

Mgr inż. Paulina URBAN

## ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego  
na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych**

PROMOTOR

Prof. dr hab. inż. Danuta Kotnarowska

Radom, 2022 r.

*ROZPRAWA DOKTORSKA*  
*Badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję*  
*i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych*

---

## **Finis coronat opus**

Koniec wieńczy dzieło

(Owidiusz)



*Serdeczne podziękowania dla  
Pani promotor Prof. dr hab. inż. Danuty Kotnarowskiej  
za poświęcony czas, wsparcie i wyrozumiałość,  
a także za udzielenie wszechstronnej pomocy merytorycznej  
w opracowaniu niniejszej rozprawy doktorskiej*



SPIS TREŚCI		str.
<b>WPROWADZENIE</b>		9
<b>1. Cel i program pracy</b>		14
<b>2. Destrukcja i zużycie mechaniczne powłok polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych</b>		16
<b>3. Materiały i metodyka badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych oraz aparatura badawcza</b>		25
3.1. Technologia otrzymywania systemów powłok akrylowo-epoksydowych		25
3.2. Metodyka badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych i aparatura badawcza		29
3.3. Metoda przyspieszonego starzenia systemów powłok akrylowych promieniowaniem ultrafioletowym		37
<b>4. Ocena destrukcji powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym (UV)</b>		38
4.1. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok akrylowych		38
4.2. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na topografię powłok akrylowych		41
4.3. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na morfologię powierzchni powłok akrylowych		44
4.4. Wpływ oddziaływania promieniowania UV na stan energetyczny powierzchni powłok akrylowych		55
<b>5. Ocena właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV na podstawie badań normowych</b>		58
5.1. Charakterystyka ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych		58
5.2. Charakterystyki chropowatości powierzchni powłok akrylowych		61
5.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok akrylowych		68
5.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-epoksydowych		79

<b>6. Ocena wpływu starzenia promieniowaniem UV na odporność systemu powłok akrylowo-epoksydowych na obciążenia mechaniczne</b>	81
6.1. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	82
6.1.1. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych - na podstawie siatki nacięć	82
6.1.2. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych - na podstawie rys wykonanych aparatem Clemena	84
6.1.3. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych na zarysowanie - z zastosowaniem metody ołówkowej	87
6.2. Ocena odporności na zginanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	89
6.3. Ocena odporności na uderzanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	92
<b>7. Ocena odporności cieplnej powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym</b>	95
<b>8. Podsumowanie i wnioski</b>	98
<b>9. Bibliografia</b>	105
<b>Spis tabel</b>	116
<b>Spis rysunków</b>	118
<b>Wykaz ważniejszych oznaczeń</b>	121
<b>Załączniki</b>	122
<b>STRESZCZENIE</b>	141
<b>SUMMARY</b>	142



## WPROWADZENIE

W niniejszej rozprawie rozważane są trójwarstwowe powłoki akrylowo-epoksydowe, służące ochronie nadwozi samochodowych przed niszcącym oddziaływaniem klimatycznych i środowiskowych czynników eksploatacyjnych.

Ocena skuteczności ochronnej systemów powłok polimerowych jest ważnym problemem badawczym, zarówno w Polsce jak i w świecie. Globalne koszty korozji w 2013 roku oszacowano bowiem na poziomie 2,5 biliona USD, co odpowiada 3,4% światowego PKB [Report prepared by Association for Materials Protection and Performance. IMPACT CANADA 2021]. Natomiast w Polsce w analogicznym okresie koszty korozji był dwukrotnie wyższe (6÷8% PKB) od średniej światowej [Rocznik Statystyczny GUS. Warszawa 2013].

Do wytwarzania nadwozia samochodowego najczęściej stosowane są różne rodzaje blachy stalowej o grubości w zakresie 0,6÷2,5 mm. Celem zwiększenia odporności korozyjnej nadwozia samochodowego, na jego powierzchnię nanoszona jest (w procesie elektrolitycznym) powłoka cynkowa o grubości 5÷10  $\mu\text{m}$ .

Systemy powłokowe stosowane w lakiernictwie samochodowym spełniają nie tylko funkcję ochronną (barierową), ale także zapewniają nadwoziom odpowiednie właściwości dekoracyjne w postaci barwy i połysku. W skład tych systemów wchodzi następujące warstwy (powłoki): nawierzchniowa, pośrednia oraz podkładowa. Powłoka nawierzchniowa, wykonywana z bezbarwnego i przezroczystego lakieru, ma na celu nadanie powłoce połysku, a także ogranicza absorbowanie promieniowania ultrafioletowego (UV) oraz przenikanie mediów agresywnych do głębiej położonych warstw. Warstwa pośrednia, dzięki zawartym w jej strukturze napełniaczom i pigmentom, zapewnia systemom powłokowym odpowiednie właściwości fizykochemiczne (szczelność, odporność na fotodestrukcję pod wpływem słonecznego promieniowania UV, odporność: mechaniczną, cieplną i chemiczną), zaś wchodzący w skład powłoki pigment nadaje jej barwę. Natomiast powłoka podkładowa, zawierająca cynk (i/lub tlenek cynku) [72] skutecznie chroni podłoże stalowe przed rozwojem na jego powierzchni korozji elektrochemicznej.

Zapobieganie korozji nadwozia samochodowego wymaga stosowania powłok ochronnych, których warstwa pośrednia zapewnia wysoką szczelność, zapobiegającą przenikaniu mediów agresywnych do podłoża. W tym celu do składu powłok wprowadzane są różnego typu napełniacze, zwłaszcza nanonapełniacze (o rozmiarach

ziarna mniejszych od 100 nm), ograniczające efektywnie przenikanie mediów agresywnych do podłoża metalowego. Ponadto nanopowłoki wykazują zwiększoną odporność na oddziaływanie obciążeń mechanicznych, powodujących ich: erozję, zarysowanie, złuszczenie, delaminację, pękanie oraz odkształcanie plastyczne.

W niniejszej pracy powłokę nawierzchniową stanowiła warstwa lakieru akrylowego. Warstwę pośrednią wykonano z farby akrylowej o barwie czerwonej, uzyskanej w wyniku jej pigmentacji czerwienią żelazową. Celem zapewnienia szczelności oraz nadania powłoce pośredniej odpowiednich właściwości mechanicznych wprowadzono do jej składu nanocząstki ditlenku tytanu. Natomiast powłoka podkładowa została wytworzona z farby epoksydowej, o składzie modyfikowanym ziarnami cynku.

Powłoki akrylowe, z uwagi na stosunkowo wysoką odporność akrylowej żywicy powłokotwórczej na oddziaływanie słonecznego promieniowania ultrafioletowego, znalazły szerokie zastosowanie w przemysłowych technikach wytwarzania powłok ochronnych, w szczególności do zabezpieczania powierzchni stalowych nadwozi samochodowych [109÷111].

W 2020 roku wartość rynkowa wytworzonych akrylowych powłok ochronnych na całym świecie wyniosła 12 mld USD. Należy podkreślić, że zastosowanie powłok akrylowych w technice w ostatnim dziesięcioleciu stale rośnie i ich udział w 2021 roku osiągnął 25%. Ponadto prognozuje się dalszy dynamiczny rozwój produkcji farb akrylowych do 2030 roku [111].

Podczas eksploatacji dekoracyjno-ochronna powłoka polimerowa nadwozia samochodowego poddawana jest oddziaływaniu narażeń eksploatacyjnych, na które składają się czynniki klimatyczne oraz środowiskowe.

Dominującym czynnikiem wśród czynników klimatycznych jest słoneczne promieniowanie ultrafioletowe (UV), które zastosowano w niniejszej rozprawie (w badaniach przyspieszonych) jako czynnik starzeniowy, oddziałujący na badane powłoki akrylowo-epoksydowe. Promieniowanie to ma istotny wpływ na intensywność degradacji i destrukcji tworzywa powłokotwórczego, co skutkuje obniżeniem właściwości ochronnych oraz dekoracyjnych, starzonych tym medium powłok polimerowych.

Słońce emituje promieniowanie ultrafioletowe o różnej długości fali elektromagnetycznej: UV-A o długości 315÷400 nm, UV-B o długości 280÷315 nm oraz UV-C o długości 100÷280 nm. Warstwa ozonowa atmosfery ziemskiej całkowicie

pochłanianie promieniowania z zakresu UV-C oraz większość promieniowania z zakresu UV-B. Stąd około 97% promieniowania UV, docierającego do powierzchni Ziemi, stanowi promieniowanie UV-A. Przyczynia się ono do fotoutleniania i fotolizy tworzywa powłokotwórczego, przebiegającego przede wszystkim w warstwach powierzchniowych powłok.

Fotoutlenianie tworzywa powłokotwórczego jest procesem rodnikowym. Natomiast proces fotolizy zachodzi, gdy energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania UV przekroczy energię dysocjacji danego wiązania chemicznego - wówczas ulega ono zerwaniu, w następstwie którego cząsteczki tworzywa polimerowego ulegają degradacji. Występowanie defektów strukturalnych w polimerze sprzyja rozpadowi łańcuchów (pod wpływem promieniowania UV) na wolne rodniki, inicjujące kolejne etapy degradacji polimeru [49].

Destrukcja struktury chemicznej polimerowego tworzywa powłokotwórczego w wyniku oddziaływania promieniowania UV, polegająca na zwiększaniu jego usieciowania oraz na pękaniu łańcuchów polimerowych, przyczynia się do obniżenia właściwości mechanicznych powłok w wyniku zmniejszenia ich odporności na oddziaływanie obciążeń mechanicznych, co skutkuje intensyfikacją procesów zużywania powłok, w postaci: ścierania, pękania, erozji [39, 41, 42, 45, 49].

Zachodzące pod wpływem promieniowania UV zmiany w strukturze chemicznej tworzywa powłokotwórczego warstwy nawierzchniowej oraz pośredniej powodują również pogorszenie właściwości dekoracyjnych powłok w postaci zmiany barwy powłoki pośredniej, a także w wyniku utraty połysku oraz przezroczystości warstwy nawierzchniowej. Ponadto, promieniowanie UV wywołuje dodatkowe sieciowanie polimerowego tworzywa powłokotwórczego, co może spowodować zwiększenie twardości powłok, skutkujące dodatkowym wzrostem ich kruchości [49].

Negatywne oddziaływanie promieniowania UV można zmniejszyć w wyniku modyfikacji powłok nanonapełniaczami (np. ditlenkiem tytanu), których cząstki odbijają to promieniowanie, dzięki czemu ulega ograniczeniu, a nawet eliminacji, proces fotodestrukcji tworzywa powłokotwórczego [10, 23, 25, 57, 59, 96].

Zwiększeniu intensywności procesów fotodestrukcji polimeru sprzyja ocieplenie klimatu. Dlatego konieczne jest kontynuowanie poszukiwań optymalnego składu powłok, odpornych na oddziaływanie promieniowania UV oraz środowiska o podwyższonej

temperaturze. Tym bardziej, że starzenie słonecznym promieniowaniem UV również skutkuje obniżeniem odporności cieplnej powłok [42, 47].

Oddziaływanie promieniowania UV powoduje powstawanie w strukturze powłok mikroporów i kraterów, a na powierzchni i w warstwach powierzchniowych powłok pęknięć srebrzystych oraz ubytków fragmentów powłok w efekcie wzrostu kruchości tworzywa powłokotwórczego. Ponadto prowadzi do zwiększenia podatności powłok na niszczenie pod wpływem mediów agresywnych, w wyniku nasiąkania nimi porów i obszarów obejmujących powstające pęknięcia, zwłaszcza sięgające w ich głąb. W kolejnych etapach użytkowania dochodzi do powstawania w powłokach ścieżek przewodzących media agresywne do ich podłoża (w wyniku łączenia się porów, kraterów oraz pęknięć), które powodują jego korozję elektrochemiczną. Na skutek powstawania na powierzchni podłoża produktów korozji, powłoka ulega pęcherzeniu i tracąc w rezultacie tego adhezję do podłoża, przestaje spełniać funkcję ochronną.

Podczas użytkowania na powłoki dekoracyjno-ochronne nadwozi samochodowych oddziałują równocześnie czynniki klimatyczne (promieniowanie słoneczne, opady, wilgoć, szoki cieplne, wiatr) oraz środowiskowe, w tym media agresywne (kwaśne deszcze, solanka, mgła solna), a także obciążenia mechaniczne powodujące zużywanie powłok w wyniku ich: zarysowania, ścierania, delaminacji, zginania, pęknięcia i erozji. Czynniki te oddziałują synergicznie, przyczyniając się do destrukcji powłok, co wpływa na obniżenie a nawet zanikanie ich właściwości ochronnych oraz dekoracyjnych powłok [49].

Destrukcja powłok polimerowych wywołana promieniowaniem UV ma wpływ na obniżenie odporności powłok dekoracyjno-ochronnych nadwozi samochodowych na oddziaływanie cząstek erozyjnych w postaci: pyłu, piasku, kamieni, grudek ziemi oraz gradu. Zwiększenie odporności erozyjnej tych powłok sprawia ich modyfikacja nanonapełniaczami (nanopigmentami) [42, 44].

Oddziaływanie promieniowania UV przyczynia się do znacznego wzrostu chropowatości powierzchni powłok polimerowych, na skutek wykruszania fragmentów (napełniaczy i pigmentów) z ich powierzchni. Jest to uwarunkowane utratą spójności cząsteczek tworzywa powłokotwórczego, jak również zanikaniem połączeń adhezyjnych powierzchni ziaren napełniaczy (pigmentów) z żywicą powłokotwórczą [47-49].

Z uwagi na dynamiczny rozwój techniki w obszarze farb i lakierów, spowodowany wprowadzaniem do składu powłok nanonapełniaczy i nanopigmentów oraz

poszukiwaniem proekologicznych procesów wytwarzania oraz nanoszenia farb i lakierów, receptura farb w ostatnim dwudziestolecu zmienia się średnio co 5 lat. W związku z tym prowadzenie badań właściwości fizykochemicznych powłok w naturalnych warunkach eksploatacji nie ma podstaw merytorycznych, gdyż trwałyby one 15÷20 lat, a uzyskane wyniki dotyczyłyby powłok już nieistniejących (niewytwarzanych) w technice dekoracyjno-ochronnych zabezpieczeń powierzchni obiektów technicznych. Dlatego celowe jest prowadzenie badań przyspieszonych właściwości fizykochemicznych powłok polimerowych. W niniejszej pracy zrealizowano przyspieszone starzenie powłok akrylowo-epoksydowych pod wpływem promieniowania UV o długości fali, zawierającej się w przedziale 300÷460 nm, modelującego słoneczne promieniowanie ultrafioletowe. Maksymalny okres starzenia wyniósł 1680 h.

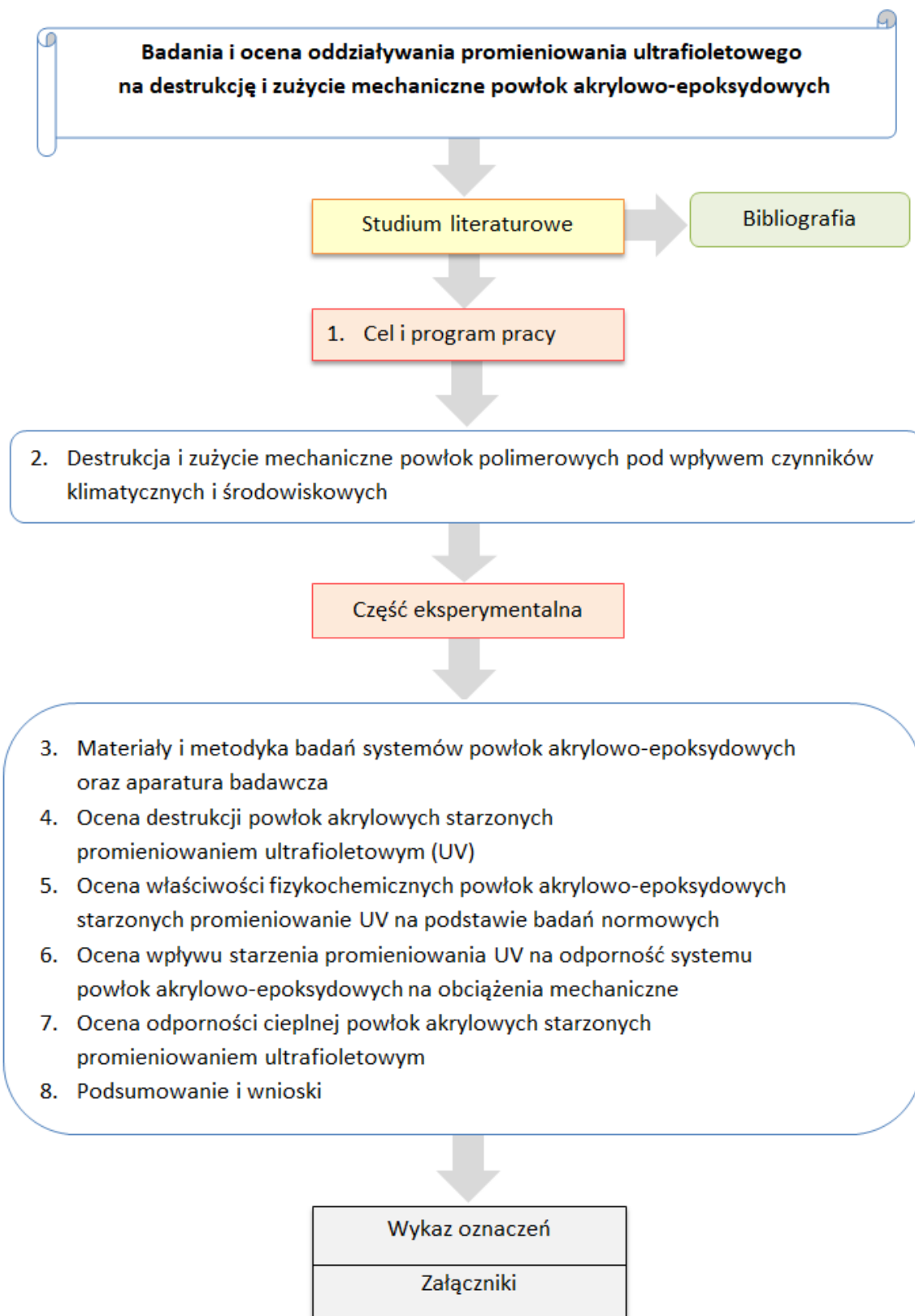
W wyniku przeprowadzonej powyżej analizy wpływu promieniowania UV na właściwości fizykochemiczne powłok polimerowych należy stwierdzić, że uzyskanie obiektywnej ich oceny wymaga prowadzenia badań wielokryterialnych, których metodyka została przedstawiona w niniejszej rozprawie. Pozwoliło to na efektywną ocenę stopnia destrukcji, jak również umożliwiło ocenę odporności na zużycie mechaniczne badanych powłokowych systemów akrylowo-epoksydowych.

## **1. Cel pracy i program pracy**

Głównym celem pracy były badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych.

Osiągnięcie głównego celu pracy wymagało realizacji celów cząstkowych, takich jak:

1. Analiza procesów destrukcji oraz zużycia mechanicznego powłok polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych, na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego (rozdział 2).
2. Opracowanie technologii nanoszenia powłok akrylowo-epoksydowych (rozdział 3).
3. Wybór metod badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych oraz aparatury badawczej (rozdział 3).
4. Opracowanie procedur badawczych powłok akrylowo-epoksydowych (rozdziały 4÷7).
5. Ocena wpływu starzenia powłok akrylowych promieniowaniem ultrafioletowym na ich: morfologię, topografię, strukturę chemiczną oraz stan energetyczny powierzchni (rozdział 4).
6. Ocena właściwości fizykochemicznych (takich jak: grubość, twardość, chropowatość powierzchni, połysk) powłok akrylowo-epoksydowych, poddanych starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym (rozdział 5).
7. Ocena odporności cieplnej powłok akrylowych poddanych starzonym promieniowaniem ultrafioletowym (rozdział 6).
8. Ocena odporności mechanicznej (na: zarysowanie, zginanie, uderzenie) powłok akrylowo-epoksydowych poddanych oddziaływaniu promieniowaniem ultrafioletowym (rozdział 7).



Rys. 1.1. Program pracy

## **2. Destrukcja i zużycie mechaniczne powłok polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych**

Powszechną i skuteczną metodą ochrony powierzchni nadwozi samochodowych przed niszczącym oddziaływaniem środowiska eksploatacji jest zabezpieczanie ich powierzchni za pomocą dekoracyjno-ochronnych powłok polimerowych [16, 22, 27, 43, 63, 64, 88, 91].

Z uwagi na szereg zalet, zastosowanie powłok polimerowych, których udział w obszarze wszystkich powłok stanowi ponad 80%, rośnie progresywnie. Do ich głównych zalet zalicza się: odporność na korozję elektrochemiczną, dobre właściwości adhezyjne powłoki podkładowej, mały ciężar właściwy, korzystne właściwości izolacyjne (cieplne, akustyczne i elektryczne), a także możliwość nanoszenia powłok nieograniczoną rozmiarami zabezpieczanego elementu.

Z uwagi na odporność na oddziaływanie czynników klimatycznych i wysokie właściwości mechaniczne szerokie zastosowanie w technice znalazły powłoki akrylowe jako powłoki dekoracyjno-ochronne nadwozi samochodowych, ale również jako zabezpieczania ochronne użytkowanych w naturalnych warunkach eksploatacji różnego typu konstrukcji stalowych, jak również betonowych. Celem dodatkowej poprawy ich odporności na starzenie, przede wszystkim pod wpływem promieniowania UV, wprowadza się do ich struktury fotostabilizatory ekranujące (ZnO, TiO<sub>2</sub>, MgO, sadzę), jak również fotostabilizatory absorbujące słoneczne promienie UV (ponadto nietworzące wolnych rodników inicjujących reakcje utleniania), do których należy bezotriazol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>) [72, 109÷111].

Należy zauważyć, że zawartość napętniaczy w strukturze powłok polimerowych nie może być dowolna, ponieważ uwarunkowana jest możliwością otoczenia każdego ziarna tworzywem powłokotwórczym. Jeżeli ten warunek nie jest spełniony obserwuje się wówczas niedostateczną szczelność powłok, jak również obniżone są w tym przypadku ich właściwości mechaniczne (moduł Younga, wydłużenie względne, odporność na: uderzenie, zginanie, pękanie) [31].

Stosowane w lakiernictwie samochodowym systemy powłok dekoracyjno-ochronnych, zwykle składają się z trzech rodzajów warstw powłokowych: nawierzchniowej, pośredniej (popularnie nazywanej bazą) i podkładowej. Zadaniem powłoki podkładowej jest ochrona antykorozyjna na ogół stalowego podłoża.



Powłoka pośrednia, przede wszystkim, zapewnia systemowi powłokowemu szczelność i wymagane właściwości fizykochemiczne, jak również nadaje mu odpowiednią barwę. Natomiast powłoka nawierzchniowa (uzyskiwana z przezroczystego oraz bezbarwnego lakieru) nadaje powłoce połysk, jak również separuje warstwę pośrednią od otoczenia.

Zgodnie z zaleceniami proekologicznymi coraz częściej do wytwarzania powłok polimerowych stosowane są farby wodne [3, 17, 35, 89] oraz proszkowe [81, 91, 95], jak również wprowadzane jest utwardzanie powłok pod wpływem promieniowania ultrafioletowego (UV) [11, 12, 20, 25, 105].

Grubość systemów dekoracyjno-ochronnych powłok polimerowych, nakładanych (w procesie produkcji samochodów) na powierzchnię nadwozia, zawiera się w przedziale (80÷160)  $\mu\text{m}$ . Natomiast sumaryczna grubość systemu powłokowego, uzyskiwanego w warsztacie lakierniczym może, wraz z warstwą szpachlową, wynosić do 500  $\mu\text{m}$  [104].

Nadwozia samochodowe na ogół wykonywane są z blachy stalowej, zwykle o grubości zawierającej się w przedziale (0,6÷2,5) mm. Należy podkreślić, że coraz częściej blachy stalowe powlekane są w procesie produkcji powłokami cynkowymi o grubości (7÷10)  $\mu\text{m}$ , zwiększającymi ich odporność korozyjną [58].

Podczas użytkowania na dekoracyjno-ochronne powłoki polimerowe nadwozi samochodowych mogą destrukcyjnie i zarazem synergicznie [6] oddziaływać czynniki klimatyczne [9, 18, 30, 33, 47÷49, 86, 87], szczególnie słoneczne promieniowanie ultrafioletowe [7, 8, 19, 38, 73, 79, 98], a także wilgoć w postaci różnego typu opadów [69, 70, 80, 97].

Na destrukcję powłok mają również wpływ czynniki środowiskowe, takie jak: solanka, opady kwaśnego deszczu, a także samochodowe płyny eksploatacyjne, w tym: benzyna, olej napędowy [50], kwas akumulatorowy [52], płyn hamulcowy, płyn do mycia szyb [51].

Z uwagi na niewystarczający zbiór informacji, dotyczących rozwoju procesów destrukcji powłok polimerowych w wyniku oddziaływania czynników klimatycznych i/lub czynników środowiskowych, dotychczas nie opracowano metody prognozowania ich trwałości eksploatacyjnej. Wynika to z faktu, że elementy systemu Środowisko Eksploatacji – Powłoka – Podłoże Powłoki podlegają ciągłym zmianom.

Intensywnie zmieniają się czynniki klimatyczne, związane z ociepleniem klimatu oraz z istnieniem dziury ozonowej, która przyczynia się do wzrostu natężenia słonecznego promieniowania ultrafioletowego). Z uwagi na intensywny rozwój technologii (w tym nanotechnologii) w sektorze farb i lakierów, ich receptura w tym stuleciu ulega ewolucji średnio co pięć lat [104]. Ponadto, coraz częściej podłoże powłok polimerowych stanowią materiały konstrukcyjne nowej generacji, którymi są materiały kompozytowe [43]. Dlatego istnieje konieczność stałego prowadzenia przyspieszonych badań skuteczności ochronnej nowo wytwarzanych powłok polimerowych [24, 45, 46, 53, 73, 90, 98, 104]. Pozwalają one, między innymi, na wyznaczenie trwałości połączeń adhezyjnych powłoki z podłożem, warunkujących ich właściwości ochronne [4, 13, 20, 21, 61, 62, 66÷68, 93, 102, 105, 107].

Znaczną poprawę trwałości eksploatacyjnej ochronno-dekoracyjnych powłok nadwozi samochodowych zawdzięcza się modyfikacji powłok napełniaczami [10, 14, 15, 17, 31, 40, 103], a także na skutek wdrożenia nanotechnologii w procesie wytwarzania farb i lakierów używanych w lakiernictwie samochodowym [5, 12, 22, 29, 34, 37, 41, 44, 54, 74, 75, 78]. Do modyfikacji właściwości fizykochemicznych powłok akrylowych przeważnie stosowane są nanonapełniacze w postaci ditlenku tytanu [1, 32, 72, 84] ditlenku krzemu [10, 23, 25, 55, 57, 59, 82, 96] oraz tritlenku aluminium [94]. Wzmacniają one odporność powłok na oddziaływanie czynników środowiskowych, w tym obciążeń cieplnych [54] oraz mechanicznych, ograniczając ich zużywanie na skutek: ścierania, zarysowania, erozji, pęknięcia i zginania [40÷45, 59, 60].

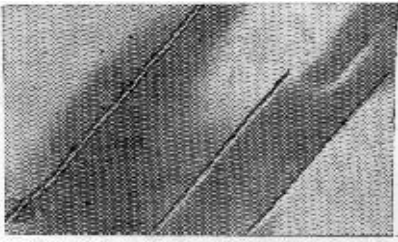
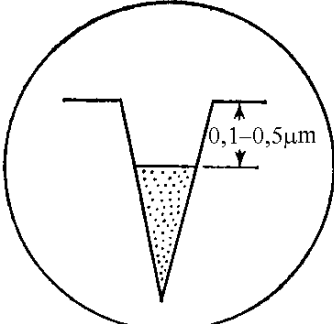
Nanonapełniacze zawarte w warstwie nawierzchniowej oraz pośredniej, pochłaniając lub odbijając słoneczne promieniowanie ultrafioletowe, ograniczają niszczenie polimerowego tworzywa powłokotwórczego [2, 101]. Prócz tego nanonapełniacze spowalniają i ograniczają migrację wilgoci oraz mediów agresywnych w głąb powłok, na skutek wzrostu ich szczelności i hydrofobowości [14, 28, 57, 100]. Natomiast wprowadzenie do składu powłok nanocząstek srebra [54] dodatkowo zwiększa ich odporność na korozję biologiczną [106].

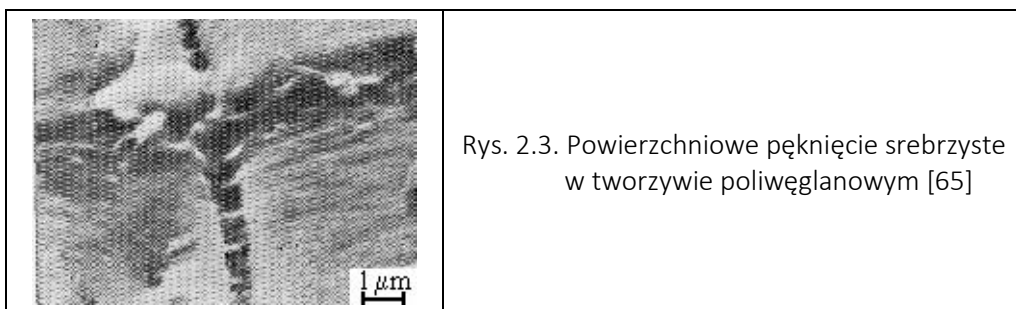
Celem zapobieżenia aglomeracji ziaren napełniaczy oraz pigmentów (szczególnie intensywnie zachodzącej w przypadku charakteryzujących się znaczną energią powierzchniową nanoziaren) oraz dążąc do uzyskania ich równomiernego rozproszenia

w żywicy powłokotwórczej, powierzchnię ziaren nanonapełniaczy powleka się silanami [26, 83].

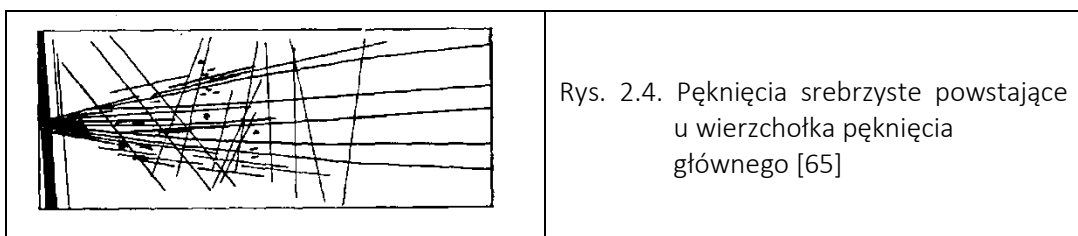
Czynnikiem klimatycznym powodującym znaczną destrukcję powierzchni dekoracyjno-ochronnych powłok polimerowych nadwozi samochodowych jest promieniowanie słoneczne, a zwłaszcza zawarte w nim promieniowanie ultrafioletowe UV-A, o długości fali (315÷400) nm. Przyczynia się ono do fotoutleniania powierzchniowych warstw powłok polimerowych. Proces ten ma charakter rodnikowy, intensyfikujący rozwój w strukturze powłok porów i/lub pęknięć, w tym pęknięć srebrzystych [65, 71].

W literaturze [65] opisano trzy rodzaje pęknięć srebrzystych elementów, wykonanych z tworzyw polimerowych: powierzchniowe, wewnętrzne i u wierzchołka pęknięcia głównego. Pęknięcia powierzchniowe mają długość około 10 mm i znacznie mniejszą szerokość, bo 0,1÷1  $\mu\text{m}$  (rys. 2.1, 2.2). Mają one kształt trójkątnych rowków i mogą rozwijać się w głąb elementu wykonanego z tworzywa polimerowego, osiągając głębokość wynoszącą dziesiątki milimetrów (rys. 2.3). Pęknięcia te generowane są w kierunku prostopadłym do kierunku rozciągania.

	<p>Rys. 2.1. Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste, powstałe na skutek rozciągania próbki poliwęglanu starzonej metanolem [65]</p>
	<p>Rys. 2.2. Schemat profilu powierzchniowego pęknięcia srebrzystego [65]</p>



Pęknięcia srebrzyste powstające u wierzchołka pęknięcia głównego rosną także w kierunku prostopadłym do kierunku rozciągania. Różnią się one jednak od pęknięć powierzchniowych tym, że przecinają całą próbkę na wskroś (rys. 2.4). Szerokość tych pęknięć jest taka sama jak pęknięć powierzchniowych.



Wewnętrzne pęknięcia srebrzyste różnią się od pęknięć powierzchniowych oraz od pęknięć, powstających przy wierzchołku pęknięcia głównego. Ich powstawanie zależy bowiem tylko od obciążenia mechanicznego [65].

Pęknięcia srebrzyste zawierają w swym obszarze zwykle 40÷65% porów, o rozmiarach około 20 nm. Do powstających mikroporów łatwo dyfundują media agresywne, co w efekcie końcowym niszcząco wpływa na połączenie adhezyjne powłoki z podłożem [65].

Liczba i rodzaj powierzchniowych pęknięć srebrzystych zależą od masy cząsteczkowej polimeru. W polimerach o małej masie cząsteczkowej tworzy się mało pęknięć, ale o znacznych rozmiarach, zaś polimery o dużej masie cząsteczkowej cechują pęknięcia liczniejsze, lecz mniejsze. Na liczbę i rodzaj pęknięć ma także wpływ sposób przygotowania powierzchni. Im mniejsza jest chropowatość powierzchni, tym pęknięcia są mniejsze i liczniejsze. Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste zależą również od chemicznego oddziaływania otaczającego środowiska (w postaci gazów oraz cieczy). Na ich tworzenie istotny wpływ mają defekty występujące na powierzchni i wewnątrz materiału

polimerowego. Na ogół pękanie zaczyna się od wad, takich jak mikropęknięcia (mikroszczeliny), rysy. Należy podkreślić, że elementy wykonane z polimerów, zawierające w swej strukturze pęknięcia srebrzyste, mogą jeszcze przenosić obciążenia mechaniczne. Na przykład, element wykonany z polistyrenu z takimi pęknięciami może przenosić obciążenie wynoszące 0,02 MPa [65].

W miarę wzrostu naprężeń rozmiary pęknięć powierzchniowych rosną, zaś pory łączą się razem i w efekcie końcowym przekształcają się w pęknięcia rozdzielcze, zwane głównymi [65].

Kontakt powłok polimerowych ze słonecznym promieniowaniem UV przyczynia się (między innymi) do jego utleniania, co znajduje odbicie we wzroście intensywności pasma grup karbonylowych (C=O), występujących w jego widmie FTIR [2, 8, 36, 45, 73, 79, 100]. Zaobserwowano, że utlenione warstwy powierzchniowe powłok cechuje zwiększona kruchość, sprzyjająca wykruszaniu ich fragmentów, co skutkuje wzrostem chropowatości powierzchni [52]. Na eskalację chropowatości powierzchni powłok polimerowych ma również wpływ rozwój powierzchniowych pęknięć srebrzystych [48, 49].

Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na powłoki polimerowe obniża ich odporność na media agresywne, w tym także na płyny eksploatacyjne. Badania wykazały, że rozwój procesów starzeniowych w powłokach polimerowych, poddanych oddziaływaniu czynników klimatycznych skutkuje obniżeniem temperatury początku ich utleniania (ustalanej na podstawie charakterystyk DSC), co dokumentuje zmniejszenie odporności cieplnej powłok [76, 77, 99].

Do czynników powodujących odkształcenie powłoki polimerowej oraz nadwozia należą czynniki erozyjne, na przykład w wyniku uderzeń twardych cząstek w postaci: gradu, żwiru, grudek ziemi, kamieni. Niejednokrotnie jest to uszkodzenie układu powłoka-podłoże wymagające naprawy. Drobniejsze cząstki erozyjne powodują stopniowe ścieranie (zarysowywanie) powłoki polimerowej, prowadzące w efekcie końcowym do jej zdarcia. Powtarzające się cykliczne uderzenia cząstek erozyjnych przyczyniają się do zmęczenia materiału powłokowego, skutkującego zmęczeniowym wykruszaniem składników powłok [39, 42, 45]. W wyniku uderzeń cząstek erozyjnych w powierzchnię powłok polimerowych w ich strukturze chemicznej zachodzą zmiany, na przykład w następstwie pęknięcia wiązań chemicznych, przyczyniając się do wzrostu

mikroporowatości powłok, co skutkuje wzrostem ich podatności na nasiąkanie mediami agresywnymi [39, 42, 45].

Podczas eksploatacji na nadwozia samochodów oddziałują różnego typu media agresywne, takie jak: kwaśne deszcze, mgła solna, solanka stosowana do odmrażania jezdni, płyny eksploatacyjne (kwas akumulatorowy [52], benzyna, olej napędowy [50], płyn do spryskiwania szyb [51]).

Następstwa oddziaływania mediów agresywnych na powłoki polimerowe w znacznym stopniu zależą od hydrofilowości ich powierzchni, zdeterminowanej wartością kąta zwilżania  $\Theta_c$ . Krople wody na powierzchni o charakterze hydrofilowym rozptywiają się całkowicie i wtedy kąt zwilżania  $\Theta_c=0^\circ$ . Najefektywniejsze pod względem własności ochronnych są powłoki o małej zwilżalności ich powierzchni, charakteryzujące się kątem zwilżania  $\Theta_c=90^\circ\div 180^\circ$ . W przypadku powłok hydrofobowych (kąt  $\Theta_c=180^\circ$ ) zwilżanie wodą ich powierzchni nie występuje [85, 107].

Skutki destrukcyjnego oddziaływania samochodowych płynów eksploatacyjnych na powierzchnię dekoracyjno-ochronnych powłok polimerowych zwiększają się pod wpływem czynników klimatycznych oraz środowiskowych [45]. W pracy [52] wykazano, że poddanie wpływowi kwasu akumulatorowego (w okresie 336 h) powłok uprzednio starzonych klimatycznie w ciągu 2 lat spowodowało zmniejszenie wartości kąta zwilżania  $\Theta_c$  o 16%. Natomiast w przypadku oddziaływania kwasu akumulatorowego na powłoki niestarzone klimatycznie, kąt zwilżania  $\Theta_c$  uległ zmniejszeniu o 14%. Ponadto, poddanie powłok akrylowych oddziaływaniu kwasu akumulatorowego spowodowało zwiększenie ich swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Powłoki akrylowe poddane oddziaływaniu kwasu akumulatorowego charakteryzowały się większą o 40% wartością składowej polarnej SEP niż powłoki, na które to medium nie oddziaływało, co świadczy o ich większej degradacji chemicznej. Natomiast w przypadku powłok uprzednio starzonych klimatycznie a następnie poddanych oddziaływaniu kwasu akumulatorowego przyrost wartości składowej polarnej SEP był większy i wynosił 58%. Starzenie klimatyczne zwiększyło zatem podatność powłok na destrukcję chemiczną, w wyniku wzrostu aktywności chemicznej ich powierzchni [2].

