

KOTNAROWSKA Danuta<sup>1</sup>  
SIRAK Michał<sup>2</sup>

## Badania destrukcji powierzchni starzonych samochodowych powłok akrylowych

Słowa kluczowe  
powłoki akrylowe,  
starzenie powłok  
destrukcja powierzchni

### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań destrukcji powierzchni powłok akrylowych (stosowanych jako powłoki ochronno-dekoracyjne nadwozi samochodów), starzonych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (w ciągu 1008h). Przedmiotem badań starzeniowych były rozpuszczalnikowe powłoki akrylowe dwu- i trójwarstwowe, jak również trójwarstwowe wodne powłoki akrylowe. Badania połysku oraz chropowatości powierzchni udokumentowały znaczne obniżenie własności dekoracyjnych starzonych powłok. Największy ubytek połysku, a także największy przyrost chropowatości powierzchni stwierdzono dla dwuwarstwowej powłoki akrylowej. Jedynie na powierzchni tego typu powłok obserwowano występowanie pęknięć srebrzystych. Natomiast największą odporność na destrukcję powierzchni pod wpływem promieniowania ultrafioletowego wykazała trójwarstwowa wodna powłoka akrylowa.

### SURFACE DESTRUCTION EXAMINATION OF AGED CARS ACRYLIC COATINGS

#### Abstract

The paper presents results of surface destruction examination of acrylic coatings, used as decorative-protective coatings of car bodies, aged under the influence of ultraviolet radiation for 1008 h. The two- and three-layer solvent acrylic coatings as well as three-layer water acrylic coatings were used as subjects of ageing examination. Examinations of gloss and surface roughness revealed essential decrease of decorative properties of aged coatings. The greatest loss of gloss and the greatest increase of surface roughness were stated for two-layer acrylic coating. Only on surface of this coating the appearance of silver cracks was observed. However the highest resistance to surface destruction under the influence of ultraviolet radiation showed three-layer water acrylic coating.

#### 1. WSTĘP

Czynniki eksploatacyjne generują różnego typu destrukcję powłok polimerowych, powodując: starzeniowy rozwój porów w powłokach, powstawanie pęknięć srebrzystych, pękanie i pęcherzenie powłok, zwiększenie chropowatości ich powierzchni, zużycie korozyjne powłok oraz metalowego podłoża, a także zużywanie erozyjne powłok [2, 3, 5, 7 - 11].

Oddziaływanie czynników środowiska eksploatacji ma istotny wpływ na stan powierzchni powłok polimerowych. Na skutek adsorpcji na powierzchni powłok substancji agresywnych, a także w wyniku oddziaływania promieniowania ultrafioletowego, zachodzi intensywna destrukcja chemiczna i fizyczna powierzchni powłok, pogarszająca w początkowym okresie eksploatacji, przede wszystkim, ich własności dekoracyjne [1 - 5, 7, 12].

Pod wpływem narażeń środowiska eksploatacji w powłokach polimerowych zachodzą złożone procesy ich zużywania, prowadzące do utraty własności ochronnych powłok. Na intensyfikację procesów zużywania powierzchni powłok polimerowych silnie wpływa promieniowanie ultrafioletowe. Powstające pod jego wpływem defekty strukturalne, takie jak: nano- i mikropory, mikropęknięcia, pęknięcia srebrzyste powodują obniżenie wytrzymałościowych własności powłok, w tym odporności na erozyjne oddziaływanie twardych cząstek [6, - 10]. Zwiększona porowatość starzonych powłok jest również przyczyną rozwoju korozji podpowłokowej, w wyniku przenikania mediów agresywnych do metalowego podłoża, poprzez utworzone przez pory kapilary [13 - 15].

Promieniowanie ultrafioletowe (a także oddziaływanie niewielkich naprężeń rozciągających) przyczynia się do występowania charakterystycznego pękania powłok polimerowych, zwanego srebrzystym. Obszary powłok, objęte pęknięciami srebrzystymi, w świetle odbitym mikroskopu optycznego wywołują charakterystyczne „srebrzyste” (pasmowe) refleksy świetlne, stąd nazwa tych pęknięć [3, 5, 11, 12]. Pęknięcia srebrzyste są rezultatem generowania w strukturze powłok polimerowych porów (nanoporów i mikroporów), mikrofibryli oraz zdefektowanych makrocząsteczek, zorientowanych w kierunku oddziaływania miejscowych sił odkształcających [3, 12].

