odporności na oddziaływanie czynników klimatycznych i środowiskowych, w porównaniu z powłokami tradycyjnymi. Ponadto cechują się wyższymi od nich walorami estetycznymi [6, 7, 9, 35].

Modyfikacji z zastosowaniem nanonapełniaczy często podlegają powłoki poliuretanowe, które nawet jako niemodyfikowane wykazują wysoką odporność na oddziaływanie czynników klimatycznych, zwłaszcza charakteryzuje je wysoka odporność na oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego. Celem modyfikacji powłok poliuretanowych za pomocą dodatku nanonapełniaczy jest zwiększenie ich szczelności, co przekłada się na zwiększenie ich skuteczności ochronnej, w wyniku wzrostu ich odporności na obciążenia mechaniczne oraz korozyjne [5, 6, 27, 29, 39, 46].

2. Metodyka badawcza

2.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

Celem prezentowanych badań była analiza wpływu destrukcji powłoki nawierzchniowej na kinetykę zużywania erozyjnego całego systemu powłokowego, chroniącego podłoże stalowe. Badano trójwarstwowe systemy powłok polimerowych, składające się z: podkładowej warstwy (powłoki) epoksydowej, międzywarstwy epoksydowej i z poliuretanowej warstwy nawierzchniowej. Powłoki naniesiono metodą natrysku pneumatycznego na płytki stalowe o wymiarach 160 x 80 x 2 mm, wykonane z blachy ze stali S235JR. Powierzchnia płytek była czyszczona w specjalistycznych bębnach rotacyjnych do obróbki ścierniej, za pomocą wałeczków ceramicznych. Bezpośrednio przed naniesieniem powłok powierzchnia płytek stalowych została odtłuszczona.

Celem poprawy odporności powłoki nawierzchniowej na oddziaływanie czynników eksploatacyjnych, dokonano modyfikacji składu farby poliuretanowej stosując jeden z dwu rodzajów nanonapełniacza. Pierwszy rodzaj nanonapełniacza stanowiła krzemionka (dیتlenek krzemu, SiO_2), o rozmiarze ziarna $d=16$ nm, zaś drugi tlenek glinu (trیتlenek diglinu, Al_2O_3), o rozmiarze ziarna $d=20$ nm. Udział wagowy każdego rodzaju nanonapełniacza w powłoce wynosił 3,5%. Przed wprowadzeniem nanonapełniacza do składu farby poliuretanowej, na powierzchnię nanocząstek naniesiona została apretura polimerowa, zapobiegająca ich aglomeracji. Ziarna krzemionki powleczono dimetylodichlorosilanem, zaś cząstki tlenku glinu posiadały apreturę, wykonaną z polisiloksanu.

Powłoki utwardzono w dwu etapach: w temperaturze 20°C w okresie 24 godzin, a następnie w ciągu 0,5 h w temperaturze 120°C. Poliuretanowo-epoksydowe systemy powłokowe zostały po wytworzeniu poddane aklimatyzacji w okresie 10 dni, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$, w środowisku o wilgotności względnej $65 \pm 5\%$ (wg PN-EN 23270:1993). Po aklimatyzacji poliuretanowo-epoksydowych systemów powłokowych, wykonano badania wstępne ich właściwości, takich jak: grubość, twardość, chropowatość powierzchni.

2.2. Starzenie powłok poliuretanowo-epoksydowych na stacji klimatycznej

Celem przeprowadzenia starzenia powłok w naturalnych warunkach klimatycznych próbki z poliuretanowo-epoksydowymi systemami powłokowymi umieszczone na stacji klimatycznej, usytuowanej na terenie Instytutu Eksploatacji Pojazdów i Maszyn, UTH w Radomiu. Płytki stalowe z badanymi powłokami były nachylone pod kątem 45° i zwrócone w kierunku południowym (wg PN-EN ISO 2810:2005). Maksymalny okres starzenia klimatycznego powłok wynosił 3 lata.

2.3. Metodyka badań powłok poliuretanowo-epoksydowych

Grubość powłok mierzono przy użyciu przyrządu Mega-Check FE (firmy Listmagnetik), zgodnie z normą PN-EN ISO 2808:2008. Natomiast twardość powłok oceniano metodą Buchholza według normy PN-EN ISO 2815:2004.

Stan powierzchni powłok analizowano na podstawie parametrów Ra i Rz profilu chropowatości powierzchni oraz obrazów jej topografii. Badania przeprowadzono za pomocą mikroskopu interferometrycznego Talysurf CCI firmy Taylor Hobson, który umożliwia dokonywanie pomiarów chropowatości powierzchni metodą optyczną. Chropowatość powierzchni powłok oceniono zgodnie z wytycznymi norm PN-M-04251:1987 i PN-EN ISO 8501-1:2008.

Destrukcyjną fizyczną powierzchnię starzonych powłok poliuretanowych badano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego SU-70 firmy Hitachi, z emisją polową. Mikroskop wyposażony został w mikroanalizator rentgenowski EDS firmy Thermo Scientific, umożliwiający jakościową ocenę zmiany składu chemicznego nawierzchniowych powłok poliuretanowych (do głębokości $1\mu\text{m}$), wywołanej procesami starzeniowymi.

Analizę destrukcji struktury chemicznej poliuretanowych powłok nawierzchniowych, starzonych na stacji klimatycznej, przeprowadzono na podstawie badań spektrofotometrycznych w podczerwieni, z zastosowaniem spektrofotometru FT/IR 6200 firmy Jasco. Spektrofotometr sterowany był komputerowo przy pomocy programu Spectra Manager, pozwalającego także na graficzno-matematyczną obróbkę widm. Widma IR rejestrowano metodą odbiciową za pomocą jednoodbiciowej przystawki ATR, o zakresie spektralnym $\text{IR } \nu=(4000-600) \text{ cm}^{-1}$ i rozdzielczości 4 cm^{-1} .

Odporność oksydacyjną nawierzchniowych powłok poliuretanowych, ocenianą na podstawie wartości temperatury początku utleniania, determinującej ich odporność cieplną, zbadano za pomocą aparatu LABSystem SETARAM TG-DTA/ DSC. Pomiar wykonywano metodą dynamiczną przy liniowym wzroście temperatury, w atmosferze gazu utleniającego, którym był tlen. Próbkę tworzywa poliuretanowego ogrzewano od temperatury 20°C do 400°C , z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$, przy przepływie tlenu o natężeniu $60^\circ\text{ml}/\text{min}$. Masa każdej z próbek tworzywa wynosiła $3,0 \pm 0,5 \text{ mg}$. W badaniach stosowano tygle platynowe. Na podstawie uzyskanych krzywych DSC wyznaczono ekstrapolowaną temperaturę początku utleniania tworzywa poliuretanowego. Warunki pomiarów dla wszystkich próbek powłok poliuretanowych były jednakowe, co dało możliwość porównywania wyznaczonych charakterystyk DSC.

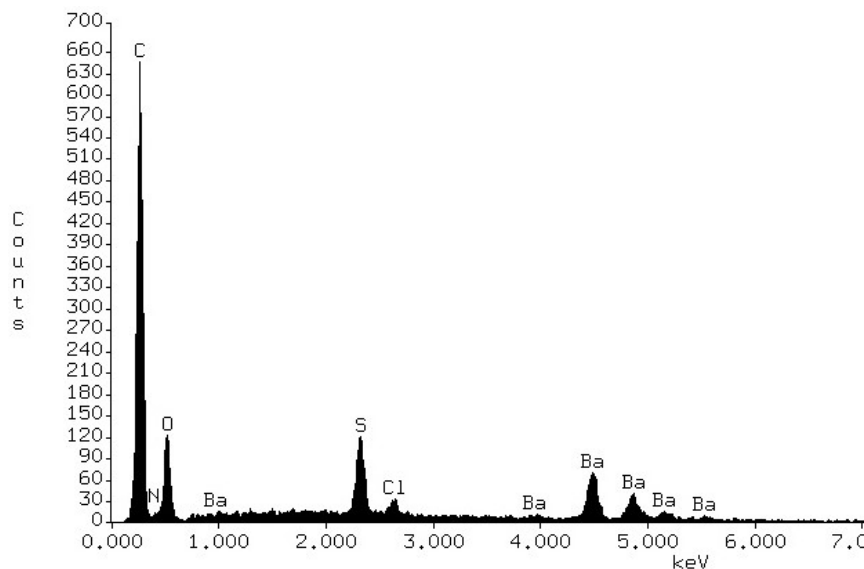
Proces zużywania erozyjnego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych badano, posługując się urządzeniem opisanym w normie PN-76/C-81516. Badanie to polega na

poddawaniu próbek powłok oddziaływaniu kolejnych, spadających swobodnie przez rurę, o wewnętrznej średnicy wylotu 19 mm, porcji elektrokorundu, każda o masie 3,5 kg. Kryterium zużycia erozyjnego było uzyskanie elipsoidalnego obszaru zużycia systemu powłokowego (startego przez spadające ziarna elektrokorundu aż do powierzchni stalowego podłoża) o mniejszej średnicy $d = 3,6 \pm 0,1$ mm. Elektrokorund spadał na powierzchnię systemu powłokowego, usytuowanego pod kątem 45° , z wysokości 1 m. Po każdym 100-krotnym użyciu, porcję materiału ściernego wymieniano na nową.

W powyższej metodzie badań zużywania erozyjnego systemów powłokowych, jako materiał ścierny zastosowano elektrokorund szlachetny 99A (wg PN-76/M-59111), o ziarnie nr 30 (wg PN-ISO 8486-2:1998). Rozmiary ziaren elektrokorundu zawierały się w przedziale $0,6 \div 0,71$ mm. Głównym składnikiem elektrokorundu jest tlenek glinu (minimum 99%), zaś pozostałe składniki to: dwutlenek krzemu, trójtlenek żelaza, tlenek wapnia i tlenek sodu. Celem oceny intensywności zużywania erozyjnego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych, pod wpływem uderzania cząstek elektrokorundu, przyjęto wskaźnik I, [$\mu\text{m}/\text{kg}$]. Stanowi on stosunek początkowej grubości (G, [μm]) systemu powłokowego do całkowitej masy (M, [kg]) cząstek erozyjnych, powodujących jego zużycie erozyjne w badanym obszarze, zgodnie z powyższym kryterium.