Z przeprowadzonych badań [52] wpływu oddziaływania kwasu akumulatorowego na powłoki akrylowe wynika, że powłoki uprzednio starzone klimatycznie charakteryzują

się większymi wartościami parametrów chropowatości powierzchni, niż powłoki niestarzone. Wiąże się to z większą, w porównaniu z powłokami niestarzonymi, podatnością powłok starzonych klimatycznie na wykruszanie ich fragmentów, spowodowaną destrukcją chemiczną oraz fizyczną materiału powłokowego. Ponadto, zaobserwowano znaczne obniżenie połysku powłok. Był to skutek wzrostu chropowatości ich powierzchni, zwiększającej się wraz z wydłużaniem okresu oddziaływania kwasu akumulatorowego. Należy podkreślić, że powłoki akrylowe, uprzednio starzone klimatycznie w okresie dwu lat, wykazały większy ubytek połysku, niż powłoki niestarzone klimatycznie [52].

Powierzchnię powłok polimerowych mogą także niszczyć różnego typu mikroorganizmy (wirusy, bakterie, glony, grzyby pleśniowe). Osiadają one w mikrozagłębieniach powierzchni powłok, przyczyniając się do powstawania w nich wytrawień powierzchniowych, które w kolejnych etapach rozwoju mogą ewaluować w krater, sięgające nawet do podłoża. Wtedy powłoka traci własności barierowe, przestając chronić podłoże przed destrukcyjnym oddziaływaniem mediów agresywnych, a także mikroorganizmów. Mikroorganizmy osiedlające się na podłożu powłok mogą spowodować, tak jak i media agresywne, rozwój korozji podpowłokowej, przyczyniając się do utraty adhezji powłok [106].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych systemów powłok akrylowo-epoksydowych (stosowanych w renowacyjnym malowaniu nadwozi samochodowych), które poddano przyspieszonemu starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym, modelującym słoneczne promieniowanie UV.

Ustalenie kinetyki procesów starzeniowych powłok wymaga prowadzenia badań niekonwencjonalnych [2, 8, 19, 76, 79, 85, 87, 91, 92, 95, 90, 98, 99, 100, 105, 107], pozwalających na ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok, zachodzących pod wpływem czynników eksploatacyjnych. W niniejszej pracy do oceny zmian w strukturze chemicznej wykorzystano wyniki spektroskopowych badań w podczerwieni FTIR. Natomiast badania wykonane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC posłużyły do ustalenia odporności cieplnej powłok. Do wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej powłok akrylowych wykorzystano wyniki badań kąta ( $\theta_C$ ) zwilżania powierzchni powłok cieczami modelowymi (wodą lub diiodometanem), zrealizowane za pomocą Goniometru 190 CA

(produkcji RAMÉ-HART Instrument Co.). Do oceny stanu powierzchni powłok zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy (Hitachi SU-70) oraz mikroskop interferometryczny (Talysurf CCI firmy Taylor Hobson).



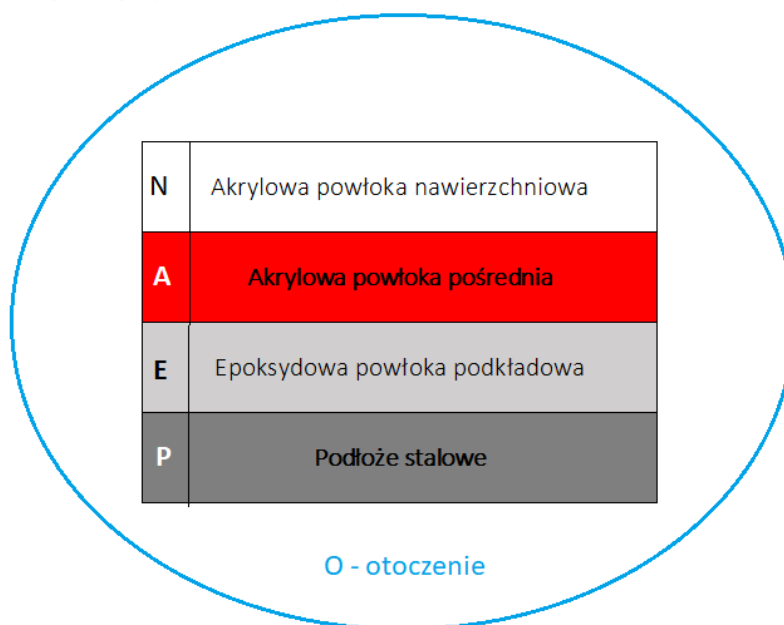
### 3. Materiały i metodyka badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych oraz aparatura badawcza

#### 3.1. Technologia otrzymywania systemów powłok akrylowo-epoksydowych

Badaniom poddano systemy powłok akrylowo-epoksydowych, które są powszechnie stosowane w zakładach naprawczych podczas renowacji uszkodzonych powłok ochronno-dekoracyjnych nadwozi samochodowych. Badano systemy powłok akrylowo-epoksydowych, (w tekście pracy skrótowo nazywane powłokami akrylowo-epoksydowymi), opisane zależnością 3.1:

$$S=\{(E, B, A, P, O), R\} \quad (3.1)$$

(N, A, E, P, O) – elementy systemu,  
 N - akrylowa powłoka nawierzchniowa,  
 A – akrylowa powłoka pośrednia (tzw. baza),  
 E- epoksydowa powłoka podkładowa,  
 P – podłoże (płytki) stalowa,  
 O – otoczenie (narażenia eksploatacyjne, np. promieniowanie UV),  
 R – relacje między elementami systemu.



Rys. 3.1. Struktura badanych systemów powłok akrylowo-epoksydowych

Epoksydowe powłoki podkładowe były naniesione na powierzchnię płytek stalowych o wymiarach (160 x 80 x 2) mm. Płytki wycięto z blachy, otrzymanej ze stali konstrukcyjnej, uspokojonej S 235 JRG 2 (wg PN-EN 10025-1: 2007). Przed naniesieniem warstwy podkładowej, powierzchnię płytek stalowych czyszczono ręczną szlifierką oscylacyjną o skoku 5 mm, stosując papier ścierny o gradacji: P120, P150, P240. Następnie

próbki stalowe odtłuszczano rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym. Zastosowano oscylacyjną szlifierkę pneumatyczną NTools AS 15050, przedstawioną na rysunku 3.2, posiadającą regulację obrotów w zakresie 0-12000 rpm oraz maksymalne zużycie powietrza wynoszące 340 l/min.



Rys. 3.2. Szlifierka pneumatyczna NTools AS 15050

Próbki systemów powłokowych uzyskano metodą natrysku pneumatycznego, nanosząc na powierzchnię płytek stalowych kolejno trzy rodzaje chemoutwardzalnych powłok polimerowych: epoksydową powłokę podkładową (barwy szarej), akrylową powłokę pośrednią (nadającą systemowi powłokowemu barwę czerwoną) oraz przezroczystą (bezbarwną) akrylową powłokę nawierzchniową (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Próbki z systemem powłok akrylowo-epoksydowych naniesione pistoletem pneumatycznym na powierzchnię płytek stalowych

Do wytworzenia systemów powłok zastosowano pistolet wysokociśnieniowy GTI PRO LITE firmy AP Devilbiss (w technologii High Efficiency, zapewniającej wysoką wydajność nanoszenia materiału lakierniczego), stosując ciśnienie 2,0 bar i szerokość strumienia 290 ÷ 310 mm (rys. 3.4). Odległość pistoletu od malowanej powierzchni powłok wynosiła 20 cm.



Rys. 3.4. Pistolet wysokociśnieniowy GTI PRO LITE firmy AP Devilbiss (w technologii High Efficiency)

Stosunek objętości lakieru akrylowego (stosowanego do wytworzenia warstwy nawierzchniowej) do objętości utwardzacza wyniósł 2:1. Taki sam był stosunek objętości farby akrylowej do objętości utwardzacza w przypadku wykonania powłoki pośredniej. Natomiast stosunek objętości farby epoksydowej (użytej do uzyskania warstwy podkładowej) do objętości utwardzacza wyniósł 1:1.

Akrylowa powłoka pośrednia o barwie czerwonej była pigmentowana nanocząstkami tritlenku żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (tzw. czerwieni żelazową). Ponadto zawierała w swym składzie nanonapełniacz w postaci ziaren ditlenku tytanu, który poprawia odporność powłok na oddziaływanie słonecznego promieniowania ultrafioletowego, a także na ich szczelność. Natomiast epoksydowa powłoka podkładowa była modyfikowana cynkiem, zapewniającym powłoce właściwości antykorozyjne. Średnia grubość całego systemu powłokowego (niestarzonego) wynosiła  $127 \pm 1 \mu\text{m}$ .

Systemy powłok aplikowano w temperaturze pokojowej, przy wilgotności powietrza nieprzekraczającej 80%. Powłoki suszono promiennikiem podczerwieni (MSW Motor Technics, o łącznej mocy 2200 W) w okresie 40 minut w temperaturze 55 °C.

Promiennik ten emitował promieniowanie krótkofalowe, o długości fali elektromagnetycznej zawierające się w przedziale  $(0,76\div 2,00)\ \mu\text{m}$ . Promieniowanie podczerwone w tym przypadku przenikało w głąb powłok akrylowo-epoksydowych, aż do podłoża stalowego, dzięki czemu powłoka była suszona równocześnie od wewnętrznej do zewnętrznej warstwy. Stosując metodę suszenia powłok przy użyciu krótkofalowych promienników podczerwieni, uzyskano efektywne utwardzenie wszystkich warstw. Podczas suszenia krótkofalowymi promiennikami w podczerwieni uwalniane były zawarte w powłokach rozpuszczalniki. Jednak w trakcie suszenia nie obserwowano powstawania na powierzchni powłok pęcherzy oraz zmarszczeń. Ponadto dekoracyjna warstwa nawierzchniowa pozbawiona była mikropęknięć. Stanowisko do suszenia powłok promiennikami podczerwieni przedstawiono na rysunku 3.5.



Rys. 3.5. Stanowisko suszenia promiennikami podczerwieni pneumatycznie naniesionych na podłożu stalowym powłok akrylowo-epoksydowych

Przed rozpoczęciem badań systemy powłokowe aklimatyzowano w okresie 20 dni, w temperaturze  $20\pm 2^\circ\text{C}$  (PN-EN 23270: 1993).

W badaniach wykorzystano 50 próbek (o barwie czerwonej) powłok akrylowo-epoksydowych, naniesionych na powierzchnię płytek stalowych o wymiarach  $(160 \times 80 \times 2)$  mm.

### 3.2. Metodyka badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych i aparatura badawcza

Uwzględnione w pracy metody badań normowych właściwości fizykochemicznych powłok, wraz z aparaturą badawczą przedstawiono w tabeli 3.1, zaś w tabeli 3.2. zawarto zastosowane metody niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowych.

Tabela 3.1. Metody normowych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo - epoksydowych

Rodzaj metody badań Numer normy	Aparatura
Metoda badania grubości powłok PN-EN ISO 2808:2008	Czujnik Mega-Check FE (firmy List-magnetik)
Metoda ołówkowa badania twardości powłok PN-EN ISO 15184:2020-07	Zestaw ołówków 6B÷9H oraz przyrząd do wyznaczenia twardości metodą ołówkową
Metoda badania twardości wg Buchholza PN-EN ISO 2815:2004	Twardościomierz (wg Buchholza) (firmy Erichsen)
Metoda badania struktury geometrycznej powierzchni powłok PN-M-04251:1987; PN-EN ISO 8501-1:2008	Tester Hommel T500 (firmy Hommelwerke)
Badanie adhezji powłok metodą siatki nacięć PN-EN ISO 2409: 2021-03	Nóż krążkowy
Metoda badania połysku powłok polimerowych PN-EN ISO 2813:2001	Połyskomierz NOVO-GLOSS (firmy Elcometer)
Metoda badania odporności na uderzenie powłok polimerowych PN-EN ISO 6272-1:2011	Aparat do badania odporności na uderzenie
Badanie odporności na zarysowanie powierzchni powłok polimerowych PN-EN ISO 1518-1:2019-07	Aparat Elcometer 3000 Clemen
Badania odporności na zginanie powłok polimerowych PN-EN ISO 6860:2006	Aparat ze sworzniem stożkowym

Tabela 3.2. Metody niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowych

Rodzaj metody badań	Aparatura	Numer rysunku
Badania mikroskopowe powierzchni powłok z zastosowaniem SEM	Skaningowy mikroskop elektronowy SU-70, z przystawką EDS	3.6
Badanie struktury i topografii powierzchni powłok	Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI	3.7
Metoda badania charakterystyk DSC	LABSystem SETARM TG DSC	3.8
Metoda spektroskopowych badań w podczerwieni FTIR	Spektrofotometru FT-IR 6200	3.9
Metoda badania kąta zwilżania powłok cieczą pomiarową	Miernik kąta zwilżania Goniometr 190 CA	3.10

### **Badania mikroskopowe powierzchni powłok z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej**

W badaniach morfologii powierzchni powłok akrylowo-epoksydowych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy SU-70 (firmy Hitachi). Mikroskop charakteryzuje się wysoką rozdzielczością (do 1 nm). Wyposażony jest w dwa detektory elektronów wtórnych (SE) oraz detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE), który pozwala obrazować (z wysoką czułością) różnice gęstości materiału. Mikroskop ponadto zawiera detektor promieniowania charakterystycznego EDX oraz układ do katodoluminescencji GATAN Mono CL3. Dzięki takiej konfiguracji mikroskop pozwala na prowadzenie kompleksowych badań korelacji między mikrostrukturą, składem chemicznym i właściwościami optycznymi powłok polimerowych (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową model SU-70 (firmy Hitachi) z mikroanalizatorem rentgenowskim firmy Thermo Scientific

Tak skonfigurowany mikroskop pozwala na uzyskanie obrazów SEM o wysokiej rozdzielczości (1 nm) oraz wykonanie następujących analiz EDS: punktowej, liniowej oraz rozkładu pierwiastków (*ang. mapping*), występujących na badanej powierzchni powłoki polimerowej.

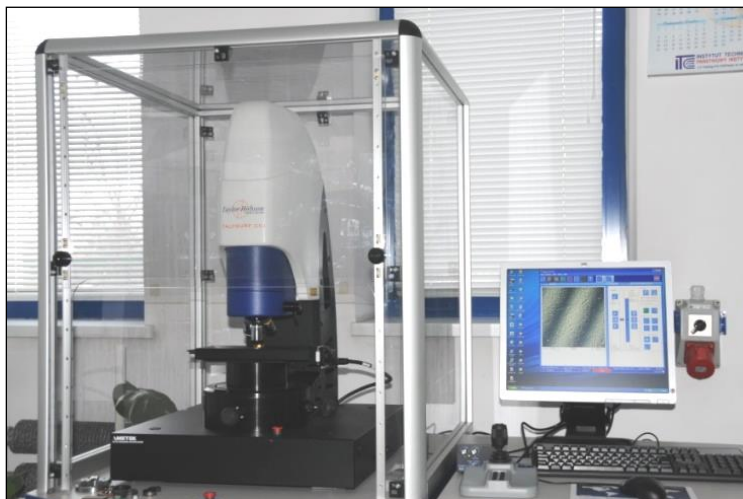
Analizę punktową zastosowano do wyznaczenia składu pierwiastkowego powłoki polimerowej. W tym celu dokonano analizy widm natężenia promieniowania X w postaci pików, odpowiadających określonym wartościom energii wzbudzenia poszczególnych pierwiastków. Zgodnie z powyższym uzyskano widma promieniowania rentgenowskiego (Rtg) charakterystyczne dla danego pierwiastka oraz dokonano ich analizy jakościowej oraz ilościowej. Analizę ilościową i jakościową EDS wykonano metodą bezwzorcową. Parametry badań SEM/EDS opisano w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Parametry badań SEM

1.	Napięcie przyspieszające	15 kV
2.	Rodzaj próżni	$10^{-8}$ Pa
3.	Odległość od badanej powierzchni	15 mm (kąt padania wiązki $30^{\circ}$ )
4.	Zastosowane powiększenia	500x, 1000x, 2000x, 3000x, 4000x, 5000x

### **Metoda badania struktury geometrycznej i topografii powierzchni powłok**

Do badań struktury geometrycznej oraz topografii powierzchni powłok posłużył mikroskop interferometryczny Talysurf CCI, umożliwiający pomiar chropowatości i falistości metodą optyczną (rys. 3.7).



Rys. 3.7. Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI firmy Taylor Hobson

Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI dysponuje specjalistycznym oprogramowaniem metrologicznym TalyMap Platinum v. 6.1, umożliwiającym analizę powierzchni w systemie 3D oraz profilu w systemie 2D. Wynikiem pomiaru jest obraz interferometryczny (mapa) powierzchni o wysokiej rozdzielczości, wynoszącej 0,01 nm w osi Z. Mikroskop zastosowano do zobrazowania struktury geometrycznej badanej powierzchni powłok polimerowych w systemach 3D i 2D. Wyniki badań WLIM (White Light Interference Microscope) ukształtowania powierzchni powłoki przedstawiono w postaci obrazów 3D i profilu 2D.

### **Metoda badań odporności cieplnej powłok akrylowych**

Zastosowana w badaniach odporności cieplnej starzonych promieniowaniem UV powłok akrylowych metoda różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC – differential scanning calorimetry) jest obecnie najczęściej wykorzystywaną techniką termoanalityczną polimerów.

Charakterystyki DSC powłok akrylowych wyznaczono za pomocą aparatu LABSystem SETARAM TG DSC (rys. 3.8).





Rys. 3.8. Analizator termiczny LABSystem SETARAM TG DSC

Badania przeprowadzono ze stałą szybkością wzrostu temperatury, w warunkach dynamicznych, w atmosferze gazu utleniającego, którym był tlen (tab. 3.4). Próbki (w postaci proszku) uzyskano w wyniku ścierania skalpelem powierzchniowej warstwy powłok.

Tabela 3.4. Warunki badań DSC próbek powłok akrylowych

1.	Zakres temperatury	20÷400°C
2.	Szybkość nagrzewania	10°C/min
3.	Atmosfera utleniająca	O <sub>2</sub>
4.	Masa próbki	(3,8 ±0,1) mg

Odporność oksydacyjną badanych kompozycji wyznaczono na podstawie krzywej DSC oceniając temperaturę, przy którym zachodzą pierwsze zmiany energetyczne w próbce.

### **Metoda spektroskopowych badań w podczerwieni FTIR**

Badania spektralne przeprowadzono za pomocą spektrofotometru FTIR 6200 firmy Jasco (Japonia) (rys. 3.9).



Rys. 3.9. Spektrofotometr FT-IR 6200 firmy Jasco (Japonia)

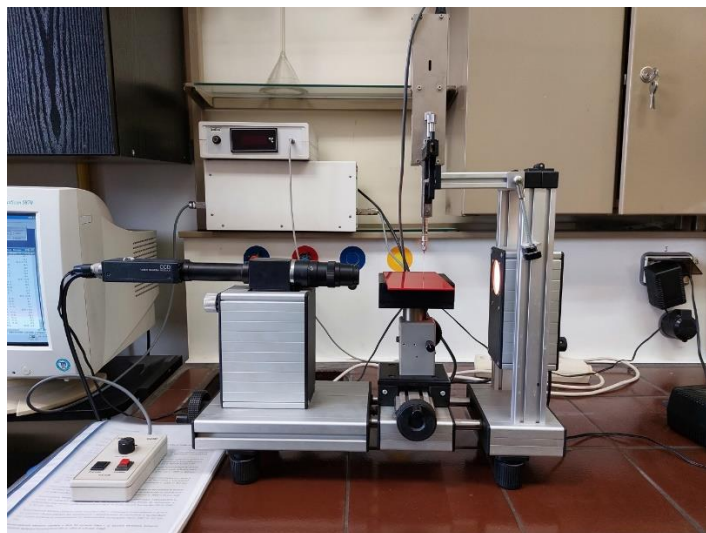
Spektrofotometria oscylacyjna w podczerwieni (IR) jest powszechnie stosowaną metodą badania struktury molekularnej substancji chemicznych, opartą na absorpcji promieniowania z zakresu podczerwieni ( $4000 \div 200 \text{ cm}^{-1}$ ) przez oscylujące fragmenty cząsteczki. Absorbowana energia ulega przekształceniu w energię drgań cząsteczkowych i powoduje zmiany energii oscylacyjnej i rotacyjnej, co znajduje odzwierciedlenie w widmie IR badanej próbki. Wszystkie cząsteczki wykazują pewne drgania charakterystyczne, które można przypisać do określonych wiązań lub grup funkcyjnych [36, 100].

W przeprowadzonych badaniach widma IR rejestrowano metodą odbiciową z wykorzystaniem jednoodbiciowej przystawki ATR z kryształem z diamentu, przy zakresie spektralnym  $4000 \div 600 \text{ cm}^{-1}$ , rozdzielczości wynoszącej  $4 \text{ cm}^{-1}$  oraz liczbie skanów stanowiącej 20. Interpretacji uzyskanych widm dokonano na podstawie tablic korelacyjnych oraz z zastosowaniem danych literaturowych [36, 100].

Oceny zmian w strukturze chemicznej powłok dokonywano na podstawie analizy widm IR, ponieważ metoda spektroskopowych badań w podczerwieni FTIR umożliwia identyfikację związków chemicznych na podstawie ich charakterystycznych pasm występujących w widmach.

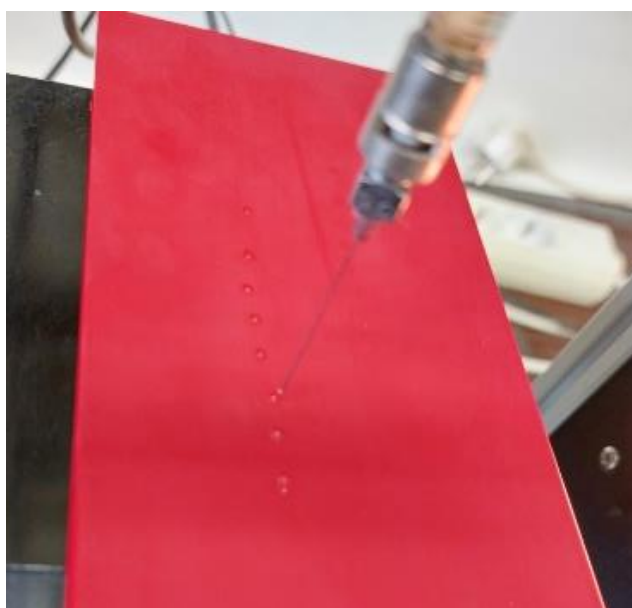
### **Metoda oceny stanu energetycznego powierzchni powłok akrylo-epoksydowych**

Do oceny stanu energetycznego powierzchni powłok wykorzystano wyniki badań kąta zwilżania powierzchni powłok akrylo-epoksydowych cieczami pomiarowymi (wodą i diiodometanem). W badaniach kąta zwilżania powłok cieczą zastosowano Goniometr 190 CA (produkcji RAMÉ-HART Instrument Co.) (rys. 3.10).



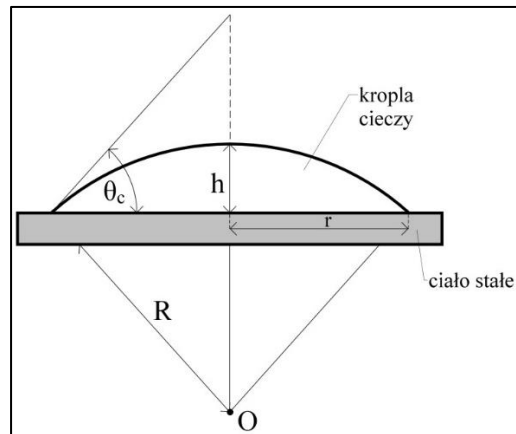
Rys. 3.10. Miernik kąta zwilżania - Goniometr 190 CA produkcji RAMÉ-HART Instrument Co

Badano kąt zwilżania dziesięciu kropli (o objętości 5  $\mu$ l) cieczy wzorcowej (którą była woda lub diiodometan), kolejno nanoszonych mikropipetą na powierzchnię powłok akrylowych (rys. 3.11).



Rys. 3.11. Krople wody naniesione na powierzchnię powłoki akrylo-epoksydowej

Oznaczanie kąta zwilżania  $\theta_c$  cieczą powłok akrylo-epoksydowych opiera się na pomiarze geometrii kropli cieczy modelowych, naniesionych na ich powierzchnię. Wysokość czaszy kulistej ( $h$ ) kropli i jej średnicę ( $d=2r$ ) ustala się, zakładając jej kształt kulisty (rys. 3.12).



Rys. 3.12. Pomiar kąta zwilżania metodą „siedzącej kropli cieczy”

Wysokość czaszy  $h$  wyznacza się z wzoru (3.2):

$$h=R (1- \cos \theta_c) \quad (3.2)$$

gdzie:

$R$  – promień czaszy,

$\theta_c$  – kąt zwilżania powierzchni powłoki cieczą wzorcową.

Promień  $r$  okręgu, na jakim kropla styka się z powierzchnią powłoki oblicza się z wzoru (3.3)

$$r=R \sin \theta_c \quad (3.3)$$

Kąt zwilżania  $\theta_c$  wyznacza się z zależności (3.4):

$$\theta_c =2h/r \quad (3.4)$$

### 3.3. Metoda przyspieszonego starzenia systemów powłok akrylowo-epoksydowych promieniowaniem ultrafioletowym

Celem przeprowadzenia przyspieszonego procesu starzenia systemu powłok akrylowych epoksydowych promieniowaniem ultrafioletowym, umieszczono je w komorze UV w odległości 300 mm od źródła promieniowania (rys. 3.13).



Rys. 3.13. Starzenie powłok akrylowo-epoksydowych pod wpływem promieniowania UV

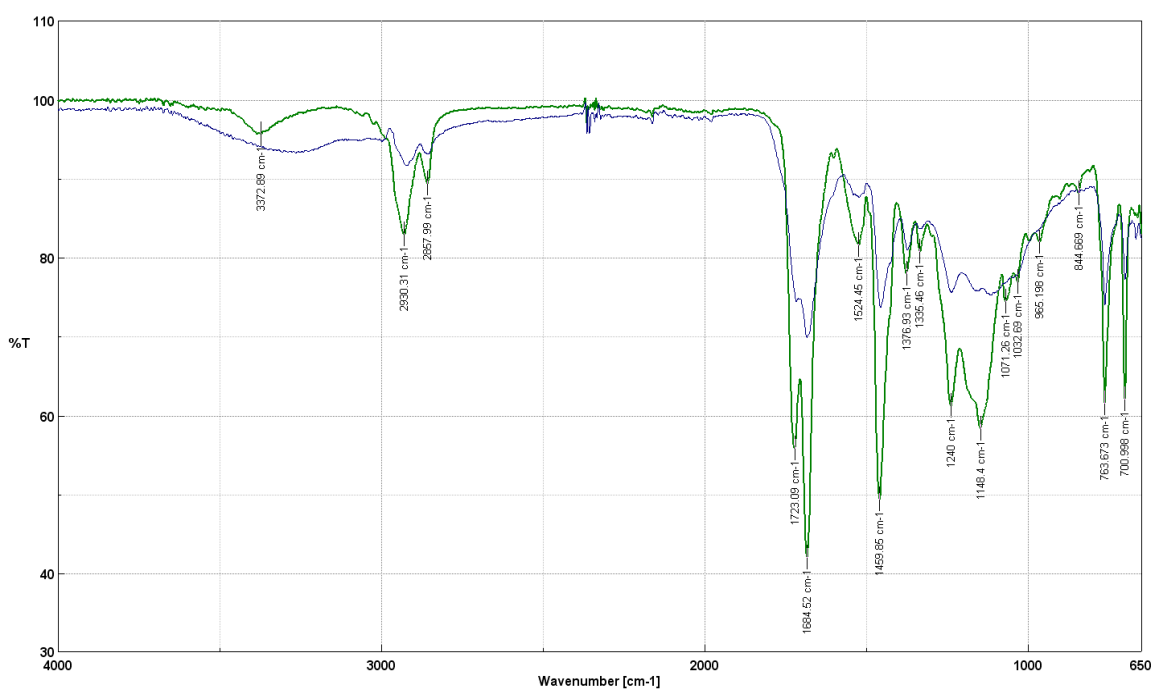
Źródłem promieniowania ultrafioletowego były dwie lampy LRF 250 E40 (bez osłon szklanych, o sumarycznej mocy 500 W). Lampy te emitowały promieniowanie elektromagnetyczne, o długości fali zawierającej się w przedziale 300÷460 nm. Powyższe promieniowanie w przeważającej mierze odpowiadało słonecznemu promieniowaniu UV-A, o długości fali elektromagnetycznej zawierającej się w przedziale (315÷400 nm). Maksymalny okres badań starzeniowych wynosił 1680 h.

Starzeniu promieniowaniem UV ulegają tylko warstwy powierzchniowe, to jest akrylowa warstwa nawierzchniowa oraz akrylowa warstwa pośrednia. Dlatego opisywany w pracy proces starzenia będzie dotyczył tylko warstw akrylowych.

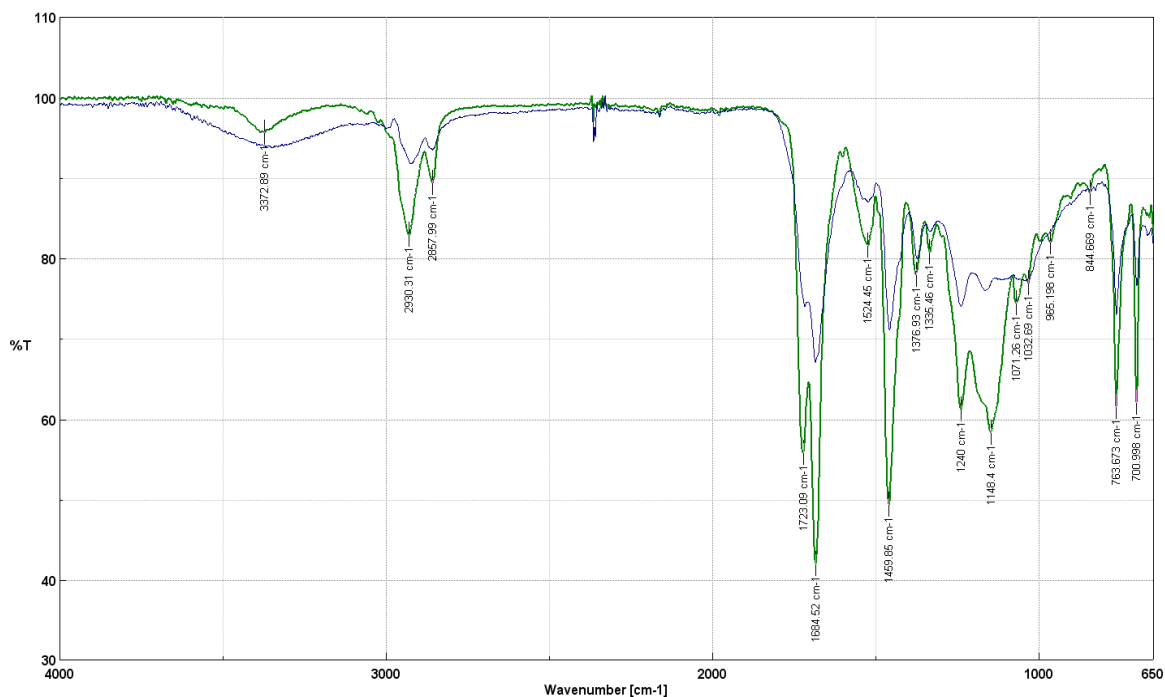
#### 4. Ocena destrukcji powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym

##### 4.1. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na zmiany starzeniowe w strukturze chemicznej powłok akrylowych

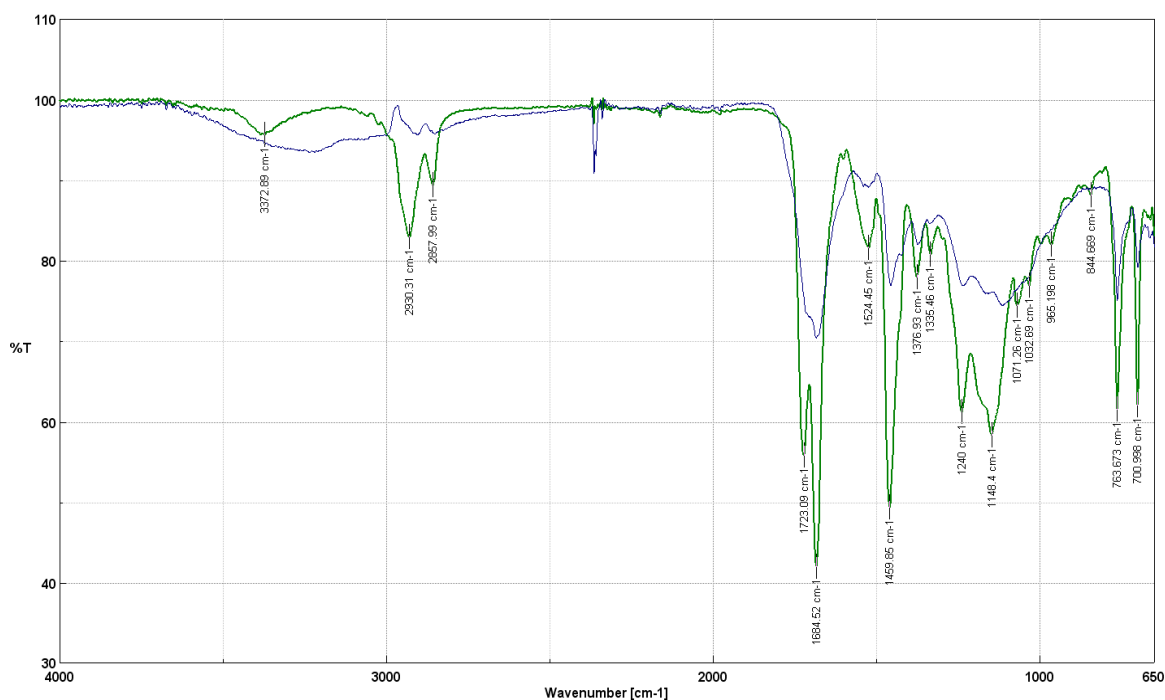
Starzenie powłok akrylowych promieniowaniem UV spowodowało (na ogół) zwiększenie intensywności (występujących w widmie FTIR) charakterystycznych pasm tworzywa akrylowego (rys. 4.1a-d). Świadczy to o zmianach w strukturze chemicznej tworzywa akrylowego, powstałych w efekcie starzenia.



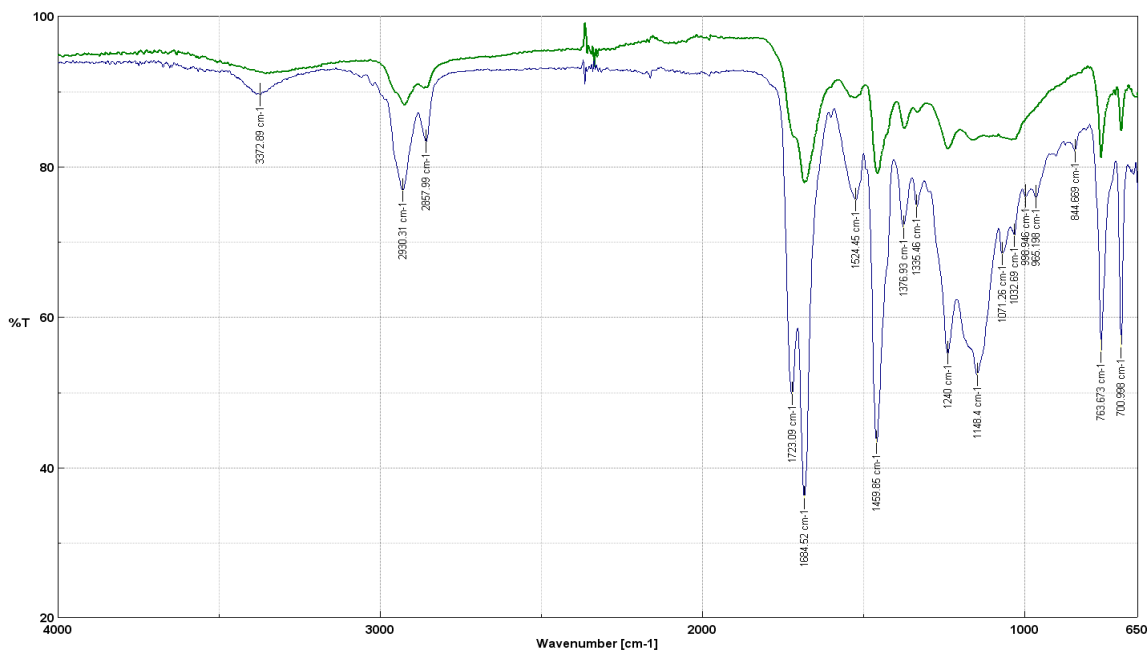
Rys. 4.1a. Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 672 h (krzywa zielona)



Rys. 4.1b. Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzanej (krzywa niebieska) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 1008 h (krzywa zielona)



Rys. 4.1c. Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzanej (krzywa niebieska) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 1344 h (krzywa zielona)



Rys. 4.1d. Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzonej (krzywa zielona) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 1680 h (krzywa niebieska)

Pod wpływem starzenia promieniowaniem UV akrylowe tworzywo powłokotwórcze uległo utlenieniu, o czym świadczy ponad 10-krotne zwiększenie intensywności pasma grup karbonylowych ( $C=O$ ), o wartości maksymalnej tego pasma odpowiadającej liczbie falowej  $1723,09\text{ cm}^{-1}$ , a także ponad 5-krotny wzrost intensywności pasma grup  $OH$  (o piku  $3372,89\text{ cm}^{-1}$ ) (tab. 4.2). Natomiast obserwowane w widmie FTIR zwiększenie zawartości grup  $CH_2$  oraz  $CH_3$  dokumentuje pękanie wiązań chemicznych w akrylowym tworzywie powłokotwórczym [36, 100].

