

Danuta KOTNAROWSKA¹

WPLYW CZYNNIKÓW AGRESYWNYCH NA DESTRUKCJĘ POLIMEROWYCH POWŁOK OCHRONNYCH

W artykule przedstawiono wyniki badań destrukcji powłok epoksydowych, poddanych oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego lub wodnych 20% roztworów: chlorku sodu, kwasu siarkowego, wodorotlenku potasu. Badania rentgenograficzne i spektroskopowe w podczerwieni udokumentowały znaczne utlenienie powierzchni starzonych powłok, świadczące o ich destrukcji chemicznej. Natomiast destrukcja fizyczna powłok skutkowałą zmniejszeniem ich twardości oraz wzrostem chropowatości powierzchni. Największe zmiany chropowatości powierzchni stwierdzono w przypadku oddziaływania wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu, dla którego parametr R_a uległ czterdziestokrotnemu zwiększeniu, po starzeniu powłok w ciągu 1320 h. Starzone powłoki ulegały pękaniu, a w przypadku oddziaływania wodnego 20% roztworu kwasu siarkowego wystąpiło także pęcherzenie powłok.

INFLUENCE OF AGGRESSIVE MEDIA ON DESTRUCTION OF PROTECTIVE POLYMER COATINGS

The paper presents results of investigation on surface layer destruction of epoxy coatings after the action of ultraviolet radiation or 20% aqueous solutions of sodium chloride, sulphuric acid and potassium hydroxide. Rentgenographic and infrared spectroscopic investigations proved substantial oxidation of surface layers of the aged coatings what is evidence of chemical destruction. Coating physical destruction manifested itself in lower hardness and higher surface roughness. The highest surface roughness increase was stated in the case of ageing with 20% aqueous solution of potassium hydroxide when the value of R_a parameter increased forty times after 1320 hour ageing. The aged coatings showed cracks. In the case of the action of 20% sulphuric acid aqueous solution, coating blistering was observed.

¹Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny, 26-600 Radom, ul. Chrobrego 45
Tel: +48 48 361-76-70, Fax: +48 48 361-76-42, E-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl

1. WSTĘP

Podczas eksploatacji, w wyniku oddziaływania czynników otoczenia, zachodzi zużywanie kolejnych warstw, znajdujących się na powierzchni powłoki polimerowej, aż do momentu osiągnięcia przez powłokę stanu granicznego, warunkującego jej uszkodzenie. W przypadku powłok polimerowych, poddanych oddziaływaniu naturalnego środowiska eksploatacji, istotną rolę w procesach destrukcji kolejnych warstw powierzchniowych powłoki, odgrywają takie czynniki, jak: promieniowanie ultrafioletowe oraz media agresywne, których źródłem są: kwaśne deszcze, solanka, nawozy naturalne oraz sztuczne. Rozważane są one w niniejszym artykule, jako czynniki starzeniowe badanych powłok epoksydowych [1].

Konieczność prowadzenia badań kinetyki destrukcji powłok polimerowych pod wpływem czynników otoczenia wynika z faktu, że są one dotychczas w niewystarczający sposób poznane. Przyczyną tego jest złożoność procesów destrukcji powłok [2 - 8]. W rzeczywistości, bowiem, na powłoki oddziałują różnego typu czynniki jednocześnie, na przykład: erozyjno-korozyjne, wilgoć oraz promieniowanie słoneczne (klimat tropikalny), których synergiczny wpływ na procesy starzeniowe powłok nie jest również w pełni zbadany [1, 3, 4, 9]. Należy podkreślić, że identyfikacja procesów oraz kinetyki destrukcji powłok polimerowych determinuje prognozowanie ich trwałości w naturalnych warunkach eksploatacji [1, 10].