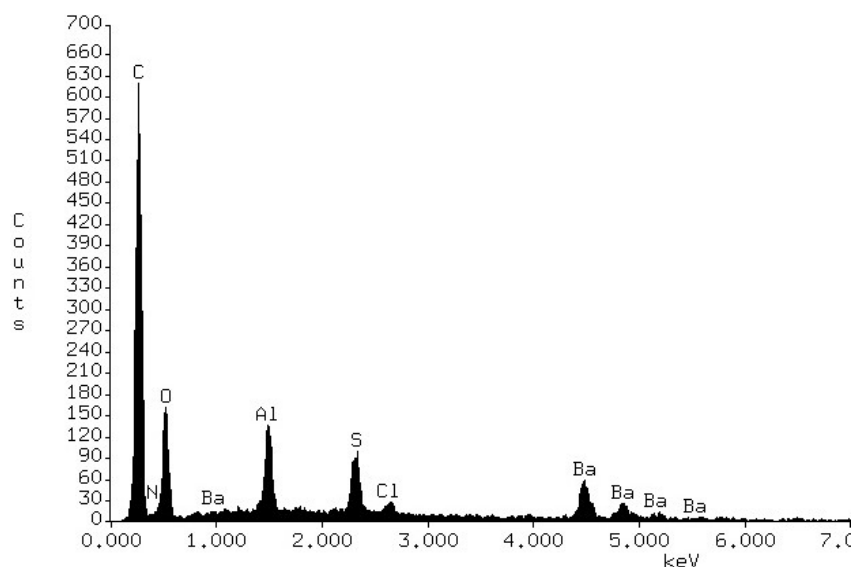
2.4. Badania składu chemicznego nawierzchniowych powłok poliuretanowych

Skład chemiczny nawierzchniowych powłok poliuretanowych, wchodzących w skład badanych systemów powłokowych, ustalono za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDS, w który wyposażony był skaningowy mikroskop elektronowy. Uzyskane wyniki zobrazowano na poniższych widmach rentgenograficznych (rys. 1-3).



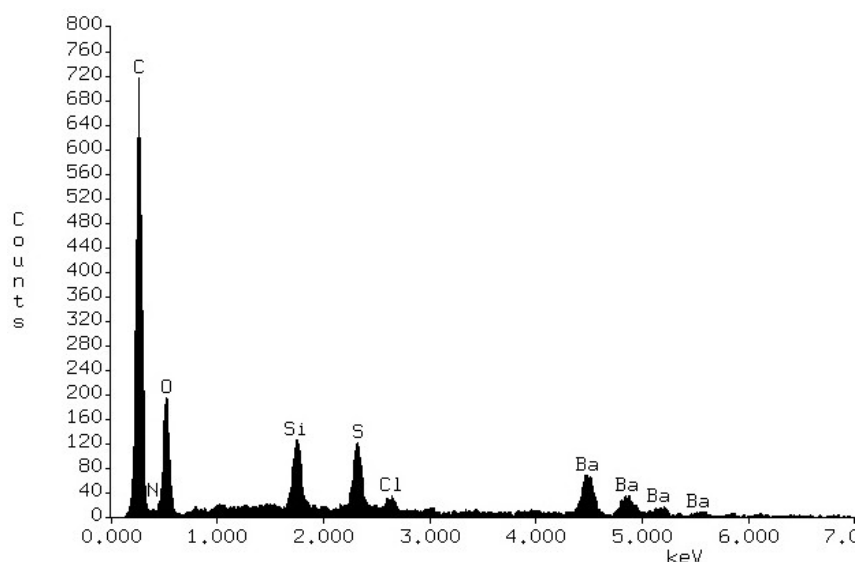
Rys. 1. Widmo rentgenograficzne nawierzchniowej powłoki poliuretanowej niemodyfikowanej (EDS-SEM)

Fig. 1. X-ray spectrum of unmodified polyurethane top coat (EDS-SEM)



Rys. 2. Widmo rentgenograficzne nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu (EDS-SEM)

Fig. 2. X-ray spectrum of polyurethane top coat modified with aluminium oxide nanoparticles (EDS-SEM)



Rys. 3. Widmo rentgenograficzne nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami krzemionki (EDS-SEM)

Fig. 3. X-ray spectrum of polyurethane top coat modified with silica nanoparticles (EDS-SEM)

3. Wyniki i ich dyskusja

Przeprowadzone badania udowodniły korzystny wpływ udziału nanocząstek tlenku glinu w strukturze powłok poliuretanowych na odporność powłok na starzenie klimatyczne. Natomiast modyfikacja powłok poliuretanowych nanocząstkami krzemionki wpłynęła na pogorszenie odporności powłok na starzenie, co udokumentowały badania FTIR (rys. 4-6) oraz DSC (rys. 7-12).

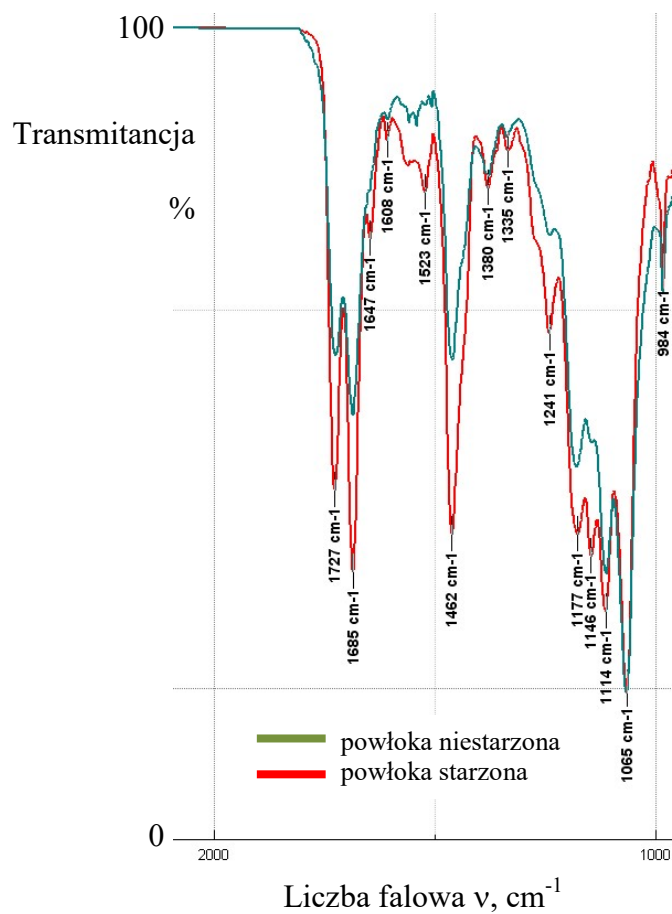
Badania spektroskopowe w podczerwieni (FTIR) próbek systemów powłokowych z nawierzchniową warstwą poliuretanową, starzonych na stacji klimatycznej w okresie 3 lat, udokumentowały zmiany w strukturze chemicznej tej warstwy.

Analizując widma spektroskopowe w podczerwieni (IR) starzonych klimatycznie nawierzchniowych powłok (warstw) poliuretanowych, modyfikowanych oraz

niemodyfikowanych, stwierdzono zwiększenie intensywności pasm, posiadających piki o liczbie falowej $\nu=(1727, 1685, 1523, 1241) \text{ cm}^{-1}$ (rys. 4-6). Pasma o piku $\nu=1727 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom rozciągającym (walencyjnym) grup karbonylowych. Zwiększenie intensywności tego pasma dokumentuje rozwój starzeniowego utleniania nawierzchniowej powłoki poliuretanowej [5, 39].

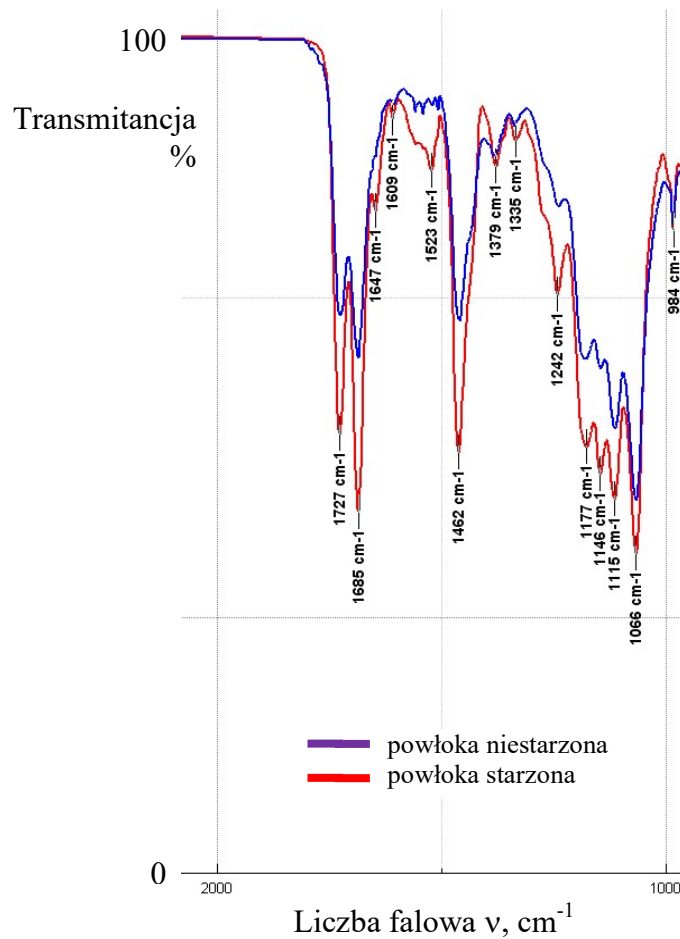
W wyniku starzenia klimatycznego systemów powłokowych z niemodyfikowaną nawierzchniową powłoką poliuretanową w okresie 3 lat intensywność pasma grup karbonylowych w tej powłoce wzrosła dwukrotnie (rys. 4). W przypadku starzonej klimatycznie nawierzchniowej powłoki poliuretanowej, modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu (Al_2O_3), obserwowano tylko ponad 1,5-krotne zwiększenie intensywności tego pasma (rys. 5). Natomiast intensywność analogicznego pasma w starzonej klimatycznie nawierzchniowej powłoce poliuretanowej, modyfikowanej nanocząstkami krzemionki (SiO_2), wzrosła ponad dwukrotnie (rys. 6).

