

The effect of hardener and chemical surface treatment on the adhesion of paint coatings to expanded polypropylene (EPP)

Wpływ utwardzacza i chemicznej obróbki powierzchni na adhezję powłok lakierowych do ekspandowanego polipropylenu (EPP)



DOI: 10.15199/62.2026.9.4

Two two-component polyurethane paints contg. 33.3% polyol (polyester polyol or a mixt. of polyester polyol and acrylic resin-based polyol) and a hardener (hexamethylene diisocyanate (HDI) derivs. or a mixt. of HDI and toluene diisocyanate (TDI)) were applied to expanded polypropylene (EPP) sheets previously prepd. by applying chlorinated polyolefin solns. Coating parameters such as viscosity, d., adhesion, hardness, impact resistance, flexibility, and drawability were detd. The coatings' resistance to artificial weathering was also tested. The need for exptl. evaluation of real material systems was highlighted. Selection of appropriate materials requires studies that consider interactions between coating system components.

Keywords: adhesion, coatings, expanded polypropylene, chemical treatment, primers, polyolefins, surface pretreatment, adhesion promoters

Ekspandowany polipropylen (EPP) należy do grupy pianek perełkowych (*bead foam*), z których wyrób gotowy powstaje przez zespolenie (zgrzewanie) licznych spienionych granulek w procesie formowania z udziałem pary, co umożliwia otrzymywanie elementów o złożonej geometrii przy bardzo małej gęstości¹⁻³. W motoryzacji EPP jest wykorzystywany w elementach zarządzania energią

Zastosowanie powłok poliuretanowych na elementach wykonanych z EPP ma na celu zwiększenie ich odporności eksploatacyjnej, w szczególności na warunki atmosferyczne i promieniowanie UV, a także poprawę trwałości i funkcjonalności powierzchni. Skuteczność takiego zabezpieczenia w dużym stopniu zależy od doboru utwardzacza oraz zastosowania odpowiedniego preparatu do chemicznej obróbki powierzchni. Na powierzchnię płyt z ekspandowanego PP, uprzednio przygotowanych przez naniesienie roztworów chlorowanych poliolefin, naniesiono farby poliuretanowe zawierające 33,3% polioliu (poliol poliestrowy lub mieszanina polioliu poliestrowego i polioliu na bazie żywicy akrylowej) oraz utwardzacz (pochodne diizocyjanianu heksametylenu (HDI) lub mieszaninę HDI i diizocyjanianu toluenu (TDI)). Oznaczono parametry powłok, takie jak lepkość, gęstość, przyczepność, twardość, odporność na uderzenie, giętkość i tłoczność. Przeprowadzono także badania odporności powłok na sztuczne warunki atmosferyczne. Wyniki badań wskazują na konieczność eksperymentalnej oceny rzeczywistych układów materiałowych. Dobór odpowiednich materiałów wymaga badań uwzględniających interakcje pomiędzy komponentami układu powłokowego.

Słowa kluczowe: przyczepność, powłoki, spieniony polipropylen, obróbka chemiczna, podkłady, poliolefiny, wstępna obróbka powierzchni, promotory przyczepności

uderzenia, komponentach wnętrza o funkcji akustycznej i konstrukcyjnej oraz w częściach o rosnących wymaganiach estetycznych i jakościowych, co wzmacnia znaczenie zagadnień związanych z modyfikacją i wykończeniem powierzchni¹⁻⁶.

Właściwości użytkowe EPP wynikają z zamknięto-komórkowej struktury i technologii wytwarzania. Materiał



Dr inż. Katarzyna SUCHOŃ (ORCID: 0000-0003-4574-9130) w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2023 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa na Wydziale Mechanicznym Technologicznym tej samej uczelni. Jest głównym specjalistą badawczym pionu badawczego w Centrum Farb i Tworzyw Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Materiałów Polimerowych w Gliwicach. Specjalność – inżynieria materiałowa, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów powłokowych.



Dr inż. Ewa LANGER (ORCID: 0000-0002-8193-1987) w roku 2005 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2012 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych na tym samym wydziale. Jest Liderem Grupy Badawczej Farb i Tworzyw w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Materiałów Polimerowych. Specjalność – opracowywanie receptur wyrobów lakierowych o różnym przeznaczeniu, synteza organiczna.

*** Adres do korespondencji:**

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Materiałów Polimerowych, ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice, tel.: (32) 231-90-41, e-mail: katarzyna.suchon@impib.lukasiewicz.gov.pl

charakteryzuje się sprężystym powrotem po odkształceniu, zdolnością do wielokrotnej absorpcji energii oraz dobrymi właściwościami izolacyjnymi^{2, 4)}. W literaturze podkreśla się także odporność EPP na wilgoć i wiele czynników chemicznych oraz relatywnie wysoką temperaturę pracy w porównaniu z typowymi piankami polistyrenowymi (PS) i polietylenowymi (PE), w zakresie użytkowym sięgającym ok. 130°C^{2, 4)}. Z praktycznego punktu widzenia istotna jest możliwość doboru gęstości i właściwości w funkcji aplikacji oraz fakt, że wraz ze zmniejszeniem gęstości wzrasta rola zagadnień związanych z powierzchnią (tekstura, tarcie, „widoczność” struktury perełkowej)^{1, 4, 5)}.

Pomimo wymienionych zalet, EPP stanowi podłoże trudne do malowania i powlekania. Wynika to z nałożenia się czynników morfologicznych i fizykochemicznych. Powierzchnia wyprasek ujawnia ślady procesu formowania (m.in. odciski dysz parowych i uskoki na granicach perełek), co sprzyja lokalnym nieciągłościom filmu i koncentracjom naprężeń w strefie międzyfazowej⁵⁾. Równolegle warstwa wierzchnia ma charakter poliolefinowy (EPP opisywany jest jako kopolimer polipropylenu (PP)/polietylenu (PE); w badaniach wskazuje się udział rzędu ok. 94% PP i ok. 6% PE), co oznacza niską polarność oraz ograniczoną liczbę grup funkcyjnych zdolnych do tworzenia silnych oddziaływań z typowymi spoiwami powłokowymi⁵⁾. W konsekwencji EPP nie spełnia warunków pełnego zwilżania dla wielu układów lakierowych. W odniesieniu do PP w literaturze przytacza się wartości energii powierzchniowej rzędu 31–32 mN/m oraz wskazuje, że dla malowania wymagane są wartości co najmniej ok. 38 mN/m⁵⁾. Dodatkowo w literaturze z zakresu adhezji do polimerów zwracana jest uwaga na rolę „słabej warstwy granicznej” (WBL) oraz wpływ zanieczyszczeń i migracji składników małowłókowych, które mogą prowadzić do delaminacji, mimo pozornie poprawnej zwilżalności^{5–10)}.

W literaturze opisane są 3 komplementarne strategie poprawy adhezji powłok do poliolefin: (i) modyfikacja receptury powłoki (np. dodatki promotorów adhezji), (ii) aktywacja/modyfikacja powierzchni metodami energetycznymi (płomień, korona, plazma) oraz (iii) chemiczna obróbka powierzchni realizowana przez warstwy pośrednie (primery)^{8, 11)}.

Prace dotyczące plazmowej modyfikacji polimerów podkreślają, że wzrost zwilżalności i energii powierzchniowej nie musi automatycznie przekładać się na trwałość adhezji, m.in. z powodu efektu starzenia (hydrofobowa rekonstrukcja) i tworzenia warstw bogatych w słabo zwią-

zane fragmenty małowłókowe⁸⁾. Plazma może „przeprojektować” chemię warstwy wierzchniej bez istotnej zmiany właściwości objętościowych, jednak skuteczność jest silnie zależna od parametrów procesu i czasu pomiędzy aktywacją a aplikacją powłoki^{5, 8, 10–12)}.