Ustalenie kinetyki procesów starzeniowych powłok wymaga prowadzenia niekonwencjonalnych badań, pozwalających na ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok, zachodzących pod wpływem czynników eksploatacyjnych. Do badań tych zalicza się badania: rentgenograficzne, profilometryczne, spektroskopowe w podczerwieni oraz z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej [5, 11 - 15], które zastosowano do oceny destrukcji powłok epoksydowych, prezentowanych w niniejszym artykule.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

2.1 Materiały i przygotowanie próbek do badań

Materiał powłokowy otrzymano w wyniku zmieszania farby epoksydowej z utwardzaczem poliaminamidowym, o udziale masowym ~ 30%. Główne składniki farby epoksydowej to: żywica epoksydowa Epidian 5, pigmenty (czerwień żelazowa), napełniacze (siarczan baru, mikrotalk) oraz rozcieńczalnik (etyloglikol).

Powłoki epoksydowe nałożono metodą natrysku pneumatycznego na powierzchnię próbek stalowych (o wymiarach 70x150x1 mm) lub na podłoże pozorne, którym była folia poliestrowa (PN-79/C-81514).

Powłoki utwardzono w dwu etapach: w temperaturze 20°C w ciągu 24 h, a następnie 0,5 h w temperaturze 120°C. Aklimatyzowano je w okresie 10 dni, w temperaturze 20 ± 2°C, przy wilgotności względnej powietrza 65 ± 5% (zgodnie z PN-EN 23270: 1993).

Przed przystąpieniem do badań starzeniowych, powłoki epoksydowe oddzielono od podłoża pozornego. Dokonano pomiaru ich: grubości (wg PN-EN ISO 2808:2000), twardości (wg Buchholtza, PN-EN ISO 2815:2000) oraz chropowatości powierzchni powłok (wg PN87/M 042251, PN-ISO 8501-1: 1996, PN-ISO 8501-1/Ad 1: 1998).

Badano trójwarstwowe powłoki epoksydowe o średniej grubości 120 µm.

2.2. Warunki starzenia powłok epoksydowych

Próbki powłok epoksydowych przygotowano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO 1513:1999.

Badania starzeniowe powłok pod wpływem wodnych 20% roztworów chlorku sodu, kwasu siarkowego lub wodorotlenku potasu przeprowadzono poprzez zanurzenie ich w mediach agresywnych, według zaleceń norm: PN EN ISO 2812-1:2001, PN EN ISO 2812-2:2000. Temperatura otoczenia wynosiła 20°C.

Natomiast starzenie powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) było dokonane za pomocą dwu lamp LRF 250 E40, bez osłon szklanych, każda o mocy 250 W. Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300 - 460 nm. Próbki powłok epoksydowych umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV. Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 1320 godzin.

2.3. Metodyka badań destrukcji powierzchni powłok epoksydowych

Destrukcję powłok epoksydowych poddanych starzeniu analizowano na podstawie badań mikroskopowych, do których posłużył skaningowy mikroskop elektronowy (S 2460 N firmy Hitachi).

Badania rentgenograficzne składu chemicznego powierzchniowych warstw powłok wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego (z dyspersją energii EDS), w który wyposażony był skaningowy mikroskop elektronowy.

Natomiast w badaniach chropowatości powierzchni powłok zastosowano profilometr Hommel T 2000.

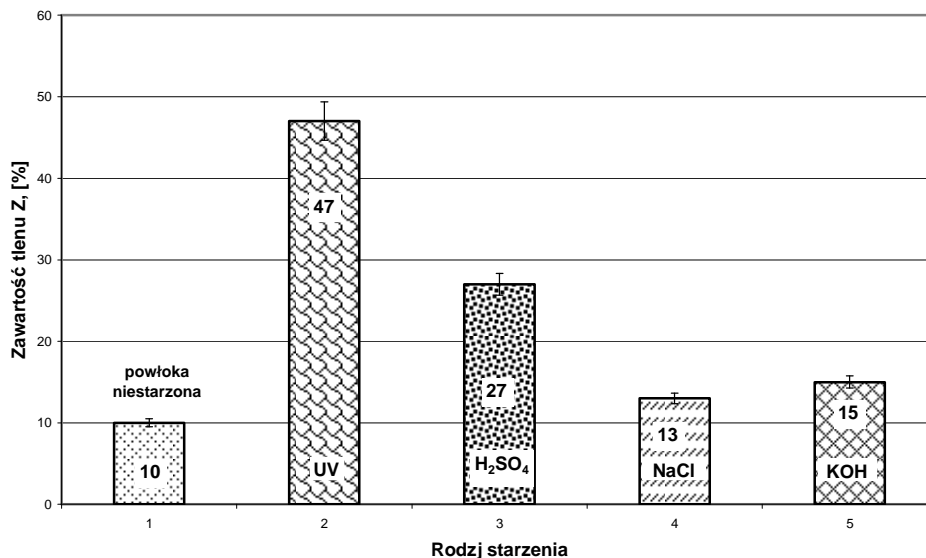
Do badań zmian w strukturze chemicznej powłok epoksydowych zastosowano mikrospektrofotometr I-Series™ (produkcji amerykańskiej firmy Perkin Elmer).