W strukturze powłok mogą być generowane trzy rodzaje pęknięć srebrzystych: powierzchniowe, wewnętrzne i u wierzchołka pęknięcia głównego. Pęknięcia powierzchniowe mają długość około 10 μm oraz znacznie mniejszą

<sup>1</sup> Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29. tel: + 48 48 361-76-70, 361-76-42, E-mail: d.kotnarowska@pr.radom.pl

<sup>2</sup> Politechnika Radomska, Wydział Mechaniczny; 26-600 Radom; ul. Malczewskiego 29. tel: + 48 48 361-76-70, 361-76-42, E-mail: Michał Sirak [michals211@gmail.com]

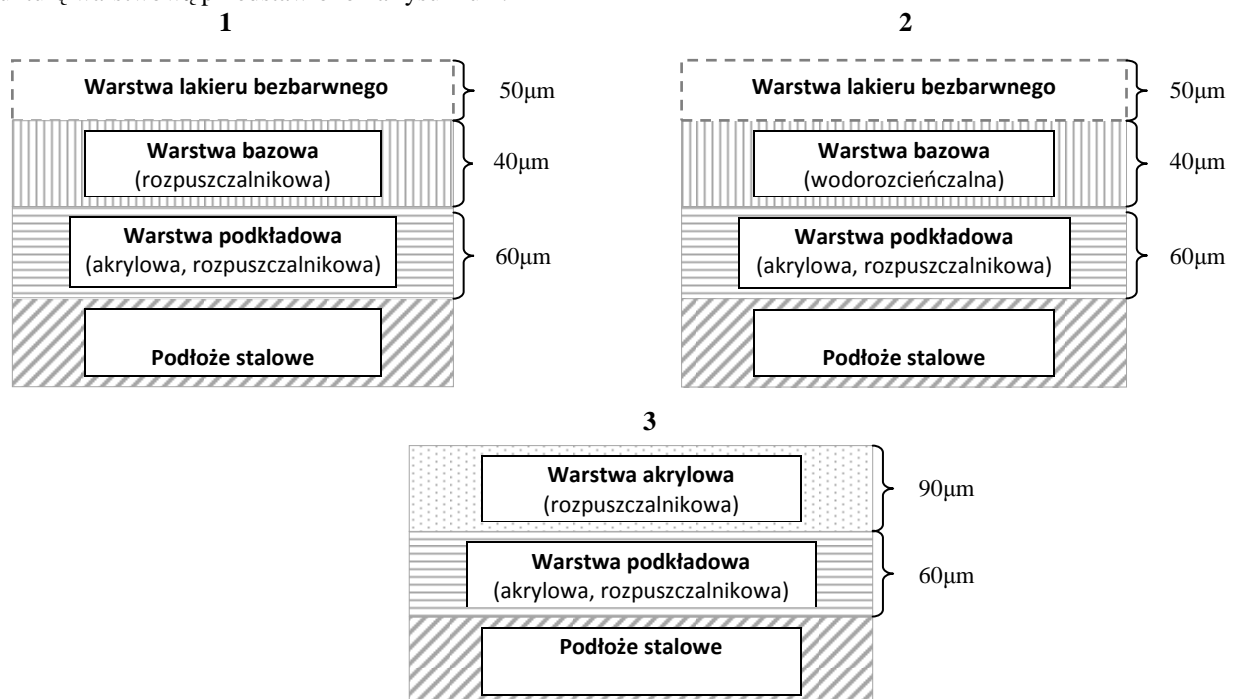
szerokość, bo w zakresie (0,1 – 1,0)  $\mu\text{m}$ . Są one w kształcie trójkątnych rowków i mogą rozwijać się w głąb materiału, osiągając głębokość wynoszącą dziesiątki mikrometrów. Obszary powłok, w których znajdują się wewnętrzne pęknięcia srebrzyste, charakteryzują się zwiększoną nasiąkliwością mediami agresywnymi. Natomiast zgromadzone przy metalowym podłożu elektrolity przyczyniają się, do rozwoju korozji podpowłokowej, a w końcowym etapie do utraty przez powłokę funkcji ochronnej względem podłoża.

Powłoki polimerowe z wewnętrznymi, jak i powierzchniowymi pęknięciami srebrzystymi, wykazują obniżoną odporność na oddziaływanie cząstek erozyjnych (gradu, piasku, kamieni, grudek ziemi). Ponadto występowanie powierzchniowych pęknięć srebrzystych wpływa na utratę własności dekoracyjnych powłok, na skutek obniżenia ich połysku. Poza tym, strefy powierzchni powłok z pęknięciami srebrzystymi, mogą być zasiedlane przez mikroorganizmy (pleśnie, grzyby), które rozwijając się powodują korozję mikrobiologiczną powłok. Skutkuje to powstawaniem na ich powierzchni: przebarwień, jak również kraterów i wżerów, sięgających nawet do metalowego podłoża [16, 17].