W praktyce powlekania poliolefin (PP/PE) i termoplastycznych poliolefin (TPO) kluczową rolę przypisuje się primerom na bazie chlorowanych poliolefin (CPO), które pełnią funkcję promotorów adhezji między podłożem o niskiej energii powierzchniowej a powłoką nawierzchniową¹³⁾. Mechanizm działania CPO polega na powierzchniowej penetracji podłoża przez preparat, który może również wykazywać mobilność po aplikacji warstwy nawierzchniowej, co koreluje z wynikami testów adhezji (*peel* i *cross-hatch*) oraz charakterem zniszczeń na granicy CPO/poliolefiny¹³⁾. Ujęcie aplikacyjne i metodyczne rozwinęły prace wskazujące, że właściwości adhezyjne zależą nie tylko od rodzaju CPO, lecz także od rozpuszczalnika i historii termicznej, a test odrywu typu *peel off* bywa użytecznym testem skринingowym, jednak nie zawsze jest miarą „czystej” adhezji powłoki w sensie *in-situ*^{14, 15)}.

W literaturze opisano również podejścia alternatywne wobec klasycznych CPO, m.in. wodne i bezhalogenowe promotory adhezji oparte na polimerach o charakterze amfifilowym i/lub szczepione na polimerach, które poprawiają adhezję do PP/TPO przez oddziaływania fizyczne w najbardziej zewnętrznej warstwie podłoża, a nie przez głęboką penetrację¹⁶⁾. W tym kontekście szczególnie istotne są systemy oparte na poliolefinach modyfikowanych bezwodnikiem maleinowym (PP-g-MAH), dla których wykazano znaczną poprawę wytrzymałości połączeń przy małych stężeniach roztworu, zależność od stopnia szczepienia oraz wrażliwość na warunki aplikacji¹⁷⁾. Modyfikacje samego chlorowanego PP przez szczepienie monomerami, takimi jak akrylan butylu (BA), metakrylan metylu (MMA), kwas akrylowy (AA) lub akrylamid (AM), prowadzą do istotnej poprawy adhezji w układach z PP¹⁸⁾. Równolegle badania porównawcze przemysłowo zorientowane wskazują, że w wielu konfiguracjach zastosowanie primerów (CPO lub alternatyw szczepionych MAH) ma charakter rozstrzygający dla stabilności adhezji w procesach powlekania i klejenia poliolefin¹⁹⁾.

Niezależnie od przygotowania podłoża trwałość połączenia powłoka-EPP jest współdeterminowana przez właściwości filmu powłokowego, które w układach dwuskładnikowych (2K) kształtuje przebieg reakcji sieciowania^{19–21)}. W literaturze wykazano, że struktura izocyjanianu wpływa na tempo reakcji, oddziaływania wodorowe, separację fazową oraz właściwości mechaniczne i adhezyjne poliuretanów, co stanowi przesłankę do porównywania utwardzaczy alifatycznych (np. pochodnych diizocyjanianu heksametylenu (HDI) – biuret/trymer) oraz układów mieszanych z komponentem aromatycznym (np. toluilenodiizocyjanian (TDI)/HDI)¹⁹⁾. Zmiana relacji grup izocyjanianowych (NCO)/grup hydroksylowych (OH), obecności i rodzaju



Mgr inż. Grażyna KAMIŃSKA-BACH (ORCID: 0000-0001-8595-3190) w roku 1997 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, uzyskując stopień magistra technologii chemicznej. Pracuje na stanowisku głównego specjalisty w laboratorium badawczym wyrobów lakierowych Centrum Farb i Tworzyw Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Materiałów Polimerowych w Gliwicach. Specjalność – technologia polimerów i tworzyw sztucznych.

katalizatora oddziałuje na strukturę sieci poliuretanowej (PU) (stopień usieciowania, udział wiązań wodorowych), co może determinować zdolność powłoki do relaksacji naprężeń oraz sposób propagacji zniszczeń w strefie międzyfazowej. Badania dotyczące chemii izocyjanianów wskazują na możliwość zróżnicowania przebiegu reakcji sieciowania w pobliżu granicy faz (film-powietrze i film-podłoże), co ma znaczenie dla inicjacji delaminacji i długotrwałej stabilności adhezji^{21–23}).

Celem pracy było określenie, w jakim stopniu układ primer-utwardzacz modyfikuje adhezję oraz stabilność powłok poliuretanowych na EPP, z uwzględnieniem właściwości mechanicznych i odporności środowiskowej powłok.

Część doświadczalna

Materiały

Próbki do badań stanowiły dwuskładnikowe farby poliuretanowe F1 i F2, składające się ze składnika A, zawierającego polioli oraz utwardzacz. Spoiwem w składniku A był polioli poliestrowy Poli1 (Allnex) dla farby F1 oraz mieszanina polioli poliestrowego Poli1 i polioli na bazie żywicy akrylowej Poli2 (Allnex) w stosunku 80:20 dla farby F2. Udział polioliu w składniku A farby był taki sam dla próbek F1 i F2 i wynosił 33,3%. Charakterystykę stosowanych polioli podano w tabeli 1. Do sieciowania farb zastosowano różnego rodzaju utwardzacze izocyjanianowe oparte na pochodnych diizocyjanianu heksametylenu (HDI) (Covestro, Wanhua Chemicals, Vencorex) oraz 1 typ hybrydowy będący mieszaniną HDI i TDI (diizocyjanian toluenu) (tabela 2).

W skład farby obok spoiwa wchodziły pigmenty organiczne Pigment Red 170 (Sudarshan Chemical Industries Ltd.), Pigment Violet 23 i Pigment Blue 15:3 (Vibrantz), sadza (Orion Engineered Carbons) i wypełniacze: talk

Table 1. Properties of the polyols (the component A)

Tabela 1. Właściwości polioli (składnik A)

Właściwość	Poli1	Poli2
Zawartość substancji nietłoch, %	70–80	60
Lepkość (23°C, 100 1/s), Pa·s	1300–2500	1800
Liczba kwasowa, mg KOH/g	1,7	4,0
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	130–160	1,3–1,9
Gęstość, kg/dm ³	1,10	0,98
Temperatura zapłonu, °C	33	25

(Elementis) i siarczan baru (Minerals Girona). Zastosowano środek dyspergujący, którym był modyfikowany poliuretan (BYK Chemie) i katalizator dilaurynian dibutylocyny (DBTL) (Evonik).

Sporządzenie powłok. Farbę sporządzono w młyńnie perelkowym z wypełnieniem kulkami szklanymi. Urządzenie wyposażone było w obieg wody chłodzącej, a proces prowadzono w temperaturze nieprzekraczającej 40°C. Składniki A i B farb mieszano tuż przed użyciem w stechiometrycznym stosunku 1:1 polioli do izocyjanianu, przy czym ilości obu składników obliczano w przeliczeniu na ich części nietłoch. Powłoki nanoszono pędzlem na przygotowane podłoże poddane obróbce chemicznej, porównawczo wykonano również próby na podłożu bez obróbki (WP). Powłoki przed badaniami sezonowano w warunkach laboratoryjnych (temp. 23°C, wilgotność względna 50%) przez 7 dni. Czas wypływu dla składnika A farby F1 na bazie polioli Poli1 wynosił 29 s, a gęstość 1,34 g/cm³. Dla farby F2 na bazie mieszaniny polioli Poli1 i Poli2 czas wypływu wynosił 23 s, gęstość natomiast 1,21 g/cm³.