Twardość powłok badano metodą Buchholtza, zgodnie z normą PN-EN ISO 2815:2004.

3. OCENA DESTRUKCJI WARSTWY POWIERZCHNIOWEJ POWŁOK EPOKSYDOWYCH PODDANYCH STARZENIU

Starzenie powłok epoksydowych skutkowało ich destrukcją chemiczną (utlenianie) oraz fizyczną, w postaci zmniejszenia twardości oraz wzrostu chropowatości ich powierzchni.

Badania rentgenograficzne wykazały, że warstwa powierzchniowa (o grubości 1 µm) starzonych powłok epoksydowych ulega utlenianiu, tym silniejszemu im dłuższy był okres ich starzenia. Największy stopień utlenienia wykazały powłoki starzone pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV), w których zawartość tlenu wynosiła 47% (dla starzenia w ciągu 1080 h), i była ponad cztery razy większa, niż powłok niestarzonych [3]. Natomiast zawartość tlenu w warstwie powierzchniowej powłok starzonych mediami agresywnymi wynosiła 13 – 27% (Rys. 1).



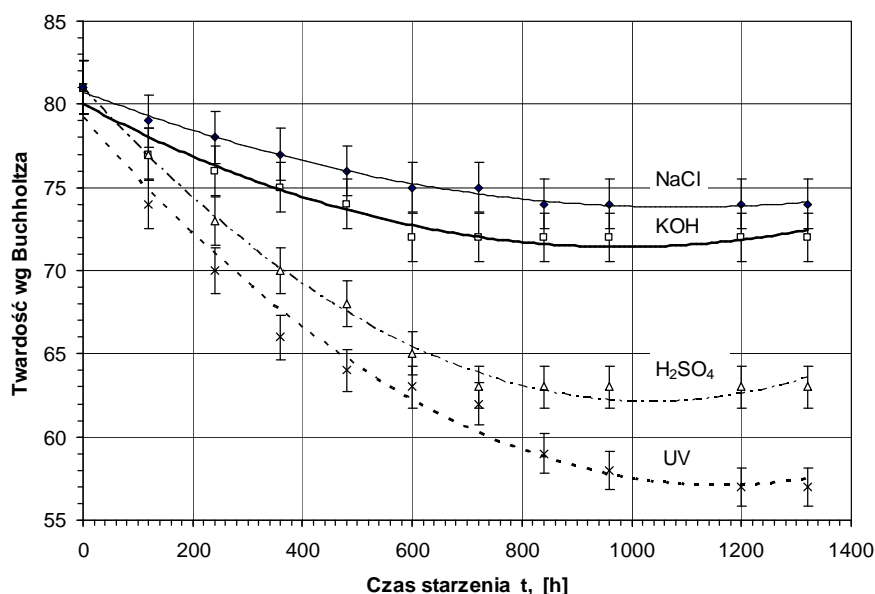
Rys. 1. Wpływ starzenia w ciągu 1080 h na zawartość tlenu w powierzchniowej warstwie powłok epoksydowych. Powłoki poddano starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym (UV), lub wodnym 20% roztworem: kwasu siarkowego (H_2SO_4), chlorku sodu (NaCl), wodorotlenku potasu (KOH)

Największy stopień utlenienia warstwy powierzchniowej powłok epoksydowych - w przypadku mediów agresywnych - stwierdzono dla starzenia wodnym 20% roztworem kwasu siarkowego. Należy zauważyć, że maksymalne utlenienie zachodzi po starzeniu w ciągu 720 godzin, po czym następuje stabilizacja tego procesu [3].