Tak więc, starzenie klimatyczne systemów powłokowych z nawierzchniowymi powłokami poliuretanowymi spowodowało największy przyrost intensywności pasma grup karbonylowych w przypadku powłoki nawierzchniowej, modyfikowanej krzemionką. Świadczy to o największym stopniu utlenienia tej powłoki. Przyczyny należy upatrywać w mniejszej szczelności [20, 35] powłok modyfikowanych krzemionką (mającą tendencję do aglomeracji), co sprzyja gromadzeniu w nich mediów agresywnych, przyspieszających rozwój procesów starzeniowych [12]. Z powodu wspomnianej skłonności tego nanonapełniacza do aglomeracji nie mogą być bowiem skutecznie wypełnione istniejące w powłoce nanopory. Wpływa to również na zwiększenie degradacji hydrolitycznej powłok [7]. Ponadto w przypadku powstania ścieżek przewodzących (na skutek łączenia się porów) media agresywne migrując do podłoża mogą powodować rozwój korozji podpowłokowej, przyczyniając się do delaminacji powłoki [11].

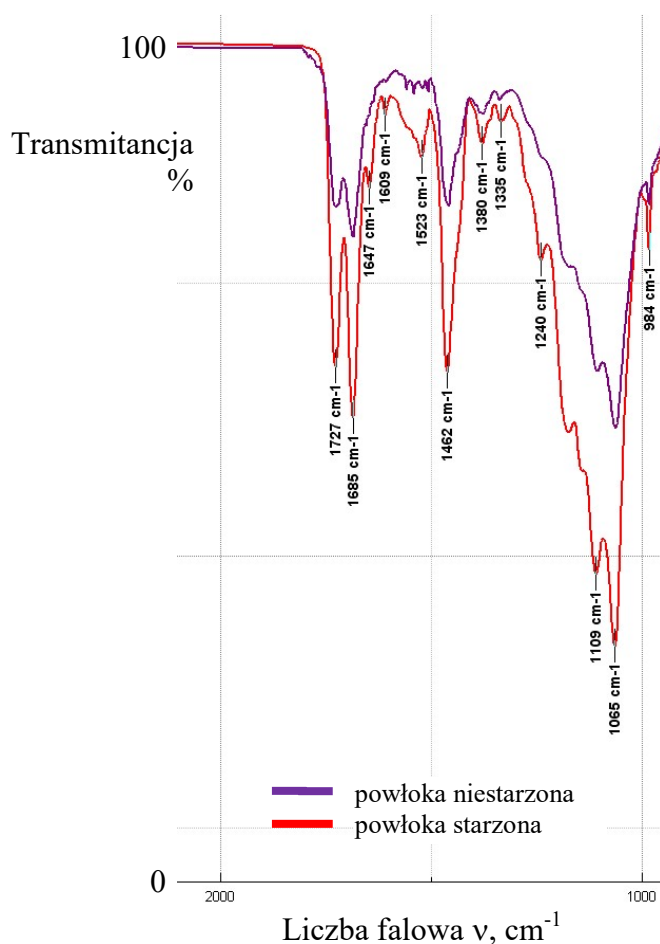


Rys. 4. Widma FTIR nawierzchniowej powłoki poliuretanowej (niemodyfikowanej), niestarzonej oraz starzonej klimatycznie w okresie 3 lat

Fig. 4. FTIR spectra of unmodified polyurethane top coat, unaged and aged climatically for 3 years

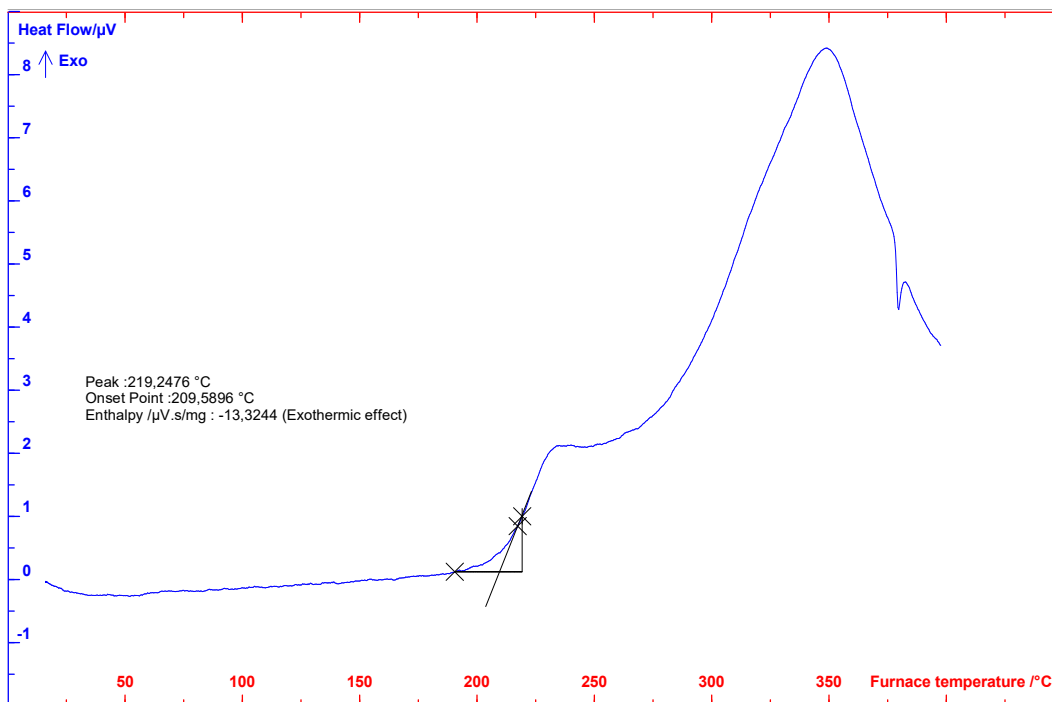


Rys. 5. Widma FTIR nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu, niestarzonej oraz starzonej klimatycznie w okresie 3 lat
 Fig. 5. FTIR spectra of polyurethane top coat, modified with aluminium dioxide nanoparticles, unaged and aged climatically for 3 years

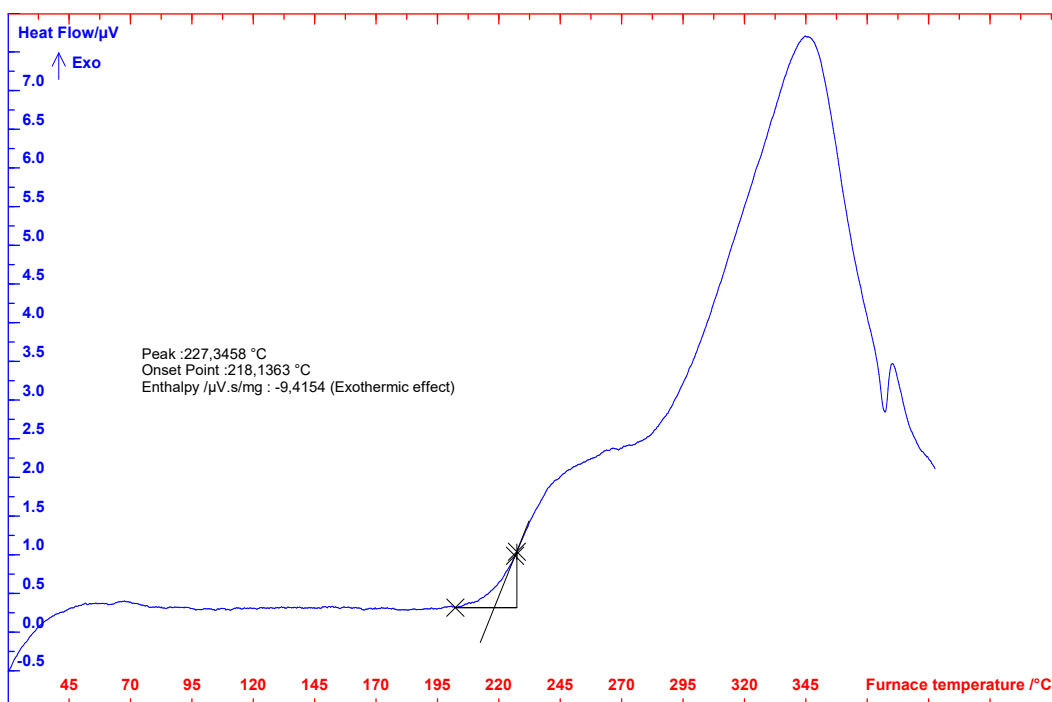


Rys. 6. Widma FTIR nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami krzemionki, niestarzonej oraz starzonej klimatycznie w okresie 3 lat
 Fig. 6. FTIR spectra of polyurethane top coat, modified with silica nanoparticles, unaged and aged climatically for 3 years

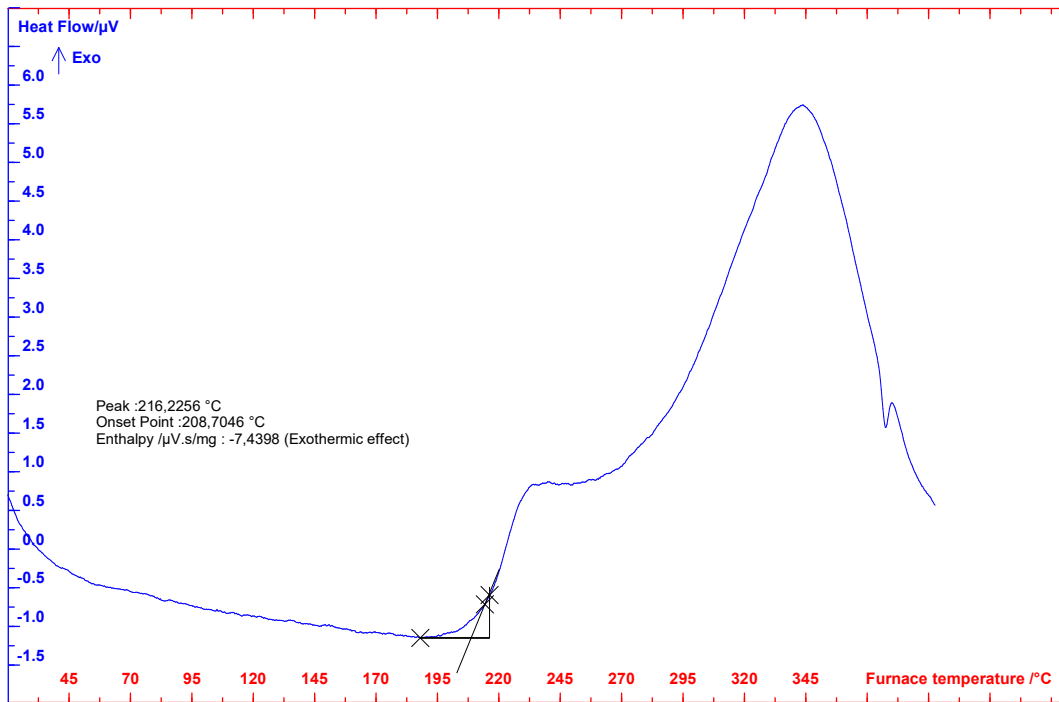
Zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej nawierzchniowych powłok poliuretanowych wpłynęły na wartość temperatury początku ich utleniania. Odporność oksydacyjną tych powłok wyznaczono metodą analizy termicznej, z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Na podstawie przebiegu uzyskanych krzywych DSC wyznaczono temperaturę początku utleniania badanych powłok (rys. 7-12). Wyższa wartość temperatury początku utleniania powłok polimerowych modyfikowanych nanonapełniaczami świadczy o ich wyższej odporności oksydacyjnej [8, 37, 39, 40].