Przygotowanie podłoża. Podłoże stanowiły płyty z EPP o gęstości 100 g/dm³ wykonane z granulatu w procesie formowania wysokociśnieniowego. Podłoże przygotowano poprzez obróbkę chemiczną, czyli naniesienie roztworów

Table 2. Properties of the hardener (the component B)

Tabela 2. Właściwości utwardzaczy (składnik B)

Właściwość	U1	U2	U3	U4	U5
Budowa chemiczna	alifatyczny poliizocyjanian (HDI biuret)	alifatyczny poliizocyjanian (trimer HDI)	alifatyczny poliizocyjanian na bazie heksametylenodiizocyjanianu trimer HDI (homopolimer HDI)	aromatyczny/alifatyczny poliizocyjanian na bazie toluilenodiizocyjanianu/heksametylenodiizocyjanianu	alifatyczny biuret poliizocyjanian na bazie heksametylenodiizocyjanianu (HDI)
Zawartość substancji nietłoch, %	75 (roztwór w octanie 1-metoksy-2-propylu)	90 (roztwór w octanie butylu/solwentnaftcie (1:1))	100	60 (roztwór w octanie butylu)	75 (roztwór w octanie 1-metoksy-2-propylu i ksylenie (1:1))
Lepkość (23°C, 100 1/s), mPa·s	250	550	1200	2200	150–300
Zawartość NCO, %	16,5	19,6	23,0	10,5	16,2–16,8
Gęstość, kg/dm ³	1,07	1,13	1,16	1,13	1,07
Temperatura zapłonu, °C	54	50	> 120	28	-

Table 3. Properties of preparations used for chemical treatment of EPP substrates

Tabela 3. Właściwości stosowanych preparatów do chemicznej obróbki podłoża EPP

Preparat	Hardlen 2321P	Hardlen 9124P	Hardlen 2329	Trapylen 112	Yumadhes 495
	Rodzaj primera				
	P1	P2	P3	P4	P5
Skład	chlorowane poliolefiny	chlorowane poliolefiny	żywica szczepiona chlorem i bezwodnikiem maleinowym	chlorowane poliolefiny	-
Postać	granulat do sporządzania roztworu	granulat do sporządzania roztworu	granulat do sporządzania roztworu	roztwór 20-proc. lub granulat	roztwór
Zawartość chloru, %	21	23,5–25,5	30	20,5	-
Zawartość bezwodnika maleinowego, %	1,3	1,6	1,1	-	-
Masa cząsteczkowa (M_w), g/mol	40000	70000	50000	-	-

chlorowanych poliolefin. Skład i charakterystykę stosowanych preparatów zestawiono w tabeli 3. Preparaty nanoszono w postaci 20-proc. roztworów w ksylenie za pomocą pędzla i pozostawiano w warunkach otoczenia (temp. 23°C) do odparowania rozpuszczalnika i wyschnięcia przez 1 h. Po tym czasie nanoszono powłoki lakierowe za pomocą pędzla.

Oznaczenia właściwości. Badania struktury utwardzaczy i preparatów do obróbki chemicznej przeprowadzono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR) za pomocą spektrofotometru Thermo Scientific Nicolet iS10.

Lepkość farb do malowania tworzyw polimerowych oznaczono za pomocą kubków wypływowych (średnica $\varnothing$ 8 mm) w temp. 23°C, bez dodatkowego rozcieńczenia, wg normy²⁴). Gęstość oznaczono wg normy²⁵), badanie prowadzono w temp. 23±2°C, za pomocą piknometru o objętości 50 cm³. Czas schnięcia oznaczono wg normy²⁶). Przyczepność do podłoża oznaczono metodą własną na podstawie²⁷). Do badania przyczepności powłok farbę nakładano jednowarstwowo pędzlem na płytki z EPP o wymiarach 27 × 8 × 1 cm, niepoddane i poddane obróbce chemicznej. Przyczepność oznaczano, stosując taśmę samoprzylepną o szerokości 12 mm i przyczepności liniowej do stali wynoszącej: 2,0 N/10 mm (Tesa 60760); 2,8 N/10 mm (Tesa 64014); 3,0 N/10 mm (Tesa 4195); 3,3 N/10 mm (Tesa 4651); 4,6 N/10 mm (Tesa 4657). Taśmę naklejano na powłokę i równomiernie dociskano palcem. Następnie odrywano ją szybkim ruchem pod kątem ok. 150° i oceniano wizualnie powłokę. Połysk oznaczano za pomocą połyskomierza wg normy²⁸). Twardość oznaczono metodą tłumienia wahadła wg normy²⁹) za pomocą wahadła Persoza (TQC Sheen), po 7 dniach kondycjonowania próbek w warunkach laboratoryjnych. Do badania twardości powłok farbę nanoszono aplikatorem 120 μ m na odtłuszczone płytki szklane o wymiarach 150 × 75 × 4 mm. Do badania odporności na uderzenie, giętkości i tłoczności powłok farbę nałożono

aplikatorem 120 μ m na odtłuszczone acetonem płytki stalowe wykonane ze stali niskowęglowej o wymiarach 152 × 76 × 0,8 mm. Badania powłok prowadzono po 7 dniach kondycjonowania próbek w warunkach laboratoryjnych. Odporność na uderzenie oznaczano wg normy³⁰), stosując węgelnik o średnicy 20 mm i masie 1 kg. Giętkość oznaczano z zastosowaniem sworznia stożkowego wg normy³¹), wykorzystując giętkościomierz 3,2–38,1 mm. Tłoczność oznaczano za pomocą aparatu Erichsen model 202C, wg normy³²).

Wyniki badań i ich omówienie

Badania struktury

Widma FTIR wszystkich badanych utwardzaczy zawierały intensywne pasmo w zakresie 2270–2274 cm⁻¹ odpowiadające drganiom rozciągającym grup izocyjanianowych (–N=C=O), potwierdzające obecność reaktywnych grup odpowiedzialnych za tworzenie sieci poliuretanowej (rys. 1).

Widma utwardzaczy U1 i U5 wykazywały bardzo zbliżony przebieg. Zawierały pasma absorpcyjne pochodzące zarówno od HDI, jak i od rozpuszczalnika octanu 1-metoksy-2-propylu (PMA), a pasma pochodzące od ksyleny były praktycznie niewidoczne. Widma tych próbek odzwierciedlały strukturę poliizocyjanianów opartych na HDI. Obecne na widmach pasma wskazywały na obecność 2 form oligomerycznych HDI trimery (1690 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹) oraz biuretu (3270 cm⁻¹, 1641 cm⁻¹, 1516 cm⁻¹).

Widma utwardzaczy U2 i U3 różniły się od widm utwardzaczy U1 i U5 brakiem pasma N–H (3270 cm⁻¹) oraz dominującym sygnałem w zakresie 1684–1687 cm⁻¹, związanym z obecnością ugrupowań izocyjanurowych powstałych podczas trimeryzacji HDI.

Największe różnice obserwowano dla utwardzacza U4. Widmo zawierało pasma przy 1608 i 1511 cm⁻¹ przypisane drganiom pierścienia aromatycznego oraz sygnał przy 820 cm⁻¹ związany z deformacyjnymi drganiami wiązań