Tabela 4.1. Wartości liczby falowej maksymalnych wartości charakterystycznych pasm, występujących w zarejestrowanych widmach FTIR powłok akrylowych

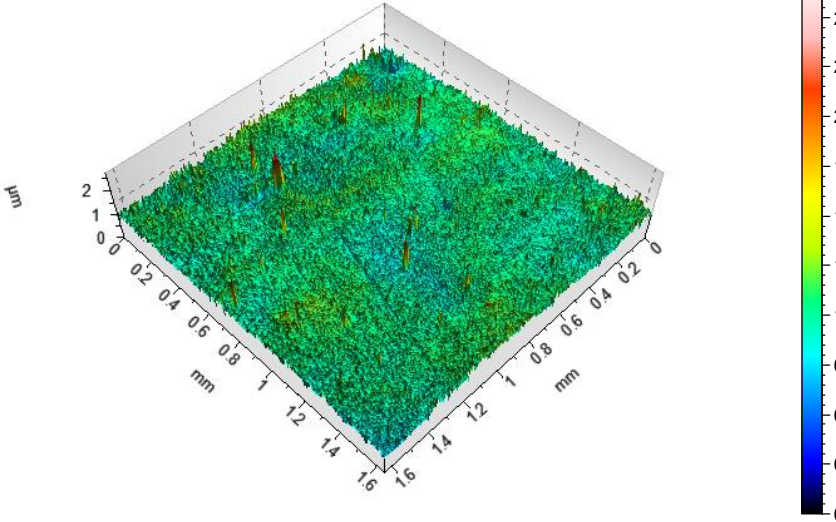
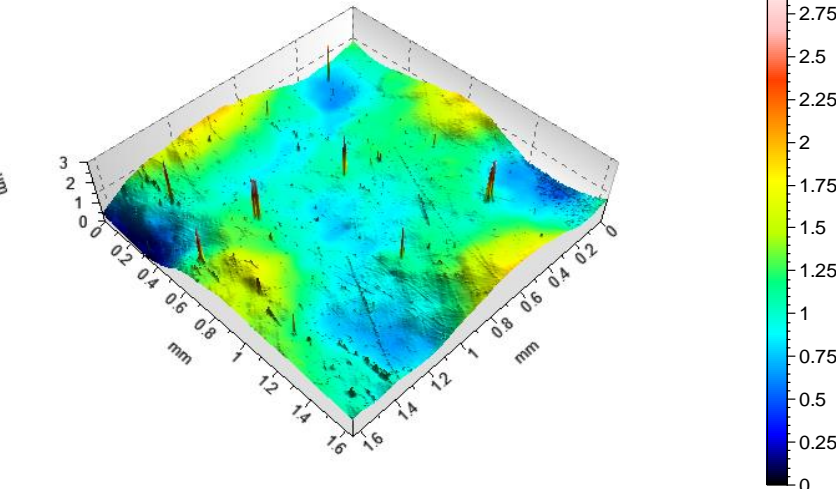
Lp.	Liczba falowa [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rodzaj pasma
1	3372,89	$\nu(OH)$ rozciągające
2	2930,31	$\nu(CH_3)$ asymetryczne
3	2857,99	$\nu(CH_2)$ asymetryczne
4	1723,09	$\nu(C=O)$ pasmo grup karbonylowych
5	1459,85	$\delta(CH_2)$ deformacyjne
6	1148,40	$\nu(C-O)$

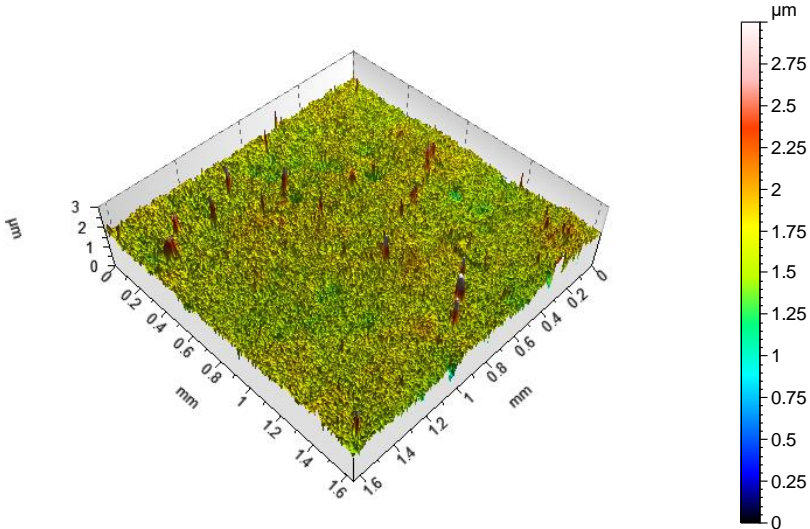
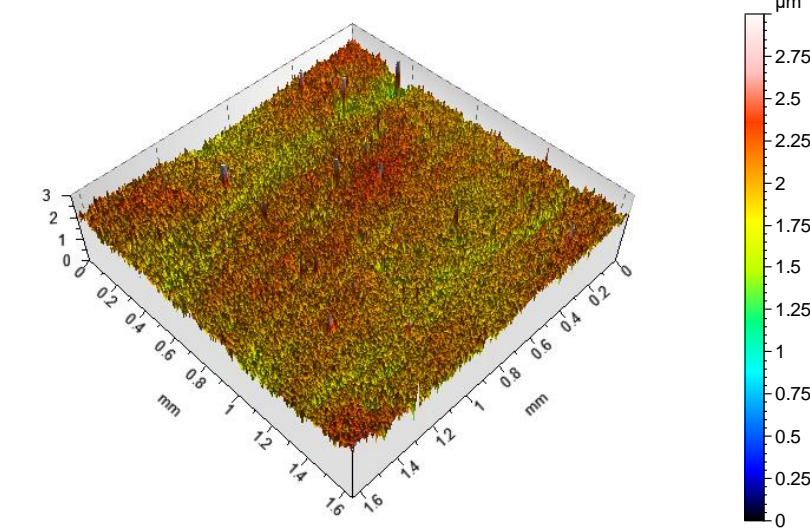


#### 4.2. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na topografię powłok akrylowych

Starzenie powłok akrylowych promieniowaniem UV spowodowało istotne zmiany topografii ich powierzchni (tabela 4.2).

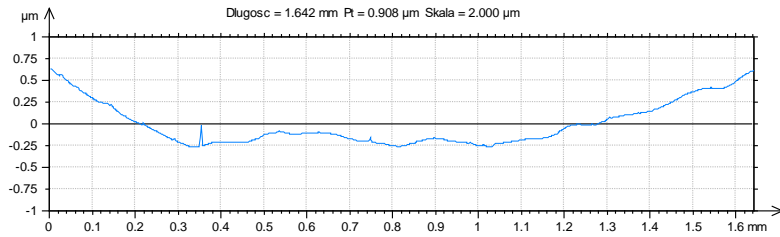
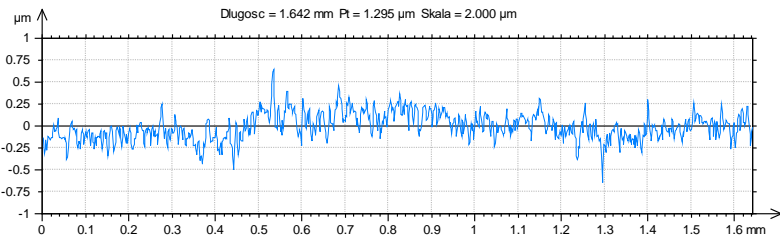
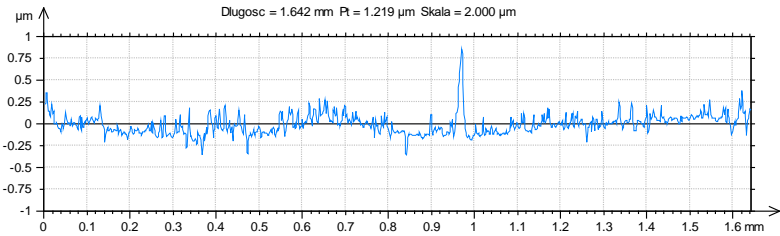
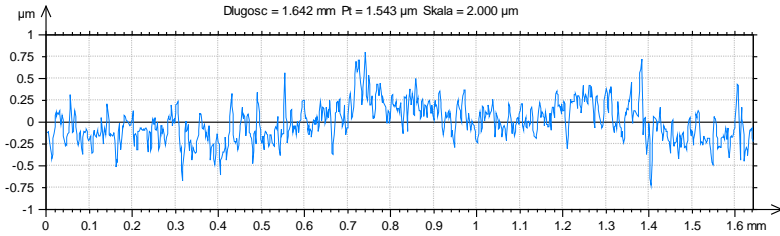
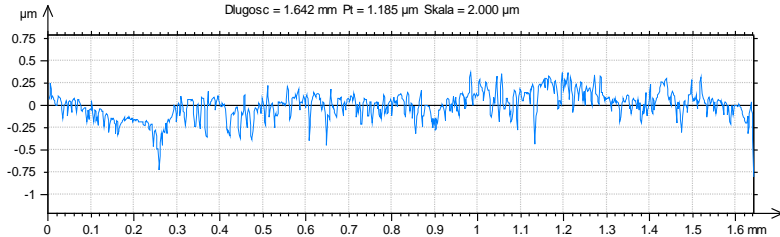
Tabela 4.2. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na topografię ich powierzchni

Okres starzenia $t$ [h]	Widok topografii powierzchni powłoki
0	
672	

Okres starzenia $t$ [h]	Widok topografii powierzchni powłoki
1344	
1680	

Oddziaływanie promieniowania UV przyczyniło się także do istotnych zmian profilu chropowatości powierzchni (tab. 4.3 – rys. 2÷5), w porównaniu z profilem chropowatości powierzchni powłoki niestarzonej (tab. 4.3 – rys. 1).

Tabela 4.3. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na profil chropowatości ich powierzchni

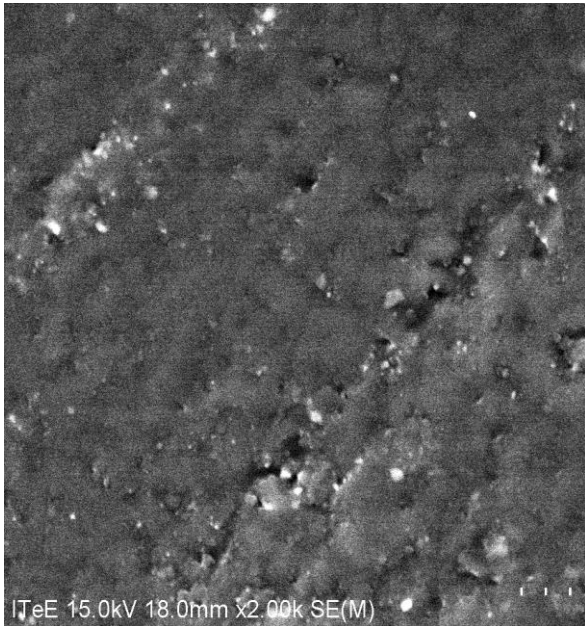
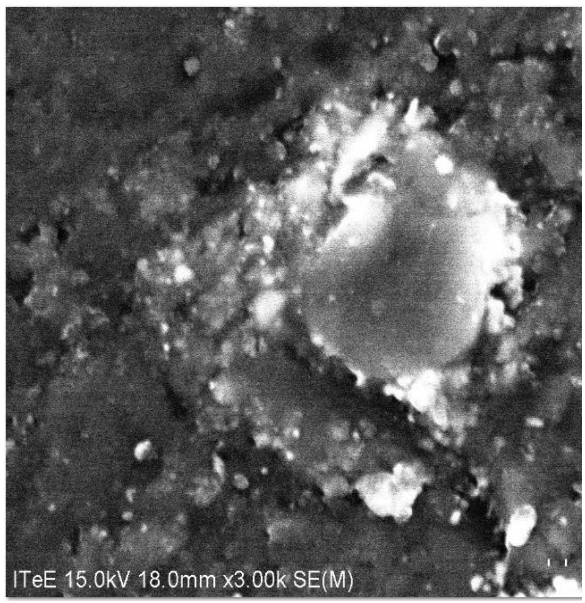
Okres starzenia $t$ [h]	Profil chropowatości powierzchni powłoki akrylowej	Nr rysunku
0		1.
672		2.
1008		3.
1344		4.
1680		5.

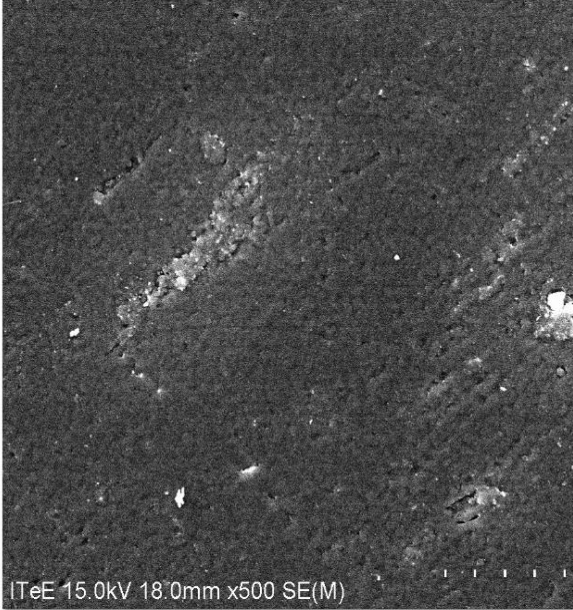
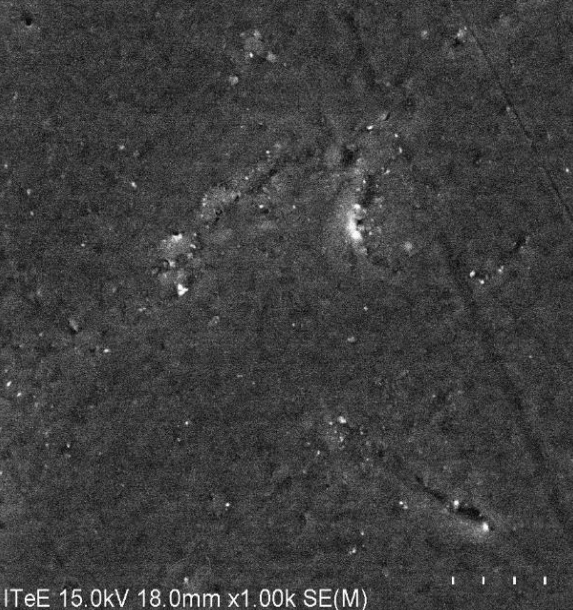
### 4.3. Wpływ starzenia promieniowaniem UV na morfologię powierzchni powłok akrylowych

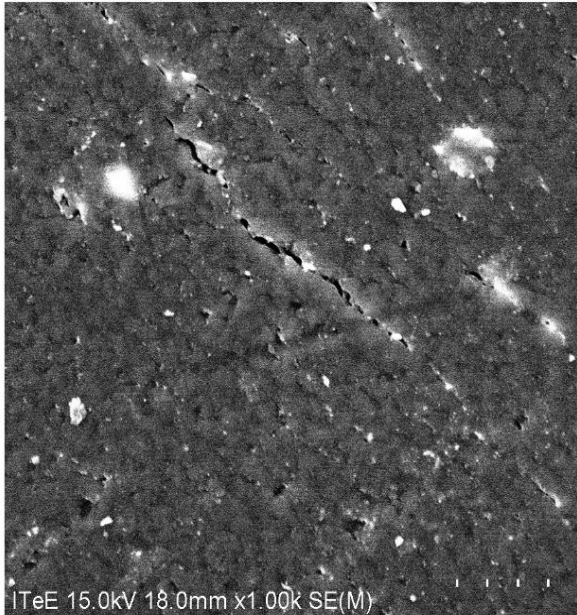
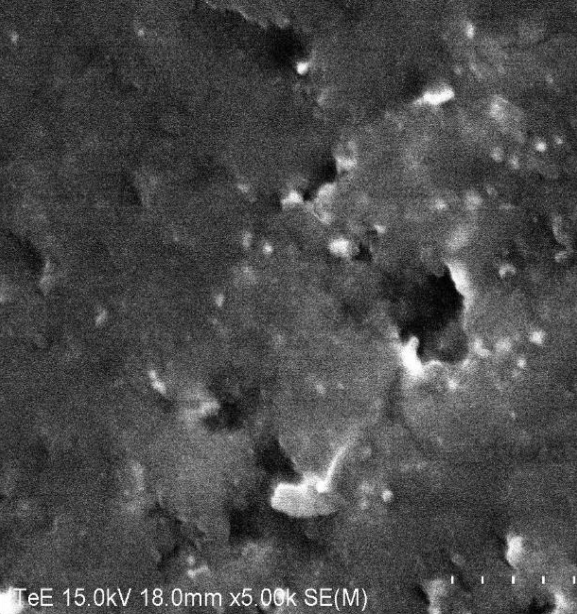
Starzenie powłok akrylowych promieniowaniem UV spowodowało ich destrukcję (tabela 4.4), której przyczyną był rozwój w strukturze chemicznej powłok procesów starzeniowych, na skutek pękania wiązań chemicznych i utleniania akrylowego tworzywa powłokotwórczego (rozdz. 4.1). Destrukcja powłok ujawniła się w postaci: kraterów (tab. 4.4 – rysunki: 6, 7, 12, 14, 20, 21), wykruszeń (tab. 4.4 – rys.: 2÷16, 19, 20, 21), mikropęknięć (tab. 4.4 – rys.: 2÷6, 8÷10, 12÷14, 17, 19, 20), w tym pęknięć srebrzystych (tab. 4.4 – rys.: 11, 18, 21, 22) oraz rozrzedzeń struktury fizycznej materiału powłokowego (tab. 4.4 – rys.: 15÷17, 19).

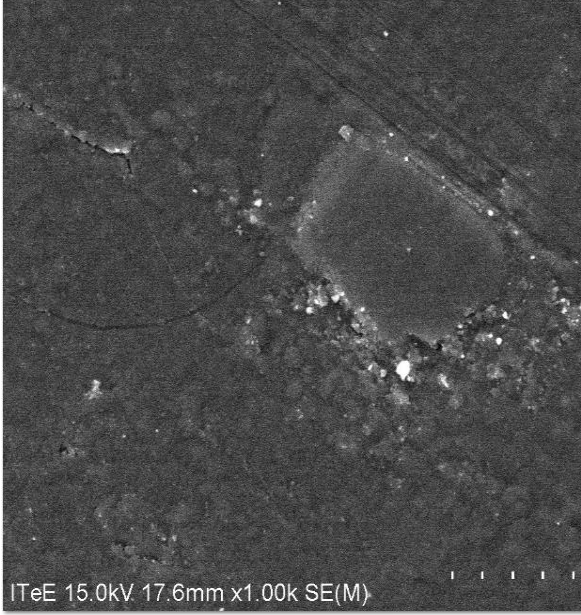
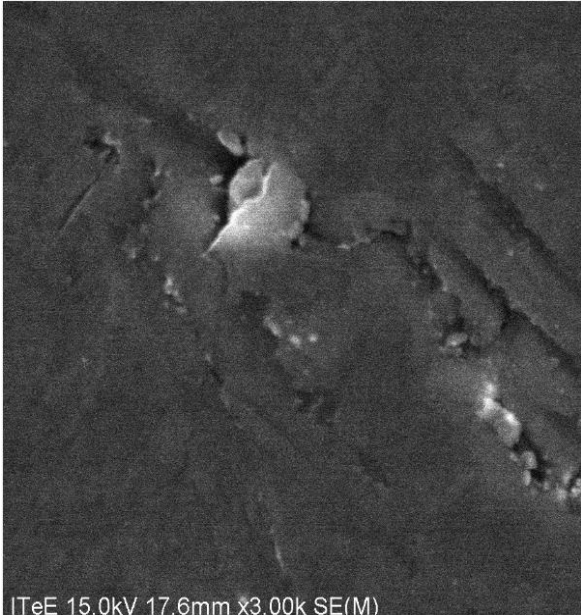
Tabela 4.4. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na destrukcję ich powierzchni

Okres starzenia [h]	Destrukcja powłoki akrylowej	Opis destrukcji powłoki
		Nr rysunku
0		<p>Nie stwierdzono występowania destrukcji powłoki.</p> <p>Rys. 1.</p>

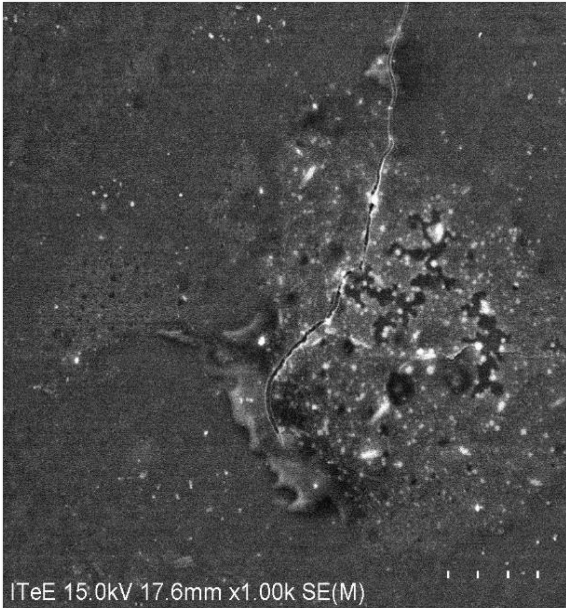
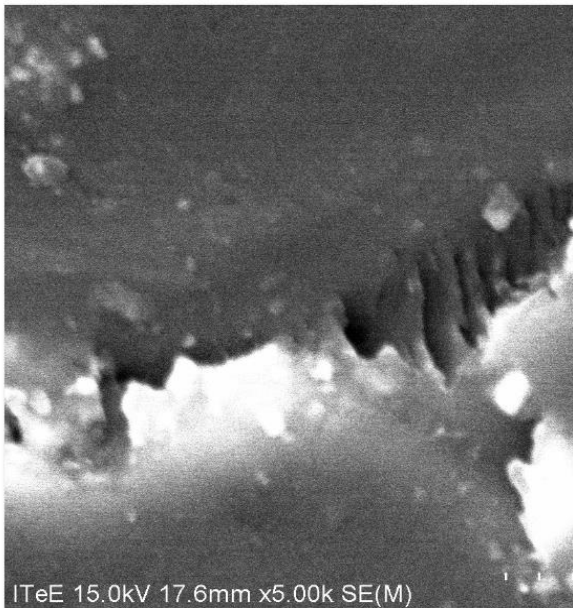
672	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x2.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci: 1) mikropęknięć, 2) wykruszania fragmentów powłoki.</p> <p>Rys. 2.</p>
672	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x3.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci: 1) mikropęknięć, 2) wykruszania fragmentów powłoki.</p> <p>Rys. 3.</p>

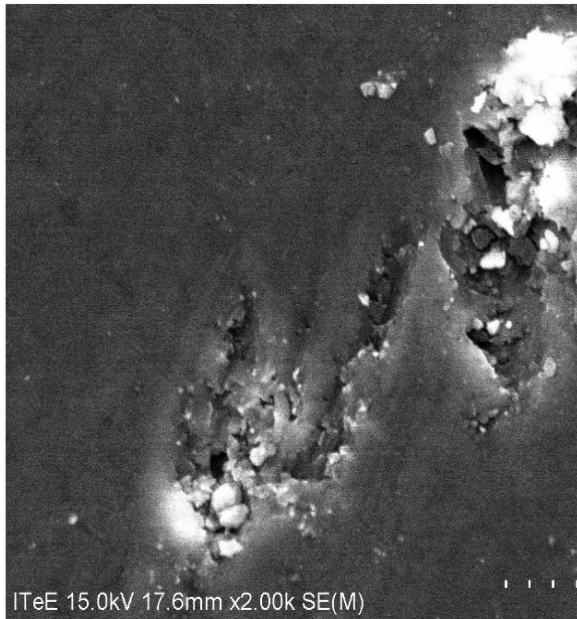
		<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) mikropęknięć,</li> <li>2) wykruszania fragmentów powłoki.</li> </ol> <p>Rys. 4.</p>
<p>672</p>		<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) mikropęknięć,</li> <li>2) wykruszania fragmentów powłoki</li> </ol> <p>Rys. 5.</p>

	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x1.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) mikropęknięć,</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki,</li><li>3) kraterów.</li></ol> <p>Rys. 6.</p>
672	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x5.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) kraterów,</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki.</li></ol> <p>Rys. 7.</p>

<p>1008</p>		<p>Destrukcja powłoki w postaci: 1) mikropęknięć, 2) wykruszania fragmentów powłoki.</p> <p>Rys. 8.</p>
<p>1008</p>		<p>Destrukcja powłoki w postaci: 1) mikropęknięć, 2) wykruszania fragmentów powłoki.</p> <p>Rys. 9.</p>

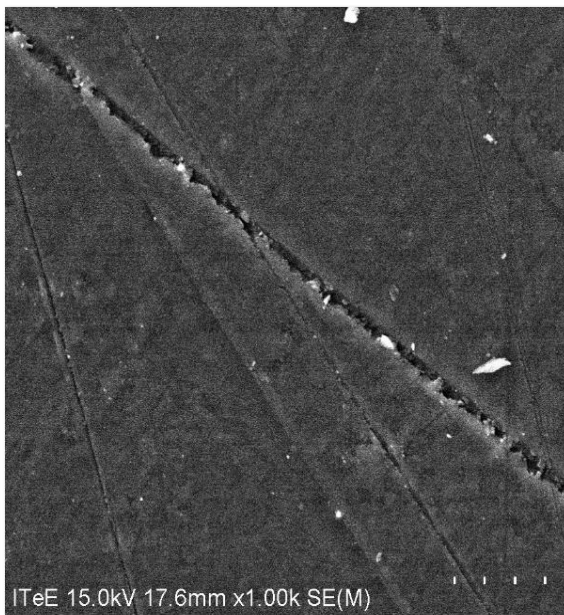


	 <p>ITeE 15.0kV 17.6mm x1.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci: 1) mikropęknięć, 2) wykruszania fragmentów powłoki.</p> <p>Rys. 10.</p>
1008	 <p>ITeE 15.0kV 17.6mm x5.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci: 1) pęknięć srebrzystych, 2) wykruszania fragmentów powłoki.</p> <p>Rys. 11.</p>



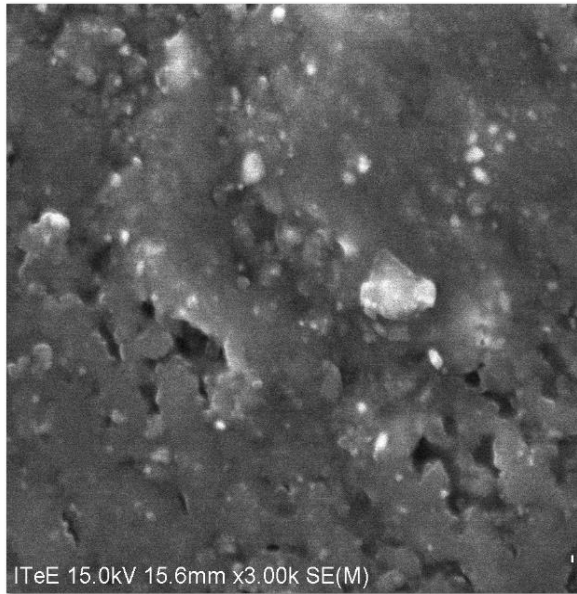
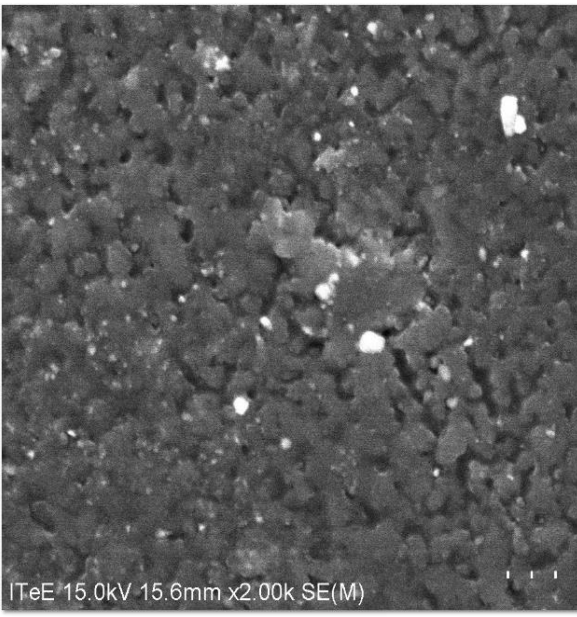
Destrukcja powłoki w postaci:  
1) mikropeknięć,  
2) wykruszania fragmentów  
powłoki,  
3) powstawanie kraterów.

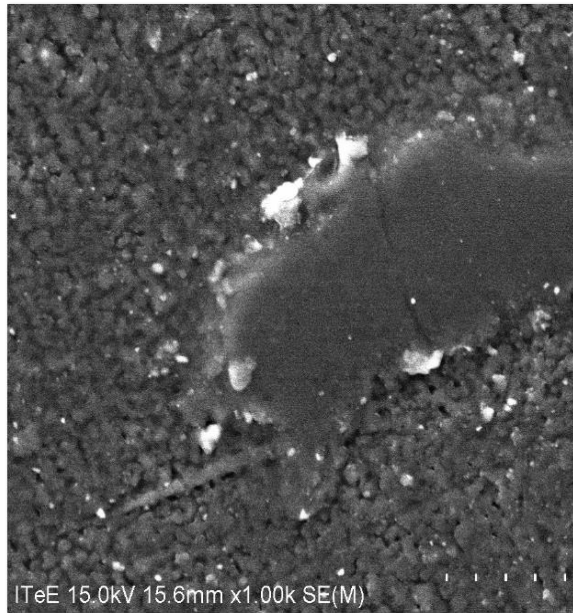
Rys. 12.



Destrukcja powłoki w postaci:  
1) mikropeknięć,  
2) wykruszania fragmentów.

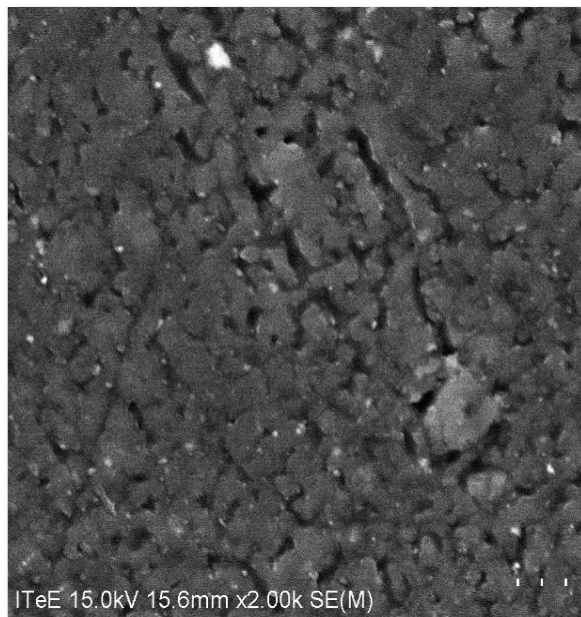
Rys. 13.

1334	 <p>ITeE 15.0kV 15.6mm x3.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) mikropęknięć,</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki,</li><li>3) powstawanie kraterów.</li></ol> <p>Rys. 14.</p>
1344	 <p>ITeE 15.0kV 15.6mm x2.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) rozrzedzenia struktury fizycznej powłoki,</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki.</li></ol> <p>Rys. 15.</p>



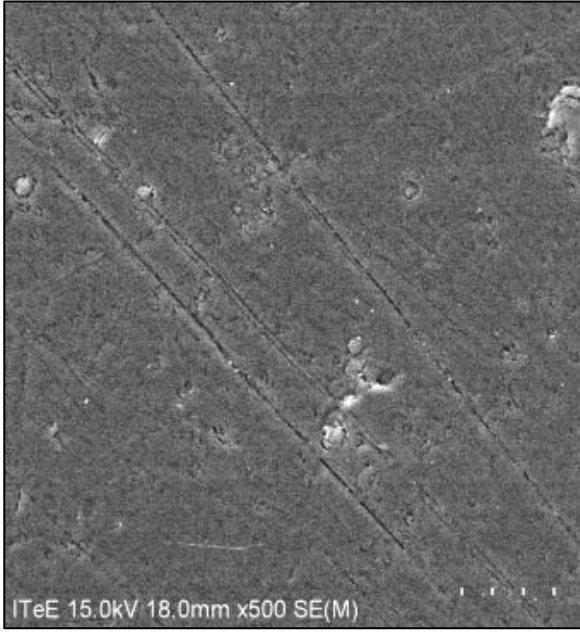
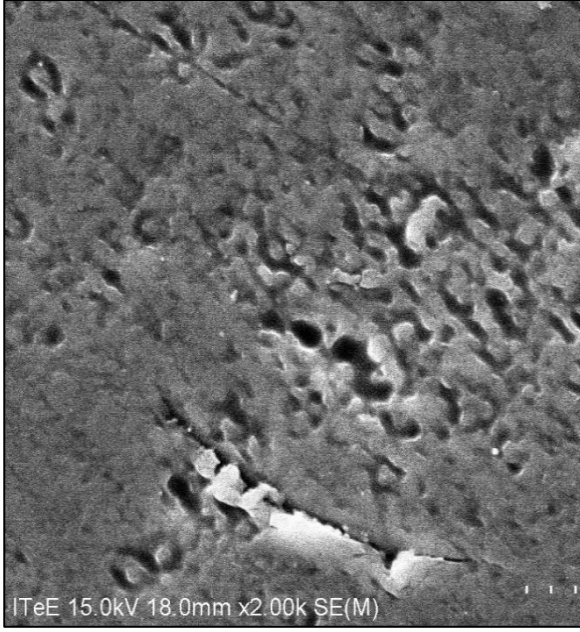
Destrukcja powłoki w postaci:  
1) rozrzedzenia struktury fizycznej powłoki,  
2) wykruszania fragmentów powłoki.

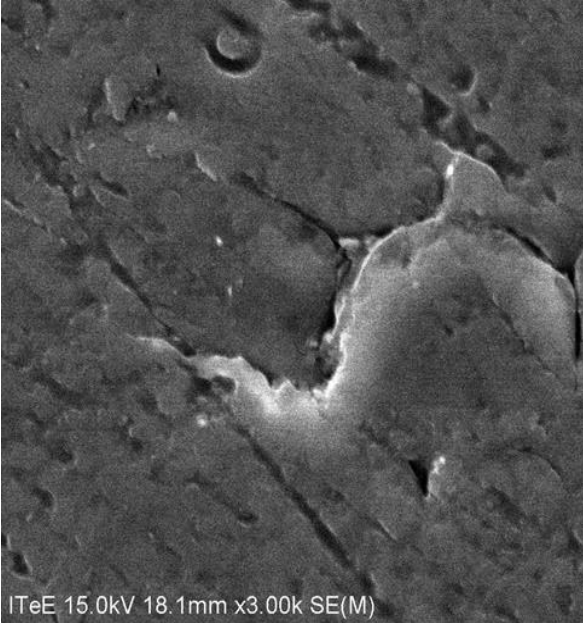
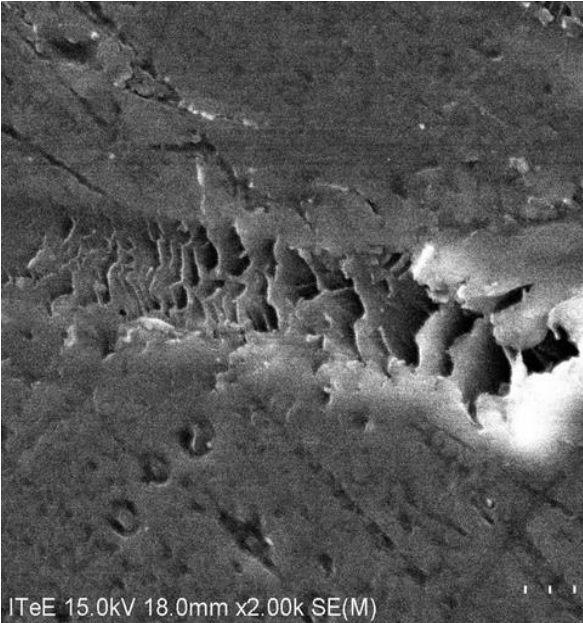
Rys. 16.

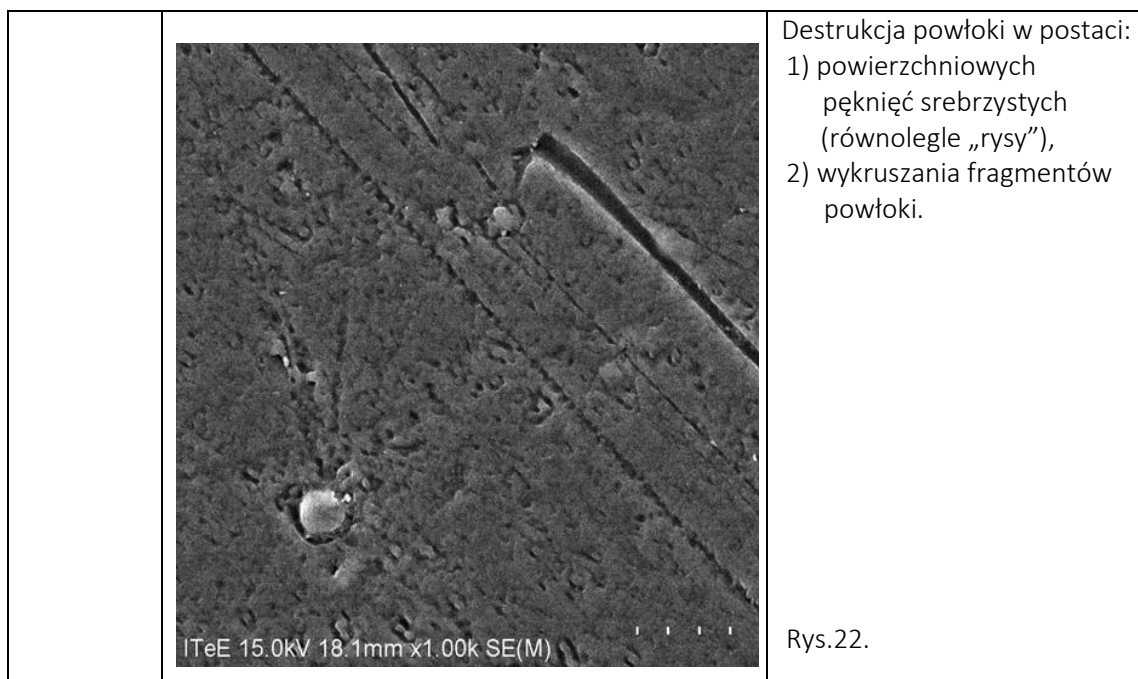


Destrukcja powłoki w postaci:  
1) mikropęknięć,  
2) rozrzedzenia struktury fizycznej powłoki.

Rys. 17.