Rys. 7. Krzywa DSC nawierzchniowej powłoki poliuretanowej niestarzanej i niemodyfikowanej
 Fig. 7. DSC curve of unaged and unmodified polyurethane top coat

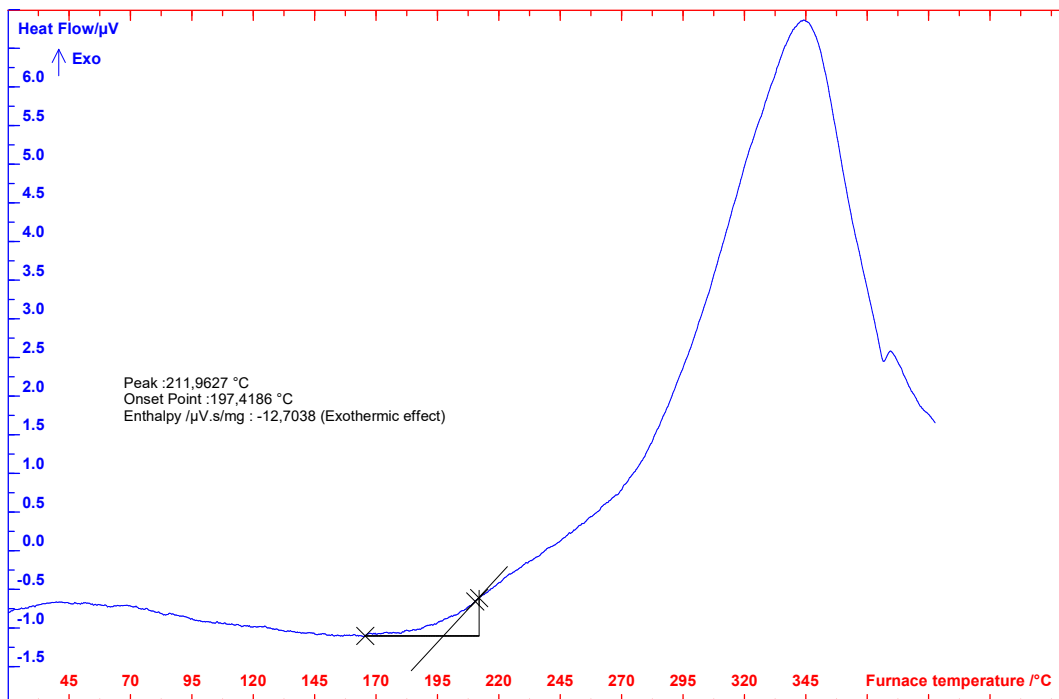


Rys. 8. Krzywa DSC nawierzchniowej powłoki poliuretanowej niestarzanej, modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu
 Fig. 8. DSC curve of unaged polyurethane top coat modified with aluminium dioxide nanoparticles



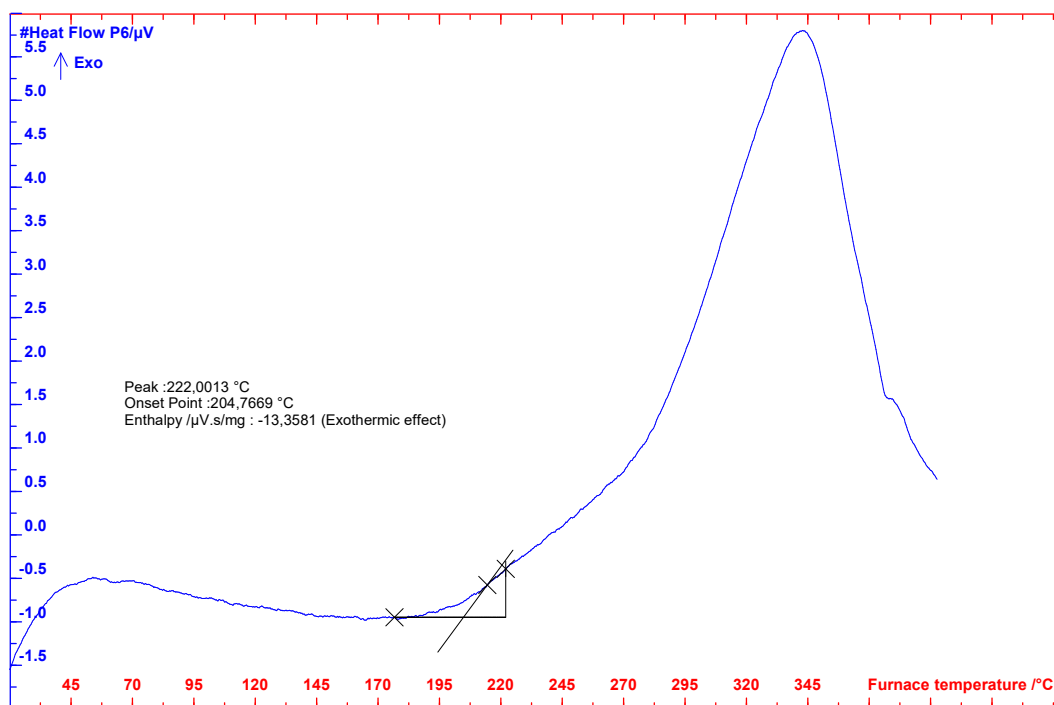
Rys. 9. Krzywa DSC nawierzchniowej powłoki poliuretanowej niestarzonej, modyfikowanej nanocząstkami krzemionki

Fig. 9. DSC curve of unaged polyurethane top coat modified with silica nanoparticles

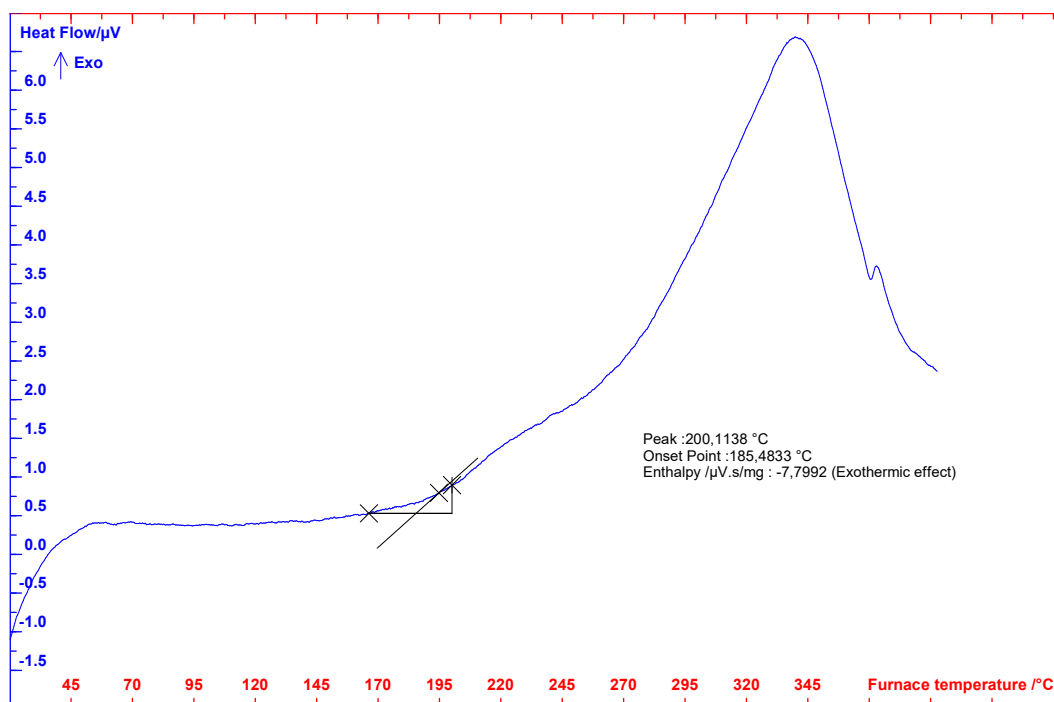


Rys. 10. Krzywa DSC nawierzchniowej powłoki poliuretanowej niemodyfikowanej, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat

Fig. 10. DSC curve of unmodified polyurethane top coat aged climatically for 3 years



Rys. 11. Krzywa DSC nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat
 Fig. 11. DSC curve of polyurethane top coat modified with aluminium dioxide nanoparticles, aged climatically for 3 years



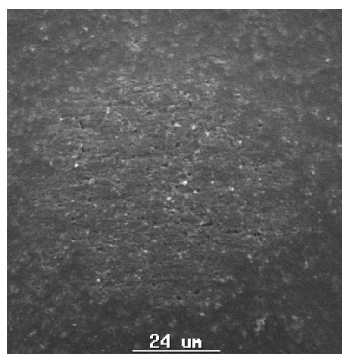
Rys. 12. Krzywa DSC nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami krzemionki, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat
 Fig. 12. DSC curve of polyurethane top coat modified with silica nanoparticles, aged climatically for 3 years

Nanopowłoki polimerowe wykazują wyższą odporność cieplną, niż powłoki niemodyfikowane z uwagi na ich wyższą temperaturę rozkładu cieplnego [39].