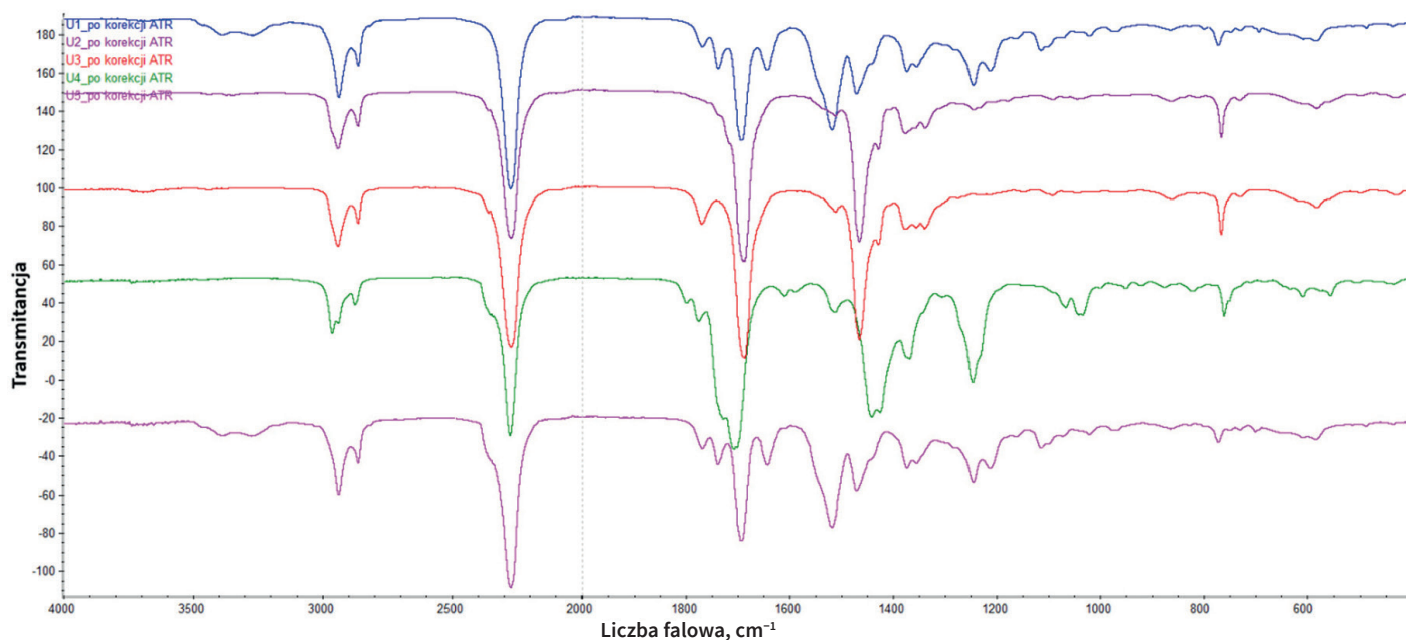


Fig. 1. FTIR spectra of isocyanate hardeners U1–U5³³⁾

Rys. 1. Widmo FTIR stosowanych utwardzaczy izocyjanianowych U1–U5³³⁾

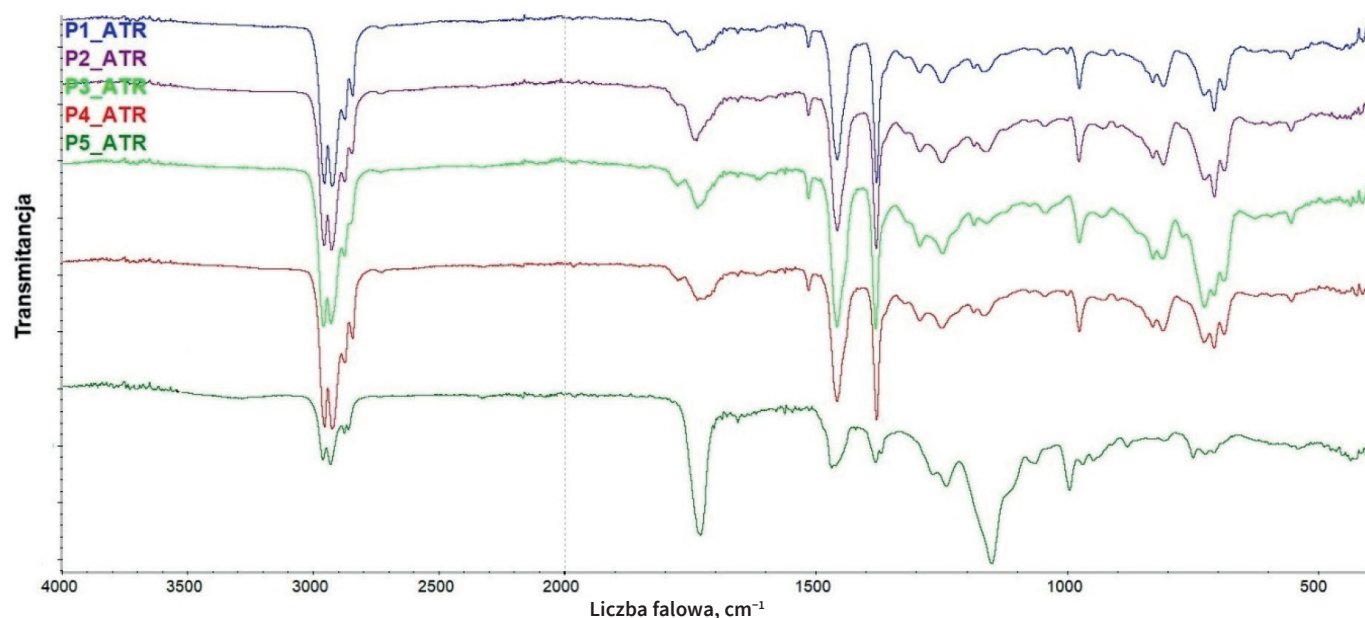


Fig. 2. FTIR spectra of adhesion promoters P1–P5³³⁾

Rys. 2. Widmo FTIR stosowanych promotorów adhezji P1–P5³³⁾

C–H poza płaszczyznę pierścienia benzenowego. Obecność tych pasm wskazywała na udział segmentów aromatycznych pochodzących od TDI. Jednocześnie pasmo przy 1705 cm^{-1} potwierdzało obecność ugrupowań izocyjanurowych w strukturze oligomeru. Obecność nierozdzielonego ramienia (zarysowane nieznacznie zamaskowane pasmo) w okolicy 1690 cm^{-1} przy paśmie 1705 cm^{-1} potwierdzało obecność trimeru HDI.

Analiza FTIR pozwoliła wyróżnić 3 grupy utwardzaczy: poliizocyjaniany zawierające formy biuretowe HDI (U1, U5), trimery HDI (U2, U3) oraz układ hybrydowy HDI/TDI (U4).

Widma FTIR próbek P1–P5 (rys. 2) wskazują, że wszystkie analizowane materiały do chemicznej obróbki powierzchni tworzyw należały do grupy chlorowanych poliolefin (CPO) pełniących funkcję promotorów adhezji. Potwierdziły to pasma w zakresie $2952\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$, odpowiadające drganiom rozciągającym $\nu(\text{C-H})$ grup alifatycznych $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2-$, a także intensywne pasma deformacyjne przy 1456 cm^{-1} oraz $1377\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla szkieletu poliolefinowego. Pasma $1377\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ stanowiło jedno z kluczowych pasm diagnostycznych polipropylenu, wynikające z drgań $\delta_s(\text{CH}_3)$ i wysokiej zawartości grup mety-

lowych w strukturze polimeru. W zakresie 850–550 cm^{-1} obserwowano zestaw pasm (828, 807–810, 706–686 oraz 553 cm^{-1}), które można przypisać drganiom rozciągającym wiązań C–Cl oraz deformacjom szkieletu poliolefinowego. Obecność tych sygnałów potwierdzała chlorowanie łańcucha polimerowego, typowe dla materiałów stosowanych jako promotory adhezji.

Różnice w intensywności oraz przesunięcia pasm, szczególnie widoczne w próbce P5 (828 $\rightarrow$ 878 cm^{-1}), wskazywały na zróżnicowany stopień chlorowania oraz różnice w lokalnym środowisku strukturalnym. Ponadto na widmie próbki P5 pasma 1727 cm^{-1} oraz 1149 cm^{-1} miały zdecydowanie większą intensywność w stosunku do odpowiadających pasm na widmach P1–P4. Pasma te wskazywały na modyfikację estrową.

Czas schnięcia powłok

Wyniki oznaczenia czasu schnięcia powłok przedstawiono na rys. 3. Uzyskane wartości wskazywały na istotny wpływ zarówno rodzaju polioliu, jak i charakterystyki utwardzacza na kinetykę tworzenia powłoki. Najkrótszy czas schnięcia (110–121 min) uzyskano dla kompozycji zawierających utwardzacz hybrydowy (alifatyczno-aromatyczny), co wynikało z wysokiej reaktywności komponentu aromatycznego. Wprowadzenie do receptury polioliu na bazie żywicy akrylowej powodowało wydłużenie czasu schnięcia, co można przypisać zwiększeniu lepkości oraz obniżeniu efektywnej dostępności grup –OH. Dodatkowo układy oparte na polioliu Poli1 (100% poliester) wykazywały ogólną tendencję do dłuższego czasu schnięcia.

Dla utwardzaczy U1 i U5, mimo zbliżonej zawartości NCO (ok. 16,5% oraz 16,2–16,8%) i porównywalnych parametrów, obserwowano różnice zależne od polioliu: w układzie F2 (Poli1 i Poli2) szybsze schnięcie zapewniał U1, natomiast dla Poli1 zapewniał U5. Różnice te wynikały głównie z odmiennego składu rozpuszczalnikowego (MPA vs. MPA/ksylen), wpływającego na kinetykę odparowania i warunki dyfuzji.

Utwardzacze U2 i U3, o wyższej zawartości NCO (odpowiednio 19,6% w 90-proc. roztworze w solwentnafcie oraz 23% w układzie 100%), wykazywały wyraźnie szybsze utwardzanie, przy czym obserwowana kolejność szybkości wysychania była następująca: U2 > U3 > U5 > U1. Najkrótszy czas schnięcia dla U2 wynikał z korzystnego kompromisu między wysoką reaktywnością a obniżoną lepkością (obecność rozpuszczalnika), natomiast w przypadku U3 wyższa lepkość układu 100% ograniczała dyfuzję i spowalniała proces względem U2.