Obserwowano silny wpływ starzenia na obniżenie twardości powłok (wg PN-EN ISO 2815:2004), co uwarunkowane jest postępującym procesem utleniania tworzywa epoksydowego [2, 3] (Rys. 2).

Największy wpływ na zmniejszenie twardości powłok (wg Buchholtza) miało oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, bowiem twardość powłok podczas starzenia w ciągu 1320 h uległa obniżeniu, średnio o 28%.

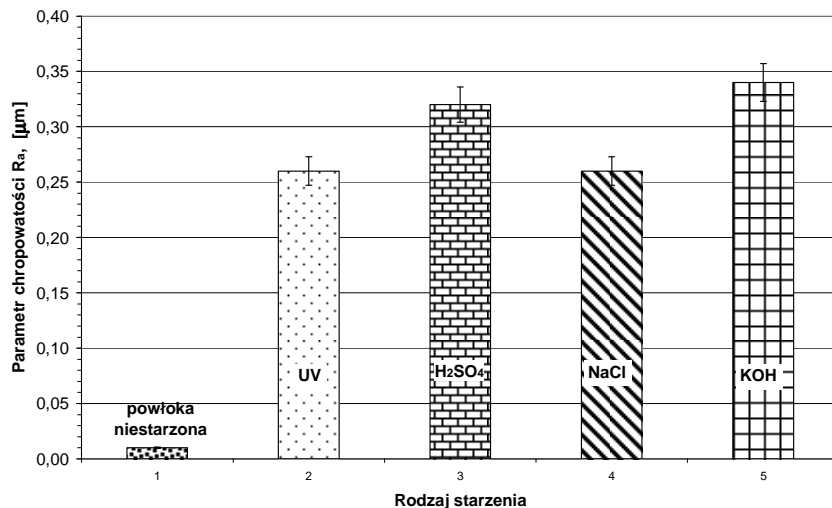
W przypadku, gdy medium agresywne stanowił wodny 20% roztwór kwasu siarkowego twardość zmniejszyła się o 26%. Mniejszy spadek twardości obserwowano dla starzenia roztworami chlorku sodu (10%) lub wodorotlenku potasu (12%).



Rys. 2. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego (UV) lub wodnych 20% roztworów: kwasu siarkowego (H_2SO_4), wodorotlenku potasu (KOH), chlorku sodu (NaCl) na twardość warstwy powierzchniowej powłok epoksydowych

Badania spektroskopowe w podczerwieni udowodniły powstawanie w starzonych powłokach grup karbonylowych, w paśmie o liczbie falowej w zakresie ($1766 - 1721$) cm^{-1} . Absorpcja tego pasma rosła wraz z upływem okresu starzenia, a także wraz ze zwiększaniem stężenia medium agresywnego. Na przykład, dla starzenia wodnym 20 % roztworem kwasu siarkowego po 1080 godzinach oddziaływania medium agresywnego zawartość grup karbonylowych wynosiła 87%, zaś w przypadku wodnego 20 % roztworu chlorku sodu osiągnęła wartość 167%. Natomiast w powłokach starzonych promieniowaniem UV zawartość grup karbonylowych odpowiadała 80%, gdy ich zawartość w powłokach niestarzonych stanowiła 4 %.