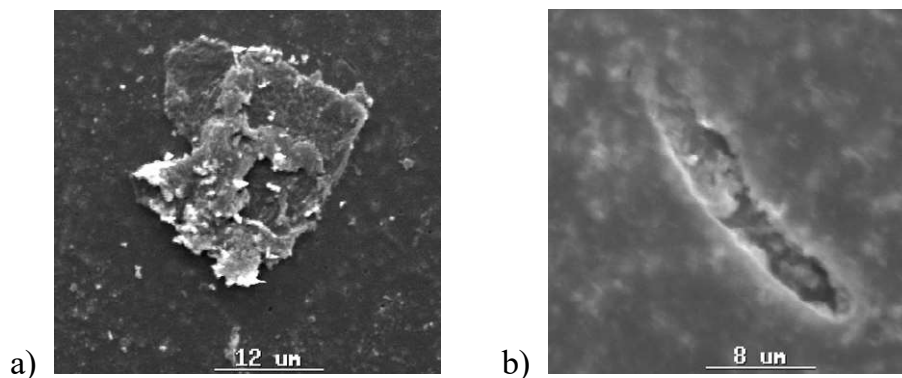
Zaobserwowano to w przypadku powłoki modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu, stwierdzając wzrost temperatury początku jej utleniania o 28°C (rys. 7 i 12). Rozwój procesów destrukcji w starzonych klimatycznie nawierzchniowych powłokach poliuretanowych przyczynił się do obniżenia temperatury początku utleniania powłoki niemodyfikowanej o 3% (rys. 7 i 10), powłoki modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu o 5% (rys. 8 i 11) oraz powłoki modyfikowanej nanocząstkami krzemionki o 16% (rys. 9 i 12). Zgodnie z powyższym, największe negatywne skutki starzenia, potwierdzone obniżeniem temperatury początku utleniania, obserwowano w przypadku powłoki modyfikowanej nanocząstkami krzemionki. Powłoka ta ujawniła również największy przyrost intensywności pasma grup karbonylowych. Dlatego też, pod wpływem oddziaływania czynników eksploatacyjnych, powłoka modyfikowana nanokrzemionką ulegała najsilniejszej destrukcji chemicznej.

Badania stanu powierzchni nawierzchniowych powłok poliuretanowych, przeprowadzone z zastosowaniem SEM, dokumentują fakt, że wraz z wydłużaniem okresu starzenia wzrasta stopień ich destrukcji (rys. 13-16). W wyniku starzenia klimatycznego stwierdzono wykruszanie z powierzchni tych powłok cząstek napelnaczy i pigmentów (rys. 14a i 15a). Obserwowano również pojawianie się na nich wytrawień (rys. 8b), kraterów (rys. 9b) oraz mikropęknięć (rys. 16). Mikropęknięcia powierzchniowe, które miały kształt równoległych pasm, prawdopodobnie stanowiły obszary pęknięć srebrzystych, powstających na skutek destrukcyjnego oddziaływania promieniowania UV (rys. 16a) [12, 13, 21].

Niszczący wpływ czynników klimatycznych na stan powierzchni systemu powłokowego został istotnie ograniczony w wyniku modyfikacji składu nawierzchniowej powłoki poliuretanowej nanonapelniaczami. Zawieszone w tworzywie poliuretanowym cząstki nanonapelnacza stanowią barierę, ograniczającą rozwój mikropęknięć. Najmniejszą destrukcję fizyczną powłok obserwowano w przypadku modyfikacji powłok nanocząstkami tlenku glinu, co redukowało stopień ich utlenienia (rys. 5 i 11), zmniejszając podatność powłok na wykruszanie [11] składników z warstw powierzchniowych.

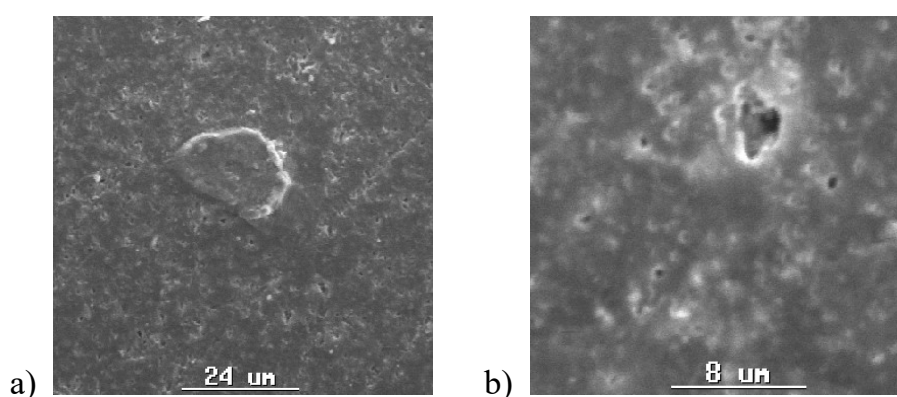


Rys. 13. Nawierzchniowa powłoka poliuretanowa niemodyfikowana i niestarzona (SEM)
Fig. 13. Polyurethane top coat unmodified and unaged (SEM)



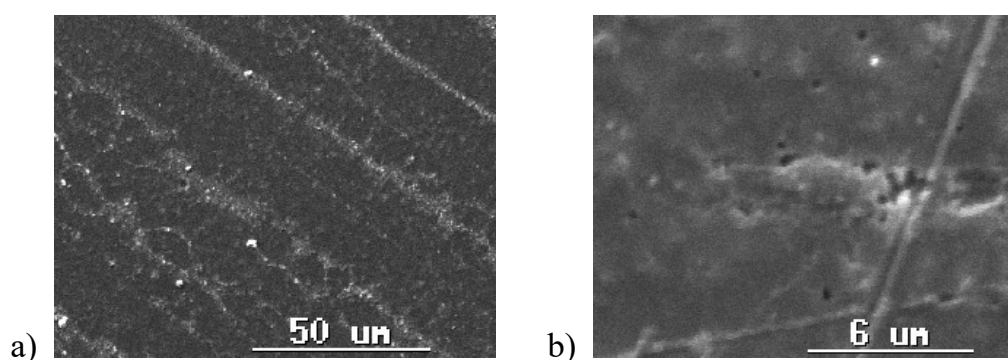
Rys. 14. Destrukcja powierzchniowej powłoki poliuretanowej niemodyfikowanej, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat (SEM)

Fig. 14. Destruction of unmodified polyurethane top coat aged climatically for 3 years (SEM)



Rys. 15. Destrukcja powierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat (SEM)

Fig. 15. Destruction of polyurethane top coat modified with aluminium oxide nanoparticles, aged climatically for 3 years (SEM)



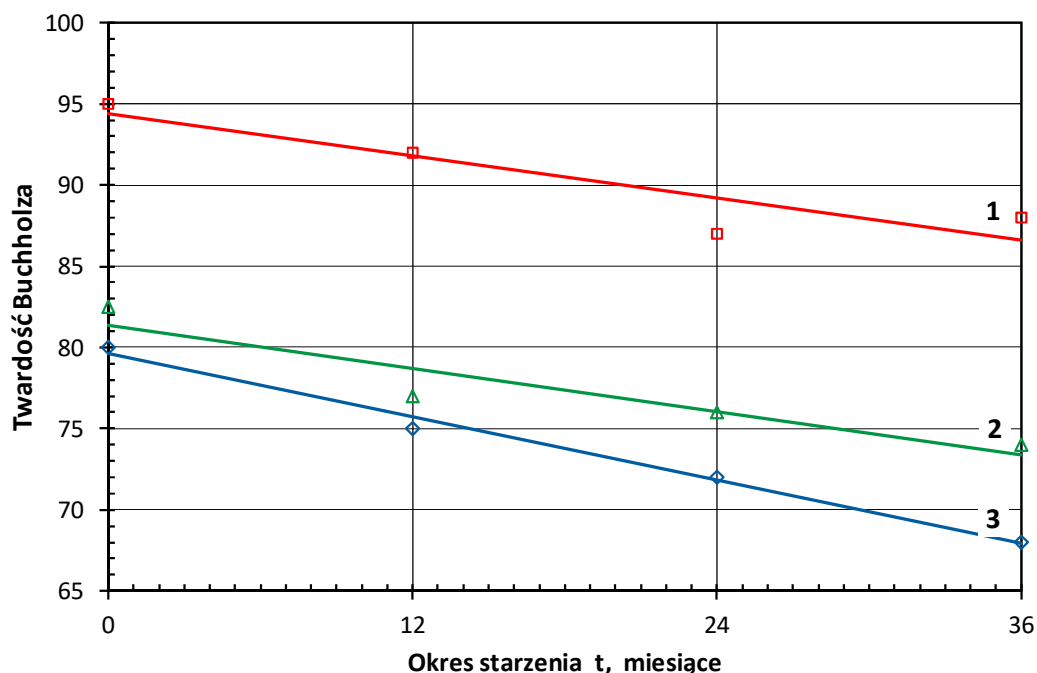
Rys. 16. Destrukcja powierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami krzemionki, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat (SEM)

Fig. 16. Destruction of polyurethane top coat modified with silica nanoparticles, aged climatically for 3 years (SEM)

Wprowadzenie do składu powłok polimerowych twardych cząstek w postaci nanokrzemionki [3, 6, 25] lub tlenku glinu [42] wpływa na zwiększenie ich twardości, ponieważ twardość krzemionki w skali Mohsa wynosi 7, zaś tlenku glinu 9. Przekłada się to na zwiększenie odporności tego typu powłok na zużycie ściernie [30, 42] oraz erozję [7].

Spśród badanych powłok, najwyższą twardość wykazała powłoka nawierzchniowa modyfikowana tlenkiem glinu (rys. 15).

Starzenie klimatyczne systemów powłokowych w okresie 3 lat spowodowało obniżenie twardości nawierzchniowych powłok poliuretanowych. Największe obniżenie twardości (o 24%) obserwowano w przypadku powłok niemodyfikowanych. Natomiast powłoki modyfikowane nanonapełniaczami charakteryzowała większa stabilność twardości, która uległa obniżeniu o 11% w przypadku powłoki modyfikowanej nanokrzemionką, zaś o 7% powłoki modyfikowanej tlenkiem glinu (rys. 11).