Otrzymane wyniki potwierdzają, że czas schnięcia powłok był determinowany nie tylko zawartością grup NCO, lecz także stężeniem utwardzacza, charakterem rozpuszczalnika oraz właściwościami reologicznymi układu, które kontrolowały transport masy i efektywną kinetykę reakcji.

Zakres końcowych czasów schnięcia (VI stopień) dla analizowanych utwardzaczy wynosił: dla U2 ok. 260–267 min, dla U3 290–302 min, dla U5 330–350 min, natomiast dla U1 od ok. 262 min (F2U1) do 480 min (F1U1), co potwierdziła zależność U2 > U3 > U5 > U1. Z punktu widzenia aplikacji w warunkach rzeczywistych

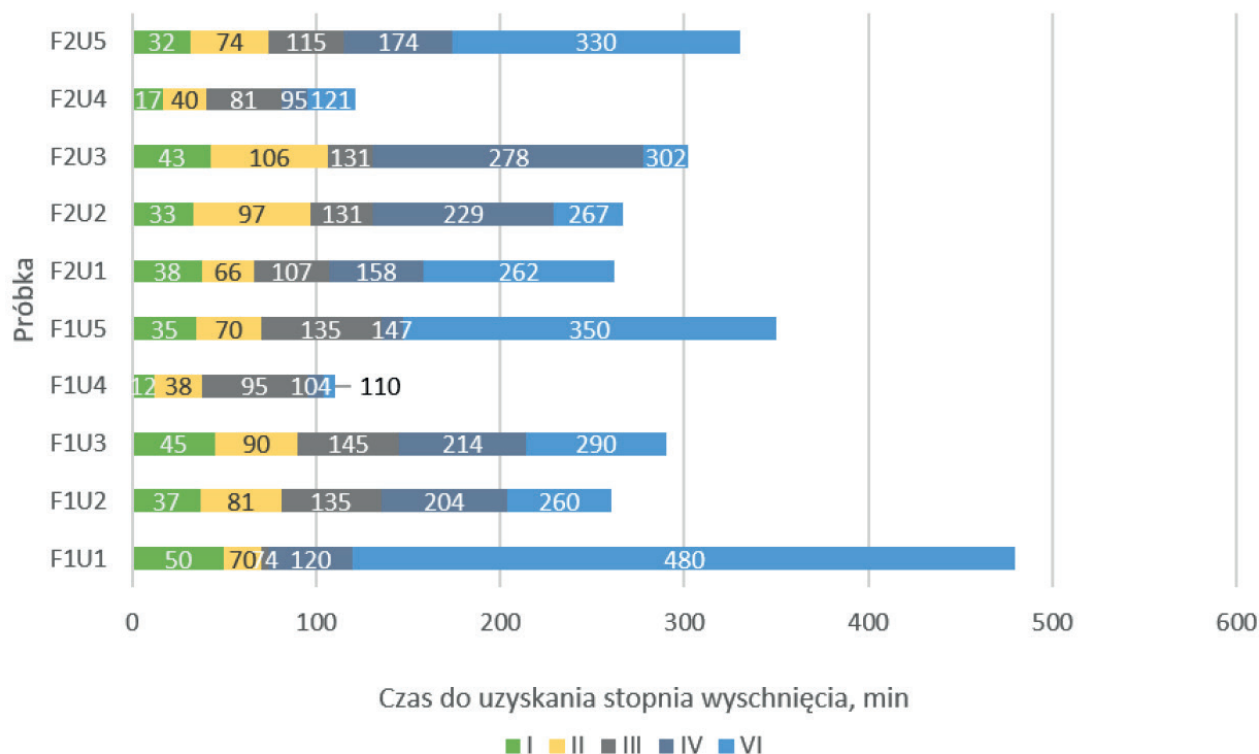


Fig. 3. Time to achieve the degree of drying of the coating depending on the composition of the sample

Rys. 3. Czas do uzyskania stopnia wyschnięcia powłoki w zależności od składu próbki

Table 4. Mechanical properties of coating with different hardeners

Tabela 4. Właściwości mechaniczne farb z różnymi utwardzaczami

Składnik A	F1					F2				
Utwardzacz	U1	U2	U3	U4	U5	U1	U2	U3	U4	U5
Twardość Persoza, s	26	25–26	25	117–131	26–27	34	36	30	105	34
Odporność na uderzenia, cm	100	100	100	100	100	100	100	100	< 50	100
Giętkość, mm	0	0	0	1,5	0	0	0	0	13	0
Tłoczność, mm	11,4	11,1	11,7	7,8	11,4	10,6	11,2	11,4	7,6	11,1

istotne jest, że układy o krótszym czasie schnięcia (U4, U2, U3) umożliwiają szybsze osiągnięcie odporności eksploatacyjnej i skrócenie czasu międzyoperacyjnego, natomiast układy o wydłużonym czasie schnięcia (U5, U1), szczególnie w połączeniu z poliolami poliestrowymi, mogą wymagać dłuższego sezonowania powłoki, co należy uwzględnić przy optymalizacji procesu aplikacji i warunków suszenia.

Właściwości mechaniczne powłok

Właściwości mechaniczne powłok otrzymanych z zastosowaniem utwardzaczy alifatycznych (U1, U2, U3, U5) były porównywalne i charakteryzowały się korzystnym profilem użytkowym (tabela 4). Powłoki te wykazywały zbliżoną twardość Persoza, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej elastyczności oraz zdolności do tłumienia drgań, co potwierdził brak mikropęknięć w próbie zginania na sworzniu stożkowym. Odporność na uderzenie osiągała maksymalną wartość 100 cm, natomiast tłoczność przekraczała 11 mm, co wskazywało na bardzo dobrą odporność na odkształcenia.

Z punktu widzenia aplikacji na podłożach z ekspandowanego polipropylenu (EPP), które charakteryzują się niskim modułem sprężystości i wysoką zdolnością do odkształceń sprężystych, kluczowe znaczenie ma zdolność powłoki do kompensowania deformacji bez inicjacji uszkodzeń. Uzyskane wyniki wskazują, że układy alifatyczne spełniały te wymagania, zapewniając wysoką odporność na uderzenia oraz odkształcenia, co czyni je odpowiednimi do zastosowań na elementach poddawanych obciążeniom dynamicznym i lokalnym odkształceniom.

Odmienną charakterystykę wykazały powłoki sieciowane utwardzaczem hybrydowym U4 (HDI/TDI), które charakteryzowały się większą twardością (105 i 117–131 s), lecz jednocześnie niższą tłocznością i skłonnością do pęknięcia podczas zginania. Efekt ten był szczególnie widoczny dla farby F2 zawierającej komponent akrylowy, gdzie obserwowano wzrost kruchości oraz ok. 2-krotne zmniejszenie odporności na uderzenie. Właściwości te wskazują na ograniczoną zdolność tych powłok do przenoszenia odkształceń podłoża.

Przyczepność powłok

Wyniki przyczepności przedstawiono na rys. 4 i 5 w formie map cieplnych, aby uwzględnić porządkowy charakter

skali oceny i umożliwić bezpośrednie porównanie systemów podkładu i utwardzacza. Zwiększenie przyczepności taśmy umożliwiło różnicowanie stabilności systemu.

Na podstawie przeprowadzonych testów obserwowano stopniową zmianę przyczepności powłok oraz wyraźne różnicowanie wyników w zależności od rodzaju zastosowanego primeru, utwardzacza i polioliu, szczególnie wraz ze wzrostem przylepności taśmy stosowanej w teście odrywania. Dla wszystkich badanych układów brak zastosowania warstwy podkładowej powodowało brak przyczepności, co potwierdza kluczową rolę obróbki chemicznej podłoża. Zastosowanie primerów na bazie chlorowanych poliolefin umożliwiało uzyskanie przyczepności przy mniejszych obciążeniach ($\leq 3,0$ N/cm), natomiast przy wyższych wartościach przylepności (3,3–4,6 N/cm) obserwowano istotne zróżnicowanie skuteczności poszczególnych układów, zależne od ich składu.