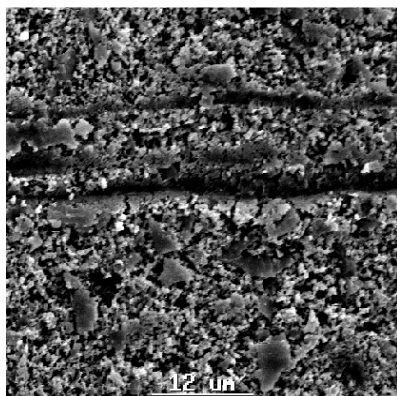
Utleniona warstwa powierzchniowa powłok epoksydowych charakteryzowała się zwiększoną kruchością, co powodowało wykruszanie składników powłok. W następnym etapie procesu zużywania powierzchni powłok zachodziło uwalnianie pigmentów oraz napełniaczy z ich warstwy powierzchniowej (zwane kredowaniem) [2, 3, 14]. Miało to wpływ na znaczny wzrost chropowatości powierzchni starzonych powłok (Rys. 3). Na przykład, parametr chropowatości Ra uległ 26-krotnemu zwiększeniu, dla powłok epoksydowych starzonych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego w ciągu 1080 godzin, zmieniając się od wartości $0,01 \mu m$ – dla powłoki niestarzonej, do wartości $0,26 \mu m$ – dla powłoki starzonej w ciągu 1080 h [3]. Natomiast oddziaływanie mediów agresywnych powodowało zwiększenie parametru Ra od 27 razy – dla wodnych roztworów chlorku sodu do 34 razy dla starzenia wodnym roztworem wodorotlenku potasu.



Rys. 3. Wpływ starzenia w ciągu 1080 h na parametr R_a chropowatości powierzchni powłoki epoksydowej (oznaczenia wg rys. 1)

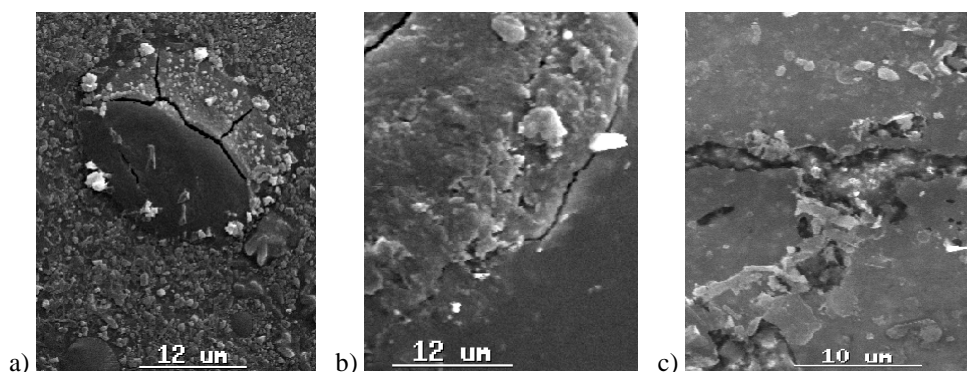
Należy podkreślić, że w początkowym okresie starzenia powłok epoksydowych zachodzi progresywne zwiększenie chropowatości powierzchni powłok, ponieważ parametr R_a w ciągu 120 godzin starzenia ulega zwiększeniu 20 – 28 razy [3]. Zwiększona chropowatość powierzchniowej warstwy skutkuje obniżeniem efektywności ochronnej powłoki. Wynika to z faktu, że w niszach mikronierówności, znajdujących się na powierzchni powłok, gromadzą się zanieczyszczenia oraz wilgoć, co sprzyja osiedlaniu mikroorganizmów, powodujących korozję mikrobiologiczną powłok. Przyczynia się ona do powstawania w strukturze powłok wżerów, które w końcowym etapie ich rozwoju mogą sięgać do podłoża. Wzrost chropowatości powierzchni powłok powoduje również utratę ich połysku, determinującego właściwości dekoracyjne powłok [13].

Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego przyczyniło się do rozwoju na powierzchni powłok, tak zwanych, pęknięć srebrzystych (Rys. 4) [13, 14].



Rys. 4.
Destrakcja powierzchni powłoki epoksydowej, starzonej promieniowaniem ultrafioletowym, w ciągu 1440 h (badania wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego)

Natomiast powłoki epoksydowe narażone na oddziaływanie mediów agresywnych ulegały pękaniu, które było charakterystyczne dla danego rodzaju starzenia (rys. 5). Ponadto powłoki poddane oddziaływaniu wodnych roztworów kwasu siarkowego wykazywały tendencję do pęcherzenia (rys. 5a) [13, 14].