Rys. 17. Wpływ starzenia klimatycznego na twardość (wg Buchholza) systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych. Rodzaj powłoki nawierzchniowej:

- 1) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami tlenku glinu (PUR- Al_2O_3),
- 2) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami krzemionki (PUR- SiO_2),
- 3) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa niemodyfikowana (PUR)

Fig. 17. Climatic ageing influence on Buchholz hardness of polyurethane-epoxy coating system. Top coat type:

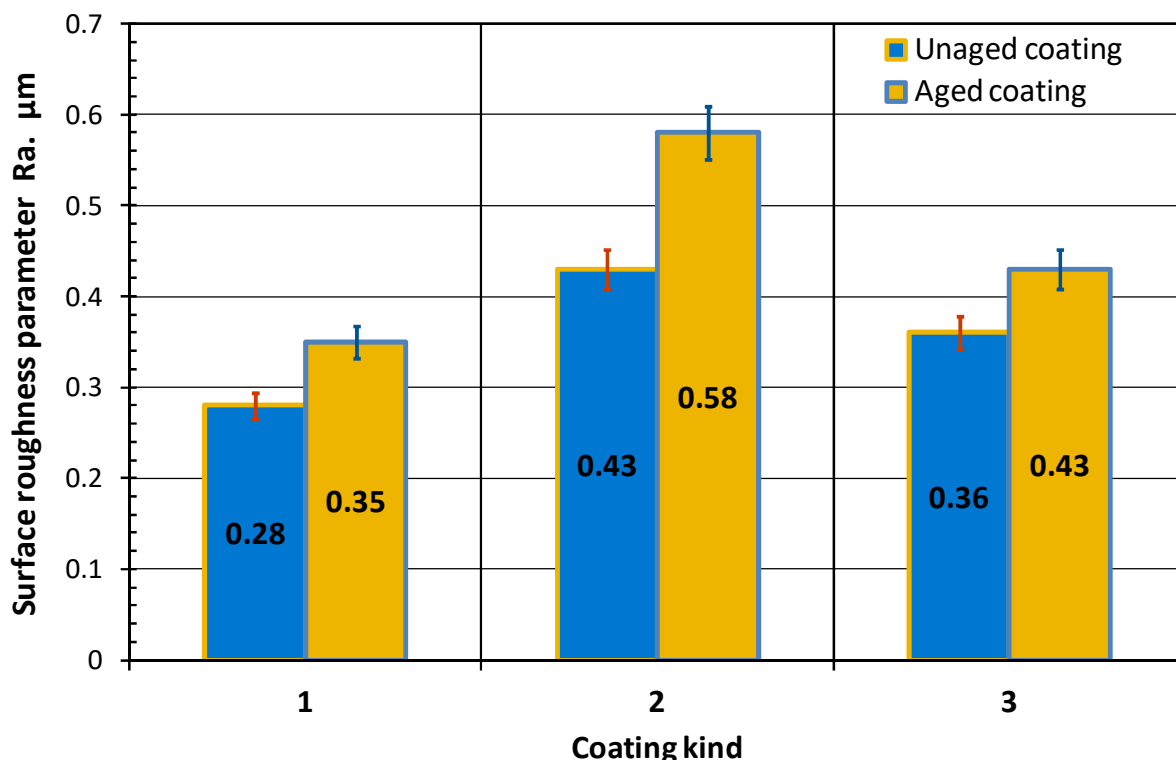
- 1) polyurethane top coat modified with aluminium oxide nanoparticles (PUR- Al_2O_3),
- 2) polyurethane top coat modified with silica nanoparticles (PUR- SiO_2),
- 3) unmodified polyurethane top coat (PUR)

Tabela 1. Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyk twardości powłok poliuretanowo-epoksydowych

Table 1. Trend line equations and coefficient of determination R^2 values of polyurethane-epoxy coatings hardness characteristics

Lp.	Rodzaj powłoki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
1.	PUR	$y = -0,2167x + 94,4$	0,824
2.	PUR- Al_2O_3	$y = -0,2208x + 81,35$	0,885
3.	PUR- SiO_2	$y = -0,325x + 79,6$	0,991

Najmniejsze wartości parametru Ra i Rz chropowatości powierzchni miała powłoka modyfikowana nanocząstkami tlenku glinu, zarówno niestarzona jak i starzona klimatycznie w okresie 3 lat. Natomiast największe wartości tych parametrów wykazała powłoka modyfikowana nanokrzemionką zarówno przed, jak i po starzeniu (rys. 18 i 19). Tego typu powłoki (jak wykazano wcześniej) miały większą podatność na starzenie, co było spowodowane aglomeracją cząstek nanonapełniacza, ze względu na nieodpowiednie naniesienie na jego powierzchnię apretury, wykonanej z silanu (dimetylodichlorosilanu). Prawdopodobnie nie każde ziarno nanonapełniacza było w pełni powleczone apreturą, co zwiększyło ich podatność na aglomerację [7].

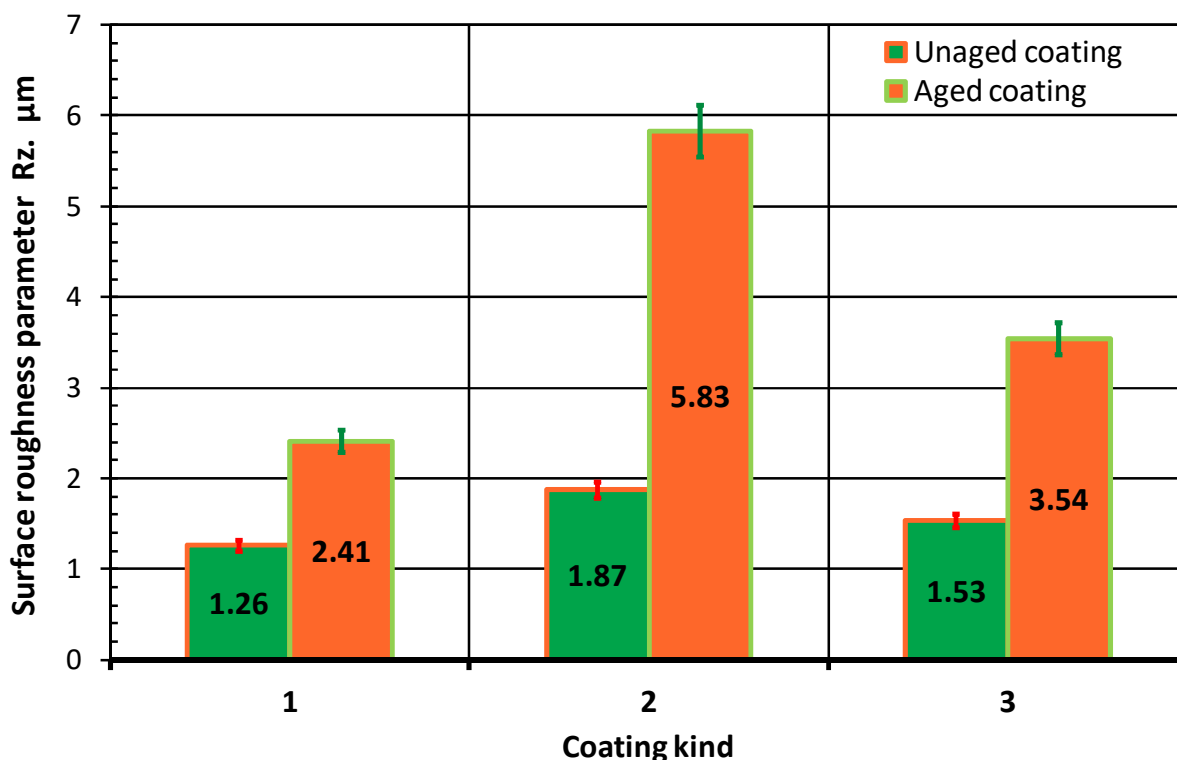


Rys. 18. Wpływ starzenia klimatycznego w okresie 3 lat na parametr Ra chropowatości powierzchni nawierzchniowych powłok poliuretanowych. Rodzaj powłoki:

- 1) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami tlenku glinu (PUR- Al_2O_3),
- 2) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami krzemionki (PUR- SiO_2),
- 3) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa niemodyfikowana (PUR)

Fig. 18. Influence of 3-year ageing on Ra roughness parameter of polyurethane top coats surface. Top coat type:

- 1) polyurethane top coat modified with aluminium oxide nanoparticles (PUR- Al_2O_3),
- 2) polyurethane top coat modified with silica nanoparticles (PUR- SiO_2),
- 3) unmodified polyurethane top coat (PUR)



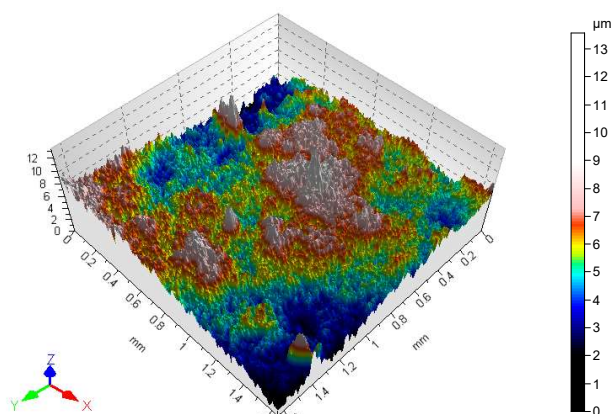
Rys. 19. Wpływ starzenia klimatycznego w okresie 3 lat na parametr Rz chropowatości powierzchni nawierzchniowych powłok poliuretanowych. Rodzaj powłoki:

- 1) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami tlenku glinu (PUR- Al_2O_3),
- 2) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami krzemionki (PUR- SiO_2),
- 3) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa niemodyfikowana (PUR)

Fig. 19. Influence of 3-year ageing on Rz roughness parameter of polyurethane top coats surface. Top coat type:

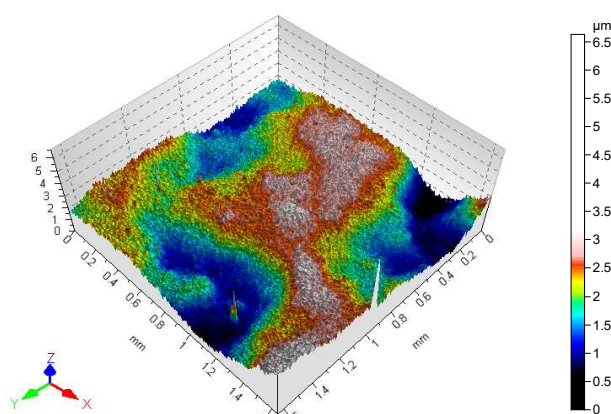
- 1) polyurethane top coat modified with aluminium oxide nanoparticles (PUR- Al_2O_3),
- 2) polyurethane top coat modified with silica nanoparticles (PUR- SiO_2),
- 3) unmodified polyurethane top coat (PUR)

Oddziaływanie czynników eksploatacyjnych wywołuje przede wszystkim destrukcję powierzchniowych warstw powłok polimerowych, co skutkuje wykruszaniem ich składników (napełniaczy i pigmentów), w wyniku utraty adhezji pomiędzy nimi a żywicą powłokotwórczą [16, 19, 48]. Prowadzi to do zmiany topografii powierzchni powłok, co udokumentowały badania interferometryczne powłok poliuretanowych starzonych klimatycznie, wykonane za pomocą mikroskopu Talysurf CCI (rys. 20-21). Najmniejsze zmiany topografii powierzchni starzonych powłok obserwowano w przypadku powłok modyfikowanych tlenkiem glinu, ponieważ powłoki tego typu wykazały najwyższą odporność na utlenianie (rys. 5 i 11) [37]. Najsilniejsze zmiany topografii powierzchni ujawniły natomiast powłoki modyfikowane nanokrzemionką, co potwierdza tezę o skłonności tego nanonapełniacza do tworzenia globul. Ponadto powłoki te były najbardziej podatne na wykruszanie składników z ich warstw powierzchniowych (rys. 22).