1680	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x500 SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) powierzchniowych pęknięć srebrzystych (równoległe „rysy”),</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki.</li></ol> <p>Rys. 18.</p>
	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x2.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) mikropęknięć,</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki,</li><li>3) rozrzedzenia struktury fizycznej powłoki.</li></ol> <p>Rys. 19.</p>

	 <p>ITeE 15.0kV 18.1mm x3.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) mikropęknięć,</li><li>2) wykruszania fragmentów powłoki,</li><li>3) powstawanie kraterów.</li></ol> <p>Rys. 20.</p>
1680	 <p>ITeE 15.0kV 18.0mm x2.00k SE(M)</p>	<p>Destrukcja powłoki w postaci:</p> <ol style="list-style-type: none"><li>1) powierzchniowych pęknięć srebrzystych (obszar pęknięcia z „uźbrowaniem”),</li><li>2) powstawanie kraterów.</li></ol> <p>Rys.21.</p>



Z przedstawionych powyżej obrazów morfologii powierzchni powłok akrylowo-epoksydowych wynika, że im dłuższy był okres starzenia powłok, tym destrukcja powłok była większa. Na przykład, pęknięcia srebrzyste rozwinęły się dopiero po starzeniu w okresie 1008 h. Były to charakterystyczne obszary powłok o rozluźnionej strukturze w kształcie uezbrowań (tab. 4.4 – rys. 11 i 21), które tworzyły na powierzchni powłoki równoległe względem siebie pasma (tab. 4.4 - rys. 18 i 22).

#### 4.4. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na stan energetyczny powierzchni powłok akrylowych

Do oceny stanu energetycznego powierzchni powłok wykorzystano wyniki badań kąta ( $\theta_c$ ) zwilżania powierzchni powłok akrylowych cieczami pomiarowymi. W badaniach kąta zwilżania powłok cieczą zastosowano Goniometr 190 CA (produkcji RAMÉ-HART Instrument Co) (rys. 3.10).



Rys. 4.2. Krople wody naniesione na powierzchnię powłok akrylowych

Do wyznaczenia wartości kąta zwilżania  $\theta_C$  powierzchni powłok akrylowych, jako cieczy pomiarowych (modelowych) użyto wody destylowanej oraz diiodometanu, o znanych wartościach swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz jej składowej polarnej ( $\gamma_{ps}$ ) i dyspersyjnej ( $\gamma_{ds}$ ) (tab. 4.5).

Tabela 4.5. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz składowej polarnej oraz dyspersyjnej cieczy pomiarowych

Rodzaj cieczy pomiarowej	SEP $\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa polarna $\gamma_{ps}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna $\gamma_{ds}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
woda	72,8	51,0	21,8
dijodometan	50,8	2,3	48,5

Badano kąt zwilżania  $\theta_C$  dziesięciu kropli (każda o objętości 5  $\mu$ l) danej cieczy pomiarowej, które kolejno nanoszono mikropipetą na powierzchnię powłok akrylowych. Wyniki badań kąta zwilżania  $\theta_C$  powłok zamieszczono w tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na wartość kąta ( $\theta_C$ ) zwilżania ich powierzchni

Okres starzenia [h]	Kąt zwilżania $\theta_C$ [°]	
	Wodą	dijodometanem
0	79,7	38,0
672	40,8	55,3
1008	53,1	36,9
1344	39,3	32,3
1680	41,6	42,5

Przeprowadzone badania udokumentowały progresywne obniżanie kąta ( $\theta_C$ ) zwilżania wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok promieniowaniem UV (tab. 4.6). Przyczynia się to do zwiększenia podatności tak starzonych powłok na nasiąkanie mediami agresywnymi. Wynika to z faktu, że im mniejszy jest kąt zwilżania  $\theta_C$ , tym większy jest obszar kontaktu powierzchni powłok z mediami agresywnymi.



W przypadku badań swobodnej energii powierzchniowej (SEP) powłok akrylowych stwierdzono także istotny wpływ długości okresu ich starzenia promieniowaniem UV na wzrost jej wartości. Na przykład, po starzeniu powłok w okresie 1680 h wartość SEP wzrosła o ponad 50% (tab. 4.7). Uległa zatem wzrostowi aktywność chemiczna powierzchni powłok.

Tabela 4.7. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na SEP i jej składowe (dyspersyjną i polarną)

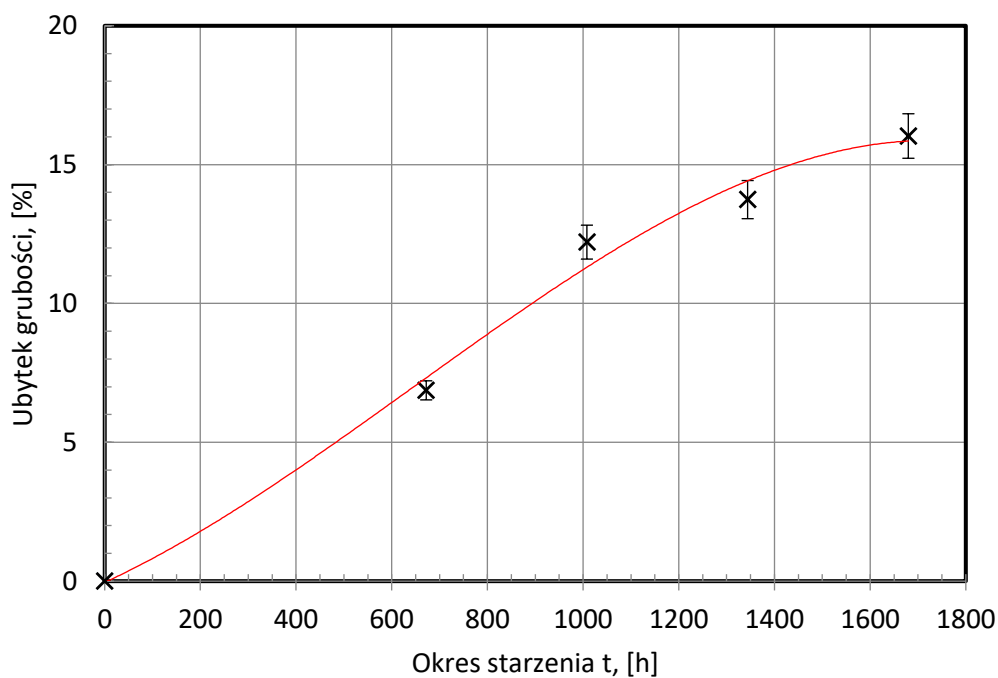
Okres starzenia [h]	Swobodna energia powierzchniowa (SEP) $\gamma_s$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa dyspersyjna SEP $\gamma_s^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	Składowa polarna SEP $\gamma_s^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
0	40,02	40,61	3,41
672	59,38	31,30	28,08
1008	56,83	41,11	15,72
1344	65,70	43,23	22,47
1680	61,93	38,31	23,62

Obserwowano również podwyższenie wartości (wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok) składowej polarnej SEP, co dokumentuje zaistnienie zmian starzeniowych w strukturze chemicznej warstw powierzchniowych powłok. Starzenie powłok akrylowych w okresie 1680 h spowodowało zwiększenie składowej polarnej SEP niemal 7-krotnie (tab. 4.7).

## 5. Ocena właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV na podstawie badań normowych

### 5.1. Charakterystyka ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych

Charakterystykę ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych zawarto na rysunku 5.1.



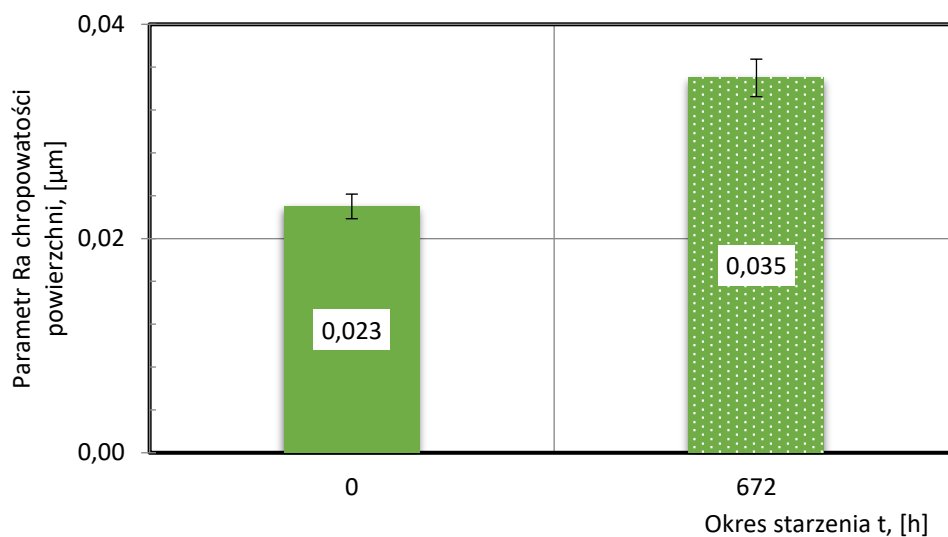
Rys. 5.1. Charakterystyka ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV

Tabela 5.1. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  charakterystyki ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV

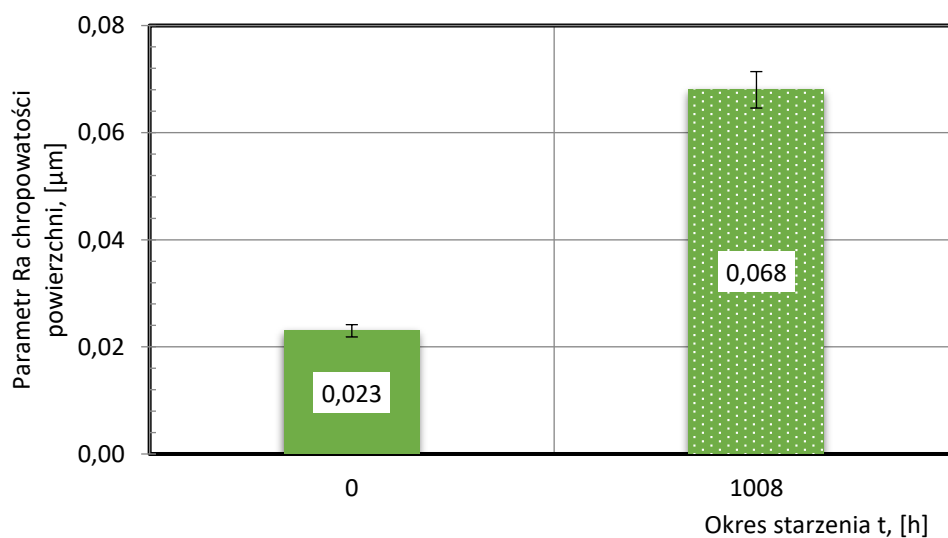
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Ubytek grubości	$y = 3E-06x^2 - 0,0176x + 131,24$	0,9865

## 5.2. Charakterystyki chropowatości powierzchni powłok akrylowych

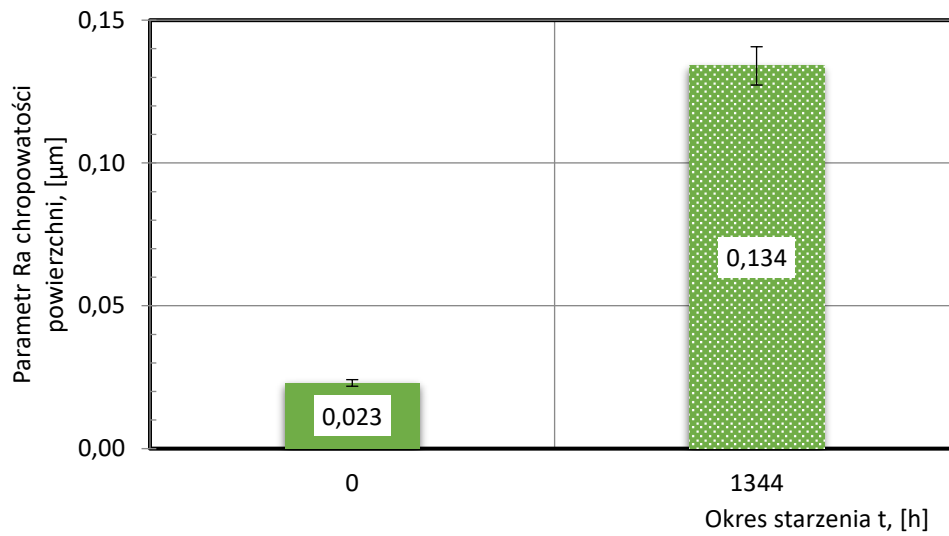
Wyniki pomiarów parametru Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych zawarto na rysunkach 5.2÷5.5.



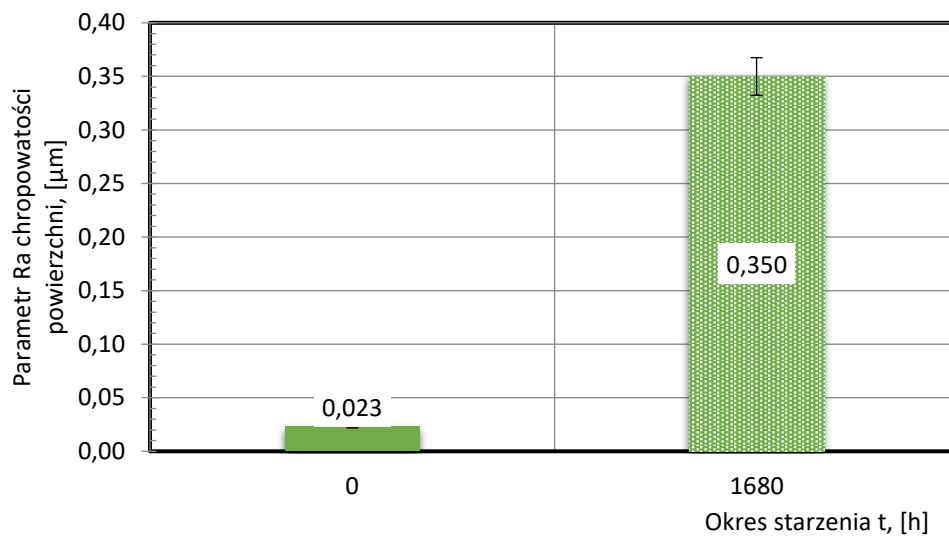
Rys. 5.2. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 672 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych



Rys. 5.3. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1008 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych

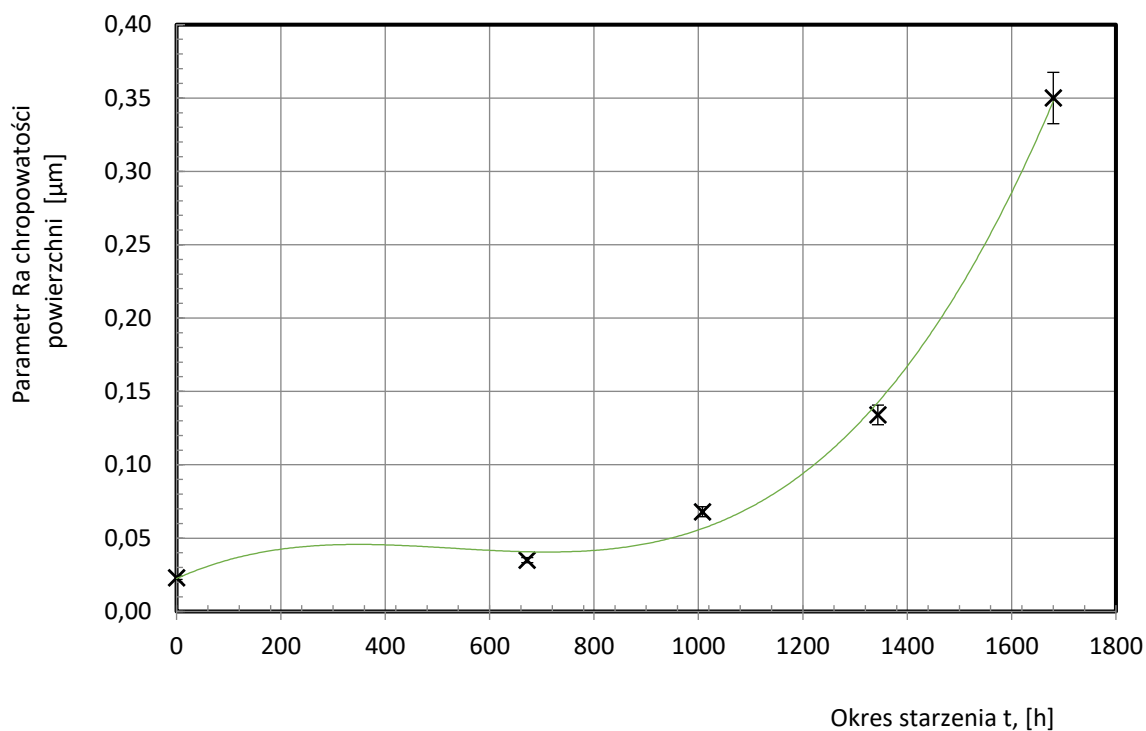


Rys. 5.4. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1344 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych



Rys. 5.5. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych

Charakterystykę parametru Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych zawarto na rysunku 5.6.

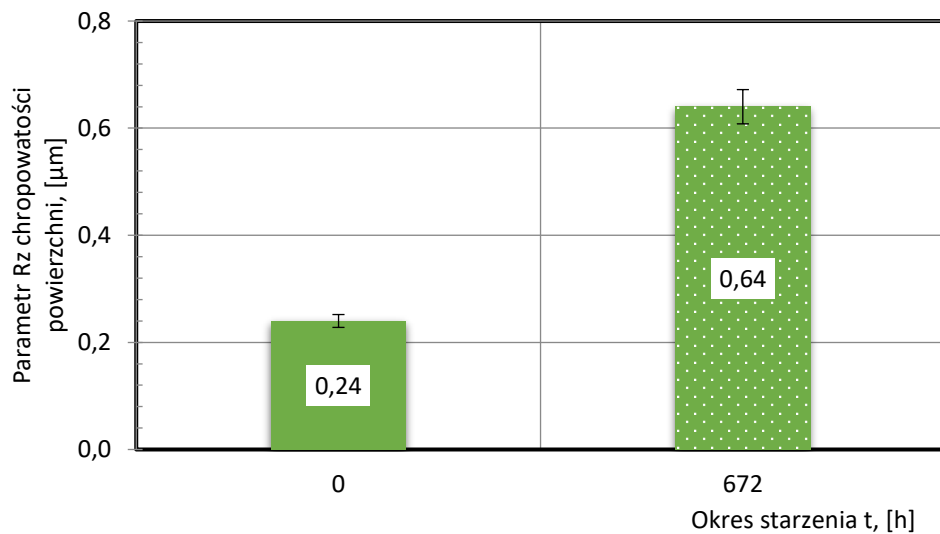


Rys. 5.6. Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV

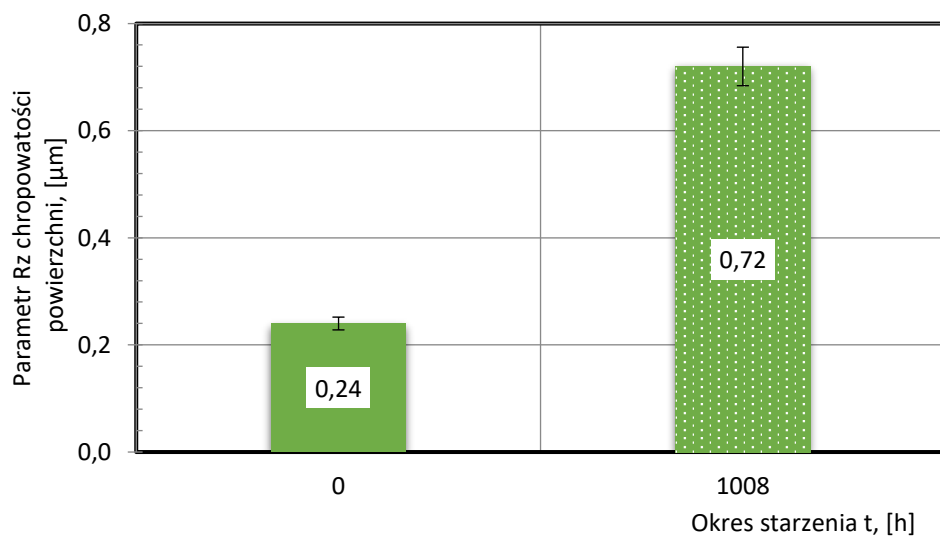
Tabela 5.2. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  parametru Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Parametr Ra	$y = 2E-10x^3 - 3E-07x^2 + 0,0002x + 0,0224$	0,9967

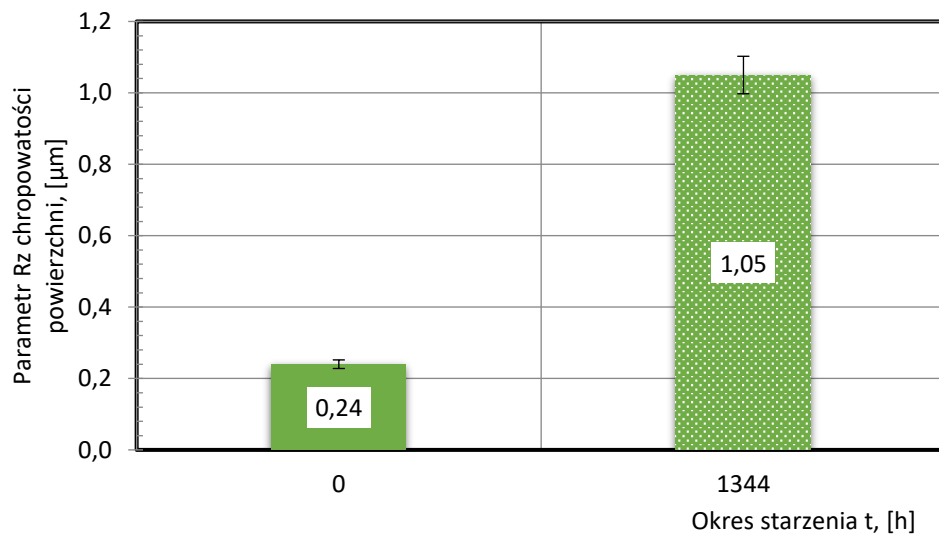
Wyniki pomiarów parametru Rz chropowatości powłok akrylowych zawarto na rysunkach 5.7÷5.11



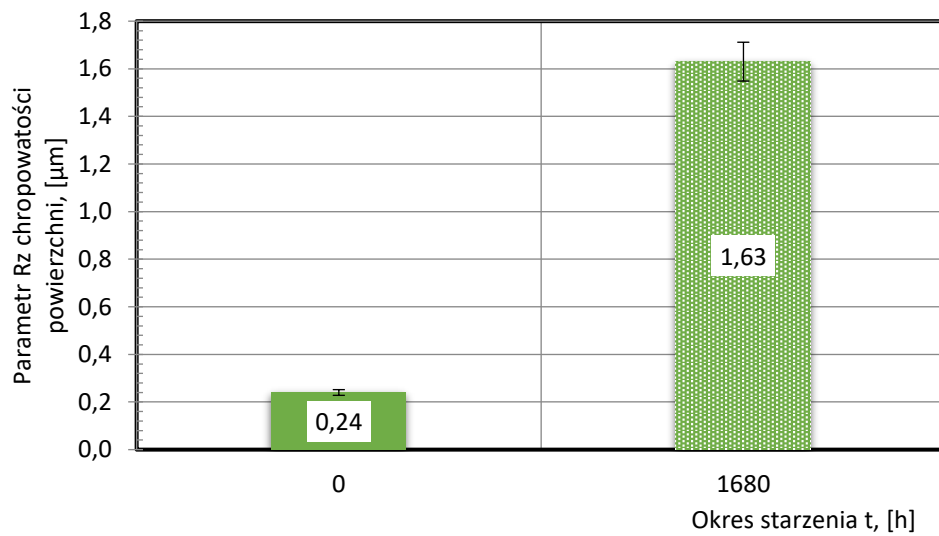
Rys. 5.7. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 672 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych



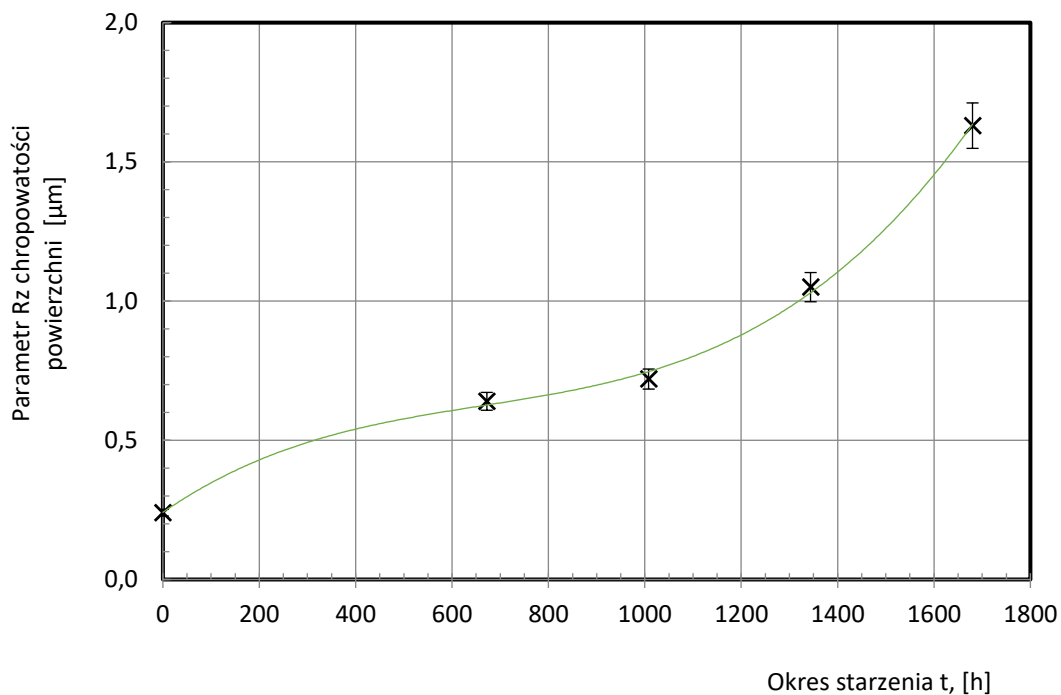
Rys. 5.8. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1008 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych



Rys. 5.9. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1344 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych



Rys. 5.10. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych



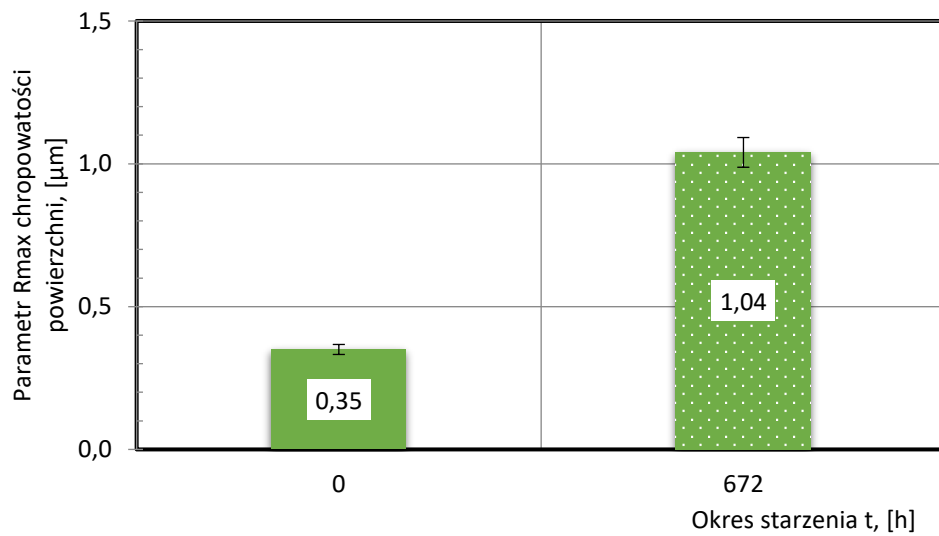
Rys. 5.11. Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV

Tabela 5.3. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  charakterystyki parametru Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV

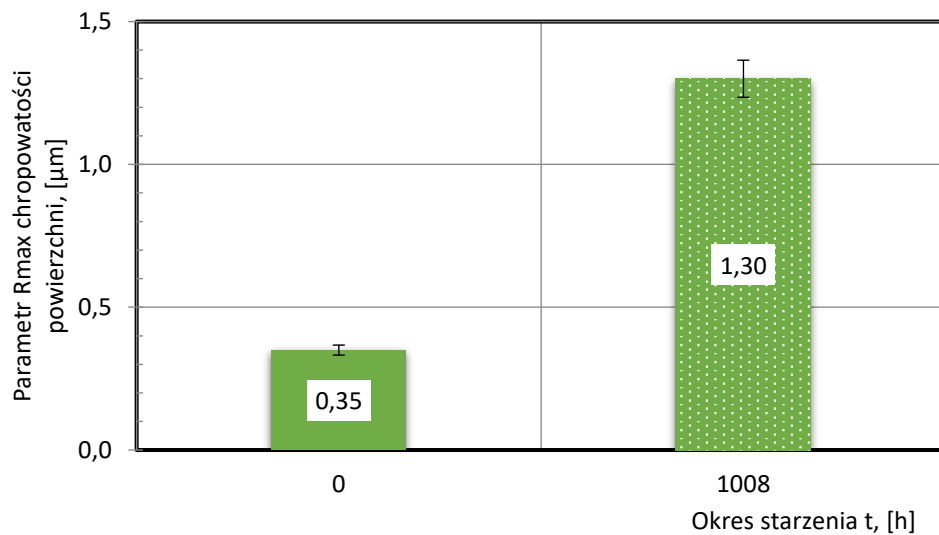
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Parametr Rz	$y=7E-10x^3 - 1E-06x^2 + 0,0012x + 0,2413$	0,9988



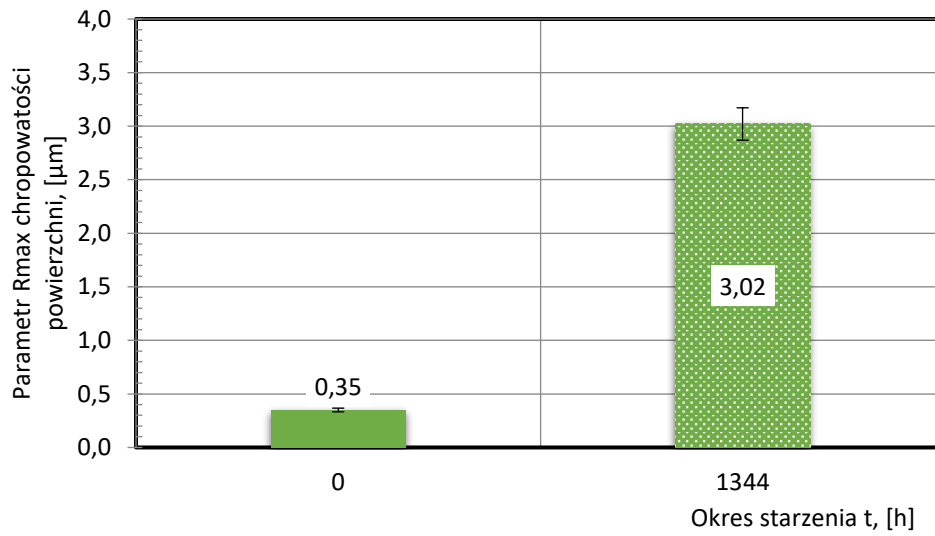
Wyniki pomiarów parametru  $R_{max}$  chropowatości powłok akrylowych zawarto na rysunkach 5.12÷5.16.



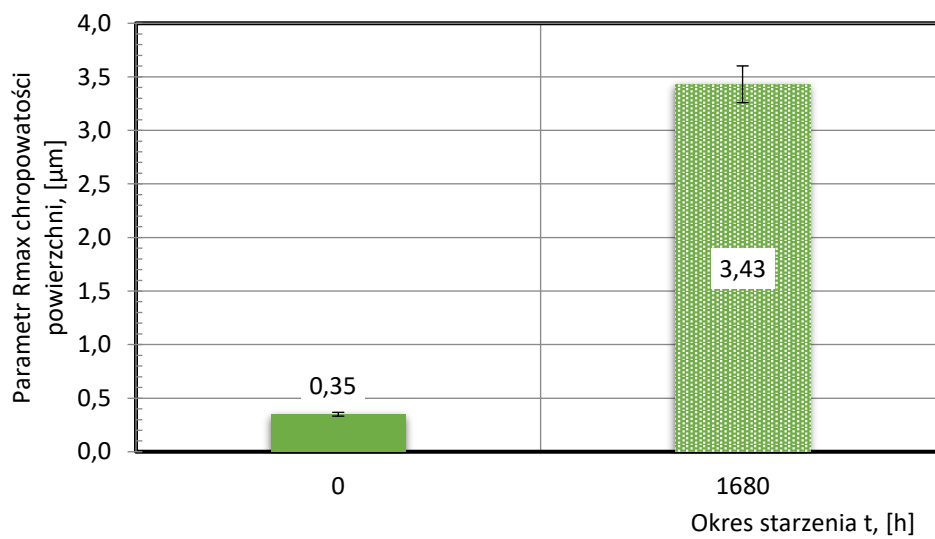
Rys. 5.12. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 672 godzin na parametr  $R_{max}$  chropowatości powierzchni powłok akrylowych



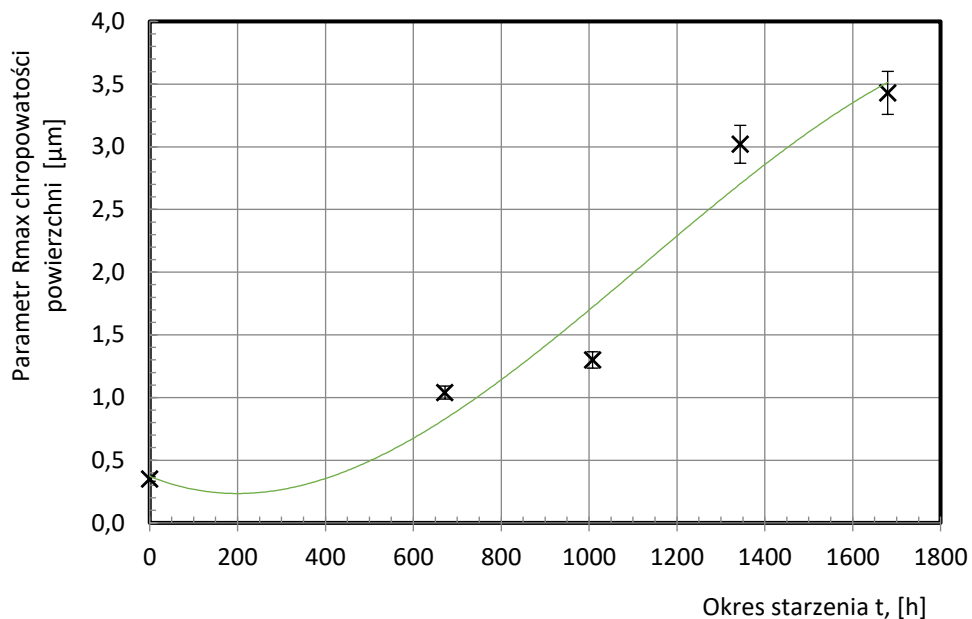
Rys. 5.13. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1008 godzin na parametr  $R_{max}$  chropowatości powierzchni powłok akrylowych



Rys. 5.14. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1344 godzin na parametr Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych



Rys. 5.15. Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 godzin na parametr Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych



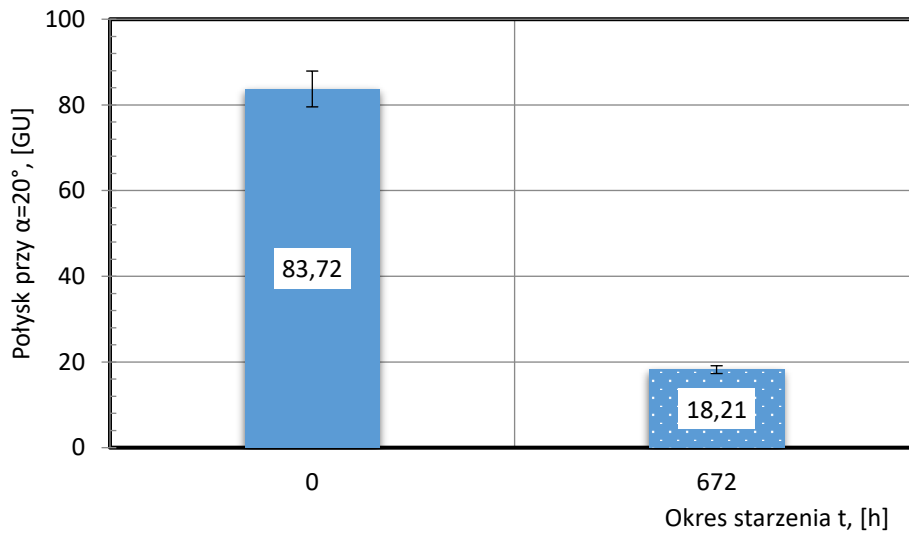
Rys. 5.16. Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV

Tabela 5.4. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  charakterystyki parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV

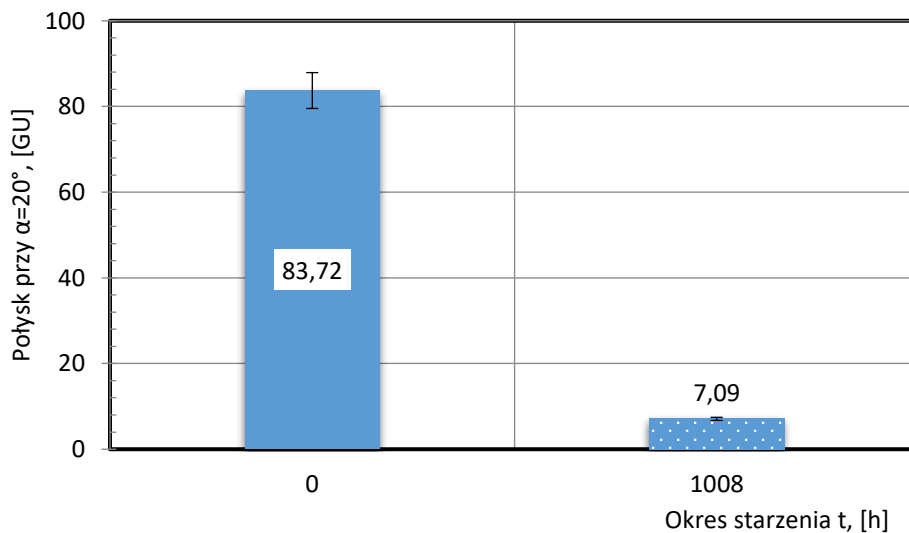
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Parametr Rmax	$y = -1E-09x^3 + 4E-06x^2 - 0,0014x + 0,3711$	0,9534