W przypadku powłok F1 (poliesterowych) obserwowano większą stabilność przyczepności przy dużym obciążeniu oraz mniejszą wrażliwość na skład układu. Przy przylepności 4,6 N/cm pełną przyczepność uzyskano dla kombinacji P1/U4 i P1/U5, dla primeru P2 dla układów z U1, U3, U4 i U5. Najwyższą skuteczność wykazywał primer P4, w przypadku którego pełną przyczepność uzyskano dla układów z U1, U2, U4 i U5.

Dla powłok F2, opartych na mieszaninie polioliu poliestrowego i na bazie żywicy akrylowej, uzyskanie pełnej przyczepności przy 4,6 N/cm było ograniczone do wybranych kombinacji materiałowych. Pełną przyczepność obserwowano przede wszystkim dla układów zawierających utwardzacz U3 (NCO 23%, lepkość 1200 mPa·s) w połączeniu z primerami P2, P3 i P4. Dla primeru P2 (Cl 23–25%, MAH ok. 1,6%, M_w ok. 50 000) pełną przyczepność uzyskano również przy zastosowaniu U2 i U4, natomiast primer P4 (Cl ok. 20,5%, brak MAH) zapewniał pełną przyczepność w szerokim zakresie badanych utwardzaczy (U1, U2, U3, U5), co świadczy o jego wysokiej skuteczności niezależnie od zawartości grup NCO w utwardzaczu.

Uzyskane wyniki wskazują, że przyczepność powłok do EPP była determinowana przez współdziałanie właściwości primeru, utwardzacza i polioliu. Primer decydował o możliwości uzyskania przyczepności oraz o jej poziomie przy mniejszych obciążeniach, natomiast przy dużej przylepności taśmy kluczowe znaczenie zyskiwało dopasowanie właściwości powłoki i utwardzacza. Największą skuteczność

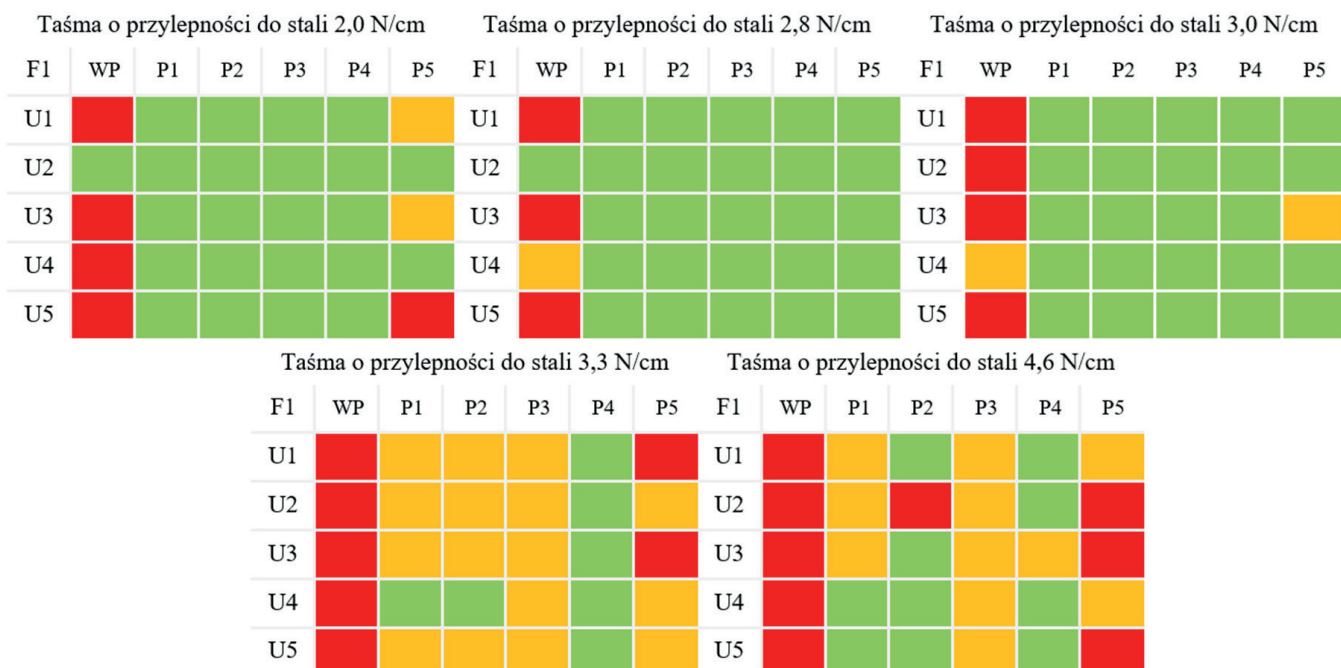


Fig. 4. Heat maps of adhesion results obtained for coating F1 with different hardeners and chemical treatment of EPP using self-adhesive tapes with different adhesion to steel; adhesion was evaluated on an ordinal three-level scale (0–2): ■ – full adhesion, ■ – partial adhesion, ■ – no adhesion

Rys. 4. Mapy ciepłone wyników adhezji uzyskanych dla powłoki F1 z zastosowaniem różnych utwardzaczy oraz po obróbce chemicznej EPP, badanej za pomocą taśm samoprzylepnych o różnej adhezji do stali; adhezję oceniano w trójstopniowej skali (0–2): ■ – pełna adhezja, ■ – częściowa adhezja, ■ – brak adhezji

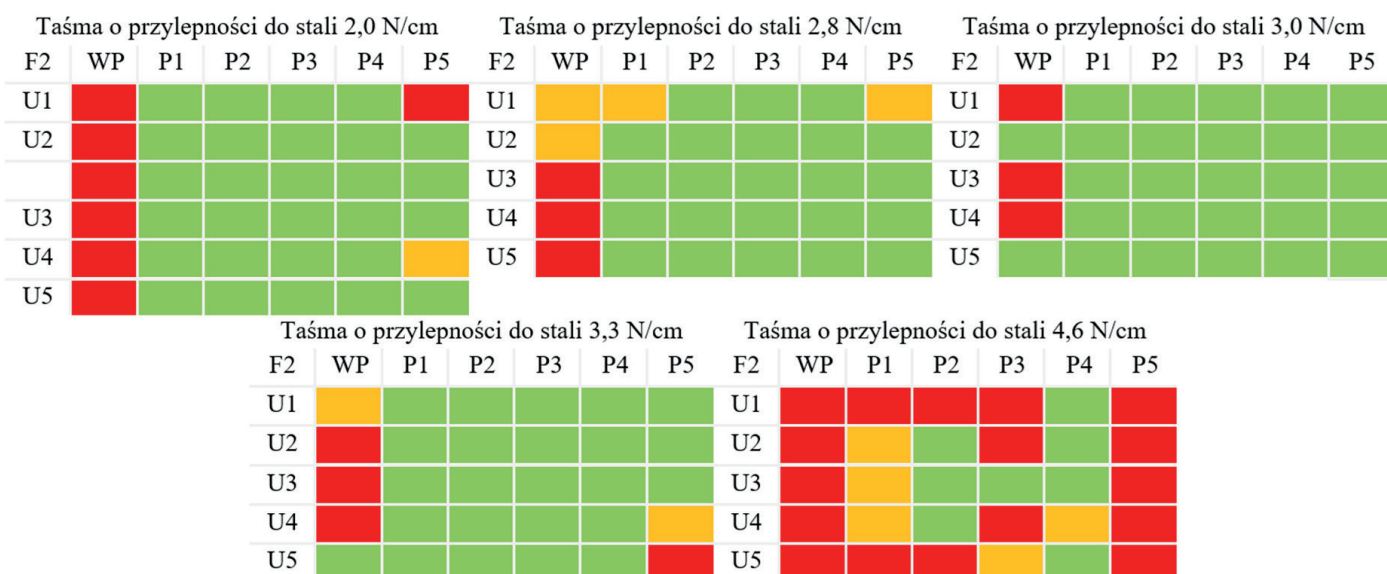


Fig. 5. Heat maps of adhesion results obtained for coating F2 with different hardeners and chemical treatment of EPP using self-adhesive tapes with different adhesion to steel; adhesion was evaluated on an ordinal three-level scale (0–2): ■ – full adhesion, ■ – partial adhesion, ■ – no adhesion

Rys. 5. Mapy ciepłone wyników adhezji uzyskanych dla powłoki F2 z zastosowaniem różnych utwardzaczy oraz po obróbce chemicznej EPP, badanej za pomocą taśm samoprzylepnych o różnej adhezji do stali; adhezję oceniano w trójstopniowej skali (0–2): ■ – pełna adhezja, ■ – częściowa adhezja, ■ – brak adhezji

wykazywały układy o optymalnej kombinacji zawartości chloru, obecności grup MAH i masy cząsteczkowej (P2) lub dobrej zdolności tworzenia ciągłej warstwy pośredniej (P4). Skład poliolu determinował zakres możliwej do osiągnięcia przyczepności, przy czym powłoki F1 wykazywały większą tolerancję, natomiast w układach F2 uzyskanie pełnej przyczepności wymagało zastosowania utwardzaczy o dużej zawartości grup NCO (U3) oraz efektywnych primerów.