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1. Materiały i przygotowanie próbek do badań

Badano cztery próbek stalowe (modelujące nadwozie samochodu) o wymiarach 150 x 75 x 2mm, pokryte dwoma rodzajami powłok lakierniczych, nałożone na podłożo stalowe metodą natrysku pneumatycznego. Otrzymano powłoki akrylowe rozpuszczalnikowe - dwu- i trójwarstwowe, a także powłoki akrylowe wodne – trójwarstwowe, których strukturę warstwową przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura powłoki trójwarstwowej rozpuszczalnikowej (1) i wodnej (2) oraz dwuwarstwowej rozpuszczalnikowej (3)

Otrzymane powłoki aklimatyzowano w ciągu 20 dni, w temperaturze  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  (PN-EN 23270: 1993). Przed rozpoczęciem przyspieszonych badań starzeniowych (pod wpływem UV) oceniono: grubość (PN-EN ISO 2808:2000), twardość (PN-ISO 15184:2001), połysk (PN-ISO2813: 1978) oraz chropowatość powierzchni powłok (wg PN-87/M-04251).

### 2.2. Warunki starzenia powłok akrylowych

Starzenie powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) było dokonane za pomocą dwu lamp LRF 250 E40, bez osłon szklanych, każda o mocy 250W. Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300-460 nm. Próbkę powłok akrylowych umieszczono w odległości 300 mm od źródła promieniowania UV. Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 1008 godzin.

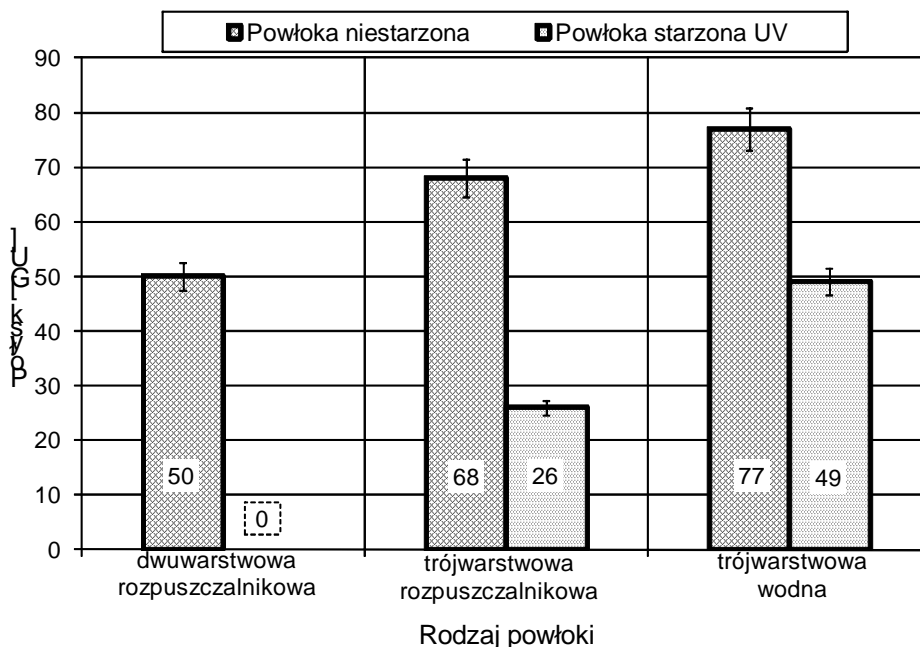
### 2.3. Metodyka badań destrukcji powierzchni powłok akrylowych

Przyspieszonemu starzeniu pod wpływem promieniowania UV poddano 36 próbek powłok akrylowych. Destrukcję starzonych powłok analizowano na podstawie badań: chropowatości, połysku oraz twardości powierzchni powłok. Do badań chropowatości powierzchni powłok posłużył tester Hommel T500. Badania połysku powierzchni powłok wykonano za pomocą połyskomierza NOVO-GLOSS. Natomiast badanie twardości przeprowadzono metodą „ołówkową”, z wykorzystaniem urządzenia Elcometer 501.