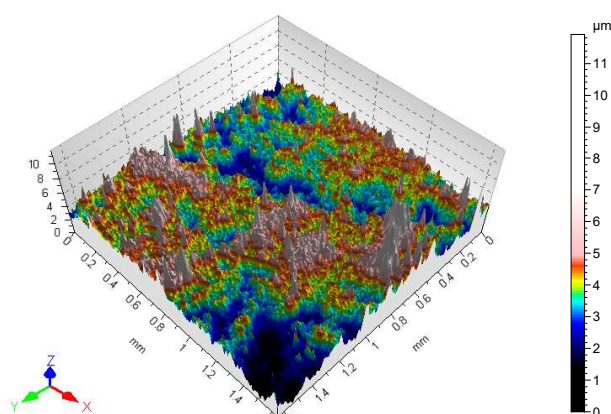
Rys. 20. Topografia powierzchni niemodyfikowanej nawierzchniowej powłoki poliuretanowej, starzonej w okresie 3 lat

Fig. 20. Surface topography of unmodified polyurethane top coat aged for 3 years



Rys. 21. Topografia powierzchni nawierzchniowej powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat

Fig. 21. Surface topography of polyurethane top coat modified with aluminium dioxide nanoparticles, aged for 3 years

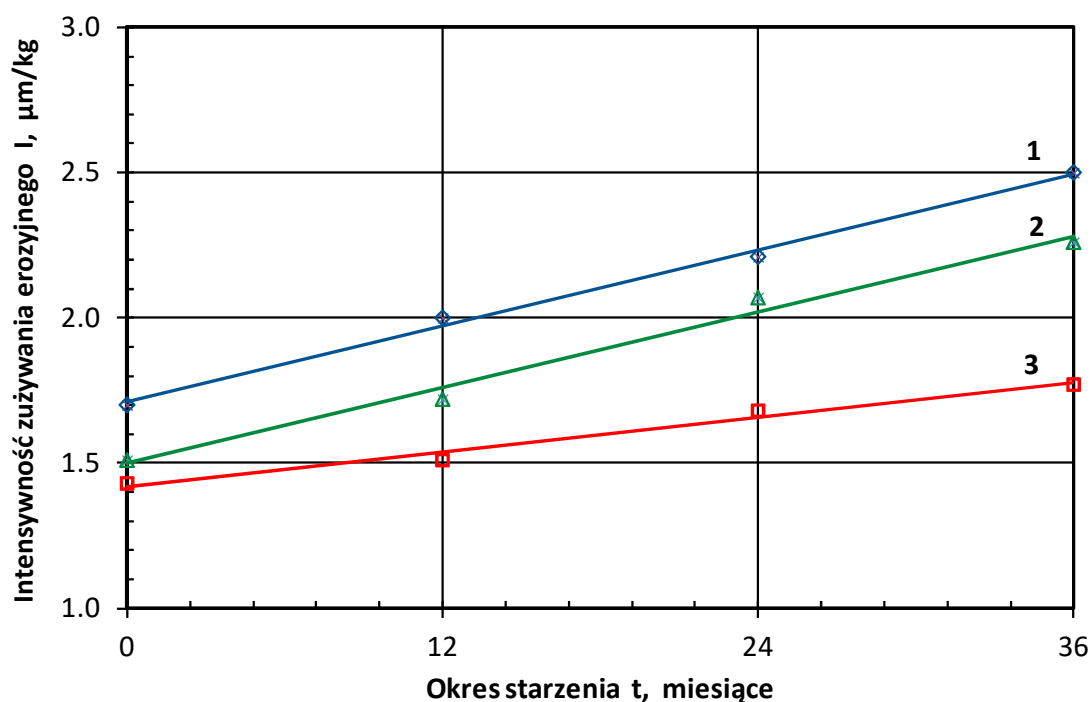


Rys.22. Topografia powierzchni powłoki poliuretanowej modyfikowanej nanocząstkami krzemionki, starzonej klimatycznie w okresie 3 lat

Fig. 22. Surface topography of polyurethane top coat modified with silica nanoparticles, aged for 3 years

Modyfikacja powłok polimerowych nanonapełniaczami korzystnie wpływa na zwiększenie odporność erozyjną, uzyskanych w jej wyniku nanopowłok [7], co jest skutkiem

zmniejszenia ich porowatości [35], wzmocnienia struktury [4] oraz zwiększenia twardości warstwy nawierzchniowej [4, 5]. Potwierdziły to badania kinetyki zużywania erozyjnego powłok poliuretanowo-epoksydowych, które wykazały, że modyfikacja nawierzchniowej powłoki poliuretanowej nanocząstkami krzemionki lub nanocząstkami tlenku glinu spowodowała zwiększenie odporności trójwarstwowego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych na oddziaływanie cząstek erozyjnych (rys. 23). Stwierdzono również, że stopień destrukcji nawierzchniowej powłoki poliuretanowej miał wpływ na intensywność zużywania erozyjnego trójwarstwowego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych. System powłokowy z warstwą nawierzchniową modyfikowaną tlenkiem glinu wyróżniał się najmniejszą destrukcją pod wpływem czynników eksploatacyjnych, co skutkowało najniższą intensywnością zużywania erozyjnego [22]. Natomiast starzony klimatycznie system powłokowy z warstwą nawierzchniową modyfikowaną krzemionką charakteryzował się większą destrukcją i w związku z tym wyższą intensywnością zużywania erozyjnego, niż system z powłoką nawierzchniową modyfikowaną tlenkiem glinu. Powłoka tego typu charakteryzowała się większą twardością niż powłoka niemodyfikowana, co w dużym stopniu wpłynęło na wyższą odporność na erozję całego systemu powłokowego [7]. Ponadto, twarde cząstki nanonapełniacza (zawieszane w elastycznym tworzywie poliuretanowym) efektywnie tłumią energię, uderzających w powłokę modyfikowaną cząstek erozyjnych (w postaci korundu), co również przekłada się na zwiększenie jej odporności erozyjnej [18].



Rys. 23. Intensywność zużywania erozyjnego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych.
Rodzaj powłoki nawierzchniowej:
1) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa niemodyfikowana (PUR),
2) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami krzemionki (PUR-SiO₂),
3) nawierzchniowa powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami tlenku glinu (PUR -Al₂O₃)

Fig. 23. Erosive wear intensity of polyurethane-epoxy coating system.

Top coat type:

- 1) unmodified polyurethane top coat (PUR)
- 2) polyurethane top coat modified with silica nanoparticles (PUR-SiO₂),
- 3) polyurethane top coat modified with aluminium oxide nanoparticles (PUR-Al₂O₃),

Tabela 2. Równania linii trendu i wartości współczynnika determinacji R^2 charakterystyk odporności erozyjnej nawierzchniowych powłok poliuretanowych

Table 2. Trend line equations and coefficient of determination R^2 values of polyurethane top coats erosive resistance characteristics

Lp.	Rodzaj powłoki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji R^2
1.	PUR	$y = 0,0218x + 1,711$	0,996
2.	PUR-SiO ₂	$y = 0,0217x + 1,5$	0,987
3.	PUR-Al ₂ O ₃	$y = 0,0099x + 1,419$	0,980

4. Podsumowanie

Starzenie systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych (usytuowanych na stacji klimatycznej) w okresie 3 lat spowodowało destrukcję chemiczną nawierzchniowych powłok poliuretanowych. Zostało to udokumentowane wynikami badań spektroskopowych w podczerwieni (FTIR), które ujawniły wzrost intensywności pasma grup karbonylowych (C=O) w tworzywie poliuretanowym, świadczący o zwiększeniu stopnia utlenienia warstw nawierzchniowych. Na skutek starzenia klimatycznego intensywność pasma grup karbonylowych wzrosła 2-krotnie w przypadku powłok poliuretanowych niemodyfikowanych, zaś ponad 1,5-krotnie w przypadku powłok poliuretanowych modyfikowanych nanocząstkami tlenkiem glinu. Natomiast powłoki poliuretanowe, modyfikowane nanocząstkami krzemionki, wykazały ponad 2,5-krotne zwiększenie intensywności pasma grup karbonylowych. Nawierzchniowe powłoki poliuretanowe modyfikowane nanocząstkami tlenku glinu wykazały zatem największą odporność na starzeniowe utlenianie.

Zwiększenie intensywności pasma grup karbonylowych dokumentuje rozwój starzeniowego utleniania w nawierzchniowych powłokach poliuretanowych, zwiększającego ich kruchość. Kruchość powłok wzrasta przede wszystkim pod wpływem czynnika klimatycznego, jakim jest promieniowanie ultrafioletowe, którego źródłem jest promieniowanie słoneczne.

Utlenione tworzywo powłokotwórcze traci adhezję do powierzchni ziaren napęlniaczy i pigmentów, które w wyniku tego wykuszają się ze struktury powłok nawierzchniowych, przyczyniając się do wzrostu wartości parametrów chropowatości powierzchni (R_a i R_z).

W niszach mikronierówności, istniejących pierwotnie oraz powstających w rezultacie starzenia na powierzchni powłok, osadzają się mikroorganizmy (wirusy, bakterie, grzyby pleśniowe, glony), które sprzyjają korozji biologicznej powłok. Rozwijające się na powierzchni powłok, a szczególnie we wszelkiego rodzaju zagłębieniach, mikroorganizmy i produkty ich przemiany materii powodują powstawanie w nich wżerów (wytrawień) oraz kraterów sięgających nawet do metalowego podłoża. Kratery te, tworząc ścieżki przewodzące media agresywne, powodują rozwój korozji elektrochemicznej. W przypadku starzonej powłoki modyfikowanej nanocząstkami tlenku glinu o rozmiarze ziarna $d=20$ nm, obserwowano najmniejsze zmiany zarówno parametru R_z , jak i parametru R_a . Natomiast największy przyrost parametru R_z stwierdzono dla powłoki modyfikowanej nanokrzemionką, o rozmiarze ziarna $d=16$ nm.