### 5.3. Charakterystyki połysku powierzchni powłok akrylowych

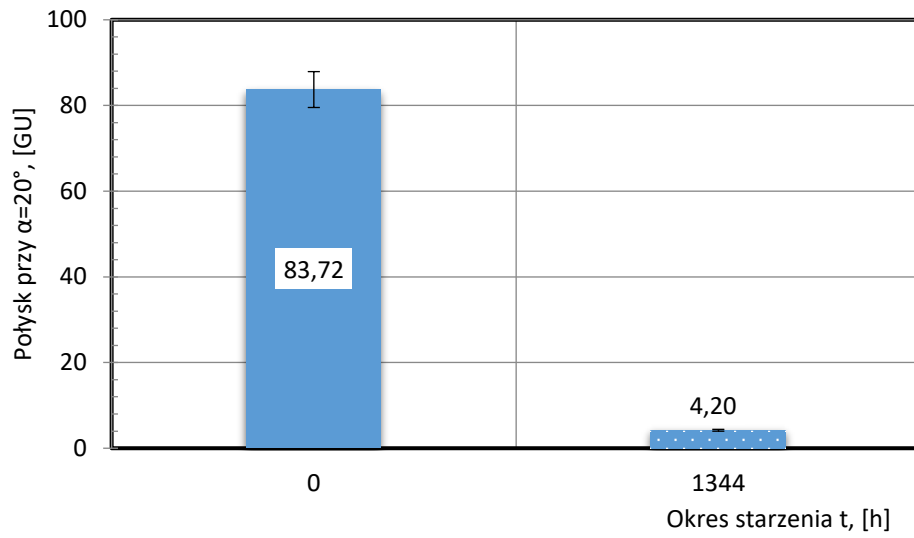
Wyniki pomiarów połysku powłok akrylowych, przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$ , zawarto na rysunkach 5.17÷5.21



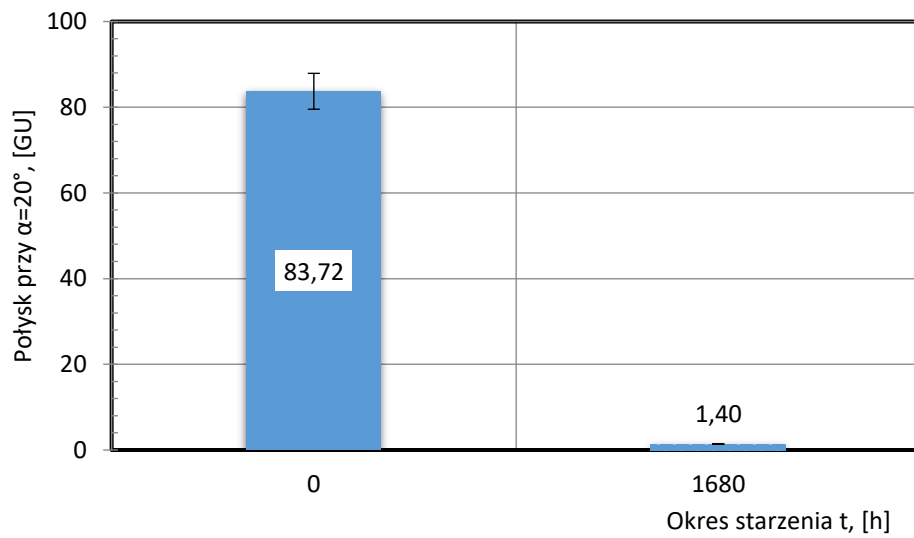
Rys. 5.17. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 672 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$



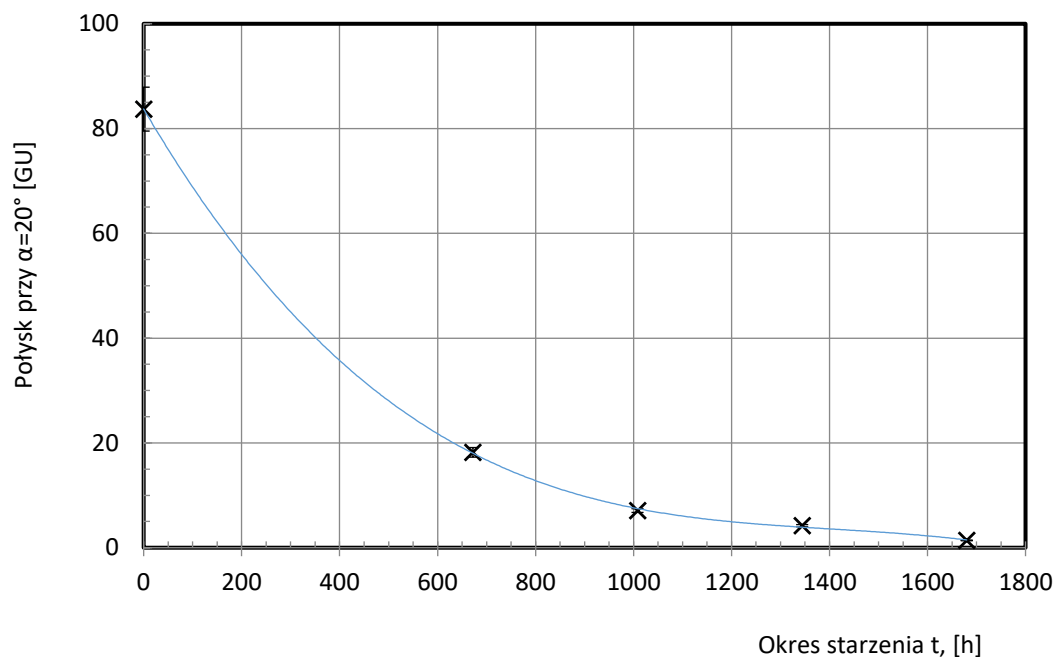
Rys. 5.18. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1008 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$



Rys. 5.19. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1344 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$



Rys. 5.20. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1680 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$

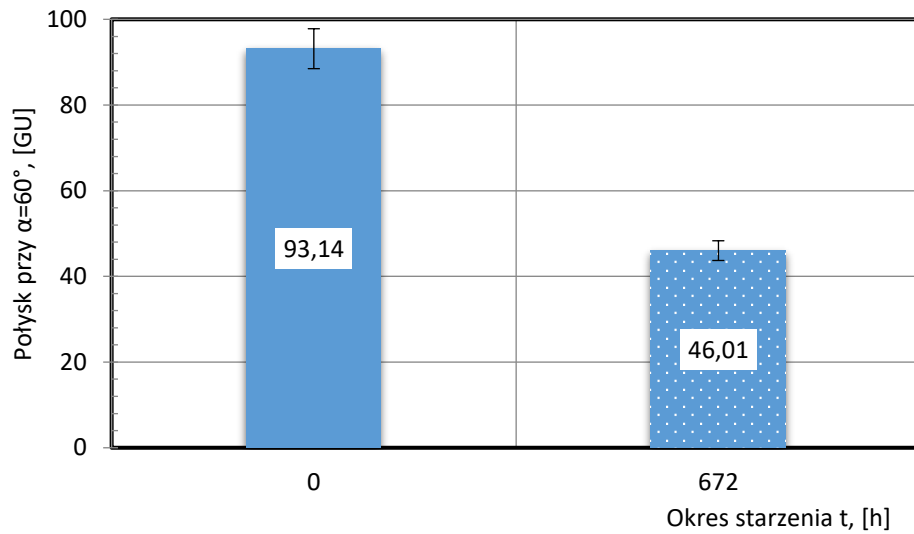


Rys. 5.21. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV  
- przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$

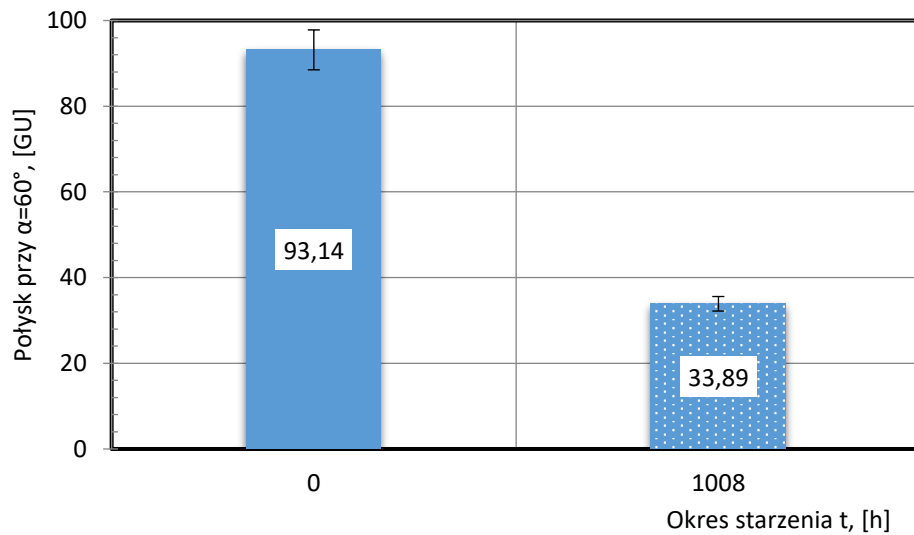
Tabela 5.5. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  charakterystyki połysku  
powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła  
 $\alpha=20^\circ$

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Połysk $\alpha=20^\circ$	$y = -3E-08x^3 + 0,000x^2 - 0,1596x + 83,739$	$R^2 = 0,9999$

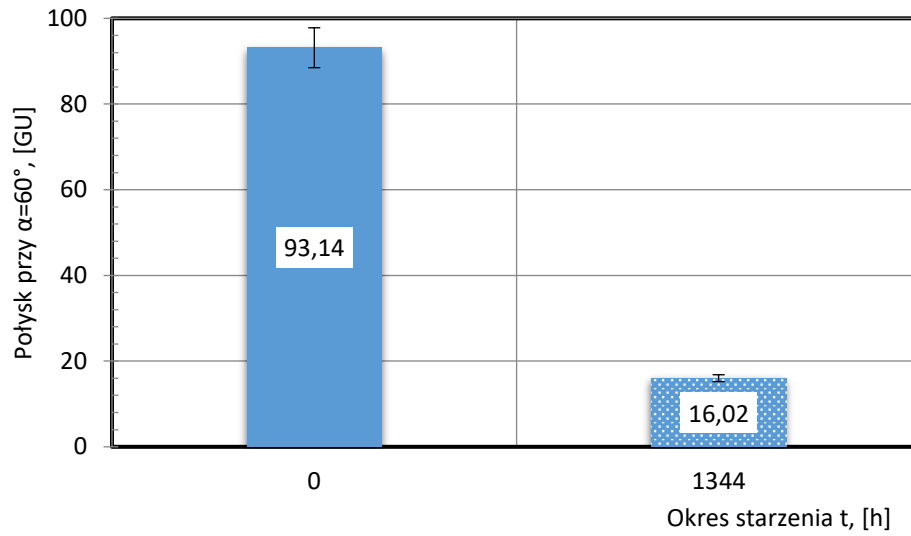
Wyniki pomiarów połysku powłok akrylowych, przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$ , zawarto na rysunkach 5.22.÷5.26.



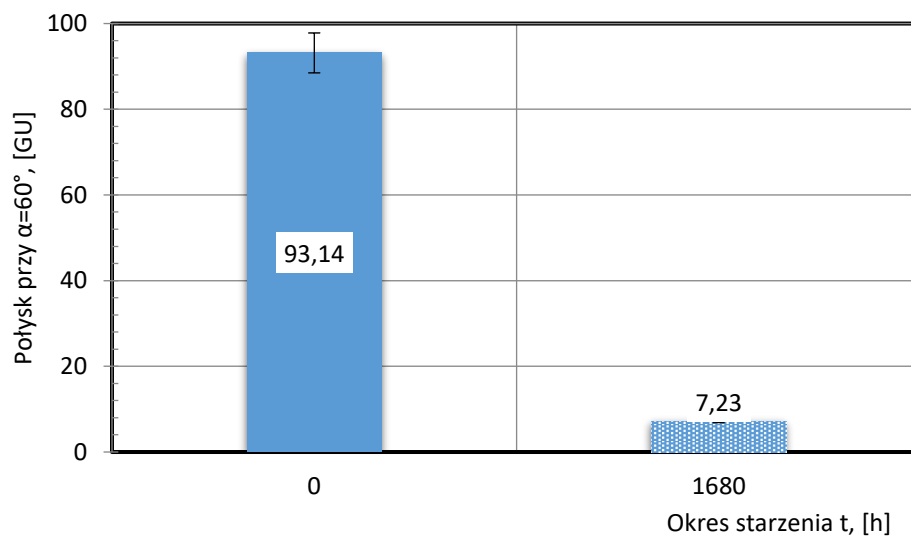
Rys. 5.22. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 672 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$



Rys. 5.23. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1008 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$

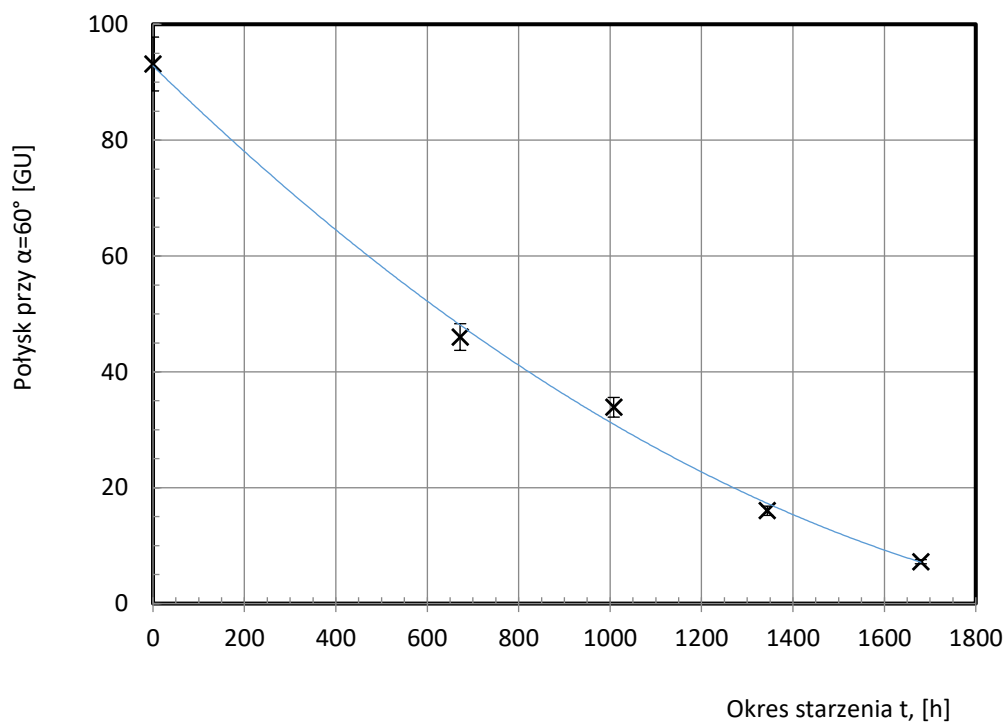


Rys. 5.24. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1344 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$



Rys. 5.25. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1680 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$



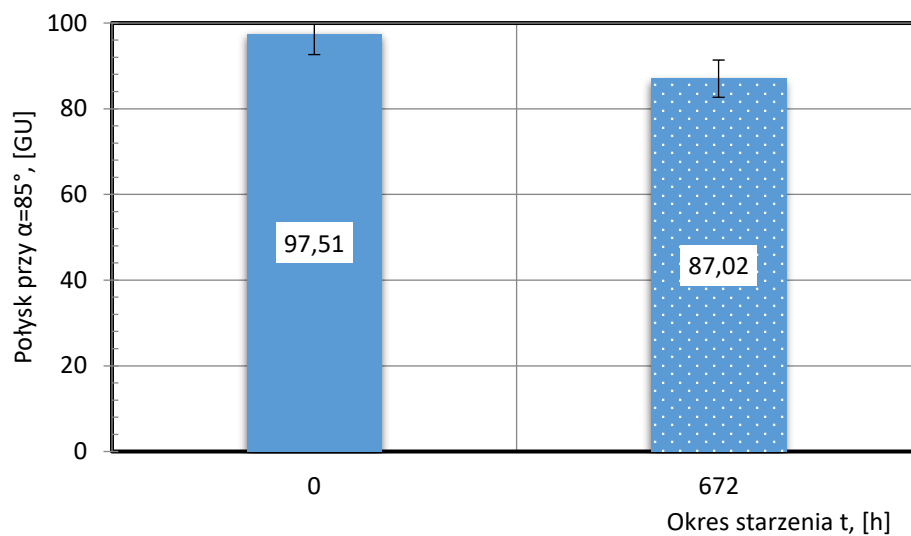


Rys. 5.26. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$

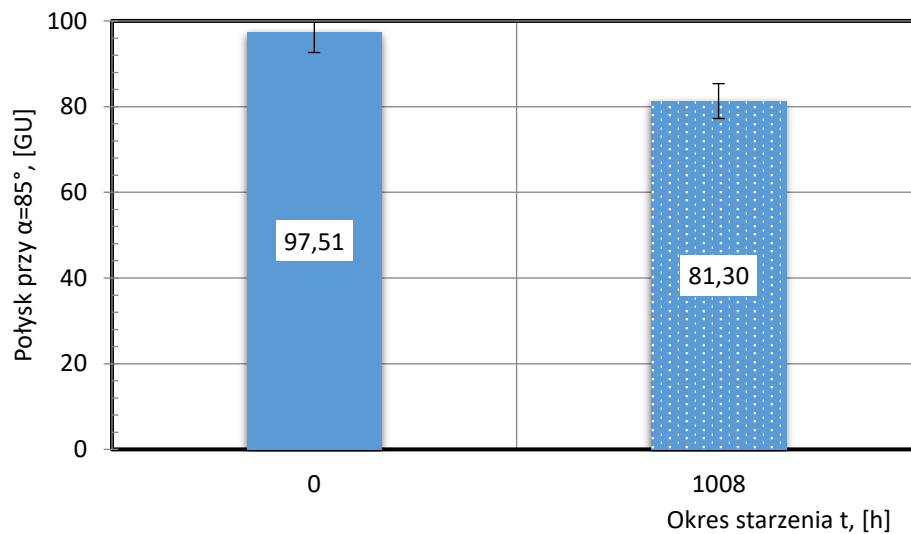
Tabela 5.6. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  charakterystyki połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Połysk $\alpha=60^\circ$	$y = 2E-05x^2 - 0,0769x + 92,809$	0,9968

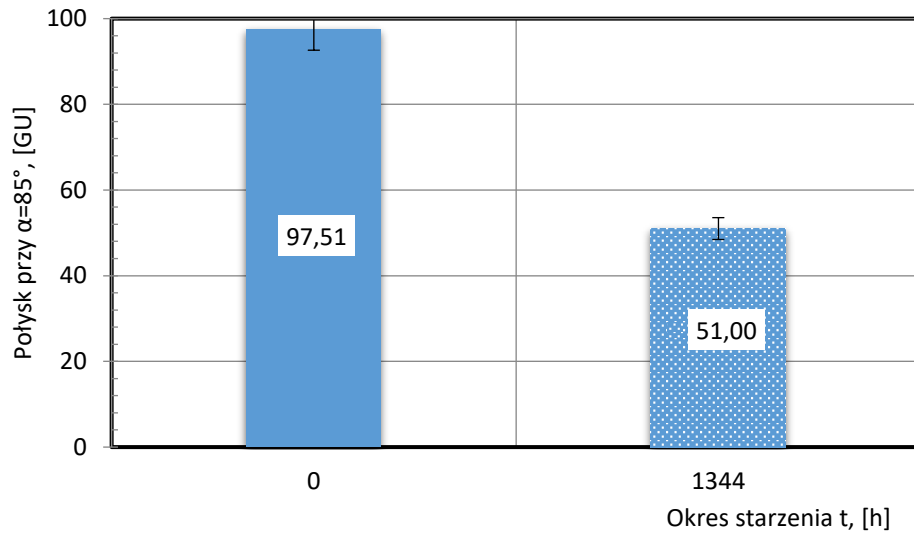
Wyniki pomiarów połysku powłok akrylowych, przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$ , zawarto na rysunkach 5.27.-5.31



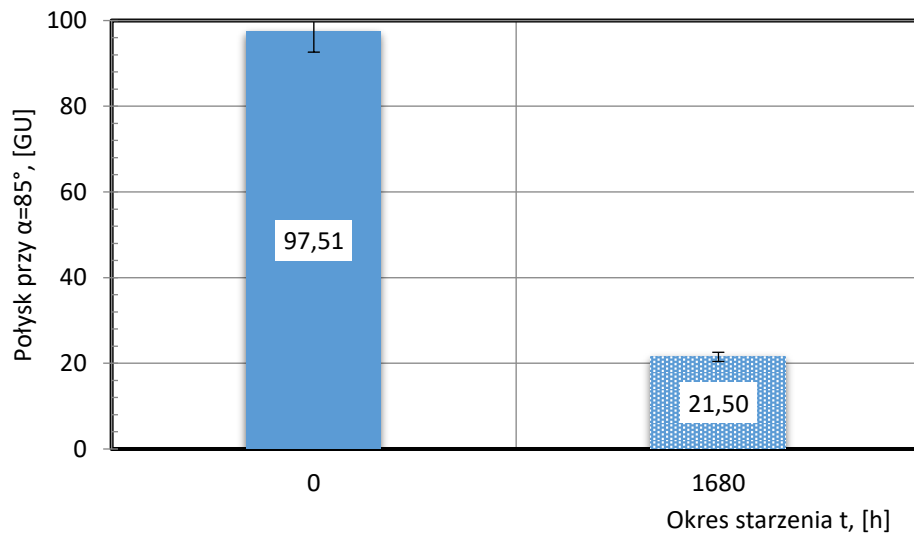
Rys. 5.27. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 672 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$



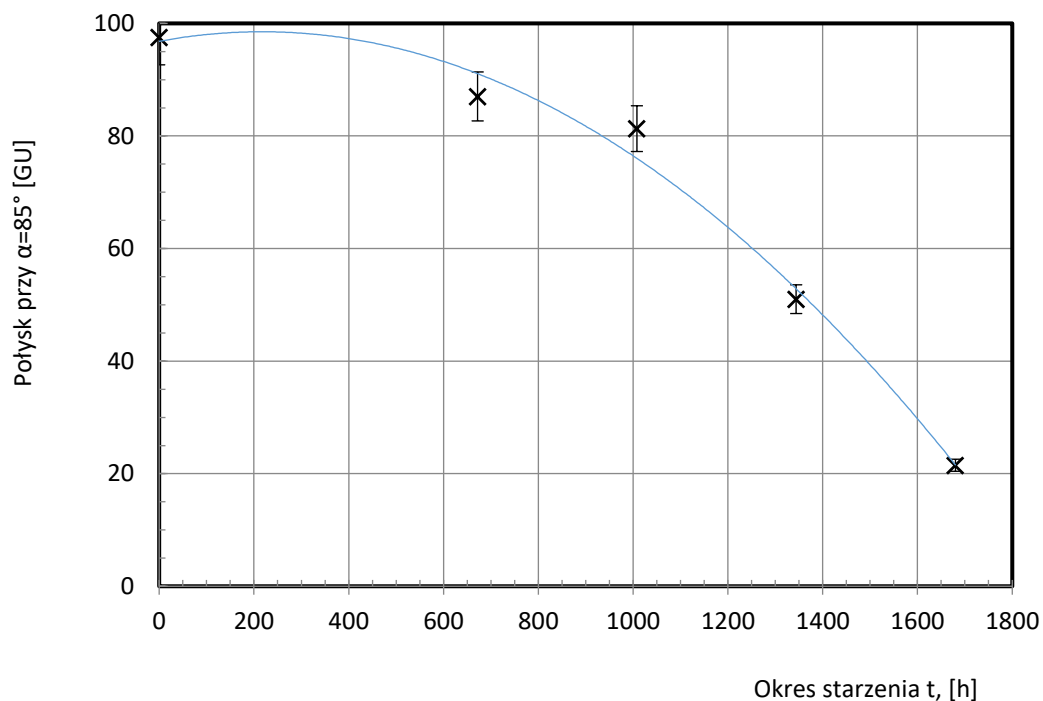
Rys. 5.28. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1008 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.29. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1344 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$



Rys. 5.30. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1680 godzin przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$



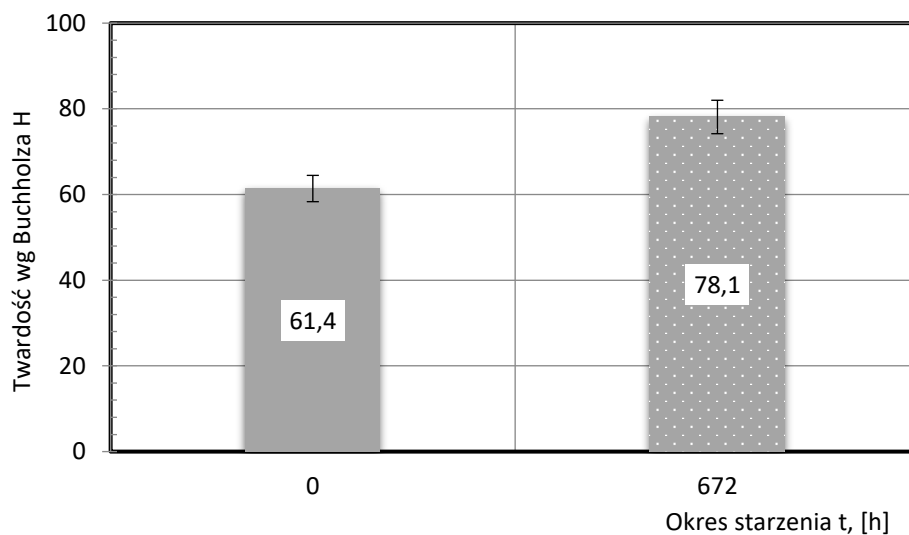
Rys. 5.31. Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$

Tabela 5.7. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji  $R^2$  charakterystyki połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV, przy kącie padania światła  $\alpha =85^\circ$

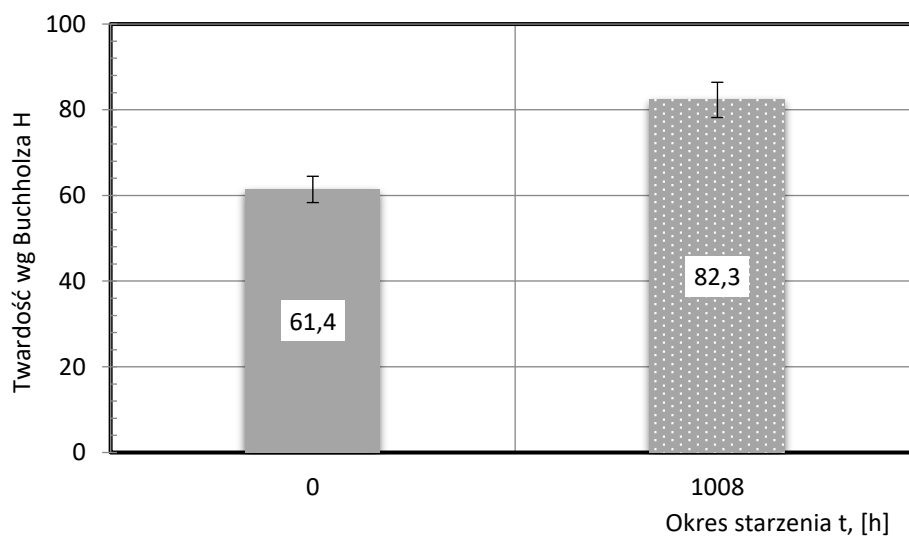
Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji $R^2$
Połysk $\alpha=85^\circ$	$y = -4E-05x^2 + 0,0156x + 96,824$	0,9875

#### 5.4. Charakterystyki twardości powłok akrylowo-epoksydowych

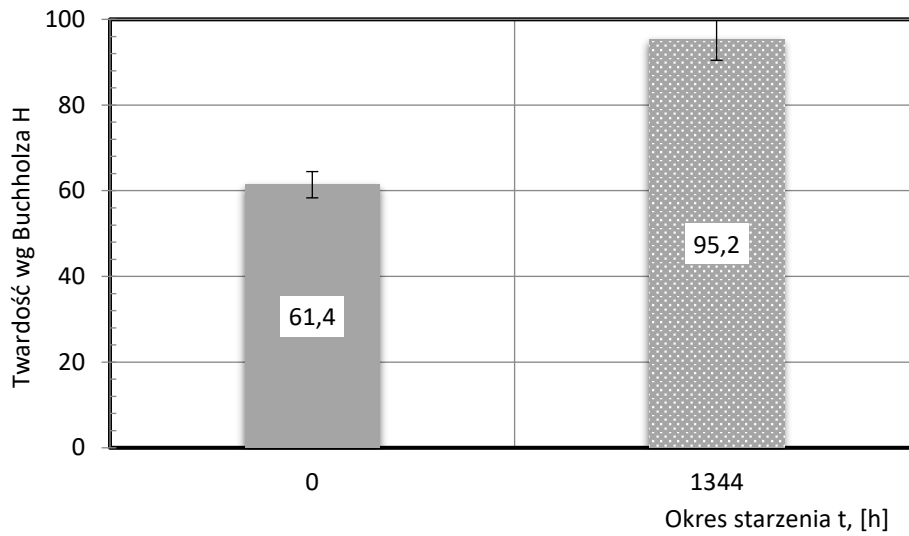
Wyniki pomiarów twardości (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych zawarto na rysunkach 5.32÷5.36.



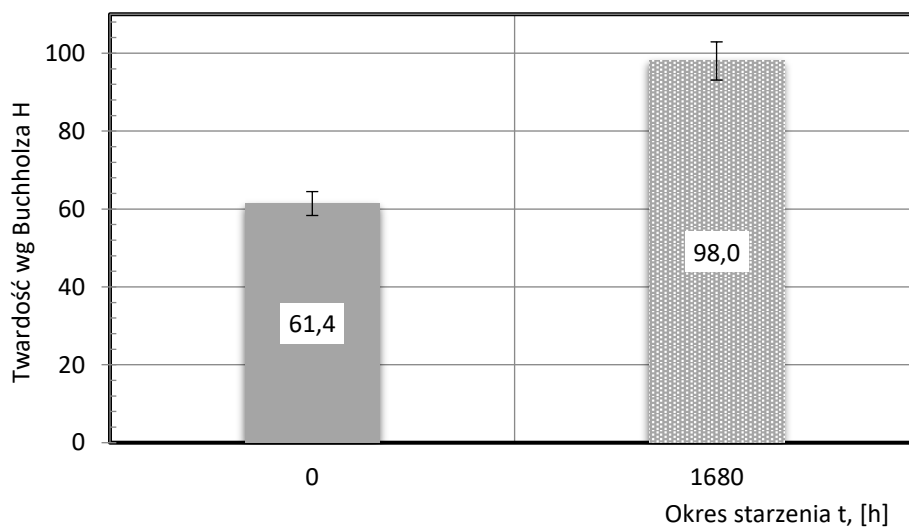
Rys. 5.32. Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 672 godzin na twardość (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych



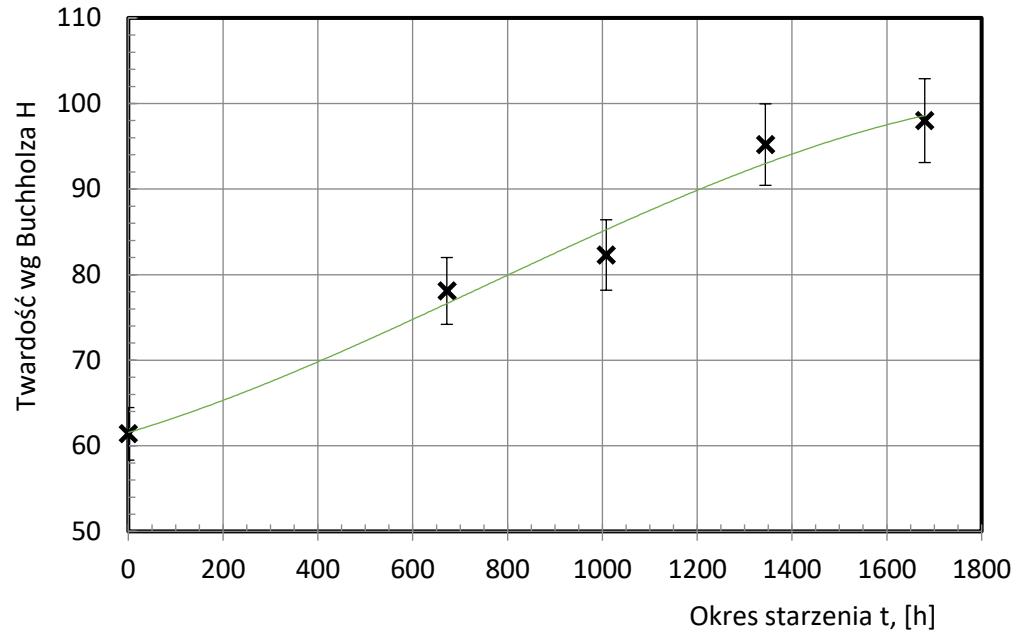
Rys. 5.33. Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 1008 godzin na twardość (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych



Rys. 5.34. Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 1344 godzin na twardość (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych



Rys. 5.35. Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 1680 godzin na twardość (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych



Rys. 5.36. Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV

Tabela 5.8. Równania linii trendu charakterystyki twardości (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV

Nazwa charakterystyki	Model matematyczny	Współczynnik determinacji
Twardość wg Buchholza	$y = -5E-09x^3 + 1E-05x^2 + 0,0166x + 61,548$	0,9813

## **PODSUMOWANIE**

Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 h przyczyniło się do ubytku grubości systemu powłok akrylowo-epoksydowych o 16% (rys. 5.1), a także do zwiększania ich twardości (wg Buchholza) o 60% (rys. 5.36).

Natomiast w akrylowych warstwach powierzchniowych (nawierzchniowej i pośredniej) spowodowało zmiany, oddziałujące na cały system powłokowy, a mianowicie:

- 1) ponad 5-krotne zwiększenie parametru  $R_a$  chropowatości powierzchni (rys. 5.6);
- 2) niemal 7-krotne zwiększenie parametru  $R_z$  chropowatości powierzchni (rys. 5.11);
- 3) prawie 10-krotne zwiększenie parametru  $R_{max}$  chropowatości powierzchni (rys. 5.16);
- 4) obniżenie połysku powierzchni, przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$ , o 98% (rys. 5.21);
- 5) obniżenie połysku powierzchni, przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$ , o 92% (rys. 5.26);
- 6) obniżenie połysku powierzchni, przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$ , o 78% (rys. 5.31).



## 6. Ocena wpływu starzenia promieniowaniem UV na odporność powłok akrylo-epoksydowych na obciążenia mechaniczne

Jako kryteria oceny wpływu starzenia promieniowaniem UV na odporność powłok akrylo-epoksydowych na obciążenia mechaniczne przyjęto ich odporność na: zarysowanie, zginanie i uderzenie.

Do oceny odporności powłok akrylo-epoksydowych, starzonych promieniowaniem ultrafioletowym, na obciążenia mechaniczne wykorzystano wyniki wykonanych w ramach pracy badań normowych, które przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Metody badań odporności systemu powłok akrylo-epoksydowych na zarysowanie, zginanie i uderzenie

Rodzaj badań	Numer nomy
Badanie odporności powłok na zarysowanie metodą siatki nacięć	PN-EN ISO 2409:2021-03
Badanie odporności powłok na zarysowanie powierzchni aparatem Clemena	PN-EN ISO 1518-1:2019-07
Badanie odporności powłok na zarysowanie metodą ołówkową	PN-EN ISO 15184:2020-07
Badania odporności powłok na zginanie	PN-EN ISO 6860:2006
Metoda badania odporności powłok na uderzenie	PN-EN ISO 6272-1:2011

## 6.1. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV

Oceny odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV dokonano na podstawie: siatki nacięć (rozd. 6.2.1), rys wykonywanych aparatem Clemena (rozd. 6.2.2) oraz rys wykonywanych ołówkami o odpowiedniej twardości (rozd. 6.2.3).

### 6.1.1. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych na podstawie siatki nacięć

Odporność na zarysowanie analizowano na podstawie stanu siatki nacięć, wykonanej nożem krążkowym (rys. 6.1) na powłoce akrylowo-epoksydowej, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO 2409:2021-03 (Farby i Lakiery. Metoda siatki nacięć).



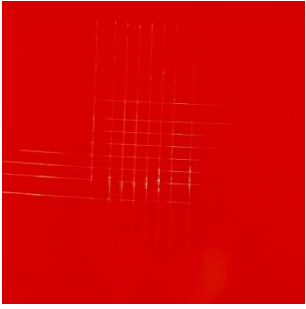
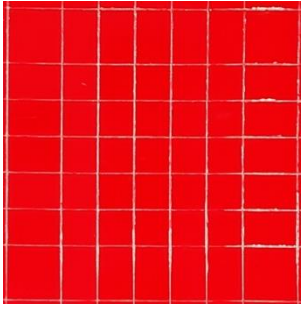
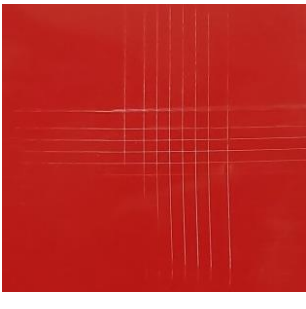

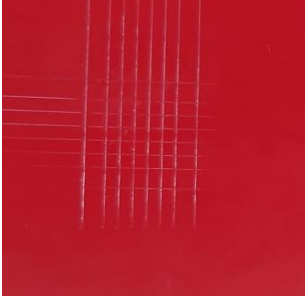

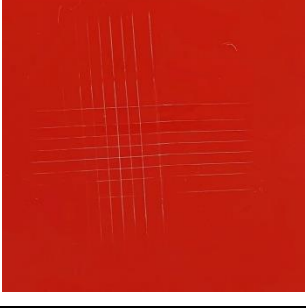
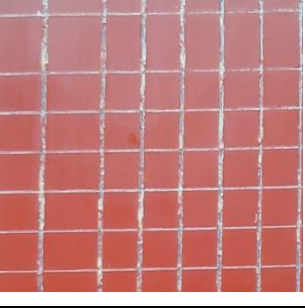

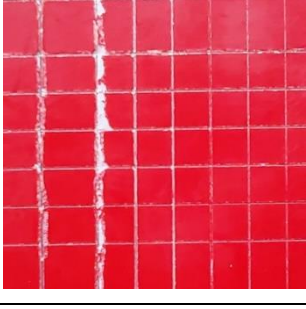
Rys. 6.1. Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce akrylowo-epoksydowej

Na powłoce wykonano po 6 nacięć, dochodzących do stalowego podłoża, w dwu prostopadłych do siebie kierunkach, stosując nóż krążkowy (typu B), o sześciu równoległych ostrzach, rozmieszczonych w odstępach co 1 mm.

Oceny stanu nacięć powłoki dokonano okiem nieuzbrojonym oraz za pomocą lupy, o pięciokrotnym powiększeniu, stosując parametryczną skalę ocen zawartą w normie przedmiotowej PN-EN ISO 2409:2021-03.