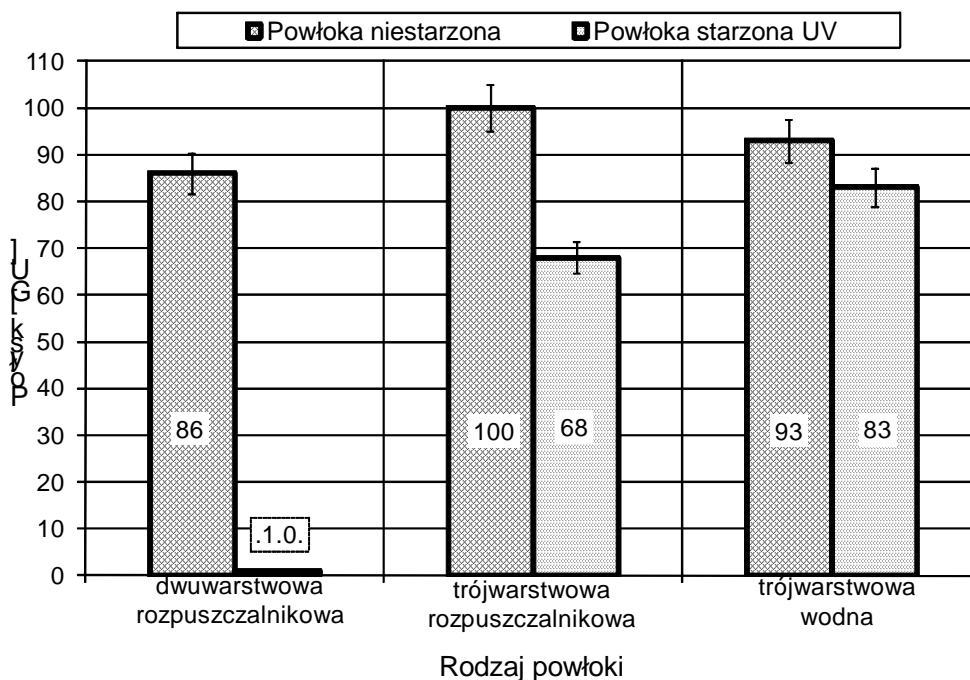
### 3. BADANIA STANU POWIERZCHNI POWŁOK AKRYLOWYCH

Starzenie powłok akrylowych skutkowało utratą ich walorów estetycznych, w postaci spadku połysku oraz wzrostu chropowatości ich powierzchni. Badania połyskiem wykazały obniżenie połysku dla wszystkich rodzajów powłok akrylowych. Stwierdzono, iż zmniejszenie połysku postępowało wraz ze wzrostem okresu oddziaływania na powłoki promieniowania UV.

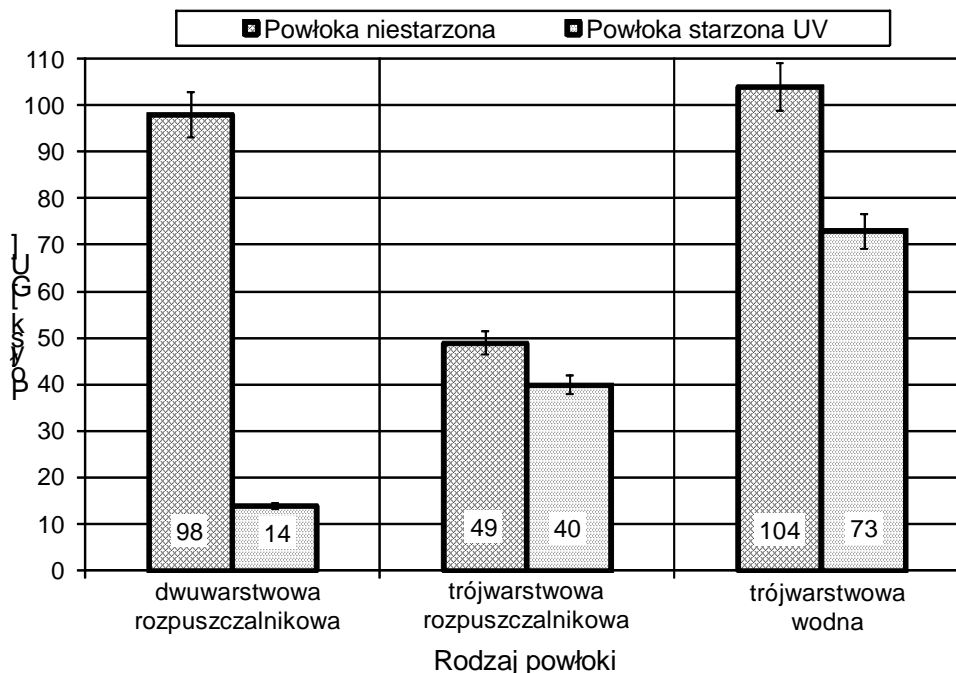
Największy spadek połysku, zaobserwowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej. Natomiast najmniejsze obniżenie połysku zaobserwowano dla powłoki akrylowej trójwarstwowej, z powłoką wodorozcieńczalną (rys.2 - 4).



Rys. 2. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1008h) na zmianę połysku (dla  $\alpha=20^\circ$ ) powłok akrylowych



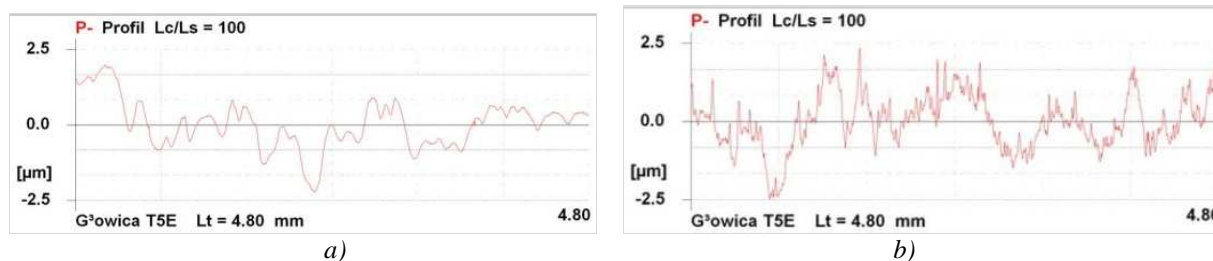
Rys. 3. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1008h) na zmianę połysku (dla  $\alpha=60^\circ$ ) powłok akrylowych