Pomimo różnic pomiędzy strukturami biuretowymi i izocyjanurowymi (rys. 1 i 2), uzyskane powłoki wykazywały zbliżone właściwości mechaniczne oraz porównywalną przyczepność do podłoża. Wyraźna zmiana charakteru widma obserwowana dla U4 znalazła natomiast odzwierciedlenie w wynikach badań użytkowych. Obecność segmentów aromatycznych korelowała ze zwiększeniem twardości powłok oraz ograniczeniem ich zdolności do odkształceń,

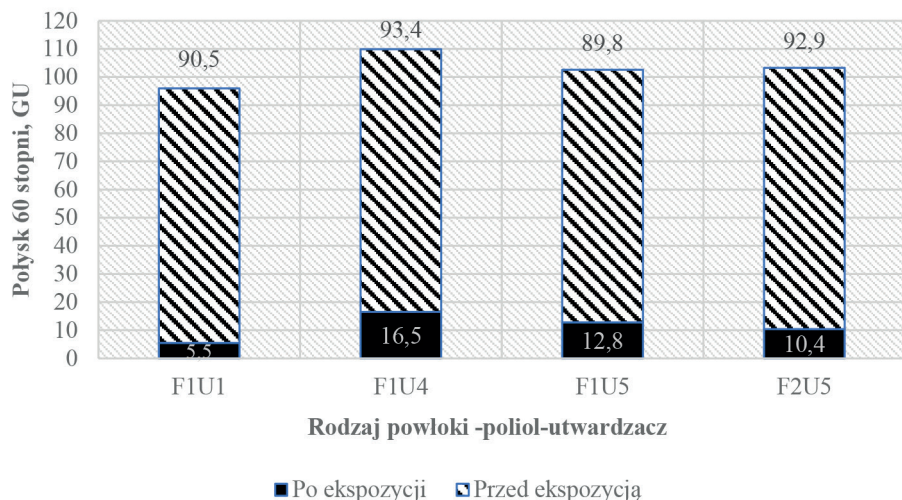


Fig. 6. Gloss of selected coatings with different hardeners on P4-treated EPP before (▨) and after exposure to artificial weathering (■)

Rys. 6. Połysk wybranych powłok z różnymi utwardzaczami na EPP z obróbką chemiczną P4 przed (▨) i po (■) ekspozycji na sztuczne warunki atmosferyczne

co wskazuje na utworzenie bardziej sztywnej struktury sieci przestrzennej niż w przypadku układów opartych wyłącznie na HDI.

Wpływ sztucznych warunków atmosferycznych

Dla wybranych próbek powłok F1-U1, F1-U4, F1-U5, F2-U5 prowadzono badania odporności na sztuczne warunki atmosferyczne przez 504 h. Powłoki naniesione były na podłoże EPP, które poddano obróbce chemicznej primerem dającym najbardziej stabilny efekt adhezji przy odrywie taśmą o przylepności 4,6 N/cm – P4. Oceniono wpływ starzenia na wygląd powłok oraz ich przyczepność po czasie ekspozycji.

Dla wszystkich badanych powłok obserwowano zmniejszenie połysku w czasie ekspozycji (rys. 6). W przypadku farby F1, przy niezmienionym polioliu, rodzaj utwardzacza istotnie wpływał na zachowanie połysku po ekspozycji: dla F1U1 wartość połysku zmniejszyła się z 90,5 do 5,5, dla F1U5 z 89,8 do 12,8, natomiast dla F1U4 z 93,4 do 16,5. Powłoki F1U1 i F1U5 (alifatyczne polioizocyaniany biuretowe HDI) wykazywały jednorodną utratę połysku, podczas gdy powłoka F1U4 (TDI/HDI), mimo najwyższej średniej wartości połysku po ekspozycji, charakteryzowała się niejednorodnymi zmianami powierzchniowymi.

Farby F1U5 i F2U5 zawierały ten sam utwardzacz, jednak różniły się rodzajem polioliu. Po ekspozycji powłoka F2U5, oparta na mieszaninie poliestru i żywicy akrylowej, wykazywała większy połysk niż powłoka F1U5, co wskazuje na korzystny wpływ dodatku żywicy akrylowej, przy jednoczesnym występowaniu niejednorodności zmian powierzchniowych i gorszym efekcie wizualnym. W trakcie ekspozycji w sztucznych warunkach środowiskowych barwa wszystkich badanych powłok uległa zmianie (tabela 5). Największą zmianę barwy wykazywała powłoka F1U4 zawierająca utwardzacz alifatyczno-aromatyczny U4. Przyczepność do podłoża EPP po ekspozycji na sztuczne warunki atmosferyczne była bardzo

dobra dla wszystkich badanych powłok (rys. 7). Nie zaobserwowano różnic w przyczepności pomiędzy stosowanymi polioliem oraz utwardzaczami niezależnie od siły odrywu taśmy testowej. Podczas odrywu taśm o przylepności 3,3 i 4,6 N/cm obserwowano odrywanie się fragmentów próbek, a w efekcie rozerwanie kohezji w materiale podłoża EPP. Adhezja powłok przed i po starzeniu była wyższa niż siły kohezji materiału podłoża.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki wskazują, że projektowanie powłok dla ekspandowanego polipropylenu (EPP) wymaga zintegrowanego podejścia, uwzględniającego zarówno właściwości systemu powłokowego, jak i sposób przygotowania powierzchni. Osiągnięcie wysokiej przyczepności przy jednoczesnym zachowaniu odporności na odkształcenia i trwałości eksploatacyjnej pozostaje istotnym wyzwaniem, szczególnie w zastosowaniach o podwyższonych wymaganiach, takich jak branża transportowa.

Z perspektywy aplikacyjnej nie istnieje uniwersalne rozwiązanie materiałowe, a optymalizacja układów wymaga kompromisu pomiędzy właściwościami mechanicznymi, adhezyjnymi oraz parametrami procesu. Ponadto

Table 5. Optical properties of coatings with different hardener before and after artificial weathering exposure

Tabela 5. Właściwości optyczne wybranych powłok farb z różnymi utwardzaczami przed i po ekspozycji na sztuczne warunki atmosferyczne

Próbka		F1			F2
Właściwość		U1	U4	U5	U5
Barwa, współrzędne barwy w CIE $L^*a^*b^*$, przed starzeniem	L^*	42,56	43,17	42,56	42,59
	a^*	43,23	41,57	43,28	43,35
	b^*	21,69	20,24	21,71	21,38
Barwa, współrzędne barwy w CIE $L^*a^*b^*$, po starzeniu	L^*	41,20	40,91	44,21	40,94
	a^*	42,45	41,77	42,27	42,42
	b^*	20,31	22,21	20,35	20,38
Zmiana barwy po starzeniu w sztucznych warunkach atmosferycznych przez 504 h		2,09	3,05	2,36	2,14