Wyniki badania odporności powłok akrylowo-epoksydowych na zarysowanie metodą siatki nacięć przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Ocena odporności na zarysowanie, dokonana na podstawie obrazu siatki nacięć, wykonanej nożem krążkowym (typu B) na systemie powłok akrylowo-epoksydowych (wg PN-EN ISO 2409:2021-03)

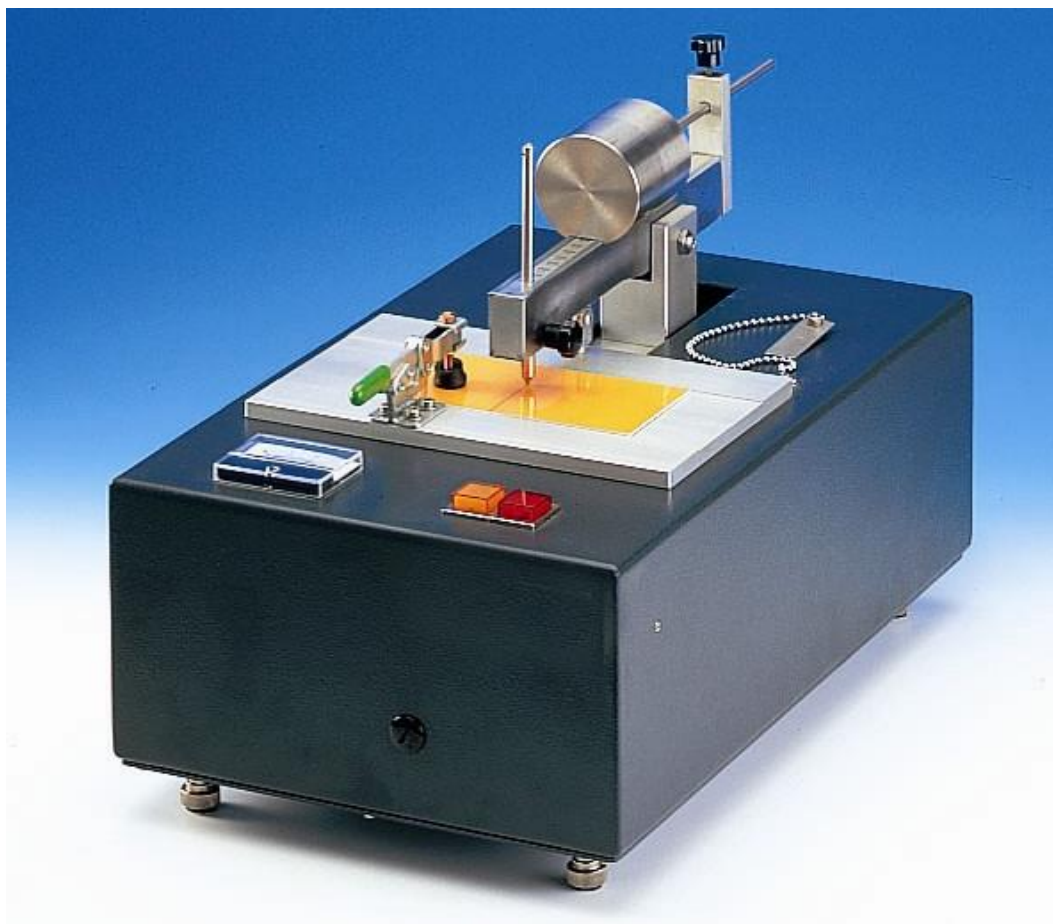
Okres starzenia UV [h]	Obraz rzeczywisty siatki nacięć	Obraz siatki nacięć powiększony 5x	Parametr ocenowy P siatki nacięć
0			0
672			1
1008			1
1344			1
1680			2

W przypadku powłok niestarzonych krawędzie nacięć były gładkie, zaś ze wzrostem okresu starzenia pod wpływem promieniowania UV wystąpiły tylko nieliczne ubytki powłoki, umiejscowione wzdłuż krawędzi nacięć i w punktach przecięcia linii siatki.

Na powłoce starzonej w okresie 1344 h w punktach przecięcia linii siatki wystąpiły małe oderwania (odprysnięcia) fragmentów powłoki. Łączna powierzchnia oderwanych fragmentów powłoki nie przekraczała 5% powierzchni, zajętej przez siatkę. Natomiast, na powłoce próbki starzonej w okresie wynoszącym 1680 h powierzchnia odprysnięć była wyraźnie większa, lecz nie przekraczała 15%.

### **6.1.2. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych na podstawie rys wykonanych aparatem Clemena**

Badania odporności powłok polimerowych na zarysowanie przeprowadzono zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 1518-1:2011. Badania te polegały na wyznaczeniu (w znormalizowanych warunkach) najmniejszego obciążenia rylca, powodującego zarysowanie powłoki, sięgające do metalowego podłoża. Zetknięcie końcówki rylca z podłożem sygnalizowane było przepływem prądu elektrycznego pomiędzy nimi. Badanie wykonano się za pomocą aparatu Elcometer 3000 Clemena (rys. 6.2), wyposażonego w przesuwny uchwyt próbki, napędzany silnikiem o stałej prędkości obrotowej. Zaokrąglona końcówka rylca (o średnicy 1 mm), powodującego zarysowanie powłoki, wykonana została z węgla wolframu. Rylec był prostopadle usytuowany do powierzchni próbki, a maksymalna masa obciążnika rylca wynosiła 2 kg. Uchwyt z badaną próbką przesuwał się z prędkością 30 mm/s. Oceniana rysa miała charakter ciągłej linii, o długości 60 mm.

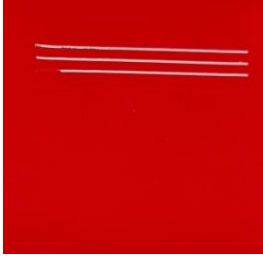

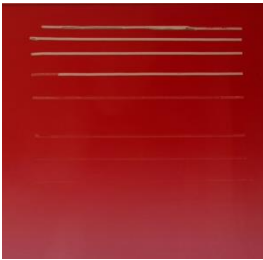









Rys. 6.2. Aparat Elcometer 3000 Clemen do badania odporności powłok polimerowych na zarysowanie

Ze względu na to, że obciążenie przebicia powłoki przez rylce aż do podłoża wyznaczone jest za pomocą detektora kontaktu elektrycznego, metodą tą mogą być badane tylko powłoki polimerowe nieprzewodzące prądu elektrycznego, naniesione na podłoże wykonane z materiału będącego przewodnikiem, którym są płytki stalowe.

Za pomocą aparatu Clemena Elcometer 3000, wykonano na powłokach akrylowo-epoksydowych 5 prób zarysowania. Pierwsze zarysowanie wykonano przy najmniejszym obciążeniu rylca, wynoszącym 50 g. Następnie, zwiększając obciążenie rylca o 50 g przeprowadzono kolejne próby. Ostatnią próbę przeprowadzono przy maksymalnym obciążeniu rylca, wynoszącym 2000 g. Wyniki badania odporności na zarysowania powłok akrylowo-epoksydowych przedstawiono w tabeli 6.3.

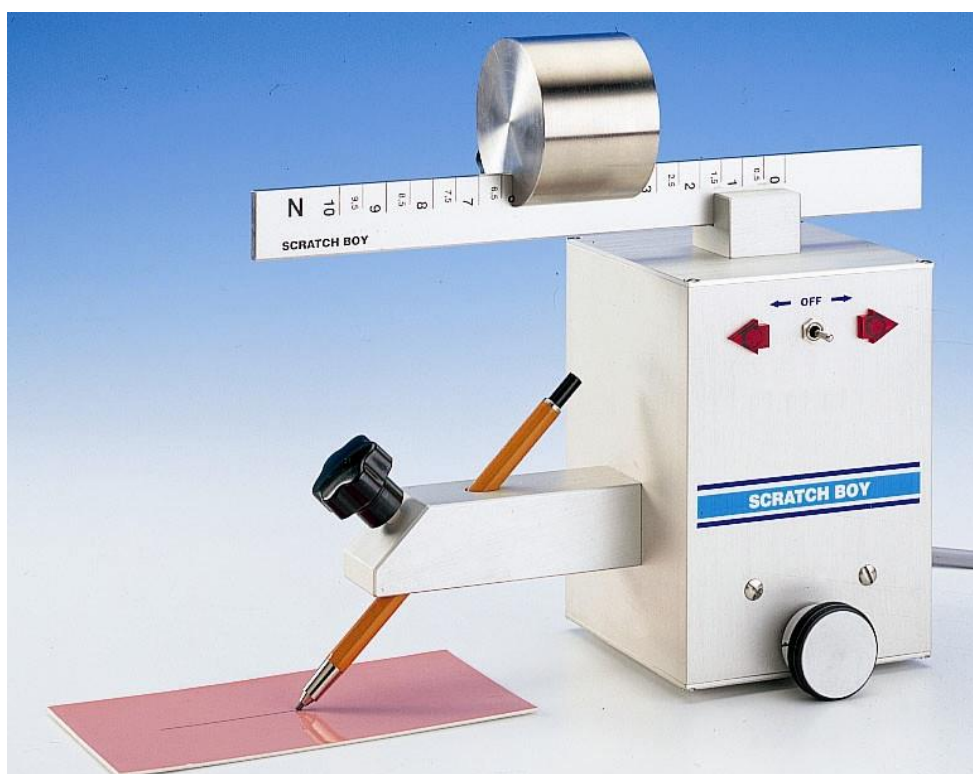
Tabela 6.3. Ocena odporności systemu powłok akrylowo-epoksydowych na zarysowanie (wg PN-EN ISO 1518-1:2019-07)

Okres starzenia UV [h]	Obraz zarysowania powłok		Obciążenie zarysowujące powłokę do podłoża [g]
0			2000
672			2000
1008			1950
1344			1850
1680			1800

Badania odporności na zarysowanie za pomocą przyrządu Clemena wykazały, że próbki powłoki akrylowo-epoksydowe, starzone w komorze UV w okresie wynoszącym 1680 h, posiadały najniższą adhezję do stalowego podłoża spośród badanych próbek, co miało wpływ na ich niską odporność na zarysowanie.

### 6.1.3. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych z zastosowaniem metody ołówkowej

Do oceny odporności na zarysowanie powłok akrylowo-epoksydowych, poza badaniem za pomocą przyrządu Clemena oraz metodą siatki nacięć zastosowano metodę ołówkową, wykorzystującą ołówki o różnej twardości (wg PN-EN ISO 15184:2020-07). W badaniach twardości powłok polimerowych metodą ołówkową użyto wózka z napędem ręcznym, w którym mocowano kolejno ołówki o twardości od 6B do 9H, począwszy od najmiększego a kończąc na najtwardszym, który jako pierwszy uszkodzi powłokę. Pomiaru dokonano, przesuwając po powierzchni powłoki wózek z ołówkiem (usytuowanym pod kątem 45° do badanej powierzchni), podając jako wynik twardość ołówka, który jako ostatni nie pozostawił rysy na powłoce (rys. 6.3).



Rys. 6.3. Przyrząd do badania twardości powłok polimerowych metodą ołówkową

Wyniki badania odporności na zarysowania powłok akrylowo-epoksydowych metodą ołówkową przedstawiono w tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych dokonana na podstawie badania twardości ołówkowej (wg PN-EN ISO 15184:2020-07)

Okres starzenia [h]	Twardość ołówka
0	F
672	H
1008	H
1344	H
1680	2H

Promieniowanie UV oddziałujące na powłoki akrylowo-epoksydowe spowodowało wzrost ich twardości ołówkowej od wartości F, w przypadku powłoki niestarzonej, do wartości 2H, w przypadku powłoki starzonej w komorze UV w okresie 1680 h (tabela 6.4). Spowodowane to było zwiększeniem usieciowania materiału powłokowego, wywołanego promieniowaniem UV.



## 6.2. Ocena odporności na zginanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV

Badania odporności na zginanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych przeprowadzono (zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 6860:2006) za pomocą aparatu (rys. 6.4), który jest wyposażony w wałek prowadzący oraz sworznień w kształcie ściętego stożka, o większej średnicy 38 mm i mniejszej 3,2 mm. Przed wykonaniem próby zginania na powłoce wykonano nacięcia, dochodzące do podłoża, w odstępach co 20 mm, równoległe do krótszego boku płytki. Próbę zginania przeprowadzono poprzez obrócenie walca prowadzącego wokół sworznia o 180°, w okresie 2÷3 sekund.



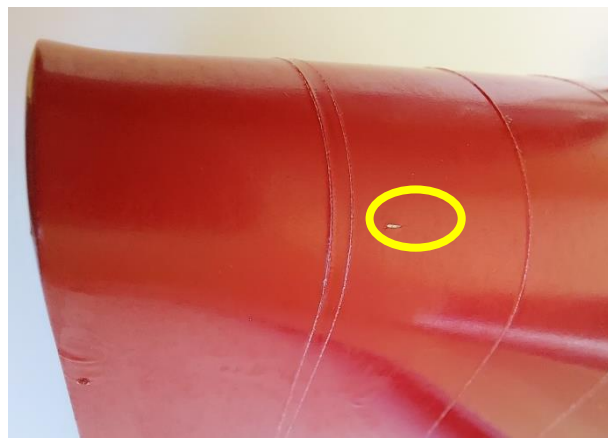
Miarą odporności powłoki na zginanie jest, mierzona wzdłuż tworzącej stożka, długość odcinka (wyrażona w cm), na którym wystąpiło uszkodzenie powłoki.


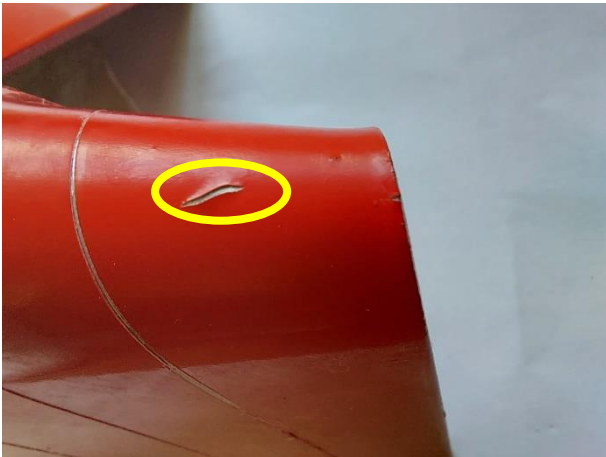


Rys. 6.4. Aparat do badania odporności na zginanie powłok polimerowych na sworzniu stożkowym

Wyniki badań odporności na zginanie powłok akrylo-epoksydowych zawarto w tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Ocena odporności na zginanie systemu powłok akrylo-epoksydowych  
(wg PN-EN ISO 4618:2014-11)

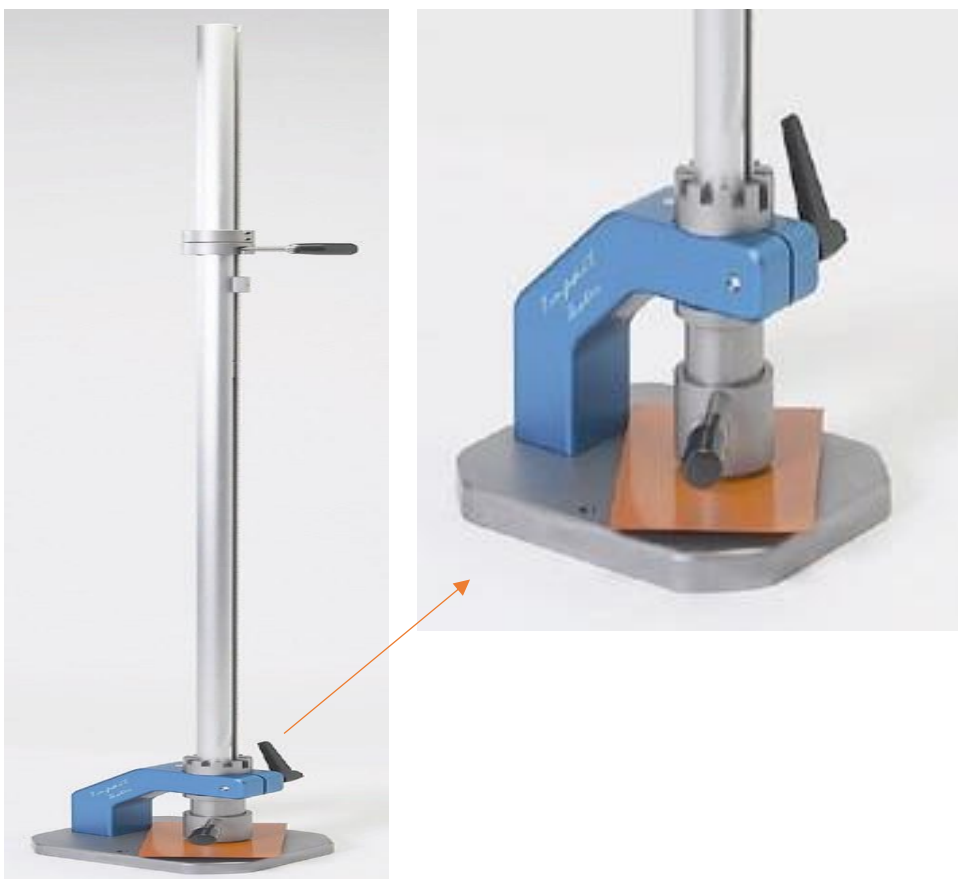
Okres starzenia UV [h]	Badanie odporności na zginanie systemów powłok akrylo-epoksydowych (wg PN-EN ISO 6860:2006)	Długość pęknięcia [mm]
0		0
672		0
1008		1 Pęknięcie w warstwie nawierzchniowej oraz w warstwie pośredniej

Okres starzenia UV [h]	Badanie odporności na zginanie systemów powłok akrylowo-epoksydowych (wg PN-EN ISO 4618:2014-11)	Długość pęknięcia [mm]
1344		<p>5</p> <p>Pęknięcie w warstwie nawierzchniowej oraz w warstwie pośredniej</p>
1680		<p>7</p> <p>Pęknięcie w warstwie nawierzchniowej oraz w warstwie pośredniej</p>

Pierwsze pęknięcie powłok akrylowo-epoksydowych zaobserwowano po ich starzeniu promieniowaniem UV w okresie 1008 h. Długość tego pęknięcia wynosiła 1 mm, natomiast po starzeniu powłok w okresie 1680 h długość pęknięcia wzrosła 7-krotnie. We wszystkich przypadkach pęknięcia wystąpiły w warstwie nawierzchniowej i pośredniej, nie naruszając warstwy podkładowej.

### 6.3. Ocena odporności na uderzenie systemu powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV









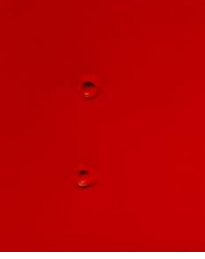

W badaniach odporności systemów powłok akrylowo-epoksydowych na uderzenie zastosowano „test spadającego ciężarka” (wg PN-EN ISO 6272-1:2011). Urządzenie pomiarowe (rys. 6.5) składa się z masywnej podstawy z uchwytem oraz rury zrzutowej. Rura ma pionowe wycięcie na całej długości, w którym przesuwa się uchwyt ciężarka udarowego, umożliwiając uniesienie go na wysokość testową, z której jest zrzucany. Skala na rurze zrzutowej umożliwia odczytanie wysokości zrzutu. W podstawie znajduje się gniazdo mocowania próbki. Ciężarek udarowy zakończony jest stalowym elementem półkulistym, oddziałującym na badaną powłokę w chwili uderzenia.



Rys. 6.5. Przyrząd do badania odporności powłok polimerowych na uderzenie

Podczas testu wyznacza się wysokość swobodnego spadku ciężarka (o masie 1 kg), przy której następuje uszkodzenie powłoki. Wysokość ta odpowiada odporności powłoki na uderzenie. Wyniki badań powłok akrylowo-epoksydowych zawarto w tabeli 6.6.

Tabela 6.6. Wyniki badań odporności systemu powłok akrylowo-epoksydowych na uderzenie (wg PN-EN ISO 6272-1:2011)

Okres starzenia UV [h]	Odształcenia powłoki podczas badania odporności na uderzenie	Morfologia odształcenia powłoki po uderzeniu w nią ciężarka o masie 1kg, spadającego z wysokości h=50 cm
0		
672		
1008		
1344		
1680		

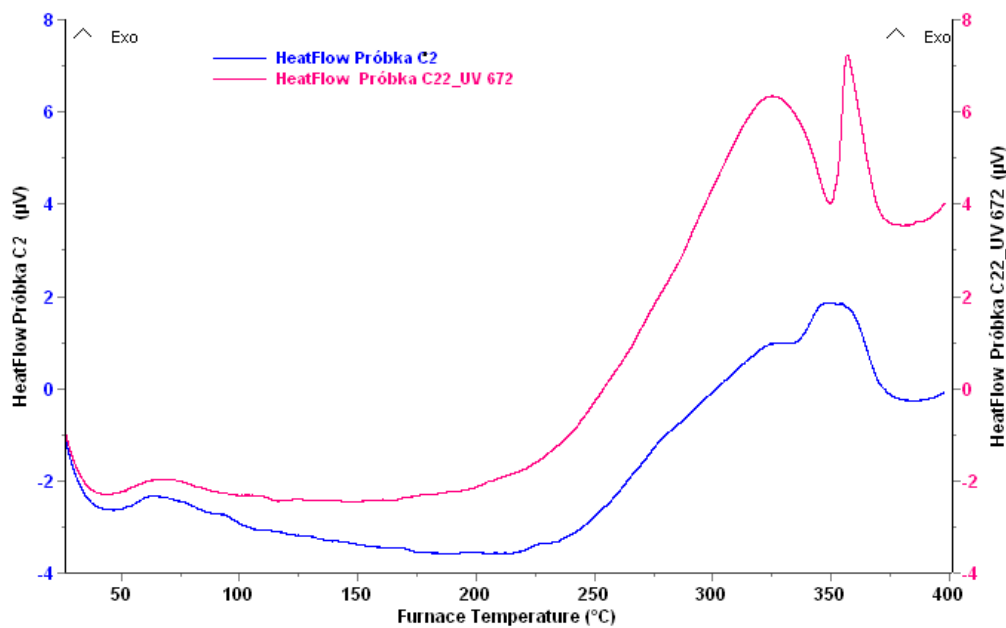
Na skutek zrzucenia obciążnika z maksymalnej wysokości 50 cm, zapewniającej wyzwolenie podczas uderzenia energii wynoszącą 5 J, badana powłoka uległa odształceniu.

W wyniku przeprowadzonych badań odporności na uderzenie stwierdzono, że po zrzućeniu obciążnika nie dochodziło do całkowitego przerwania struktury powłoki, co świadczy o wysokiej odporności systemu powłokowego na uderzenie. Zaobserwowano jedynie złuszczenie powłoki nawierzchniowej.

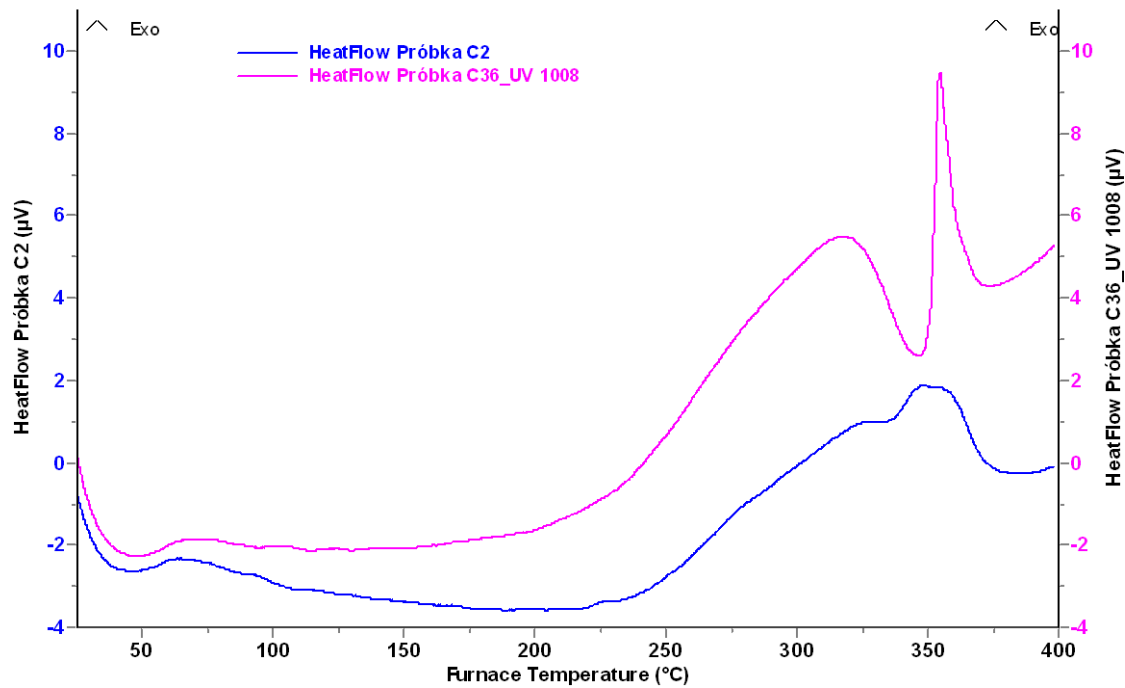
## 7. Ocena odporności cieplnej powłok akrylowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym

Do oceny odporności cieplnej starzonych promieniowaniem UV powłok akrylowych zastosowano metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, która stosowana jest w analizie termicznej polimerów.

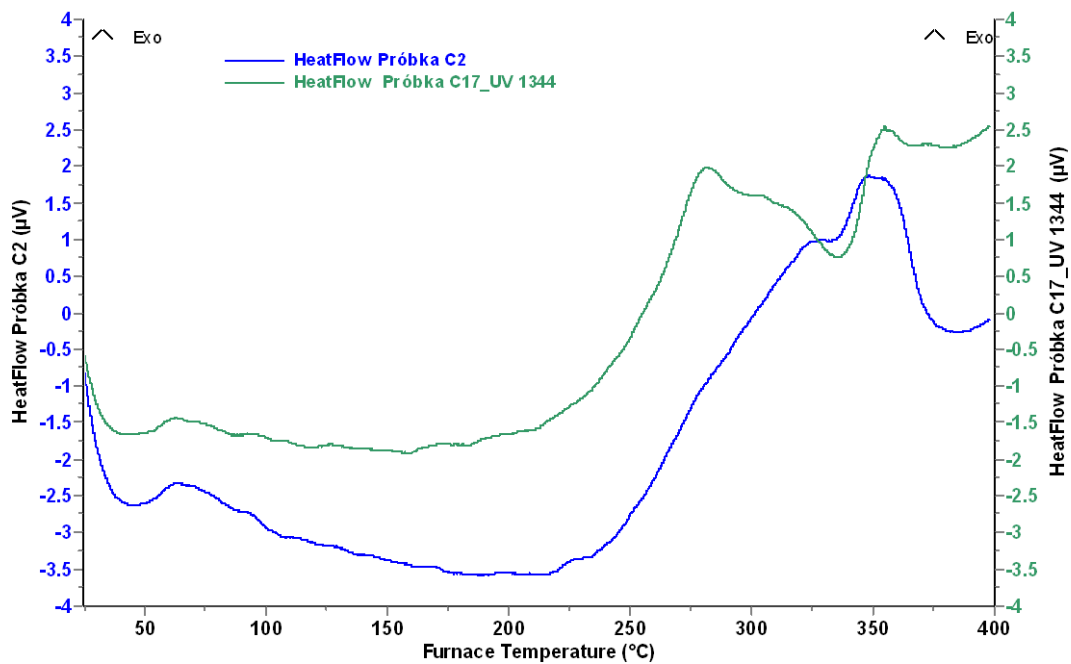
Wyniki badań odporności cieplnej powłok akrylowych zawarto na rysunkach 7.1a-d oraz w tabeli 7.1. Jako kryterium odporności cieplnej powłok przyjęto ich temperaturę początku utleniania. Starzenie powłok akrylowo epoksydowych w okresie 1680 h spowodowało obniżenie odporności cieplnej powłok, ponieważ temperatura początku ich utlenienia uległa zmniejszeniu o 11 °C. Pomiary i wyznaczanie charakterystyk DSC przeprowadzono przy stałej szybkości wzrostu temperatury, wynoszącej 10 °C/min, w atmosferze tlenu.



Rys. 7.1a. Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 672 h

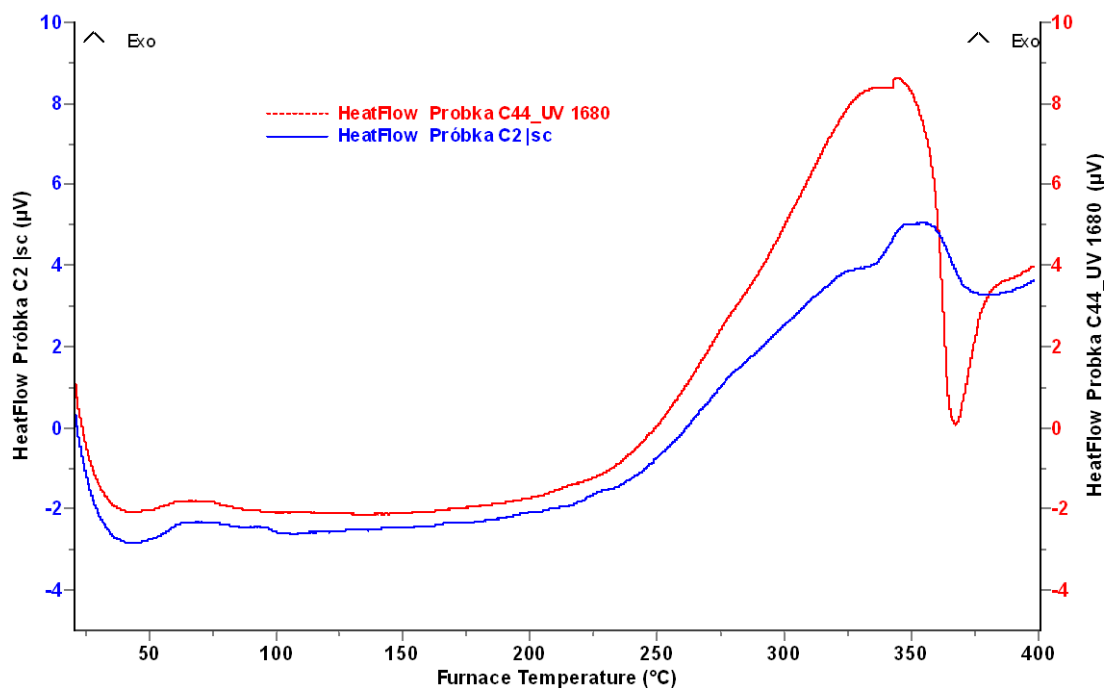


Rys. 7.1b. Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 1008 h



Rys. 7.1c. Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (zielona) powłoki starzonej w okresie 1344 h





Rys. 7.1d. Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 1680 h

Piki egzotermiczne, dominujące na charakterystykach DSC powłok starzonych promieniowaniem UV, dokumentują rozwój procesów utleniania tworzywa akrylowego (rys. 7.1; tab. 7.1).

Tabela 7.1. Charakterystyki analizy termicznej powłok akrylowych wyznaczone metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC)

Okres starzenia t [h]	Temperatura początku procesu utleniania $T_p$ [°C]	Temperatura końca procesu utleniania $T_k$ [°C]	Temperatura pierwszego pikę egzotermicznego $T_1$ [°C]	Temperatura drugiego pikę egzotermicznego $T_2$ [°C]
0	227	396	322	354
672	223	396	324	357
1008	220	396	318	355
1344	216	396	281	353
1680	216	396	-	344

## **8. Posumowanie i wnioski**

Przesłanką realizacji niniejszej dysertacji, dotyczącej badań i oceny oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne systemu powłok akrylowo-epoksydowych, był niewystarczający zbiór aktualnych informacji, na temat rozwoju procesów destrukcji powłok polimerowych w wyniku oddziaływania czynników środowiskowych, a także klimatycznych, w tym promieniowania słonecznego. Sytuacja taka utrudnia, a nawet czyni niemożliwym wytwarzanie farb, zapewniających optymalną niezawodność wykonywanych z nich powłok. Wynika to z faktu, że elementy systemu Środowisko Eksploatacji – Powłoka – Podłoże podlegają ciągłym ewolucjom. Ich główną przyczyną są czynniki klimatyczne, intensywnie zmieniające się w związku z ociepleniem klimatu oraz z powiększającą się dziurą ozonową, która przyczynia się do ciągłego wzrostu natężenia, rozważanego w pracy słonecznego promieniowania ultrafioletowego (UV). Ciągłym i licznym modyfikacjom ulega także skład powłok polimerowych, czego istotną przyczyną jest intensywny rozwój technologiczny (w tym nanotechnologii) w produkcji farb i lakierów, na skutek czego ich receptura w tym stuleciu zmienia się średnio co pięć lat. Wymusza to konieczność ustawicznego prowadzenia przyspieszonych badań skuteczności ochronnej nowo wytwarzanych powłok polimerowych, których przykłady prezentowane są w tej dysertacji.

W badaniach wykonanych na potrzeby niniejszej pracy, systemy powłoki akrylowo-epoksydowych (stosowane w renowacyjnym malowaniu nadwozi samochodowych) poddano przyspieszonemu starzeniu promieniowaniem UV.

Wykonane badania normowe umożliwiły poznanie, przebiegającej pod wpływem starzenia, ewolucji właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych, takich jak ich: grubość, parametry ( $R_a$ ,  $R_z$ ,  $R_{max}$ ) chropowatości powierzchni; twardość (wg. Buchholza) oraz połysk powierzchni przy kącie padania światła  $\alpha = (20^\circ, 60^\circ, 85^\circ)$ . Ocenie podlegały również właściwości mechaniczne powłok, w tym ich odporność na: zarysowanie, zginanie oraz uderzenie.

Ustalenie kinetyki procesów starzeniowych pod wpływem promieniowania UV wymagało również przeprowadzenia badań niekonwencjonalnych, pozwalających na ocenę zmian chemicznych i fizycznych w strukturze warstw powierzchniowych powłok.

W niniejszej pracy oceny stanu powierzchni powłok akrylowo-epoksydowych dokonano na podstawie wyników badań wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Hitachi SU-70) oraz mikroskopu interferometrycznego (Talysurf CCI firmy Taylor Hobson). Do oceny zmian w strukturze chemicznej powłok akrylowych zastosowano zaś badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR, a także badania DSC (metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej). Natomiast ocenę stanu energetycznego powierzchni powłok umożliwiły wyniki badań kąta ( $\Theta_c$ ) zwilżania powierzchni powłok cieczami modelowymi (wodą lub dijdometanem).

Wykonane w ramach pracy normowe oraz niekonwencjonalne badania właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych oraz uzyskane w ich efekcie wyniki pozwoliły na zrealizowanie głównego celu niniejszej dysertacji, jakim były badania i ocena oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych.

Osiągnięcie głównego celu pracy wymagało realizacji celów cząstkowych, takich jak:

- 1) analiza procesów destrukcji oraz zużycia mechanicznego powłok polimerowych pod wpływem czynników klimatycznych i środowiskowych, na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego (rozdział 2);
- 2) opracowanie technologii nanoszenia powłok akrylowo-epoksydowych (rozdział 3);
- 3) wybór metod badań powłok akrylowo-epoksydowych oraz aparatury badawczej (rozdział 3);
- 4) opracowanie procedur badawczych powłok akrylowo-epoksydowych (rozdziały 4÷7);
- 5) ocena wpływu starzenia powłok akrylowych promieniowaniem ultrafioletowym na ich: morfologię, topografię, strukturę chemiczną oraz stan energetyczny powierzchni (rozdział 4);
- 6) ocena właściwości fizykochemicznych (takich jak: grubość, twardość, chropowatość powierzchni, połysk) powłok akrylowych, poddanych starzeniu promieniowaniem ultrafioletowym (rozdział 5);

- 7) ocena odporności cieplnej powłok akrylowych, poddanych starzonym promieniowaniem ultrafioletowym (rozdział 6);
- 8) ocena odporności mechanicznej powłok akrylowo-epoksydowych, poddanych oddziaływaniu promieniowaniem ultrafioletowym (rozdział 7).

Przeprowadzone badania dowiodły, że starzenie powłok akrylowych promieniowaniem UV spowodowało zwiększenie intensywności występujących w widmie FTIR charakterystycznych pasm tworzywa akrylowego (rozdz. 4.1). Dokumentuje to zachodzące zmiany w strukturze chemicznej tego tworzywa, powstałe przede wszystkim w efekcie jego utleniania starzeniowego.

O utlenieniu powłok świadczy ponad 10-krotne zwiększenie intensywności pasma grup karbonylowych (C=O), o wartości maksymalnej tego pasma odpowiadającej liczbie falowej  $1723,09\text{ cm}^{-1}$ , a także ponad 5-krotny wzrost intensywności pasma grup OH (o pikie  $3372,89\text{ cm}^{-1}$ ). Natomiast zwiększenie zawartości grup  $\text{CH}_2$  oraz  $\text{CH}_3$  uzasadnia pękanie wiązań chemicznych w akrylowym tworzywie powłokotwórczym.

Oddziaływanie promieniowania UV na systemy powłok akrylowo-epoksydowych spowodowało zmiany ich odporności cieplnej, ocenianej z zastosowaniem metody różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, używanej w analizie termicznej polimerów (rozdz. 7). Starzenie w okresie 1680 h przyczyniło się do obniżenia temperatury początku utleniania tworzywa akrylowego o  $11^\circ\text{C}$ , co spowodowało zmniejszenie odporności cieplnej powłok akrylowych. Ponadto, piki egzotermiczne występujące na charakterystykach DSC powłok starzonych promieniowaniem UV, również dokumentują rozwój procesów utleniania tworzywa akrylowego.

Przeprowadzone badania wykazały progresywne obniżanie kąta zwilżania  $\theta_c$  wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok promieniowaniem UV. Przyczynia się to do zwiększenia podatności tak starzonych powłok na nasiąkanie mediami agresywnymi. Wynika to z faktu, że im mniejszy jest kąt zwilżania  $\theta_c$ , tym większy jest obszar kontaktu powierzchni powłok z mediami agresywnymi (rozdz. 4.4).

W przypadku oceny swobodnej energii powierzchniowej (SEP) nawierzchniowych powłok akrylowych, stwierdzono także istotny wpływ długości okresu ich starzenia promieniowaniem UV na wzrost jej wartości. Na przykład, po starzeniu powłok

okresie 1680 h, wartość SEP wzrosła o ponad 50%. Zwiększyła się tym samym aktywność chemiczna powierzchni powłok (rozdz. 4.4).

Wraz ze wzrostem okresu starzenia powłok obserwowano również podwyższenie wartości składowej polarnej SEP, co dokumentuje zaistnienie zmian starzeniowych w strukturze chemicznej warstw powierzchniowych powłok. Starzenie powłok akrylowych w okresie 1680 h spowodowało niemal 7-krotne zwiększenie składowej polarnej SEP (rozdz. 4.4).

Rzeczony procesy starzeniowych w tworzywie akrylowym, ujawniający się w postaci jego utleniania i pęknięcia wiązań chemicznych, przyczynił się do destrukcji wykonanych z niego powłok (rozdz. 4.2 i 4.3).