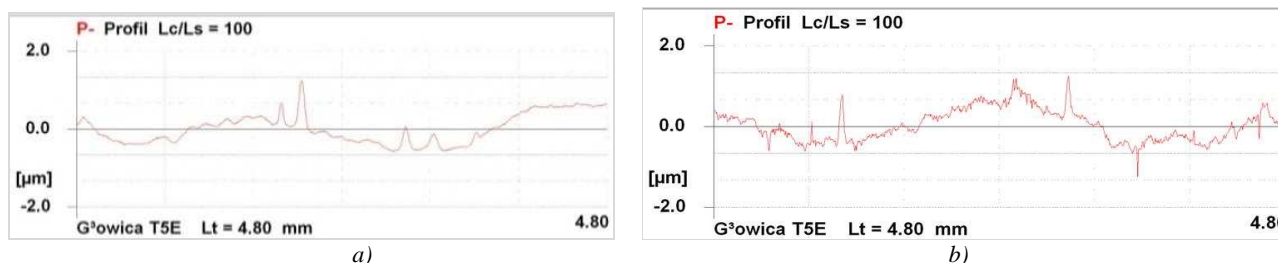
Rys. 4. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1008h) na zmianę połysku (dla  $\alpha=85^\circ$ ) powłok akrylowych

Długotrwałe oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na powierzchnię badanych powłok skutkuje wzrostem chropowatości. W niszach mikronierówności może gromadzić się wilgoć oraz zanieczyszczenia, tworząc warunki do rozwoju mikroorganizmów, przyczyniając się do korozji mikrobiologicznej powłoki [16 - 18].

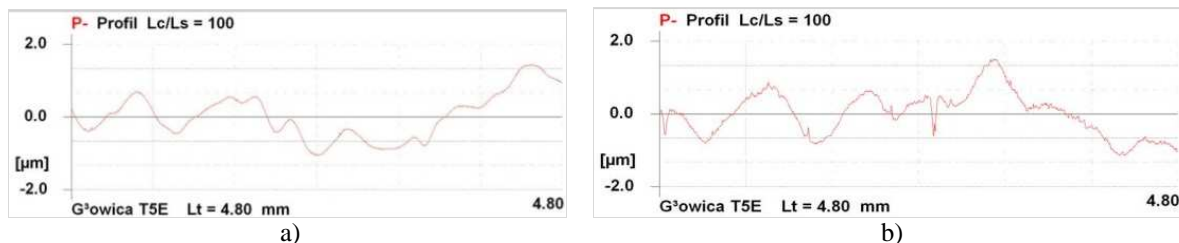
Największy wzrost parametrów chropowatości Ra i Rz oraz Rt zaobserwowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej, zaś najmniejszy uzyskano dla powłoki akrylowej – wodorozcieńczalnej (rys. 5-8).



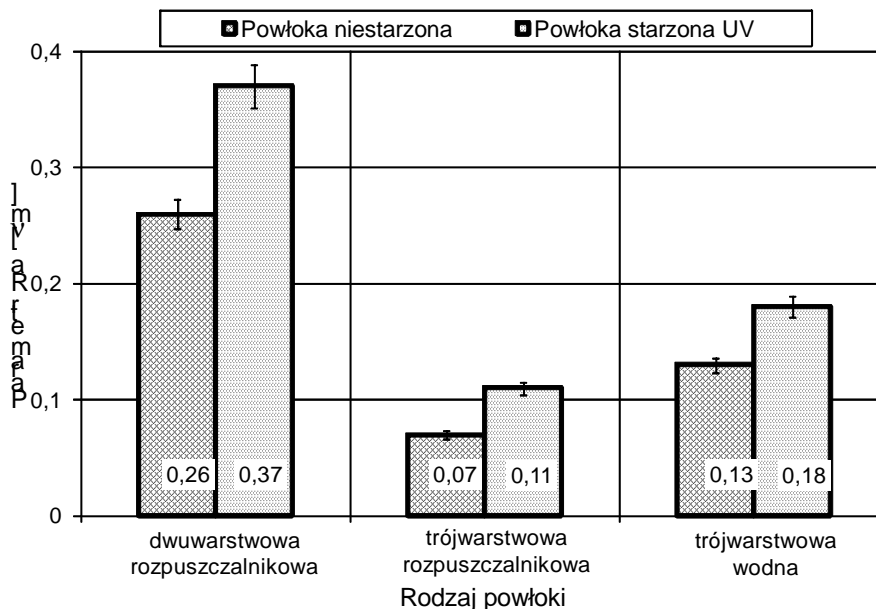
Rys. 5. Profil chropowatości powierzchni powłoki dwuwarstwowej rozpuszczalnikowej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) w ciągu 1008h promieniowaniem UV