Rys. 5. Pękanie powłok epoksydowych starzonych w ciągu 360 h pod wpływem wodnego 20% roztworu: kwasu siarkowego (a), chlorku sodu (b), wodorotlenku potasu (c) (badania wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego)

4. WNIOSKI

1. Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, a także mediów agresywnych powoduje zwiększenie stopnia utlenienia warstwy powierzchniowej powłoki epoksydowej, co przyczynia się do progresywnego, w miarę upływu okresu starzenia, obniżenia jej twardości. Najsilniejszy wpływ na zmniejszenie twardości powłoki miało oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego, bowiem twardość podczas starzenia w ciągu 1320 h uległa obniżeniu, średnio o 28%. W przypadku, gdy medium agresywne stanowił wodny 20% roztwór kwasu siarkowego twardość zmniejszyła się o 26%. Mniejszy spadek twardości obserwowano dla starzenia roztworami chlorku sodu (12%) lub wodorotlenku potasu (10%).
2. Starzenie powłoki epoksydowej skutkuje zwiększeniem chropowatości jej powierzchni, w wyniku wykruszania z warstw powierzchniowych cząstek napelniaczy i pigmentów. Najsilniejsze zmiany chropowatości zachodzą w początkowym okresie starzenia, ponieważ parametr R_a chropowatości powierzchni powłoki w ciągu 120 godzin jej starzenia ulega zwiększeniu od 20 – do 28 razy. Największe zmiany chropowatości powierzchni obserwowano dla starzenia pod wpływem wodnego 20% roztworu wodorotlenku potasu. Dla tego typu starzenia parametr R_a uległ zwiększeniu czterdziestokrotnie, po starzeniu powłoki w ciągu 1320 h.
3. Destrukcja fizyczna oraz chemiczna powierzchniowej warstwy powłok epoksydowych skutkuje pękaniem powłok, a w przypadku oddziaływania wodnego roztworu kwasu siarkowego powłoki wykazywały również tendencję do pęcherzenia.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Kotnarowska D.: Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych (Monografia 40), Wyd. Polit. Radomskiej, Radom 1999.
- [2] Kotnarowska D.: Progress in Organic Coatings, 37, (1999) 149.
- [3] Kotnarowska D.: Powłoki ochronne, Wyd. Politechniki Radomskiej, Radom 2007.
- [4] Batchelor A.W., Stachowiak G.W.: Wear, 123, (1988) 281.
- [5] Chen C.S., Bulkin B.J., Pearce E.M.: Journal of Applied Polymer Science, 28, (1983) 1077.
- [6] Decker, Balandier C., M., European Polymer Journal, 18, (1982), 1085.
- [7] Nguyen T., Hubbard J. B, Pommersheim J. M.: Journal of Coatings Technol., 68, 855 (1996) 45.
- [8] Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: Journal of Coatings Technology, 66, 834 (1994) 39.
- [9] Brojer Z., Hertz, Penczek Z., P: Żywice epoksydowe, WNT, Warszawa 1982.
- [10] Kotnarowska D.: Erozja powłok polimerowych (Monografia 134), Wyd. Polit. Radomskiej, Radom 2009.
- [11] Kotnarowska D., M. Wojtyniak: Solid State Phenomena, 147-149, (2009) 825.
- [12] Kotnarowska D.: Solid State Phenomena, 113, (2006) 585.
- [13] Kotnarowska D., Wojtyniak M. : Metody badań jakości powłok ochronnych, Wyd. Polit. Radomskiej, Radom 2007.
- [14] Kotnarowska D.: Wpływ agresywnych mediów na destrukcję powłok epoksydowych. Ochrona przed Korozją 2006, Nr 11s/A, s. 63-66.
- [15] Kotnarowska D.: Progress in Organic Coatings, 67, (2010) 324.