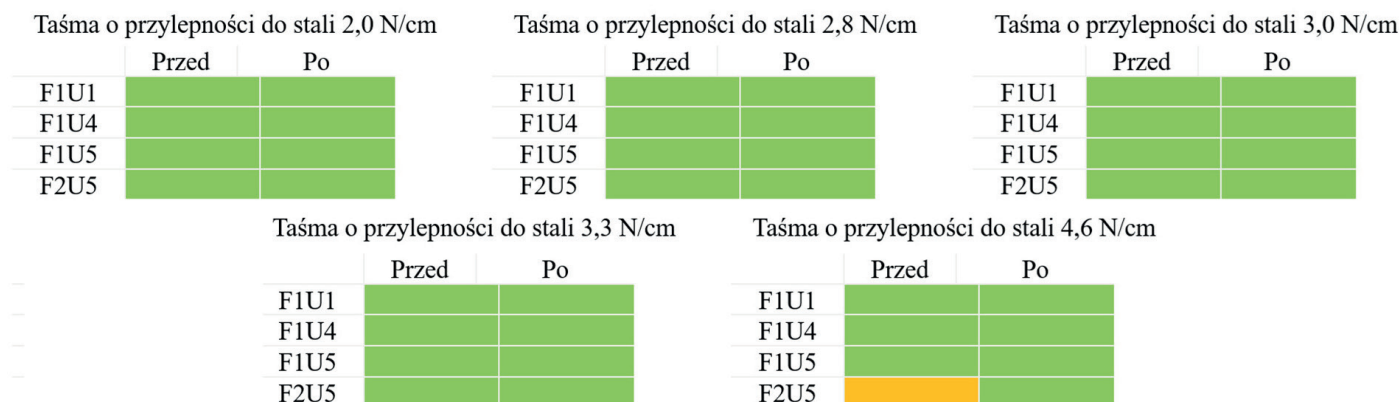


Fig. 7. Heat maps of adhesion results before and after aging in artificial weathering conditions obtained for selected F1 and F2 coatings using U1, U4, U5 hardeners on EPP substrate with P4 chemical treatment, tested using self-adhesive tapes with different adhesion to steel; adhesion was evaluated on an ordinal three-level scale (0–2): ■ – full adhesion, ■ – partial adhesion, ■ – no adhesion

Rys. 7. Mapy ciepłe wyników adhezji przed i po starzeniu w sztucznych warunkach atmosferycznych uzyskanych dla wybranych powłok F1 i F2 z zastosowaniem utwardzaczy U1, U4, U5 na podłożu EPP z obróbką chemiczną P4, badanej za pomocą taśm samoprzylepnych o różnej adhezji do stali; adhezję oceniano w trójstopniowej skali (0–2): ■ – pełna adhezja, ■ – częściowa adhezja, ■ – brak adhezji

przeprowadzona analiza wskazuje, że nawet pogłębiona charakterystyka składu chemicznego utwardzaczy i primerów nie pozwala na jednoznaczne przewidywanie ich efektywności w kształtowaniu właściwości użytkowych powłok. W konsekwencji projektowanie systemów wymaga każdorazowo weryfikacji w testach aplikacyjnych, prowadzonych w warunkach możliwie zbliżonych do rzeczywistych.

Upowszechnienie wyników prac badawczo-rozwojowych zrealizowano w ramach projektu nr FEKP.01.01-IZ.00-0002/25 pn. „Utworzenie Kujawsko-Pomorskiego Centrum Naukowo Technologicznego im. Jana Czochralskiego: Regionalna Sieć Laboratoriów INNO-NET” współfinansowanego ze środków Program Fundusze Europejskie dla Kujaw i Pomorza 2021–2027, Priorytet I Fundusze Europejskie na rzecz wzrostu innowacyjności i konkurencyjności regionu, Działanie 01.01 Wzmocnienie potencjału badawczego i innowacji – tryb niekonkurencyjny.

Otrzymano: 24-07-2026 Zrecenzowano: 03-08-2026
Zaakceptowano: 11-08-2026 Opublikowano: 17-09-2026

LITERATURA

- [1] S.R. Sopher, G.C. Granthen, *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 2011, **4**, nr 1, 440.
- [2] D. Raps, N. Hossieny, C.B. Park, V. Altstädt, *Polymer* 2015, **56**, 5.
- [3] J. Jiang, L. Wang, F. Tian, Y. Li, W. Zhai, *Macromolecules* 2023, **3**, nr 4, 782.
- [4] L. Yu, Q. Zhu, J. Yu, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 2013, **28**, 373.
- [5] P. Schreier, C. Trassl, V. Altstädt, *AIP Conf. Proc.* 2014, **1593**, 378.
- [6] S. Kirk, M. Strobel, C.Y. Lee, S.J. Pachuta i in., *Plasma Process. Polym.* 2010, **7**, 107.
- [7] M. Hamdi, M.N. Saleh, J.A. Poulis, *J. Adhes. Sci. Technol.* 2020, **34**, nr 17, 1853.
- [8] G. Primc, M. Mozetič, *Materials* 2024, **17**, nr 7, 1494.
- [9] K.A. Williams, L.T. Germinario, *PCI Mag.* 2003, **19**, nr 11, <http://www.pcmag.com/articles/83803-properties-of-chlorinated-and-non-chlorinated-polyolefin-adhesion-promoters-and-blends-for-tpo-substrates>, dostęp 15.04.2025 r.
- [10] S.S. Palaskar, R.D. Kale, R.R. Deshmukh, *J. Coat. Technol. Res.* 2020, **17**, 485.
- [11] S.L. Kaplan, P.W. Rose, *Int. J. Adhes. Adhes.* 1991, **11**, nr 2, 109.
- [12] K. Suchoń, E. Langer, M. Zubielewicz, J. Kozakiewicz, *Ochr. przed Koroz.* 2025, **68**, nr 10, 292.
- [13] R.J. Clemens, G.N. Batts, J.E. Lawniczak, K.P. Middleton, C. Sass, *Prog. Org. Coat.* 1994, **24**, nr 1–4, 43.
- [14] R.A. Ryntz, D. Britz, D.M. Mihora, R. Pierce, *J. Coat. Technol.* 2001, **73**, 107.
- [15] J.E. Lawniczak, K.A. Williams, L.T. Germinario, *J. Coat. Technol. Res.* 2005, **2**, 399.
- [16] H. Hintze-Brüning, H. Borgholte, *Prog. Org. Coat.* 2000, **40**, nr 1–4, 49.
- [17] H.M. Szramowski, M.P. Krzemiński, R. Malinowski, A. Raszkowska-Kaczor, *Int. J. Adhes. Adhes.* 2024, **132**, 103710.
- [18] Y. Bai, C. Zhang, M. Li, W. Liu, *Int. J. Adhes.* 2014, **48**, 231.
- [19] H. Szramowski, M.P. Krzemiński, *J. Adhes.* 2024, **100**, nr 10, 867.
- [20] H. Wang, L. Cao, X. Wang i in., *Polymers* 2024, **16**, nr 21, 3045.
- [21] Y.-G. June, K.I. Jung, M. Choi, T.H. Lee, S.M. Noh, H.W. Jung, *Coatings* 2020, **10**, nr 10, 961.
- [22] B.W. Ludwig, M.W. Urban, *J. Coat. Technol.* 1996, **68**, nr 857, 93.
- [23] K. Suchoń, *Ochr. przed Koroz.* 2025, **68**, nr 9, 269.
- [24] ISO 2431, *Paints and varnishes. Determination of flow time by use of flow cups.*
- [25] PN-EN ISO 2811-1:2011, *Farby i lakiery. Oznaczanie gęstości. Cz. 1. Metoda piknometryczna.*
- [26] PN-79/C-81519, *Określanie stopnia wyschnięcia i czasu wysychania.*
- [27] PN-C-89258-1:1997, *Tworzywa sztuczne. Folie opakowaniowe. Metody badań.*
- [28] ISO 2813, *Paints and varnishes. Determination of gloss value at 20°, 60° and 85°.*
- [29] PN-EN ISO 1522:2008, *Farby i lakiery. Badanie metodą tłumienia wahadła.*
- [30] PN-EN ISO 6272-2, *Farby i lakiery. Badania nagłego odkształcenia (odporność na uderzenie). Cz. 2. Badanie metodą pośrednią (z wgłębniakiem o dużej powierzchni).*
- [31] ISO 6860:2006, *Paints and varnishes. Bend test (conical mandrel).*
- [32] ISO 1520:2006, *Paints and varnishes. Cupping test.*
- [33] K. Suchoń, E. Langer, G. Kamińska-Bach, Mater. 32. Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Antykorozja – Systemy, Materiały, Powłoki”, Ustroń, 18–20 marca 2026 r.