Rys. 6. Profil chropowatości powierzchni powłoki trójwarstwowej rozpuszczalnikowej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) w ciągu 1008h promieniowaniem UV



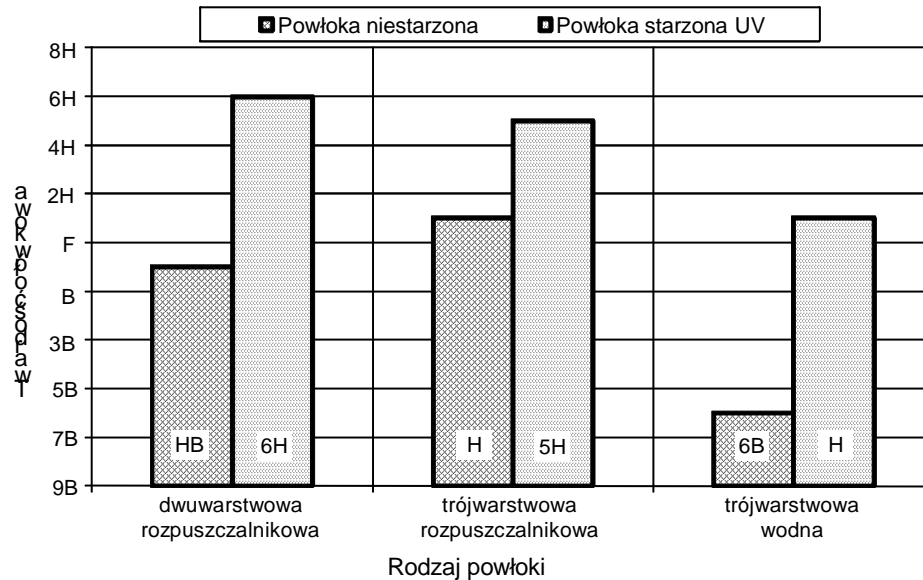
Rys. 7. Profil chropowatości powierzchni powłoki trójwarstwowej wodnej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) w ciągu 1008h promieniowaniem UV



Rys. 8. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1008h) na zmianę parametru chropowatości Ra powłok akrylowych

Stwierdzono znaczący wpływ starzenia promieniowaniem ultrafioletowym (UV) na przyrost twardości (ołówkowej) powłok akrylowych. Przyrost twardości powłok spowodowany jest na ogół dodatkowym sieciowaniem powłok, na skutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego. Dodatkowe sieciowanie powłok jest przyczyną generowania naprężeń, powodujących ich pękanie, w tym pękanie srebrzyste. Stąd im większa stabilność twardości powłok, tym z reguły mniejsza ich podatność na pękanie.

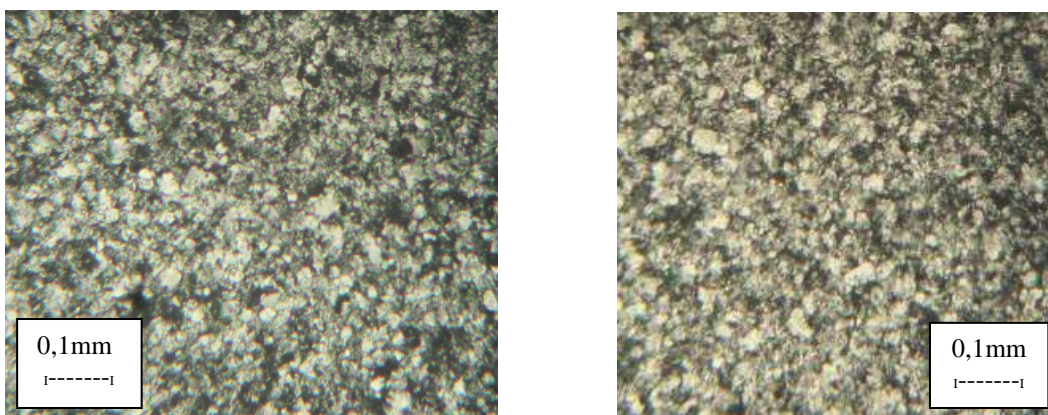
Największą wartość twardości ołówkowej odnotowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej, na co miało wpływ oddziaływanie podłoża stalowego. Natomiast najmniejszą twardość ołówkową (H) stwierdzono dla starzonej powłoki akrylowej, trójwarstwowej, wodnej. Jednak przyrost twardości dla tego typu powłoki był największy (od 6B – dla powłoki niestarzonej, do H – dla powłoki starzonej). Najlepszą stabilnością twardości charakteryzowała się powłoka akrylowa trójwarstwowa, rozpuszczalnikowa, bowiem, przed starzeniem twardość wynosiła H, zaś po starzeniu wzrosła do 5H (rys. 9).