Destrukcyjna powłok ujawniła się w postaci: kraterów wykruszeń, mikropęknięć (w tym pęknięć srebrzystych) oraz rozrzedzeń struktury fizycznej materiału powłokowego. Stwierdzono, że im dłuższy był okres starzenia powłok, tym ich destrukcyjna była większa. Na przykład, pęknięcia srebrzyste rozwinęły się dopiero po 1008 h starzenia. Były to charakterystyczne obszary powłok o rozluźnionej strukturze w kształcie uźbrowań, które tworzyły na powierzchni powłoki równoległe względem siebie pasma. Ponadto, destrukcyjna starzonych promieniowaniem UV powłok akrylowych spowodowała istotne zmiany topografii ich powierzchni.

Przeprowadzone badania normowe właściwości fizykochemicznych systemów powłok akrylowo-epoksydowych, poddanych oddziaływaniu promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 h wykazały: ubytek ich grubości o 16%; ponad 5-krotne zwiększanie parametru Ra chropowatości powierzchni; niemal 7-krotne zwiększanie parametru Rz chropowatości powierzchni; prawie 10-krotne zwiększanie parametru Rmax chropowatości powierzchni; obniżenie o 98% połysku powierzchni, przy kącie padania światła  $\alpha=20^\circ$ ; obniżenie o 92% połysku powierzchni powłok przy kącie padania światła  $\alpha=60^\circ$ ; obniżenie 78% połysku powierzchni powłok przy kącie padania światła  $\alpha=85^\circ$ ; zwiększanie twardości (wg. Buchholza) powłok o 60% (rozdz. 5).

Promieniowanie UV oddziałujące na systemy powłok akrylowo-epoksydowych spowodowało wzrost ich twardości ołówkowej od wartości F, w przypadku powłoki niestarzonej, do wartości 2H, w przypadku powłoki starzonej w komorze UV w okresie 1680 h. Przyczyną tego było zwiększenie usieciowania materiału powłokowego, wywołanego promieniowaniem UV (rozdz. 6.1.3).

Starzone promieniowaniem UV systemy powłok akrylowo-epoksydowych wykazały wysoką odporność na zarysowanie (rozdz. 6.1), a także na uderzenie (rozdz. 6.3). Natomiast charakteryzowały się mniejszą odpornością na zginanie (rozdz. 6.2), ponieważ pierwsze pęknięcie (podczas przeprowadzanej próby ich zginania) zaobserwowano już po starzeniu powłok promieniowaniem UV w okresie 1008 h. Długość tego pęknięcia wynosiła 1 mm i znajdowała się w warstwach nawierzchniowej i pośredniej. Natomiast po starzeniu powłok w okresie 1680 h długość tego pęknięcia wzrosła 7-krotnie i również obejmowała obszar warstwy nawierzchniowej oraz pośredniej.

### **Wnioski poznawcze**

1. W rezultacie wykonanych w ramach pracy wielokryterialnych badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem ultrafioletowym (UV) można stwierdzić, że został osiągnięty cel główny pracy, polegający na zbadaniu i wykonaniu oceny oddziaływania promieniowania UV na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok.
2. Na podstawie badań morfologii starzonych powłok, z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, stwierdzono rozwój destrukcji powłok w postaci: kraterów, wykruszeń, mikropęknięć, jak również obserwowano występowanie obszarów o rozrzedzonej strukturze fizycznej materiału powłokowego. Zauważono również pojawienie się pęknięć srebrzystych (w kształcie „uzębowań”), tworzących na powierzchni powłok pasma równoległe ułożone względem siebie.
3. Stwierdzono, że zasadniczą przyczyną destrukcji powłok był rozwój zmian starzeniowych w ich strukturze chemicznej. Wśród procesów destrukcji struktury chemicznej akrylowego tworzywa powłokotwórczego dominowało utlenianie, udokumentowane efektami badań spektroskopowych w podczerwieni FTIR. Stwierdzono bowiem wzrost zawartości w starzonych powłokach grup karbonylowych (C=O) oraz grup wodorotlenowych (OH), których zawartość (będąca wskaźnikiem zachodzących w tworzywie powłokotwórczym procesów utleniania) rosła wraz z upływem okresu starzenia powłok.
4. Rozwój procesów starzeniowych w strukturze chemicznej powłok akrylowych przyczynił się do obniżenia temperatury początku rozkładu tworzywa

powłokotwórczego, co ujawniły wyniki badań, wykonane z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Tym samym uległa zmniejszeniu odporność cieplna powłok.

5. W wyniku utlenienia oraz potwierdzonego badaniami wzrostu twardości (wg Buchholza) powierzchni powłok, obserwowano zwiększoną kruchość warstw powierzchniowych (nawierzchniowej i pośredniej) starzonych powłok, z których uwalniane były samoistnie ich drobne fragmenty w postaci drobin materiału powłokowego. Skutkowało to postępującym progresywnie wielokrotnym zwiększaniem chropowatości powierzchni, co miało wpływ na znaczne zmniejszenie ich połysku zwierciadlanego.
6. Starzenie powłok promieniowaniem UV spowodowało także zwiększenie aktywności chemicznej ich powierzchni, ponieważ obserwowano wzrost swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Ponadto, na skutek zmian starzeniowych w strukturze chemicznej powłok, poddanych oddziaływaniu promieniowania UV, uległa zwiększeniu składowa polarna SEP.
7. Destrukcja systemów powłok akrylowo-epoksydowych pod wpływem promieniowania UV przyczyniła się również do obniżenia ich odporności na zginanie. Natomiast, wraz z upływem okresu starzenia nie pogarszała się ich odporność na zarysowanie oraz uderzenie.
8. Zaprezentowane powyżej wyniki badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych oraz wyprowadzone z nich wnioski świadczą o spełnieniu głównego celu pracy, jak również dokumentują zrealizowanie założonych celów cząstkowych.

### **Wnioski uytylitarne**

1. Przedstawiona metodyka badań przyspieszonych powłok dekoracyjno-ochronnych nadwozi samochodowych umożliwia szybką ocenę ich jakości eksploatacyjnej, co jest tym bardziej istotne, że z uwagi na rozwój technologii nanopowłok, receptura farb (stosowanych do malowania nadwozi samochodowych) zmienia się średnio co 5 lat.
2. Stworzona metodyka badań wielokryterialnych może posłużyć do badań destrukcji oraz kinetyki starzenia różnego rodzaju powłok polimerowych,

jak również umożliwia ocenę mechanicznej odporności systemu powłok polimerowych na: zarysowanie, uderzenie oraz zginanie

3. Uzyskane rezultaty badań rozszerzają zbiór informacji o kinetyce i rodzajach procesów destrukcji powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV, determinujących ich jakość (trwałość) eksploatacyjną.
4. Wyniki te mogą stanowić podstawę opracowywania przez projektantów nowych systemów ochronnych powierzchni obiektów technicznych (nadwozi samochodowych) oraz nowych powłok dekoracyjno-ochronnych o zwiększonej odporności na oddziaływanie UV.



## 9. Bibliografia

1. Allen N. S., et al.: Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photo oxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polymer Degradation and Stability* 2002, Vol. 78 (3), p. 467÷478.
2. Amrollahi S., Mohseni M., Ramezanzadeh B.: Fabrication of a low surface energy acrylic/melamine clear coat with enhanced weathering and biological resistances: Investigation of the role of organic UV absorber and nanosilica particles. *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 105, p. 132÷142.
3. Athey R.D.: Additives for water borne coatings. Part 6: Plasticizers and cosolvents/coalescents. *European Coatings Journal*, 1996, Vol. 10, p. 720÷730.
4. Bahdachi J.A.: Fundamentals of adhesion. *Journal of Coatings Technology* 1997, Vol. 69, No. 870, p. 81÷85.
5. Barna E., Bommer B., Kürsteiner J., Vital A., Trzebiatowski O., Koch W., Schmid B., T.Graule T.: Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. *Composites: Part A*. 2005, Vol. 36, p. 473÷480.
6. Batchelor A.W., Stachowiak G. W.: Predicting synergism between corrosion and abrasive wear. *Wear* 1988, Vol. 123, p. 281÷291.
7. Bauer D.R., Dickie R.A., Koenig J.L.: Cure and photodegradation of two-package acrylic/urethane coatings. *Industrial and Engineering Chemistry. Product Research and Development* 1986, Vol. 25, No. 2, p. 289÷296.
8. Bauer D.R., Gerlock J.L., Mielewski D.F., Paputa Peck M.C., Carter III R.O.: Photodegradation and photostabilization of urethane crosslinked coatings. *Industry Engineering and Chemical Research* 1991, No. 30, p. 2482÷2487.
9. Bauer D.R.: Predicting in-service weatherability of automotive coatings. A new approach. *Journal of Coatings Technology* 1997, Vol. 69, No. 864, p. 86÷96.
10. Bauer F., Flyunt R., Czihal K., Langguth H., Mehnert R., Schubert R., Buchmeiser M. R.: UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles. *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 60, Issue 2, p. 121÷126.
11. Bauer F., Decker U., Czihal K., Mehnert R., Riedel C., Riemschneider M., Schubert R., Buchmeiser M. R.: UV curing and matting of acrylate nanocomposite coatings by

- 172 nm excimer irradiation. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 64, Issue 4, March 2009, p. 474÷481.
12. Bauer F., Decker U., Naumov S., Riedel C.: Photoinitiator-free UV curing and matting of acrylate based nanocomposite coatings: Part 3. *Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77 (6), p. 1085÷1094.
13. Bautista A.: Filiform corrosion in polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 49÷58.
14. Bellucci F., L. Nicodemo.: Water transport in organic coatings. *Corrosion* 1993, Vol. 49, No. 3, p. 235÷247.
15. Bico J., Tordeux C., Quéré D.: Rough wetting. *Europhysics Letters* 2001, Vol. 55, p. 214÷220.
16. Bierwagen G.P.: Reflections on corrosion control by organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 43÷48.
17. Clamen G., Ferrari T; at al.: Protection of metal with a novel waterborne acrylic/urethane hybrid technology. *Progress in Organic Coatings* 2011, Vol. 72 (6), p. 144÷151.
18. Cogulet A., Blanchet P.: Evaluation of the Impacts of Four Weathering Methods on Two Acrylic Paints: Showcasing Distinctions and Particularities. *Coatings* 2019, Vol. 9 (2), p. 121÷134.
19. Collin S., Bussiere P., O., Gardette J.,L., Perdereau J., Therias S.: Accelerated photo-aging of organic coatings used as protective layers for Blu-ray Discs. *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 84, p. 9÷17.
20. Dai J., Ma S., Wu Y., Zhu J., Liu X.: High bio-based content waterborne UV-curable coatings with excellent adhesion and flexibility. *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 87, p. 197÷203.
21. Dalmoro V., Alemán C., Ferreira C. A., Santos J. H. Z., Azambuja D. S., Armelin E.: The influence of organophosphonic acid and conducting polymer on the adhesion and protection of epoxy coating on aluminium alloy. *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 88, p. 181÷190.
22. Daneshifar M. H., Sajjadi S.A., Zebarjad S.M., Mohammadtaheri M., Abbasi M., Mossaddegh K.: The effects of fillers on properties of automotive nanocomposite

- clear coats: Type, content and surface functionalization. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 134, p. 33÷39.
23. Das S., Pandey P., Mohanty S., Nayak S.: Effect of nanosilica on the physicochemical, morphological and curing characteristics of trans esterified castor oil based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 97, p. 233÷243.
24. Decker C., Biry S.: Light stabilization of polymers by radiation-cured acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 29, p. 81÷87.
25. Deflorian F., Fedel M., Dirè S., Tagliazucca V.: Study of the effect of organically functionalized silica nanoparticles on the properties of UV curable acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* 2011, Vol. 72, p. 44÷51.
26. Deyá C.: Silane as adhesion promoter in damaged areas. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 90, p. 28÷33.
27. Dhole G. S., Gunasekaran G., Tanaji G., Madhu V.: Smart acrylic coatings for corrosion detection. *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 110, p. 140÷149.
28. Dickie R.A.: Paint adhesion, corrosion protection and interfacial chemistry. *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 3÷22.
29. Ecco L. G., Fedel M., Deflorian F., Becker J., Iversen B. B., Mamakhel A.: Waterborne acrylic paint system based on nanocerium for corrosion protection of steel. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 96, p. 19 ÷ 25.
30. Fedorov A.V., Tijum R., Vellinga W.P., Hosson J.Th.M.: Degradation and recovery of adhesion properties of deformed metal–polymer interfaces studied by laser induced delamination. *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 58, p. 180÷186.
31. Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W.: Effects of particle size, particle matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties. *Composites* 2008 (Part B), Vol. 39, p. 933÷961.
32. Fufa S. M., Jelle B. P., Hovde P., J.: Weathering performance of spruce coated with water based acrylic paint modified with TiO<sub>2</sub> and clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* 2013, Vol. 76, p. 1543÷1548.
33. Gao J., Li Ch., Lv Z., Wang R., Wu D., Li X.: Correlation between the surface aging of acrylic polyurethane coatings and environmental factors. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 362÷369.

34. Graule T.: Innovative, scratch proof nanocomposites for clear coatings. *Composites* 2005 (Part A), Vol. 36, p. 473÷480.
35. Ji S., Gui H., Guan G., Zhou M., Guo Q., Tan M. Y. J.: Molecular design and copolymerization to enhance the anti-corrosion performance of waterborne acrylic coating. *Progress in Organic Coatings* 2021, Vol. 153, p. 106÷140.
36. Kazicyna L.A., Kuptelska N.B.: *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*. PWN, Warszawa, 1976.
37. Knowles T.: The new toolbox. *Nanotechnology in paints and coatings: European Coatings Journal* 2006, Vol. 3, p.1618÷1634.
38. Kotlík P., Doubravová K., Horálek J., Kubáč L., Akrma J.: Acrylic copolymer coatings for protection against UV rays. *Journal of Cultural Heritage* 2014, Vol. 15, p. 44÷48.
39. Kotnarowska D.: *Rodzaje procesów zużywania powłok polimerowych*. Monografia Nr 60, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2003, 212 s.
40. Kotnarowska D.: Examination of dynamic of polymeric coatings erosive wear process. *Materials Science* 2006, Vol. 12 (2), p. 138÷143.
41. Kotnarowska D.: Influence of mechanical factors on surface state of acrylic coatings with nanofillers. *Materials Science - Medžiagotyra* 2008, Vol. 14 (4), p. 337÷340.
42. Kotnarowska D.: *Erozja powłok polimerowych*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2009, 144 s.
43. Kotnarowska D.: *Powłoki ochronne*. Wydawnictwo Politechniki Radomskiej. Radom 2010, 320 s. (Wydanie III, poprawione i rozszerzone).
44. Kotnarowska D., Przerwa M., Wojtyniak M.: Influence of Polymer Coatings modification with nanoparticles on their erosion. *Journal Of Vibroengineering* 2011, Vol. 13(4), p. 870÷876.
45. Kotnarowska D.: *Destrukcja powłok polimerowych pod wpływem czynników eksploatacyjnych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego w Radomiu. Radom 2013, 212 s.
46. Kotnarowska D., Sirak M., Stanisławek D., Wronka G.: Ocena wpływu starzenia na zużycie ściernie powłok akrylowych. *Logistyka* 2014, Nr 6, s. 5773÷5872.
47. Kotnarowska D.: Wpływ starzenia klimatycznego na właściwości ochronne powłok akrylowych. *Ochrona przed Korozją* 2016, Nr 12, p. 415÷419.

48. Kotnarowska D.: Wpływ starzenia klimatycznego na właściwości powłok akrylowych. *Przemysł Chemiczny* 2019, Vol. 98 (8), s. 1335÷1340.
49. Kotnarowska D.: Destrukcja powłok akrylowych pod wpływem czynników klimatycznych i zanieczyszczeń środowiskowych. *Ochrona przed Korozją* 2019, Vol. 62 (12), s. 399÷405
50. Kotnarowska D., Urban P.: Wpływ oleju napędowego na destrukcję powłok akrylowych nadwozi samochodowych. *Przemysł Chemiczny* 2020, Vol. 99 (12), s. 1000÷1003.
51. Kotnarowska D., Urban P.: Wpływ płynu do mycia szyb na destrukcję powłok akrylowych nadwozi samochodowych. *Ochrona przed Korozją* 2021, Nr. 64(9), s. 288÷293.
52. Kotnarowska D.: The influence of battery acid on the destruction of acrylic coatings of car bodies. *Coatings* 2021, Vol. 11 (8), p. 967÷987.
53. Krupićka A., Johansson M., Hult A.: Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings. *Progress in Organic Coatings* 2003, Vol. 46, p. 32÷48.
54. Le T. T., Nguyen T. V., Nguyen T. A., Thanh T., Nguye H.: Thermal, mechanical and antibacterial properties of water-based acrylic Polymer/SiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite coating. *Materials Chemistry and Physics* 2019, Vol. 232, p. 362÷366.
55. Leder G., Ladwig T., Valter V., Frahn S., Meyer J.: New effects of fumed silica in modern coatings. *Progress in Organic Coatings* 2002, Vol. 45, p. 139÷144.
56. *Leksykon naukowo-techniczny*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001, 1279 s.
57. Lin Baozhong, Shuxue Z.: Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 106: p. 145÷154.
58. Maeda S.: Surface chemistry of galvanized steel sheets relevant to adhesion performance. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 227÷238.
59. Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M.: Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 2016; Vol. 101, p. 477÷485.

60. Malaki M., Hashemzadeh Y., Tehrani A. F.: Abrasion resistance of acrylic polyurethane coatings reinforced by nano-silica. *Progress in Organic Coatings* 2018, Vol. 125, p. 507÷515.
61. Meis N.N.A.H, van der Ven L.G.J., van Benthem R.A.T.M, de With G.: Extreme wet adhesion of a novel epoxy-amine coating on aluminum alloy 2024-T3. *Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77, No. 1, p. 176÷183.
62. Mohseni M., Mirabedini M., Hashemi M., G.E. Thompson G.E.: Adhesion performance of an epoxy clear coat on aluminum alloy in the presence of vinyl and amino-silane primers. *Progress in Organic Coatings* 2006, Vol. 57, No. 4, p. 307÷313.
63. Momber A. W., Plagemann P., Stenzel V.: The adhesion of corrosion protection coating systems for offshore wind power constructions after three years under offshore exposure. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2016, Vol. 65, p. 96÷101.
64. Montemor M.F.: Functional and smart coatings for corrosion protection: A review. *Surface and Coatings Technology* 2014, Vol. 258, p. 17÷37.
65. Narisava I., *Resistance of polymer materials*, Ed. Chemistry, Moscow 1987 (in Russian).
66. Nazarov A., Le Bozec N.I., Thierry D.: Assessment of steel corrosion and deadhesion of epoxy barrier paint by scanning Kelvin probe. *Progress in Organic Coatings* 2018, Vol. 114, p. 123÷134.
67. Negel O., W. Funke.: Internal stress and wet adhesion of organic coatings. *Progress in Organic Coatings* 1996, Vol. 28, p. 285÷289.
68. 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.
69. 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.
70. 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.

71. Nguyen T., Martin J., Byrd E., Embree N.: Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: II. Effects of relative humidity on photo degradation and the apparent quantum yield of acrylic-melamine coatings. *Journal of Coatings Technology* 2002, Vol. 74, p. 65÷80.
72. Nguyen T.V., Dao P.H., Duong K.L.; at al.: Effect of R-TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles on the UV-shielding efficiency of water-borne acrylic coating. *Progress in Organic Coatings* 2007, Vol. 110, p. 114÷127.
73. Nguyen T. V., Le X. H., Dao P. H., Decker C., Nguyen-Tri P.: Stability of acrylic polyurethane coatings under accelerated aging tests and natural outdoor exposure: The critical role of the used photo-stabilizers. *Progress in Organic Coatings* 2018, Vol. 124, p. 137÷146.
74. Nguyen-Tri P., Nguyen T. H., Plamondon C.O. at al.: Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 235÷263.
75. Nguyen T.N.L., et al.: Antimicrobial activity of acrylic polyurethane/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag nanocomposite coating. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 132, p. 15÷20.
76. Ouyang Q., Cheng L., Wang H. J., Li K. X.: DSC study of stabilization reactions in poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) with peak-resolving method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008, Vol. 94, No. 1, p. 85÷88.
77. Pickett J.E., Sargent J. R.: Sample temperatures during outdoor and laboratory weathering exposures. *Polymer Degradation and Stability* 2009, Vol. 94 (2), p. 189÷195.
78. Pilotek S., Tabellion F.: Nanoparticles in coatings. Tailoring properties to applications. *European Coatings Journal* 2005, Vol. 4, p. 170÷177.
79. Pintus V., Wei S., Schreiner M.: Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints influence of inorganic pigments. *Microchemical Journal*, 2016, Vol. 124, p. 949÷961.
80. Pommersheim J. Nguyen M., T., Zhang Z., Hubbard J. B.: Degradation of organic coatings on steel. *Progress in Organic Coatings* 1994, Vol. 25, p. 23÷41.
81. Puig M, Cabedo L., Gracenea J. J., Jiménez-Morales A., Gámez-Pérez J., Su J.J.: Adhesion enhancement of powder coatings on galvanised steel by addition of

- organo-modified silica particles. *Progress in Organic Coatings* 2014, Vol. 77, No. 8, p. 1309÷1315.
82. Romo-Uribe A., Arcos-Casarrubias J. A., Hernandez-Vargas M. L.: Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO<sub>2</sub> nanoparticles by *in-situ* batch emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings* 2016, Vol. 97, p. 288÷300.
83. Sardon H., Irusta L., González A., Fernández-Berridi M.J.: Waterborne hybrid polyurethane coatings functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane: Adhesion properties. *Progress in Organic Coatings* 2013, Vol. 76, No. 9, p. 1230÷1235.
84. Scalarone D., Lazzar M., Chiantore O.: Acrylic protective coatings modified with titanium dioxide nanoparticles: Comparative study of Stability under irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 2012, Vol. 97 (11), p. 2136÷2142.
85. Selvakumar N., Barshilia H. C., Rajam K. S.: Effect of substrate roughness on the apparent surface free energy of sputter deposited superhydrophobic polytetrafluoroethylene coatings: A comparison of experimental data with different theoretical models. *Journal of Applied Physics* 2010, Vol. 108, p. 1÷10.
86. Sirak M.: Ocena stanu powierzchni starzonych klimatycznie powłok lakierniczych. *Autobusy* 2016, R. 17, Nr 6, s. 1116÷1121 (płyta CD).
87. Skerry B.S., Simpson C.H.: Accelerated test method for assessing corrosion and weathering of paints for atmospheric corrosion control. *Corrosion* 1993, Vol. 49, No. 8, p. 663 ÷ 674.
88. Soer W.J., Ming W., Koning C.E., Benthem R.A.T.M., Mol J.M.C., Terryn H.: Barrier and adhesion properties of anti-corrosion coatings based on surfactant-free latexes from anhydride-containing polymers. *Progress in Organic Coatings* 2009, Vol. 65, p. 94÷103.
89. Song D., Yin Z., Liu F., Wan H., Xiaogang Li X.: Effect of carbon nanotubes on the corrosion resistance of water-borne acrylic coatings. *Progress in Organic Coatings* 2017, Vol. 110, p. 182 ÷ 186.
90. Tongzhai G., Zhouying H., Lloyd H. H., Hamidech S. M., Mark D. S.: Outdoor exposure and accelerated weathering of polyurethane/polysiloxane hybrid coatings. *Progress in Organic Coatings* 2019, Vol. 130, p. 44÷57.
91. Tracton A. A.: *Coating technology handbook*. New York 2006: CRC Press.



92. Unsworth J., Y. Li.: Thermal degradation of epoxy/silica composites monitored via dynamic mechanical thermal analysis. *Journal of Applied Polymer Science* 1992, Vol. 46, p. 1375÷1379.
93. Vayeda R., J. Wang J.: Adhesion of coatings to sheet metal under plastic deformation. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 2007, Vol. 27, p. 480÷492.
94. Wang Y., Lim S., Luo J. L., Xu Z. H.: Tribological and corrosion behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polymer nanocomposite coatings. *Wear* 2006, Vol. 260, p. 976÷983.
95. Wicks Z.W., Jones F. N., Pappas S. P., *Organic coatings: science and technology*. Wiley – Interscience, New York 2004 r.
96. Xiong M., Wu L., Zhou S., You B.: Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO<sub>2</sub> composites. *Polymer International* 2002, Vol. 51, p. 693÷698.
97. Yang X.F., Tallman D. E., Croll S. G., Bierwagen G. P.: Morphological changes in polyurethane coatings on exposure to water. *Polymer Degradation and Stability* 2002, Vol. 77, p. 391÷396.
98. Yang X.F., Li J., Croll S. G., Tallman D. E., Bierwagen G. P.: Degradation of low gloss polyurethane aircraft coatings under UV and prohesion alternating exposures. *Polymer Degradation and Stability* 2003, Vol. 80, p. 51÷58.
99. Yew M. C., Sulong N. H. R., Yew M. K., Amalina M. A.: The formulation and study of the thermal stability and mechanical properties of an acrylic coating using chicken eggshell as a novel biofiller. *Progress in Organic Coatings* 2013, Vol. 76, p. 1549÷1555.
100. Zieliński W., Rajcy A.: *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. WNT, Warszawa 1995.
101. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E.: Powłoki odbijające promieniowanie słoneczne. *Ochrona przed Korozją* 2009, Nr 52 (4-5) s. 106÷109.
102. 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, Vol. 66, p. 129÷136.

103. Zubielewicz M., Kamińska-Tarnawska E.: Wpływ kształtu i rozkładu wielkości cząstek wypełniaczy pochodzenia naturalnego na właściwości barierowe powłok organicznych. *Ochrona przed Korozją* 2013, Nr 11, s. 494÷501.
104. Zubielewicz M., Ślusarczyk A., Kamińska-Bach G., Królikowska A., Komorowski L.: Właściwości ochronne systemów powłokowych w naturalnych i laboratoryjnych warunkach korozyjnych. *Ochrona przed Korozją* 2016, Nr 9, s. 319÷324.
105. Zvonkina I. J., Hilt M.: Tuning the mechanical performance and adhesion of polyurethane UV cured coatings by composition of acrylic reactive diluents. *Progress in Organic Coatings* 2015, Vol. 89, p. 288÷296.
106. Zyska B., Żakowska Z.: *Mikrobiologia materiałów*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2005.
107. Żenkiewicz M.: Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych. *Polimery* 2007, Vol. 52 (10), p. 760÷767.
108. Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 2000.

### **STRONY INTERNETOWE**

109. Automotive Coatings Market by Resin (Polyurethane, Epoxy, Acrylic) Technology (Solvent-Borne, Water-Borne, Powder Coating) Coat (Clearcoat, Basecoat, E-Coat, Primer) (Region (North America, Asia Pacific, Europe, South America, Middle East & Africa), Global Trends and Forecast from 2022 To 2029, Market Research report <https://exactitudeconsultancy.com/reports/4412/automotive-coatings-market/>
110. Acrylic Protective Coating Market by Type (Thermoplastic Waterborne Acrylic Latex, Thermosetting Acrylic Coating, Waterborne Thermosetting Enamels), by End Use Industry (Building & Construction, Industrial, Automotive, Aerospace, Marine, and Others) and by Region till 2030, Market Research Report, February 2021.  
<https://www.marketresearchfuture.com/reports/acrylic-protective-coating-market-4425>

111. Automotive Coatings Market by Resin Type (Polyurethane, Epoxy, Acrylic), Technology (Solvent-Borne, Water-Borne, Powder Coating), Coat Type (Clearcoat, Basecoat, Primer, E-Coat) - Global Forecast to 2021.

<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/automotive-coating-market-3359935.html>

### **Wykaz norm**

112. PN-EN 10025-1:2007, Wyroby walcowane na gorąco ze stali konstrukcyjnych -- Część 1: Ogólne warunki techniczne dostawy, 16-03-2007, (rozdz. 3.1).
113. PN-EN 23270:1993, Farby, lakiery i ich surowce . Temperatury i wilgotności do kondycjonowania i badań, 31-03-1993, (rozdz. 3.1).
114. PN-EN ISO 2808:2020-01, Farby i lakiery. Oznaczanie grubości powłoki, 14-01-2020, (rozdz.: 3.2, 5.1).
115. PN-EN ISO 15184:2020-07, Farby i lakiery. Oznaczanie twardości powłoki metodą ołówkową, 01-07-2020, (rozdz.: 3.2, 6, 6.1.3).
116. PN-EN ISO 2815:2004, Farby i lakiery. Próba wciskania według Buchholza, 22-12-2004, (rozdz.: 3.2, 5.4).
117. PN-M-04251:1987, Struktura geometryczna powierzchni -- Chropowatość powierzchni -- Wartości liczbowe parametrów, (rozdz.: 3.2, 5.2).
118. PN-EN ISO 8501-1:2008, Przygotowanie podłoży stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów -- Wzrokowa ocena czystości powierzchni -- Część 1: Stopnie skorodowania i stopnie przygotowania niepokrytych podłoży stalowych oraz podłoży stalowych po całkowitym usunięciu wcześniej nałożonych powłok, 18-06-2008, (rozdz. 3.2).
119. PN-EN ISO 2409:2021-03, Farby i lakiery. Badanie metodą siatki nacięć, 05-03-2021, (rozdz.: 3.2, 6, 6.1.1).
120. PN-EN ISO 2813:2014-11, Farby i lakiery. Oznaczanie wartości połysku pod kątem 20 stopni, 60 stopni i 85 stopni, 28-11-2014, (rozdz.: 3.2, 5.3).
121. PN-EN ISO 6272-1:2011, Farby i lakiery. Badania nagłego odkształcenia (odporność na uderzenie). Część 1: Badanie za pomocą spadającego ciężarka, wgłębnik o dużej powierzchni, 20-02-2014, (rozdz.: 3.2, 6, 6.3).
122. PN-EN ISO 1518-1:2019-07, Farby i lakiery. Oznaczanie odporności na zarysowanie -- Część 1: Metoda stałego obciążenia, 19-07-2019, (rozdz.: 3.2, 6, 6.1.2).
123. PN-EN ISO 6860:2006, Farby i lakiery. Próba zginania (sworzeń stożkowy, 15-12-2006, (rozdz.: 3.2, 6, 6.2).
124. PN-EN ISO 16474-1:2014-02 Farby i lakiery -- Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła -- Część 1: Uwagi ogólne
125. PN-EN ISO 16474-3:2021-06 Farby i lakiery -- Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła -- Część 3: Lamy fluorescencyjne UV
126. PN-EN ISO 4892-1:2016-06 - wersja angielska - Tworzywa sztuczne -- Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła -- Część 1: Zasady ogólne
127. PN-EN ISO 4892-3:2016-04 Tworzywa sztuczne -- Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła -- Część 3: Lamy fluorescencyjne UV

<b>Spis tabel</b>	<b>Str.</b>
Tabela 3.1. Metody normowych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowo-epoksydowych	29
Tabela 3.2. Metody niekonwencjonalnych badań właściwości fizykochemicznych powłok akrylowych	30
Tabela 3.3. Parametry badań SEM	31
Tabela 3.4. Warunki badań DSC próbek powłok akrylowych	33
Tabela 4.1. Wartości liczby falowej maksymalnych wartości charakterystycznych pasm, występujących w zarejestrowanych widmach FTIR powłok akrylowych	40
Tabela 4.2. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na topografię ich powierzchni	41
Tabela 4.3. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na profil chropowatości ich powierzchni	43
Tabela 4.4. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na destrukcję ich powierzchni	44
Tabela 4.5. Wartości swobodnej energii powierzchniowej (SEP) oraz składowej polarnej oraz dyspersyjnej cieczy pomiarowych	56
Tabela 4.6. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na wartość kąta $\theta_C$ zwilżania ich powierzchni	56
Tabela 4.7. Wpływ starzenia powłok akrylowych promieniowaniem UV na SEP i jej składowe (dyspersyjną i polarną)	57
Tabela 5.1. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ charakterystyki ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	58
Tabela 5.2. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ parametru $R_a$ chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV	61
Tabela 5.3. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ charakterystyki parametru $R_z$ chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV	64
Tabela 5.4. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ charakterystyki parametru $R_{max}$ chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV	67
Tabela 5.5. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ charakterystyki połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	70
Tabela 5.6. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ charakterystyki połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	73
Tabela 5.7. Równanie linii trendu i wartość współczynnika determinacji $R^2$ charakterystyki połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	76
Tabela 5.8. Równanie linii trendu charakterystyki twardości (wg Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	79
Tabela 6.1. Metody badań odporności systemu powłok akrylowo-epoksydowych na zarysowanie, zginanie i uderzenie	81
Tabela 6.2. Ocena odporności na zarysowanie, dokonana na podstawie obrazu siatki nacięć, wykonanej nożem krążkowym (typu B) na systemie powłok akrylowo-epoksydowych (wg ISO PN-EN ISO 2409:2021-03)	83

Tabela 6.3.	Ocena odporności systemu powłok akrylowo-epoksydowych na zarysowanie (wg PN-EN ISO 1518-1:2019-07)	86
Tabela 6.4.	Ocena odporności na zarysowanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych dokonana na podstawie badania twardości ołówkowej (wg PN-EN ISO 15184:2020-07)	88
Tabela 6.5.	Ocena odporności na zginanie systemu powłok akrylowo-epoksydowych (wg PN-EN ISO 4618:2014-11)	90
Tabela 6.6.	Wyniki badań odporności systemu powłok akrylowo-epoksydowych na uderzenie (wg PN-EN ISO 6272-1:2011)	93
Tabela 7.1.	Charakterystyki analizy termicznej powłok akrylowych wyznaczone metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC)	97

<b>Spis rysunków</b>		<b>Str.</b>
Rys. 1.1.	Program pracy	15
Rys. 2.1.	Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste powstałe na skutek rozciągania próbki poliwęglanu – starzonej metanolem	19
Rys. 2.2.	Schemat profilu powierzchniowego pęknięcia srebrzystego	19
Rys. 2.3.	Powierzchniowe pęknięcia srebrzyste w tworzywie poliwęglanowym	20
Rys. 2.4.	Pęknięcia srebrzyste powstające u wierzchołka pęknięcia głównego	20
Rys. 3.1.	Struktura badanych systemów powłok akrylowo-epoksydowych	25
Rys. 3.2.	Szlifierka pneumatyczna NTools AS 15050	26
Rys. 3.3.	Próbki z systemem powłok akrylowo-epoksydowych naniesione pistoletem pneumatycznym na powierzchnię płytek stalowych	26
Rys. 3.4.	Pistolet wysokociśnieniowy GT PRO LITE firmy AP Devilbiss (w technologii High Efficiency)	27
Rys. 3.5.	Stanowisko suszenia promiennikami podczerwieni pneumatycznie naniesionych na podłoże stalowe powłok akrylowo-epoksydowych	28
Rys. 3.6.	Skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową model SU-70 (firmy Hitachi) z mikroanalizatorem rentgenowskim firmy Thermo Scientific	31
Rys. 3.7.	Mikroskop interferometryczny Talysurf CCI firmy Taylor Hobson	32
Rys. 3.8.	Analizator termiczny LABSystem SETARAM TG DSC	33
Rys. 3.9.	Spektrofotometr FT-IR 6200 firmy Jasco (Japonia)	34
Rys. 3.10.	Miernik kąta zwilżania - Goniometr 190 CA produkcji RAMÉ-HART Instrument Co	35
Rys. 3.11.	Krople wody naniesione na powierzchnię powłoki akrylowo-epoksydowej	35
Rys. 3.12.	Pomiar kąta zwilżania metodą „siedzącej kropli cieczy”	36
Rys. 3.13.	Starzenie powłok akrylowo-epoksydowych pod wpływem promieniowania UV	37
Rys. 4.1a.	Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 672 h (krzywa zielona)	38
Rys. 4.1b.	Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 1008 h (krzywa zielona)	39
Rys. 4.1c.	Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzonej (krzywa niebieska) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 1344 h (krzywa zielona)	39
Rys. 4.1d.	Porównanie widma FTIR powłoki akrylowej niestarzonej (krzywa zielona) z widmem powłoki akrylowej starzonej promieniowaniem UV podczas 1680 h (krzywa niebieska)	40
Rys. 4.2.	Krople wody naniesione na powierzchnię powłok akrylowych	55
Rys. 5.1.	Charakterystyka ubytku grubości powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	58
Rys. 5.2.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 672 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych	59
Rys. 5.3.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1008 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych	59
Rys. 5.4.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1344 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych	60
Rys. 5.5.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 godzin na parametr Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych	60

Rys. 5.6.	Charakterystyka parametru Ra chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV	61
Rys. 5.7.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 672 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych	62
Rys. 5.8.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1008 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych	62
Rys. 5.9.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1344 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych	63
Rys. 5.10.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 godzin na parametr Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych	63
Rys. 5.11.	Charakterystyka parametru Rz chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV	64
Rys. 5.12.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 672 godzin na parametr Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych	65
Rys. 5.13.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1008 godzin na parametr Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych	65
Rys. 5.14.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1344 godzin na parametr Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych	66
Rys. 5.15.	Wpływ oddziaływania promieniowania ultrafioletowego w okresie 1680 godzin na parametr Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych	66
Rys. 5.16.	Charakterystyka parametru Rmax chropowatości powierzchni powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV	67
Rys. 5.17.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 672 godzin przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	68
Rys. 5.18.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1008 godzin przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	68
Rys. 5.19.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1344 godzin przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	69
Rys. 5.20.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1680 godzin przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	69
Rys. 5.21.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła $\alpha=20^\circ$	70
Rys. 5.22.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 672 godzin przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	71
Rys. 5.23.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1008 godzin przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	71
Rys. 5.24.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1344 godzin przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	72
Rys. 5.25.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1680 godzin przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	72
Rys. 5.26.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła $\alpha=60^\circ$	73
Rys. 5.27.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 672 godzin przy kącie padania $\alpha=85^\circ$	74
Rys. 5.28.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1008 godzin przy kącie padania $\alpha=85^\circ$	74
Rys. 5.29.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1344 godzin przy kącie padania $\alpha=85^\circ$	75
Rys. 5.30.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV w okresie 1680 godzin przy kącie padania $\alpha=85^\circ$	75

Rys. 5.31.	Charakterystyka połysku powłok akrylowych starzonych promieniowaniem UV - przy kącie padania światła $\alpha=85^\circ$	76
Rys. 5.32.	Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 672 godzin na twardość (wg. Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych	77
Rys. 5.33.	Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 1008 godzin na twardość (wg. Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych	77
Rys. 5.34.	Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 1344 godzin na twardość (wg. Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych	78
Rys. 5.35.	Charakterystyka oddziaływania promieniowania ultrafioletowych w okresie 1680 godzin na twardość (wg. Buchholza) powłok akrylowo-epoksydowych	78
Rys. 5.36.	Charakterystyka twardości wg Buchholza powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV	79
Rys. 6.1.	Wykonywanie nożem krążkowym siatki nacięć na powłoce akrylowo-epoksydowej	82
Rys. 6.2.	Przyrząd Elcometer 3000 Clemen do badania odporności powłok polimerowych na zarysowanie	85
Rys. 6.3.	Przyrząd do badania twardości powłok polimerowych metodą ołówkową	87
Rys. 6.4.	Aparat do badania odporności na zginanie powłok polimerowych na sworzniu stożkowym	89
Rys. 6.5.	Przyrząd do badania odporności powłok polimerowych na uderzenie	92
Rys. 7.1a.	Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 672 h	95
Rys. 7.1b.	Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 1008 h	96
Rys. 7.1c.	Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 1344 h	96
Rys. 7.1d.	Krzywa DSC (niebieska) powłoki akrylowej niestarzonej promieniowaniem UV oraz krzywa DSC (czerwona) powłoki starzonej w okresie 1680 h	97



**Wykaz ważniejszych oznaczeń**

Symbol właściwości	Nazwa właściwości
DSC	Analiza termiczna polimerów metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC)
E	moduł Younga, [MPa];
FTIR	Fourierowska technika w podczerwieni
G	grubość powłoki, [ $\mu\text{m}$ ];
HS	materiał lakierniczy o dużej zawartości składników stałych;
I	intensywność zużywania erozyjnego, [ $\mu\text{m}/\text{kg}$ ];
H	twardość wg Buchholza;
KSOP	krytyczne stężenie objętościowe pigmentów (napelniaczy), [%];
Ra	średnia arytmetyczna rzędnych profilu chropowatości powierzchni, [ $\mu\text{m}$ ];
Rz	wysokość chropowatości według dziesięciu punktów profilu, [ $\mu\text{m}$ ];
Rt	całkowita wysokość profilu chropowatości, [ $\mu\text{m}$ ];
t	okres starzenia próbki, [h], [miesiąc];
UV	promieniowanie ultrafioletowe;
VOC	lotne substancje organiczne;
$W_t$	maksymalna wysokość falistości, [ $\mu\text{m}$ ];
$\alpha$	kąt padania światła, [ $^\circ$ ];
$\sigma$	wytrzymałość połączenia adhezyjnego powłoki z podłożem, [Pa]

## Załączniki

Lp.	Nazwa załącznika	str
1.	Karta charakterystyki powłoki nawierzchniowej	122
2.	Karta charakterystyki powłoki pośredniej (bazy)	124
3.	Karta charakterystyki powłoki podkładowej	130
4.	Karta charakterystyki pistoletu natryskowego Devilbiss GTI Pro Lite	134
5.	Karta charakterystyki szlifierki pneumatycznej NTools AS 15050	134
6.	Karta charakterystyki promiennika podczerwieni FDS (Fast Dry System)	135
7.	Karty charakterystyki zastosowanych utwardzaczy powłoki nawierzchniowej, pośredniej, podkładowej	135
7a.	Karta charakterystyki utwardzacza zastosowanego do powłoki nawierzchniowej	135
7b.	Karta charakterystyki utwardzacza zastosowanego do powłoki pośredniej (bazy)	137
7c.	Karta charakterystyki utwardzacza zastosowanego do powłoki podkładowej	138

### Ad 1. Karta charakterystyki powłoki nawierzchniowej

#### 1. Identyfikacja substancji/mieszanki i identyfikacja przedsiębiorstwa

##### 1.1. Identyfikator produktu

SPECTRAL KLAR 575 (SR) LAKIER AKRYLOWY BEZBARWNY

##### 1.2. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszanki oraz zastosowania odradzane

Lakier akrylowy (komponent A) o zwiększonej odporności na zarysowania (Scratch Resistant – SR) do nanoszenia za pomocą pistoletu natryskowego. Do profesjonalnego stosowania w lakiernictwie samochodowym.