Rozwój procesów destrukcji w starzonych klimatycznie nawierzchniowych powłokach poliuretanowych przyczyniał się do obniżenia temperatury początku utleniania tworzywa powłokotwórczego (wyznaczonej na podstawie krzywej DSC) o 3% w przypadku powłok

poliuretanowych niemodyfikowanych, o 5% w przypadku powłok poliuretanowych modyfikowanych nanocząstkami tlenku glinu, zaś o 16% w przypadku powłok poliuretanowych modyfikowanych nanocząstkami krzemionki. Zmniejszenie odporności cieplnej wpływa na wytrzymałość mechaniczną powłok podczas kontaktu tarcowego ze współpracującymi z nią elementami, na przykład podczas kontaktu powłoki z cząstkami erozyjnymi. Ponadto stopień utlenienia warstw nawierzchniowych starzonych powłok ma wpływ na wartość obniżenia ich twardości. Powłoki modyfikowane tlenkiem glinu wykazały najwyższą wartość twardości i najmniejszy stopień utlenienia starzeniowego (najmniejszą zawartość grup karbonylowych), zaś powłoki niemodyfikowane najniższą twardość i największy stopień utlenienia.

Badania stanu powierzchni powłok, wykonane metodami skaningowej mikroskopii elektronowej, dowodzą postępującej, w miarę upływu okresu starzenia, destrukcji nawierzchniowych powłok poliuretanowych. Stwierdzono występowanie w nich: wytrawień, kraterów, mikropęknięć oraz pęknięć srebrzystych. Znaczną zmianę topografii powierzchni powłok starzonych ujawniły również badania z zastosowaniem mikroskopu interferometrycznego. Z obrazów topografii powierzchni powłok starzonych wynika, że największą odporność na starzenie wykazuje powłoka poliuretanowa modyfikowana nanocząstkami tlenku glinu, zaś najmniejszą powłoka modyfikowana nanocząstkami krzemionki, co związane jest z jej większą podatnością na utlenianie starzeniowe, skutkujące wykruszaniem jej składników.

Modyfikacja nawierzchniowej powłoki poliuretanowej nanonapełniaczem (tlenkiem glinu lub krzemionką) wpłynęła na zwiększenie jej odporności na oddziaływanie cząstek erozyjnych. Stopień destrukcji starzonej klimatycznie powłoki poliuretanowej miał wpływ na intensywność zużywania erozyjnego trójwarstwowego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych. System z warstwą nawierzchniową modyfikowaną tlenkiem glinu wyróżniał się najmniejszą destrukcją chemiczną i fizyczną pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Ponadto charakteryzowała go najwyższa twardość oraz odporność cieplna, spośród wszystkich badanych systemów powłokowych, co spowodowało, że cechował się najmniejszą intensywnością zużywania erozyjnego. Starzony klimatycznie system powłokowy z warstwą nawierzchniową modyfikowaną krzemionką charakteryzował się natomiast porównywalnie większą destrukcją, niż system z powłoką nawierzchniową modyfikowaną tlenkiem glinu, co przyczyniło się do jego wyższej intensywności zużywania erozyjnego.

Wyniki zaprezentowanych badań dowodzą, że modyfikacja składu nawierzchniowych powłok poliuretanowych tlenkiem glinu (o rozmiarze ziarna 20 nm), wpływa efektywniej na poprawę własności eksploatacyjnych całego trójwarstwowego systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych, niż modyfikacja krzemionką (o rozmiarze ziarna 16 nm). W warunkach oddziaływania narażeń, takich jak: czynniki klimatyczne, kwaśne deszcze, ciepło, cząstki erozyjne, system powłokowy z nawierzchniową powłoką poliuretanową modyfikowaną tlenkiem glinu charakteryzuje się najwyższą z badanych trwałością eksploatacyjną.

Bibliografia

1. Barna E., Bommer B., Kursteiner J., Vital A., Trzebiatowski O., Koch W., Schmid B., Graule T. . Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. *Composites (Part A)* 2005; 36: 473-480.
2. Baier A., Żółkiewski S. Initial research of epoxy and polyester warp laminates testing on abrasive wear used in car sheathing. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2013; 15 (1): 37-43.

3. Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Langguth H., Mehnert R., Schubert R., Buchmeister M.R. UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles. *Progress in Organic Coatings* 2007; 60: 121-126.
4. Bauer F., Gläsel H., J., Hartmann E., Bilz E., Mehnert R. Surface modification of nanoparticles for radiation curable acrylate clear coatings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2003; 208: 267-270.
5. Chen G., Wei M., Chen J., Huang J., Dufresne A., Chang R. Simultaneous reinforcing and toughening. New nanocomposites of waterborne polyurethane filled with low loading level of starch nanocrystals. *Polymer* 2008; 49: 1860-1870.
6. Das Sonalee, Pandey Priyanka, Mohanty Smita, Nayak Sanjay. Effect of nanosilica on the physicochemical, morphological and curing characteristics of transesterified castor oil based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016; 97: 233-243.
7. Golru S. Sharifi, Attar M. M., Ramezanzadeh B. Studying the influence of nano- Al_2O_3 particles on the corrosion performance and hydrolytic degradation resistance of an epoxy/polyamide coating on AA-1050. *Progress in Organic Coatings* 2014; 77: 1391-1399.
8. Karataş S., Kizilkaya C., Kayaman-Apohan N., Güngör A. Preparation and characterization of sol-gel derived UV-curable organo-silica-titania hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings* 2007; 60(2): 140-147.
9. Knowles T. The new toolbox. *Nanotechnology in paints and coatings*, *European Coatings Journal* 2006; 3: 16-18.
10. 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; 220: 609-614.
11. Kotnarowska D. *Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych*. Radom: Wydawnictwo UTH w Radomiu, 2013.
12. Kotnarowska D. Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. *Progress in Organic Coatings* 2010; 67: 324-328.
13. Kotnarowska D. Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process. *Materials Science* 2006; 12 (2): 138-143.
14. Kotnarowska D. Impact of operating environment on the protective and decorative properties of epoxy coatings. *Ochrona przed Korozją* 2013; 9: 372-383.
15. Kotnarowska D. Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers. *Materials Science - Medžiagotyra* 2008; 14 (4): 337-340.
16. Kotnarowska D. Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation. *Progress in Organic Coatings* 1999; 37: 149-159.

17. Kotnarowska D. Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings". *Solid State Phenomena* 2006; 113: 585-588.
18. Kotnarowska D. Kinetics of wear of epoxide coating modified with glass microspheres and exposed to the impact of alundum particles. *Progress in Organic Coatings* 1997; 31: 325-330.
19. Kotnarowska D. *Powłoki ochronne*. Radom: Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2010.
20. Kotnarowska D., Przerwa M., Wojtyniak M. Influence of Polymer Coatings modification with nanoparticles on their erosion. *Journal Of Vibroengineering* 2011; 13(4):, 870-876.
21. Kotnarowska D. Effect of nanofillers on wear resistance of polymer coatings. *Solid State Phenomena* 2009; 144: 285-290. (Pt. B of Diffusion and Defect Data - Solid State Data).
22. Kotnarowska D. *Erozja powłok polimerowych*. Radom: Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, 2009.
23. Kozhukharov S., S.Kozhukharov V., Wittmar M. Schem M., Aslan M., Caparrotti H., Veith M. Protective abilities of nanocomposite coatings containing Al₂O₃ nanoparticles loaded by CeCl₃. *Progress in Organic Coatings* 2011; 71: 198-205.
24. Lancaster J.K. Abrasive wear of polymers. *Wear* 1969; 14: 223-239.
25. Leder G., Ladwig T., Valter V., Frahn S., Meyer J. New effects of fumed silica in modern coatings. *Progress in Organic Coatings* 2002; 45: 139-144.
26. Levy A.V. Erosion and erosion-corrosion of metals. *Corrosion* 1995; 51(11): 872-883.
27. Lin Baozhong, Zhou Shuxue. Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2017; 106: 145-154.
28. Lü N., Lü X., Jin X., Lü C. Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films. *Polymer International* 2006; 56: 138-143.
29. Maganty Suraj, Roma Maria P.C., Meschter Stephan J. Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition. *Progress in Organic Coatings* 2016; 90: 243-251.
30. Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M. Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016; 101: 477-485.
31. Matin E., Attar M. M., Ramezanzadeh B. Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate. *Progress in Organic Coatings* 2015; 78: 395-403.

32. Mizak W., Mazurkiewicz A., Smolik J., Zbrowski A. Problems with abrasive dosing in erosive wear process modeling. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2014; 16 (4): 559-564.
33. Narisawa I. 1987. *Resistance of Polymer Materials*. Moscow: Ed. Chemistry
34. Pieniak D., Niewczas A. M., Kordos P. Influence of thermal fatigue and ageing on the microhardness of polymer-ceramic composites for biomedical applications. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2012; 14 (2): 181-184.
35. Pilotek S., Tabellion F. Nanoparticles in coatings. Tailoring properties to applications. *European Coatings Journal* 2005; 4:170-177.
36. Ratner S.B., Styller E.E. Characteristics of impact friction and wear of polymeric materials. *Wear* 1981; 73: 213-234.
37. Romo-Urbe Angel, Arcos-Casarrubias Jose Antonio, Hernandez-Vargas M. Lizbeth Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO₂ nanoparticles by in-situ batch emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings* 2016; 97: 288-300.
38. Sabzi M., Mirabedini S.M., Zohuriaan-Mehr J., Atai M. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Progress in Organic Coatings* 2009; 65: 222-228.
39. Salgado Cástor, Arrieta Marina P., Peponi Laura, López Daniel, Fernández-García Marta. Photo-crosslinkable polyurethanes reinforced with coumarin modified silica nanoparticles for photo-responsive coatings. *Progress in Organic Coatings* 2018; 123: 63-74.
40. Su Jiahui, Yang Yan, Chen Yingyin, Zeng Xingfa. Synthesis of polystyrene-grafted nanosilica via nitroxide radical coupling reaction and its application in UV-curable acrylate-based coating systems. *Progress in Organic Coatings* 2018; 119: 76-84.
41. Trezona R.I., Hutchings I.M. Resistance of paint coatings to multiple solid particle impact: effect of coating thickness and substrate material. *Progress in Organic Coatings* 2001; 41: 85-92.
42. Wang Y., Lim S., Luo J.L., Xu Z.H. Tribological and corrosion behaviors of Al₂O₃/polymer nanocomposite coatings. *Wear* 2006; 260: 976-983.
43. Xiong M., Wu L., Zhou S., You B. Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites. *Polymer International* 2002; 51: 693-698.
44. Zahavi J., Schmitt G.F. Solid particle erosion of reinforced composite materials. *Wear* 1981; 71: 179-190.
45. Zahavi J., Schmitt G.F. Solid particle erosion of rein coatings. *Wear* 1981; 71: 191-210.
46. 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; 66: p. 129-136.

47. Zyska B., Żakowska Z. Mikrobiologia materiałów. Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2005.
48. Żenkiewicz M. Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. Warszawa: WNT, 2000.