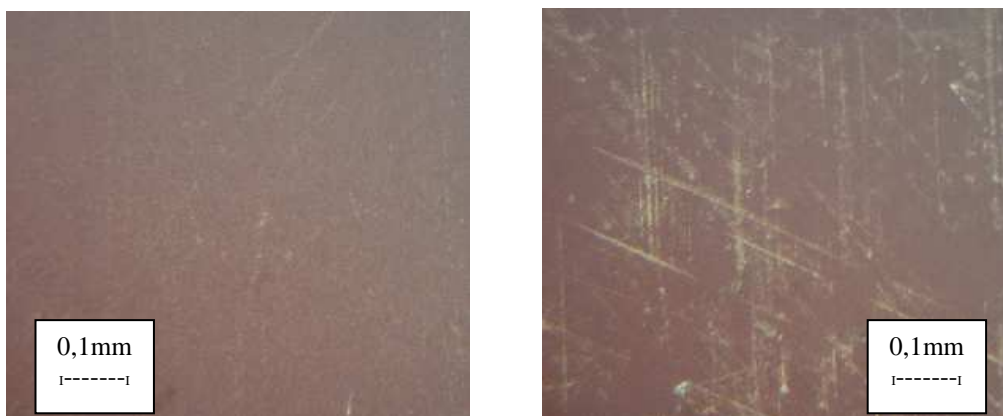
Rys. 9. Wpływ starzenia promieniowaniem UV (w ciągu 1008h) na zmianę twardości powłok akrylowych

Oprócz wzrostu chropowatości powierzchni i twardości oraz obniżenia połysku powłok akrylowych, zaobserwowano również zmianę ich barwy, co wpłynęło na znaczne pogorszenie własności dekoracyjnych powłok. Jedynie dla powłok dwuwarstwowych obserwowano generowanie na ich powierzchni powierzchniowych pęknięć srebrzystych.

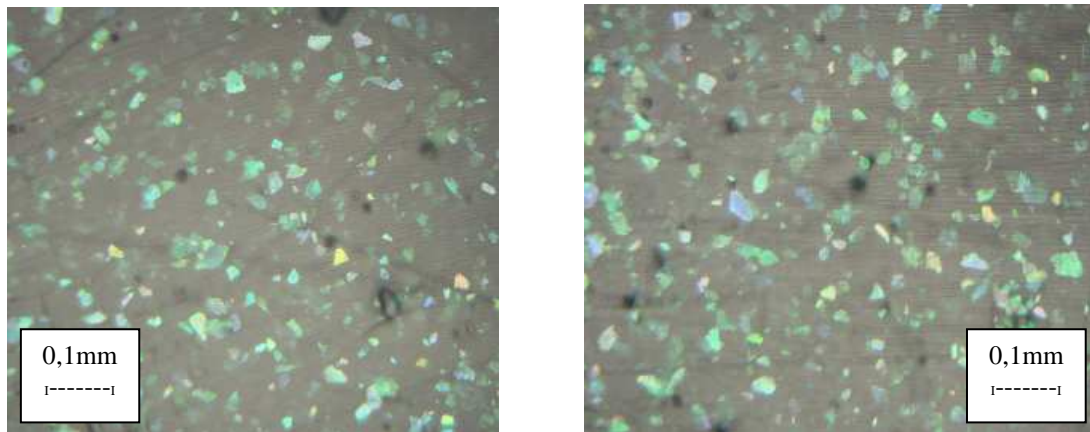
Destrukcja powierzchni powłok pod wpływem promieniowania UV została zobrazowana na rysunkach 10 - 12. Badania powierzchni powłok wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Optek 2601.



Rys. 10. Stan powierzchni powłoki akrylowej trójwarstwowej rozpuszczalnikowej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) pod wpływem promieniowania UV w ciągu 1008 h



Rys. 11. Stan powierzchni powłoki akrylowej dwuwarstwowej rozpuszczalnikowej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) pod wpływem promieniowania UV w ciągu 1008 h



Rys. 12. Stan powierzchni powłoki akrylowej trójwarstwowej wodnej niestarzonej (a) oraz starzonej (b) pod wpływem promieniowania UV w ciągu 1008 h