##### 1.3. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

NOVOL Sp. z o.o.

Ul. Żabikowska 7/9

PL 62-052 Komorniki

Tel: +48 61 810-98-00

Fax: +48 61 810-98-09

www.novol.pl

novol@novol.pl

##### 1.4. Numer telefonu alarmowego

dokumentacja@novol.pl +48 61 810-99-09 (od 7.00 do 15.00)

2. Identyfikacja zagrożeń

2.1. Klasyfikacja substancji lub mieszaniny

Mieszanina została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z obowiązującymi przepisami

3. Skład/informacja o składnikach

3.1. Substancje

Nie dotyczy.

3.2. Mieszaniny

Identyfikator produktu SPECTRAL KLAR 575 (SR) LAKIER AKRYLOWY BEZBARWNY

Nazwa substancji [% wag.]	Numery identyfikacyjne	Klasyfikacja i oznakowanie	Stężenie
Octan butylu	WE: 204-658-1 CAS: 123-86-4 Nr Indeksu: 607-025-00-1 Nr rejestracji: 01-2119485493-29-XXXX	Flam. Liq. 3; H226; STOT SE 3; H336 EUH066	20-30
Ksilen	WE: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Nr Indeksu: 601-022-00-9 Nr rejestracji: 01-2119488216-32-XXXX	Flam. Liq. 3; H226; Acute Tox. 4; H332 Acute Tox. 4; H312 Skin Irrit.2; H315	8-15
Octan 1-metoksy – 2- propylu	WE: 203-603-9 CAS: 108-65-6 Nr Indeksu: 607-195-00-7 Nr rejestracji: 01-2119475791-29-XXXX	Flam. Liq. 3; H226	5-10
Octan butyloglikolu	WE: 203-933-3 CAS: 112-07-2 Nr Indeksu: 607-038-00-2 Nr rejestracji: 01-2119475112-47-XXXX	Acute Tox. 4; H332 Acute Tox. 4; H312	1-5

4. Właściwości fizyczne i chemiczne

4.1. Informacje o podstawowych właściwościach fizycznych i chemicznych

---

Stan fizyczny	ciecz
Kolor	bezbarwny
Zapach	ostry, przenikliwy
Próg zapachu	0.9-9 mg/m <sup>3</sup> (ksylen)
pH	nie dotyczy
Temperatura topnienia/krzepnięcia	nie dotyczy
Temperatura wrzenia	120-130°C
Temperatura zapłonu	26°C
Temperatura samozapłonu	około 435°C
Temperatura rozkładu	nie określono
Szybkość parowania	nie określono
Palność (ciała stałego, gazu)	nie dotyczy
Granice wybuchowości	% dolna: 1.1 vol% górna: 8.0 vol% (ksylen)
Prężność par	9 hPa (20°C)
Gęstość par (względem powietrza)	4.0 (octan butylu)
Gęstość	około 1.0 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Rozpuszczalność (w wodzie)	słaba
Współczynnik podziału n-oktanok/woda	1,85 (octan butylu)
Lepkość ISO 2431 (4mm)	200s
Właściwości wybuchowe	nie dotyczy
Właściwości utleniające	nie dotyczy

## **Ad 2. Karta charakterystyki powłoki pośredniej (baza)**

### 1. Identyfikacja substancji/mieszanki i identyfikacja przedsiębiorstwa

#### 1.1. Identyfikator produktu

30-S330 TOPCOAT

#### 1.2 Istotnie zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszanki oraz zastosowania odradzone

Odpowiednie zidentyfikowane zastosowania: produkt nawierzchniowy

#### 1.2. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma / Producent:  
BASF France SAS  
49, avenue Georges Pompidou  
92593 Levallois-Perret Cedex, FRANCE

Kontakt w języku polskim: BASF Polska  
Sp. z o.o.  
Al. Jerozolimskie 142b 02-305  
Warszawa POLAND  
Email:product-safety-  
poland@basf.com

## 2. Identyfikacja zagrożeń

### 2.1 Klasyfikacja substancji lub mieszaniny

Do klasyfikacji mieszaniny zastosowano następujące metody: ekstrapolację poziomów stężenia substancji niebezpiecznych, na podstawie wyników badań i po ocenie ekspertów. Zastosowane metodologie są wymienione w odpowiednich wynikach testu

Zgodnie z Rozporządzeniem (UE) Nr. 1272/2008 (CLP)

Aquatic Chronic 2

Flam. Liq. 3  
STOT SE 3

Skin Sens. 1A  
Skin Corr./Irrit. 2

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H315 Działa drażniąco na skórę.

### 2.2 Elementy oznakowania

#### Globalny System Zharmonizowany, EU (GHS)

Piktogram:



Hasło ostrzegawcze.:

Uwaga

Zwrot informujący o zagrożeniu:

H226 Łatwopalna ciecz i pary.

H315 Działa drażniąco na skórę.

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Zwroty wskazujące środki ostrożności (zapobieganie):

- |      |  |
|------|--|
| P280 | Stosować rękawice ochronne, odzież ochronną i ochronę oczu lub twarzy. |
| P273 | Unikać uwolnienia do środowiska.                                       |
| P261 | Unikać wdychania pyłu/dymu/gazu/mgły/par/rozpylonej cieczy.            |

Zwroty wskazujące środki ostrożności (reagowanie):

- |      |  |
|------|--|
| P312 | W przypadku złego samopoczucia skontaktować się z OŚRODKIEM ZATRUĆ lub z lekarzem. |
|------|--|

Zwroty wskazujące środki ostrożności (przechowywanie):

- |             |  |
|-------------|--|
| P403 + P233 | Przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu. Przechowywać pojemnik szczelnie zamknięty. |
|-------------|--|

Zwroty wskazujące środki ostrożności (usuwanie):

- |      |   |
|------|---|
| P501 | Zawartość i pojemnik usuwać do punktów zbiórki odpadów niebezpiecznych lub specjalnych. |
|------|---|

Zgodnie z Rozporządzeniem (UE) Nr. 1272/2008 (CLP)

Składniki wpływające na stopień zagrożenia wymagające etykietowania: octan butylu, sebacynian bis(1,2,2,6,6-pentametylo-4-piperidylowy), sebacynian metylo-1,2,2,6,6-pentametylo-4-piperidylowy, Solwent nafta (ropa naftowa), węglowodory lekkie aromatyczne

### 2.3 Inne zagrożenia

Jeśli w tej sekcji zostaną wymienione dodatkowe dane odnośnie pozostałych zagrożeń, które nie wpłyną na klasyfikację, muszą być dodane do ogólnych zagrożeń substancji lub mieszaniny.

Produkt nie zawiera żadnej substancji, która spełnia wymagania kryteriów PBT (trwałe, wykazujące zdolność do bioakumulacji i toksyczne) oraz vPvB (bardzo trwałe/wykazujące wysoką zdolność do bioakumulacji)

### 3. Skład/informacja o składnikach

#### 3.1. Substancje

Nie znajduje zastosowania

#### 3.2. Mieszaniny

#### Charakterystyka chemiczna

żywica akrylowa, rozpuszczalnik organiczny, pigment

#### 4. Właściwości fizyczne i chemiczne

##### 4.1. Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

Stan skupienia/forma:	Ciekły
Kolor:	Czerwony
Zapach:	Węglowodoru
Wartość pH:	substancja/mieszanina jest niepolarna/aprotyczna
Temperatura topnienia:	nie określono
początek wrzenia:	nie określono
Temperatura zapłonu:	33 °C (ISO 3679)
Zapalność:	Łatwopalna ciecz i pary.
Dolna granica wybuchowości:	36 g/m <sup>3</sup>
Temperatura zapalenia:	> 200,00 °C
Prężność par:	(20 °C) nie określono (50 °C) nie określono
Gęstość:	1,068 g/cm <sup>3</sup> (20 °C)
Lepkość kinematyczna:	411,6 mm <sup>2</sup> /s (20 °C) (40 °C) nie określono
Niebezpieczeństwo eksplozji:	produkt nie jest wybuchowy
Właściwości sprzyjające pożarom:	nie sprzyja pożarom
Prędkość spalania:	materiał nie spełnia kryteriów ustalonych paragrafem 33.2.4.4 podręcznika UN

o badaniach i kryteriach.

Zdolność samonagrzewania                      Substancja nie jest zdolna do samonagrzewania

Mieszalność z wodą:                      Nie miesza się  
Czas wypływania                      > 60 s                      (DIN EN ISO 2431; 6 mm)

Wyjaśnienie skrótów i akronimów stosowanych w karcie charakterystyki:

Aquatic Chronic Flam. Liq. STOT SE Skin Sens. Skin Corr./Irrit. Asp. Tox. Acute Tox. Eye Dam./Irrit. Repr. Aquatic Acute H226 H315 H317 H336 H411 H319 H332 H304 H335 H225 H361f H400 H410 EUH066	Zagrożenie dla środowiska wodnego - chroniczne Substancje ciekłe łatwopalne Działanie toksyczne na narządy docelowe (narażenie jednorazowe) Uczula skórę. Działanie żrące/drażniące na skórę niebezpieczeństwo aspiracji Toksyczność ostra Działanie szkodliwe/drażniące na oczy Działanie toksyczne na rozrodczość. Zagrożenie dla środowiska wodnego – ostre łatwopalna ciecz i pary. Działa drażniąco na skórę. Może powodować reakcję alergiczną skóry. Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy. Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki. Działa drażniąco na oczy. Działa szkodliwie w następstwie wdychania. Połknięcie i dostanie się przez drogi oddechowe może grozić śmiercią. Może powodować podrażnienie dróg oddechowych. Wysoce łatwopalna ciecz i pary. Podejrzewa się, że działa szkodliwie na płodność. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne. Działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki. Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry.
---	--

ADR = Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych.

ADN = Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu śródlądowymi drogami wodnymi towarów niebezpiecznych.

ATE = Oszacowana toksyczność ostra.

CAO = Cargo Aircraft Only.

CAS = Chemical Abstract Service.

CLP = Rozporządzenie w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin.

DIN = Niemiecka krajowa organizacja normalizacyjna.



DNEL = Pochodny poziom niepowodujący zmian.

EC50 = Skuteczna mediana stężenia dla 50% populacji.

EC = Wspólnota Europejska.

EN = Norma europejska.

IARC = Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem.

IATA = Międzynarodowe Stowarzyszenie Transportu Lotniczego.

IBC-Code = międzynarodowy kodeks budowy i wyposażenia statków przewożących niebezpieczne chemikalia luzem.

IMDG = Międzynarodowy morski kodeks towarów niebezpiecznych. ISO = Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna.

STE = narażenie krótkotrwałe.

LC50 = Mediana stężenia śmiertelnego dla 50% populacji.

LD50 = Mediana dawki śmiertelnej dla 50% populacji.

MAK, TLV, NDS = Najwyższe dopuszczalne stężenie.

NDSch = Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe.

MARPOL = Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczania morza przez statki.

NEN = Norma holenderska.

NOEC = stężenie, przy którym nie obserwuje się zmian.

OEL = Limit narażenia zawodowego.

OECD = Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju.

PBT = Trwały, bioakumulacyjny i toksyczny.

PNEC = Przewidywane Stężenie Niepowodujące Zmian w Środowisku.

PPM = części na milion.

RID = Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych.

TWA = średnia ważona w czasie.

UN-number = Numer ONZ w transporcie.

vPvB = bardzo trwały i bardzo bioakumulacyjny.

### **Ad 3. Karta charakterystyki powłoki podkładowej**

#### 1. Identyfikacja substancji i identyfikacja przedsiębiorstwa

##### 1.1. Identyfikator produktu

PROTECT 360 PODKŁAD EPOKSYDOWY ANTYKOROZYJNY

##### 1.2. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania odradzane

Podkład epoksydowy (komponent A) jest o właściwościach antykorozyjnych do nanoszenia za pomocą pistoletu natryskowego. Do profesjonalnego stosowania w lakierniach samochodowych.

##### 1.3. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

NOVOL Sp. z o.o.

Tel: +48 61 810-98-00

Ul. Żabikowska 7/9

Fax: +48 61 810-98-09

PL 62-052 Komorniki

Osoba odpowiedzialna za opracowanie karty dokumentacja@novol.pl

#### 2. Identyfikacja zagrożeń

##### 2.1. Klasyfikacja substancji lub mieszaniny

Mieszanina została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z obowiązującymi przepisami – patrz sekcja 15.

Klasyfikacja 1272/2008/WE:

Działanie drażniące na skórę, kategoria zagrożenia 2 (Skin Irrit.2). Działa drażniąco na skórę.

Działanie uczulające na skórę, kategoria zagrożenia 1 (Skin Sens. 1) Może powodować reakcję alergiczną skóry. Poważne uszkodzenie oczu, kategoria zagrożenia 1 (Eye Dam. 1). Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego – zagrożenie przewlekłe, kategoria 3 Aquatic Chronic 3 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Ciecze łatwopalne kategoria zagrożenia 2. (Flam. Liq. 2). Wysoce łatwopalna ciecz i pary.

##### 2.2. Elementy oznakowania:

Zawiera

Ksilen

Zawiera składniki epoksydowe. Może powodować wystąpienie reakcji alergicznej.

Piktogramy:



Hasło ostrzegawcze:

Niebezpieczeństwo

H225

Wysoko łatwopalna ciecz i pary.

H315

Działa drażniąco na skórę.

H317

Może powodować reakcję alergiczną skóry.

H318

Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

H412

Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

2.3. Inne zagrożenia  
Brak danych.

3. Skład/informacja o składnikach

3.1. Substancje  
Nie dotyczy.

3.2. Mieszanki

Identyfikator produktu      PROTECT 360 PODKŁAD EPOKSYDOWY ANTYKOROZYJNY

Nazwa substancji	Numery identyfikacyjne	Klasyfikacja i oznakowanie	Stężenie [% wag.]
żywica epoksydowa (masa cząsteczkowa ≤ 700)	WE: 500-033-5 CAS: 25068-38-6 Nr Indeksu: 603-074-00-8 Nr rejestracji: 01- 2119456619-26-XXXX	Eye Irrit. 2; H319 Skin Irrit. 2; H315 Skin Sens. 1; H317 Aquatic Chronic 2; H411	14-23
ksylen	WE: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Nr Indeksu: 601-022-00-9 Nr rejestracji: 01- 2119488216-32-XXXX	Flam. Liq. 3; H226; Acute Tox. 4; H332 Acute Tox. 4; H312 Skin Irrit.2; H315	10-20
Keton	WE: 203-550-1	Flam. Liq. 2; H225 Acute	4-8

izobutylo- metylowy	CAS: 108-10-1 Nr Indeksu: 606-004-00-4 Nr rejestracji: 01- 2119473980-30-XXXX	Tox. 4; H332 Eye Irrit. 2; H319 STOT SE 3; H335 EUH066	
Alkohol butylowy	WE: 200-751-6 CAS: 71- 36-3 Nr Indeksu: 603-004-00-6 Nr rejestracji: 01-2119484630-38-XXXX	Flam. Liq. 3; H226 Acute Tox. 4; H302 STOT SE 3; H335  Skin Irrit. 2; H315 Eye Dam. 1; H318 STOT SE 3; H336	4.5

#### 4. Właściwości fizyczne i chemiczne

##### 4.1. Informacje o podstawowych właściwościach fizycznych i chemicznych

Stan fizyczny	lepka ciecz
Kolor	jasnożółty
Zapach	ostry, przenikliwy
Próg zapachu	0.9-9 mg/m <sup>3</sup> (ksylen)
pH	nie mający zastosowania
Temperatura topnienia/krzepnięcia	-50°C
Temperatura wrzenia	114-143°C
Temperatura zapłonu	14°C
Temperatura samozapłonu	około 440°C
Temperatura rozkładu	nie dotyczy
Szybkość parowania	nie dotyczy
Palność (ciała stałego, gazu)	nie mający zastosowania
Granice wybuchowości	dolna: 1,1 % górna: 8,0 % (ksylen)
Rozpuszczalność (w wodzie)	nierozpuszczalny
Współczynnik podziału n-oktanok/woda	3.12-3.2 (ksylen)
Lepkość (reometr rotacyjny)	400-2000 mPas
Właściwości wybuchowe	nie dotyczy
Właściwości utleniające	nie dotyczy

Znaczenie zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia

Flam.Liq.3 Substancje ciekłe łatwopalne kat.3 H226 Łatwopalna ciecz i pary

STOT SE 3 Działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe, kat. 3 H 335 Może powodować podrażnienie dróg oddechowych.

H336 Może wywoływać uczucie senności lub zawroty głowy Acute Tox. 4 Toksyczność ostra kat. 4

H302 Działa szkodliwie po połknięciu.

H332 Działa szkodliwie w następstwie wdychania

H312 Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.

Skin Irrit. 2 Działanie żrące/drażniące na skórę, kat. 2

H315 Działa drażniąco na skórę

Skin Sens. 1 Działanie uczulające na skórę. kat. 1

H317 Może powodować reakcję alergiczną skóry.

Eye Dam. 1 Poważne uszkodzenie oczu. kat. 1

H318 Powoduje poważne uszkodzenie oczu.

Eye Irrit. 2 Działanie drażniące na oczy kat.2

Eye Irrit. 2 Działanie drażniące na oczy kat.2

H319 Działa drażniąco na oczy.

Aquatic Chronic 2 Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego kat 2.

H411 Działa toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

Aquatic Chronic 3 Stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego kat 2.

H412 Działa szkodliwie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki.

EUH066 Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pęknięcie skóry

Wyjaśnienie skrótów i akronimów stosowanych w karcie charakterystyki:

Nr CAS        oznaczenie numeryczne przypisane substancji chemicznej przez amerykańską organizację Chemical Abstracts Service (CAS).

Nr WE numer przypisany substancji chemicznej w Europejskim Wykazie Istniejących Substancji o znaczeniu komercyjnym Wykazie Notyfikowanych Substancji Chemicznych (ELINCS - *ang.* European List of Notified Chemical Substances), lub numer w wykazie substancji chemicznych wymienionych w publikacji "No-longer polymers". (EINECS - *ang.* European Inventory of Existing Chemical Substances).

NDS        najwyższe dopuszczalne stężenia substancji szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy.

NDSCh     najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe.

NDSP      najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe

DSB        dopuszczalne stężenie w materiale biologicznym

Numer UN czterocyfrowy numer identyfikacyjny substancji, mieszaniny lub wyrobu zgodnie z przepisami    modelowymi ONZ

ADR        umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych.

#### **Ad 4. Karta charakterystyki pistoletu natryskowego Devilbiss GTI Pro Lite**

Nazwa produktu: pistolet natryskowy z zasilaniem grawitacyjnym DEVILBISS GTI PRO LITE do lakierowania w technologii High Efficiency.

Tabela 1. Dane techniczne dotyczące pistoletu natryskowego

Model	GTi PRO LITE
Typ atomizacji	High Efficiency
Typ głowicy	TE10
Ciśnienie robocze bar	2,0
Wyptyw farby m/min	169-190
Zużycie powietrza l/min l	270
Szerokość strumienia	290-310
Waga korpusu G	446
Dostępne dysze	D12; D13; D1,4
Iglica dla dysz	Uniwersalna
Temperatura pracy	Od 0°C do 40°C
Maksymalne ciśnienie statyczne	12 bar
Zalecane ciśnienie robocze	2,0 bar
Podłączenie powietrza	Męskie G ¼"
Podłączenie zbiornika farby	BSP 3/8
Materiały użyte do konstrukcji pistoletu	
Korpus i pokrętła regulacyjne	Aluminium anodowane
Głowica	Mosiądz nikolowy
Dysza, iglica przyłącze kubka	Stal nierdzewna
Sprężyny, zaciski, wkręty, kołki	Stal nierdzewna
Uszczelnienia, uszczelki	Odporne na rozcieńczalniki
Zbiornik opadowy	Acetal

#### **Ad 5. Karta charakterystyki szlifierki pneumatycznej NTools AS 15050**

Tabela. 2 Dane techniczne szlifierki NTools AS 15050

Średnie zużycie powietrza	340 l/min
---------------------------	-----------

Ciśnienie robocze	6,2 bar
Prędkość obrotowa	0-12000 RPM
Regulacja obrotowa	TAK
Skok	5,0 mm
Przyłącze powietrza	¼"
Możliwość podłączenia odsysu	TAK
Średnica węża odsysającego	30 mm
Tarcz robocza	150 mm rzep
Ilość otworów tarczy roboczej	14+1
Mocowanie tarczy	5/16"
Waga	0,88 kg
Głośność	88 dbA

**Ad 6. Karta charakterystyki promiennika podczerwieni FDS (Fast Dry System)**

Tabela 3. Dane techniczna promiennika FDS 2000

Model	FDS 2000 Plus
Zasilanie	Jedna faza 220 V, 50/60 Hz
Moc pobierana	2 x 1000W
Suszona powierzchnia	1200 mm x 1000 mm
Temperatura	(35 – 80)°C
Ustawienia czasu	Od 0 do 60 min
Regulacja mocy światła	Od 10 do 100 (%)
Czas suszenia	15-20 min
Podkłady	10 – 15 min
Lakiery akrylowe	15-20 min
Lakiery bezbarwne	15-20 min

**Ad 7. Karty charakterystyki zastosowanych utwardzaczy powłoki nawierzchniowej, pośredniej, podkładowej**

**7a. Karta charakterystyki utwardzacza zastosowanego do powłoki nawierzchniowej**

1. Do utwardzenia chemicznego powłoki nawierzchniowej zastosowano utwardzacz „Spectral Utwardzacz H 6125 Standardowy, Szybki, Wolny”

1.1. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania odradzone

Utwardzacz (komponent B) do utwardzania lakierów akrylowych Spectral.

1.2. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

NOVOL Sp. z o.o.  
Ul. Żabikowska 7/9  
PL 62-052 Komorniki  
Tel: +48 61 810-98-00  
Fax:+48 61 810-98-09  
www.novol.pl  
novol@novol.pl

1.3. Numer telefonu alarmowego

dokumentacja@novol.pl +48 61 810-99-09 (od 7.00 do 15.00)

5. Identyfikacja zagrożeń

2.1. Klasyfikacja substancji lub mieszaniny

Mieszanina została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z obowiązującymi przepisami.

3. Skład/informacja o składnikach

3.1 Substancje

Nie dotyczy.

3.2 Mieszaniny

Nazwa substancji	Numery identyfikacyjne	Klasyfikacja i oznakowanie	Stężenie [% wag.]
Heksametyleno-1,6-diizocyjanian homopolimer	WE: 931-274-8 CAS: 28182-81-2 Nr Indeksu: --- Nr rejestracji: 01-2119485796-17-XXXX	Skin Sens. 1; H317 Acute Tox. 4; H332 STOT SE 3; H335	35-45
Octan 1-metoksy –2-propylu	WE: 203-603-9 CAS: 108-65-6 Nr Indeksu: 607-195-00-7 Nr rejestracji: 01-2119475791-29-XXXX	Flam. Liq. 3; H226;	25-45
Ksylen	WE: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Nr Indeksu: 601-022-00-9 Nr rejestracji: 01-2119488216-32-XXXX	Flam. Liq. 3; H226; Acute Tox. 4; H332 Acute Tox. 4; H312 Skin Irrit.2; H315	10-30



Octan butylu	WE: 204-658-1 CAS: 123-86-4 Nr Indeksu: 607-025- 00-1 Nr rejestracji: 01- 2119485493-29-XXXX	Flam. Liq. 3; H226; STOT SE 3; H336 EUH066	<5
--------------	---	--	----

#### 4. Właściwości fizyczne i chemiczne

##### 4.1. Informacje o podstawowych właściwościach fizycznych i chemicznych

Stan fizyczny	ciecz
Kolor	bezbarwny
Zapach	ostry, przenikliwy
Próg zapachu	0.9-9 mg/m <sup>3</sup> (ksylen)
pH	nie dotyczy
Temperatura topnienia/krzepnięcia	nie dotyczy
Temperatura wrzenia	126-140°C
Temperatura zapłonu	32°C
Temperatura samozapłonu	około 430°C
Temperatura rozkładu	nie określono
Szybkość parowania	nie określono
Palność (ciała stałego, gazu)	nie dotyczy
Granice wybuchowości	% dolna: 1.0 vol% górna: 8.0 vol% (ksylen)
Prężność par	około 14hPa (20°C)
Gęstość par (względem powietrza)	3,66 (ksylen)
Gęstość	około 1.0 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Rozpuszczalność w wodzie	Nie rozpuszczalny
Współczynnik podziału n-oktanok/woda	3,12-3,2 (ksylen)
Lepkość ISO 2431 (4mm)	14 s
Właściwości wybuchowe	nie dotyczy
Właściwości utleniające	nie dotyczy

#### 7b. Karta charakterystyki utwardzacza zastosowanego do powłoki pośredniej (bazy)

1. Do utwardzenia chemicznego powłoki pośredniej zastosowano utwardzacz 50-20 2K Hardener Normal

### 1.1. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki

Firma / Producent: BASF France SAS 49, avenue Georges Pompidou 92593 Levallois-Perret Cedex, FRANCE	Kontakt w języku polskim: BASF Polska Sp. z o.o. Al. Jerozolimskie 142b 02-305 Warszawa POLAND Email:product-safety- poland@basf.com
--	---

### 2. Mieszanki

poliizocyjanian, rozpuszczalnik organiczny

### 6. Właściwości fizyczne i chemiczne

#### 6.1. Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

Stan	Ciekły
Barwa	Bezbarwny
Zapach	Charakterystyczny
Wartość pH	Nie oznaczono
Temperatura wrzenia/ zakres temp. Wrzenia	135-195°C
Temperatura krzepnięcia/zakres temp. Krzepnięcia	Brak danych
Temperatura zapłonu	>23°C wg ISO 3679
Temperatura samozapłonu	>200°C (rozpuszczalnik)
Granica wybuchowości, dolna górna	>35 g/cm <sup>3</sup> Brak danych
Ciśnienie pary	6,0 hpa przy 20°C
Gęstość	0,996 g/cm <sup>3</sup> przy 20°C
Rozpuszczalność	Nie mieszalny z wodą
Lepkość	6,6 mm <sup>2</sup> /s
Czas wypłynięcia	>029/3s przy 20°C wg ISO 2431

### 7c. Karta charakterystyki utwardzacza zastosowanego do powłoki podkładowej

1. Do utwardzenia chemicznego powłoki podkładowej zastosowano utwardzacz H5950  
UTWARDZACZ firmy NOVOL

1.1. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania  
odradzane

Utwardzacz (komponent B) do utwardzania podkładów epoksydowych. Do profesjonalnego stosowania w lakiernictwie samochodowym.

## 2. Skład/informacja o składnikach

### 2.1 Mieszaniny

Mieszanina została sklasyfikowana jako niebezpieczna zgodnie z obowiązującymi przepisami

Nazwa substancji	Numery identyfikacyjne	Klasyfikacja i oznakowania	Stężenie [% wag.]
Ksilen	WE: 215-535-7 CAS: 1330-20-7 Nr Indeksu: 601-022-00-9 Nr rejestracji: 01-2119488216-32-XXXX	Flam. Liq. 3; H226; Acute Tox. 4; H332 Acute Tox. 4; H312 Skin Irrit.2; H315	45-65
Alkohol butylowy	WE: 200-751-6 CAS: 71-36-3 Nr Indeksu: 603-004-00-6 Nr rejestracji: 01-2119484630-38-XXXX	Flam. Liq. 3; H226 Acute Tox. 4; H302 STOT SE 3; H335 Skin Irrit. 2; H315 Eye Dam. 1; H318 STOT SE 3; H336	12-18
Addukt poliaminoamidowy	WE: --- CAS: --- Nr Indeksu: --- Nr rejestracji: ---	Klasyfikacja 67/548/EWG: Xi; R41  Klasyfikacja 1272/2008/WE: Eye Dam. 1; H318	10-20

## 3. Właściwości fizykochemiczne

### 3.1 Informacje o podstawowych właściwościach fizycznych i chemicznych

Stan fizyczny	ciecz
Kolor	jasnożółty
Zapach	ostry, przenikliwy
Próg zapachu	0.9-9 mg/m <sup>3</sup> (ksylen)
pH	10 (1000g/l w 20°C dla poliaminoamidy w ksylenie i bytanolu)
Temperatura topnienia/krzepnięcia	nie określono
Temperatura wrzenia	117-143°C

Temperatura zapłonu	25°C
Temperatura samozapłonu	340°C
Temperatura rozkładu	nie określono
Szybkość parowania	nie określono
Palność (ciała stałego, gazu)	nie dotyczy
Granice wybuchowości	% dolna: 1.1 vol% górna: 8.0 vol% (ksylen)

## STRESZCZENIE

W rezultacie wykonanych w ramach niniejszej pracy badań systemów powłok akrylowo-epoksydowych (stosowanych do malowania nadwozi samochodowych) starzonych promieniowaniem ultrafioletowym (UV) został osiągnięty cel główny pracy, polegający na zbadaniu i wykonaniu oceny oddziaływania promieniowania UV na destrukcję i zużycie mechaniczne powłok akrylowo-epoksydowych.

Na podstawie badań morfologii starzonych powłok (z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej) odkryto rozwój destrukcji powłok w postaci: kraterów, wykruszeń, mikropęknięć, jak również obserwowano występowanie obszarów o rozrzedzonej strukturze fizycznej materiału powłokowego. Zauważono również pojawienie się pęknięć srebrzystych (w kształcie „uźbrowań”), tworzących na powierzchni powłok pasma ułożone równoległe względem siebie.

Stwierdzono, że zasadniczą przyczyną destrukcji powłok był rozwój zmian starzeniowych w ich strukturze chemicznej. Wśród procesów destrukcji struktury chemicznej akrylowego tworzywa powłokotwórczego dominowało utlenianie, udokumentowane efektami badań spektroskopowych w podczerwieni FTIR. Stwierdzono bowiem wzrost zawartości w starzonych powłokach grup karbonylowych (C=O) oraz grup wodorotlenowych (OH), których zawartość (będąca wskaźnikiem zachodzących w tworzywie powłokotwórczym procesów utleniania) rosła wraz z upływem okresu starzenia powłok. Rozwój procesów starzeniowych w strukturze chemicznej powłok akrylowych przyczynił się do obniżenia temperatury początku rozkładu tworzywa powłokotwórczego, co ujawniły wyniki badań, wykonane z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC. Tym samym uległa zmniejszeniu odporność cieplna starzonych powłok.

W wyniku utlenienia oraz potwierdzonego badaniami wzrostu twardości (wg Buchholza) powierzchni powłok, obserwowano zwiększoną kruchość warstw powierzchniowych (nawierzchniowej i pośredniej) starzonych powłok, z których uwalniane były samoistnie ich drobne fragmenty w postaci drobin materiału powłokowego. Skutkowało to postępującym progresywnie wielokrotnym zwiększaniem chropowatości powierzchni, co miało wpływ na znaczne zmniejszenie ich połysku zwierciadlanego.

Starzenie powłok promieniowaniem UV spowodowało także wzrost aktywności chemicznej ich powierzchni, ponieważ obserwowano wzrost swobodnej energii powierzchniowej (SEP). Ponadto, na skutek zmian starzeniowych w strukturze chemicznej powłok, poddanych oddziaływaniu promieniowania UV, uległa zwiększeniu składowa polarna SEP.

Destrukcja powłok akrylowo-epoksydowych pod wpływem promieniowania UV również przyczyniła się do obniżenia ich odporności na zginanie. Natomiast, wraz z upływem okresu starzenia nie pogarszała się odporność powłok akrylowo-epoksydowych na zarysowanie oraz uderzenie.

Stworzona metodyka badań wielokryterialnych może posłużyć do badań destrukcji oraz kinetyki starzenia różnego rodzaju powłok polimerowych, jak również umożliwia ocenę mechanicznej odporności systemu powłok polimerowych na: zarysowanie, uderzenie oraz zginanie. Uzyskane rezultaty badań rozszerzają zbiór informacji o kinetyce i rodzajach procesów destrukcji powłok akrylowo-epoksydowych starzonych promieniowaniem UV, determinujących ich jakość (trwałość) eksploatacyjną. Wyniki te mogą stanowić podstawę opracowywania przez projektantów nowych systemów ochronnych powierzchni obiektów technicznych (nadwozi samochodowych) oraz nowych powłok dekoracyjno-ochronnych o zwiększonej odporności na oddziaływanie UV.

Przedstawiona metodyka badań przyspieszonych powłok dekoracyjno-ochronnych nadwozi samochodowych umożliwia szybką ocenę ich jakości eksploatacyjnej, co jest tym bardziej istotne, że z uwagi na rozwój technologii nanopowłok, receptura farb (stosowanych do malowania nadwozi samochodowych) zmienia się średnio co 5 lat.

## **SUMMARY**

As a result of the tests on systems of acrylic-epoxy coatings (applied as car body paints) aged with ultraviolet (UV) radiation, the main goal of the thesis, i.e., examination and evaluation of the effect of UV radiation on the destruction and mechanical wear of acrylic-epoxy coatings, has been achieved.

The study of the aged coatings morphology (with the use of scanning electron microscopy), revealed a progressing coating destruction in the form of craters, chippings, and microcracks, as well as the areas with a thin physical structure of the coating material. In addition, silver cracks (in the form of ribbings), taking the shape of parallelly arranged bands, were observed on the surfaces of coatings.

The development of aging changes in the chemical structure of the coatings was identified as the main cause of their destruction, while oxidation was found to prevail among the processes destructive to the acrylic coating material, which was confirmed by the results of infrared spectroscopic tests (FTIR). It was shown that the carbonyl (C=O) and hydroxyl (OH) groups content, which is an index of oxidation processes in a coating material, increased with aging time. The progress of aging processes in the structure of acrylic coatings led to a decrease in the temperature of degradation onset in the coating material, which was revealed by the results of tests performed using differential scanning calorimetry (DSC). As a result, thermal resistance of the aged coatings also decreased.

Due to both oxidation and an increase, confirmed by the study, in the Buchholz hardness of the coating surfaces, a higher brittleness of the aged coating layers (the top one and the interlayer) was observed, which was a result of a spontaneous release of small fragments, or particles, of the coating material. This caused a progressing multiple increase in the roughness of the surfaces, which, in turn, led to a decrease in their mirror shine.

The UV aging of the coatings caused also an increase in the chemical activity of the surfaces, as an increased surface free energy (SFE) was observed. In addition, the SFE polar component grew higher as a result of aging changes in the chemical structure of the coatings exposed to UV radiation.

Destruction of the acrylic-epoxy coatings under the influence of UV radiation contributed also to their lowered resistance to bending. However, no change in abrasion or impact resistance of acrylic-epoxy coatings was detected as the time of aging increased.

The proposed methodology of multicriterial studies can be used in the examination of the destruction and aging kinetics of different kinds of polymer coatings; moreover, the methodology in question makes it possible to assess the mechanic resistance of a polymer coating system to abrasion, impact, and bending. The results obtained in the present study broaden the available information on the kinetics and types of destructive processes taking place in UV aged acrylic-epoxy coatings and determining their operational quality (durability). The results can provide a basis for designing new systems to protect the surfaces of technological objects (car bodies) and new decorative-protective coatings with an enhanced UV radiation resistance.

The described methodology of accelerated aging tests for car body decorative-protective coatings enables quick evaluation of their operational quality, which is all the more important that, due to the development of nanocoating technology, car body paint formulas change every five years on average.