#### 4. WNIOSKI

1. Przeprowadzone badania stanu powierzchni powłok akrylowych, starzonych pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV), w ciągu 1008 godzin, udowodniły znaczne obniżenie własności dekoracyjnych powłok, na skutek utraty ich pierwotnego połysku i zmiany barwy.
2. Największą stabilnością parametru chropowatości powierzchni powłok akrylowych, starzonych pod wpływem UV, charakteryzowała się powłoka trójwarstwowa wodna. Natomiast dla powłok rozpuszczalnikowych trójwarstwowych obserwowano większy wzrost chropowatości ich powierzchni pod wpływem starzenia. Ponadto dla powłok dwuwarstwowych stwierdzono wpływ chropowatości stalowego podłoża na chropowatość powierzchni powłoki dwuwarstwowej, bowiem, chropowatość powierzchni powłoki dwuwarstwowej była prawie cztery razy większa, niż powłoki trójwarstwowej.
3. Wzrastająca chropowatość powierzchni powłok akrylowych, starzonych UV, miała wpływ na obniżenie połysku powłok. Największy ubytek połysku wykazały zatem, powłoki akrylowe rozpuszczalnikowe. Prawie 1,5 razy mniejszy spadek połysku (dla  $\alpha=20^\circ$ ) obserwowano dla powłoki akrylowej wodnej, w porównaniu z powłoką trójwarstwową rozpuszczalnikową.
4. Największą wartość twardości ołówkowej odnotowano dla powłoki akrylowej dwuwarstwowej, na co miało wpływ oddziaływanie podłoża stalowego. Natomiast najmniejszą twardość ołówkową (H) stwierdzono dla starzonej powłoki akrylowej, trójwarstwowej, wodnej. Jednak przyrost twardości dla tego typu powłoki był Michał Sirak [michals211@gmail.com] większy (od 6B – dla powłoki niestarzonej, do H – dla powłoki starzonej), niż dla powłoki trójwarstwowej, rozpuszczalnikowej. Podobny przyrost twardości obserwowano dla powłoki dwuwarstwowej. Najlepszą stabilnością twardości charakteryzowała się powłoka akrylowa trójwarstwowa, rozpuszczalnikowa, bowiem, przed starzeniem twardość wynosiła H, zaś po starzeniu wzrosła do 5H.
5. Najlepsze własności ochronne zachowała powłoka akrylowa, trójwarstwowa, rozpuszczalnikowa, charakteryzująca się największą stabilnością twardości warstwy powierzchniowej powłoki. Przyrost twardości powłok spowodowany jest prawdopodobnie dodatkowym sieciowaniem, na skutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego. Dodatkowe sieciowanie powłok jest przyczyną generowania naprężeń, powodujących ich pękanie, w tym pękanie srebrzyste (powierzchniowe, wewnętrzne), co obserwowano dla powłok dwuwarstwowych. Stąd im większa stabilność twardości powłok, tym mniejsza ich podatność na pękanie i większa trwałość eksploatacyjna.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Decker C., Biry S.: *Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings*. Progress in Organic Coatings 1996, Vol. 29, p. 81÷87.
- [2] Kotnarowska D.: *Wpływ procesu starzenia na trwałość powłoki epoksydowej*. Monografia Nr 12, Wydawnictwo WSI Radom 1994, 206 s.
- [3] Kotnarowska D.: *Influence of ultraviolet radiation and aggressive media on epoxy coating degradation*. Progress in Organic Coatings 1999, Vol. 37, p. 149 ÷ 159.
- [4] Kotnarowska D.: *Wpływ czynników otoczenia na własności eksploatacyjne ochronnych powłok epoksydowych urządzeń technicznych*. Monografia Nr 40, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 1999, 232 s.

- [5] Kotnarowska D.: *Influence of ageing on mechanical properties of epoxide coating*. Materials of conference: Advances in Corrosion Protection by organic Coating, Cambridge 1999, V. 2, Extended Abstract 28, p. 1 ÷ 9.
- [6] Kotnarowska D.: *Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych*. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
- [7] Kotnarowska D.: *Influence of Ultraviolet Radiation on Erosive Resistance of Modified Epoxy Coatings*. Solid State Phenomena 2006, vol. 113 (Mechatronic Systems and Materials), p. 585-588.
- [8] Kotnarowska D.: *Erozja powłok polimerowych*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
- [9] Kotnarowska D., Wojtyniak, M.: *Influence of Ageing on Mechanical Properties of Epoxy Coatings*. Solid State Phenomena 2009, Vol. 147-149, p. 825-830.
- [10] Kotnarowska D.: *Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action*, Progress in Organic Coatings 2010, Vol. 67, Issue 3, p. 324÷329.
- [11] Kotnarowska D.: Powłoki ochronne. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone).
- [12] Narisava I.: *Resistance of Polymer Materials*. Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
- [13] Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: A study of water at the organic coating/substrate interface. Journal of Coatings Technology 1994, Vol. 66, No. 834, p. 39÷50.
- [14] Nguyen T., Bentz D., Byrd E.: *Method for measuring water diffusion in a coating applied to a substrate*. Journal of Coatings Technology 1995, Vol. 67, No. 844, p. 37÷46.
- [15] Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim J.M.: *Unified model for the degradation of organic coatings on steel in a neutral electrolyte*. Journal of Coatings Technology 1996, Vol. 68, No. 855, p. 45÷56.
- [16] Zyska B.: *Mikrobiologiczna korozja materiałów*. WNT, Warszawa 1977.
- [17] Zyska B.: *Problemy mikrobiologicznego rozkładu i mikrobiologicznej korozji materiałów*. Ochrona przed Korozją 1994, nr 4, s. 82-86.
- [18] Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*. WNT, Warszawa 1995, 264 s.