

Wpływ starzenia laboratoryjnego na zachowanie odporności na graffiti dla systemów malarskich stosowanych w taborze szynowym

Marcin GARBACZ¹

Streszczenie

W artykule opisano i zaprezentowano wpływ wybranych mechanizmów starzeniowych na systemy malarskie, stosowane obecnie w polskim kolejnictwie w kontekście zachowania swoich pierwotnych właściwości ochronnych przeciw graffiti. Badaniom poddano sześć systemów malarskich z różnym typem wykończenia, które miały właściwości antygraffiti, a określanymi cechami po serii wymalowań i zmyć środków graffiti (markery i spreje) były takie właściwości powierzchni systemu malarskiego jak połysk i barwa. Badane obiekty poddano sztucznemu, symulowanemu starzeniu z udziałem laboratoryjnego promieniowania słonecznego, w synergicznym połączeniu temperatury oraz wilgotności. Badania prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 16474-2 oraz zgodnie z metodologią opracowaną w Instytucie Kolejnictwa, opisaną w DN 001/08/A2/16 pkt 4.1.8 z wykorzystaniem źródła promieniowania UV-C (widmo dyskretne). Badane próbki zostały również poddane innemu mechanizmowi starzenia przy udziale silnych warunków korozyjnych w postaci neutralnej mgły solnej według metodologii opisanej w PN-EN ISO 9227.

Słowa kluczowe: badania starzeniowe, promieniowanie ksenonowe UV, UV-C, neutralna mgła solna, systemy malarskie, xenotest, połysk, barwa, powłoka antygraffiti, tabor szynowy

1. Wprowadzenie

Wandalizm spowodowany wymalowaniami graffiti w kolejnictwie jest dla właścicieli i służb odpowiedzialnych za utrzymanie i konserwację pojazdów taboru szynowego istotnym problemem estetycznym oraz technicznym. Mimo tego, że graffiti nie jest tak częstym problemem jak na przełomie obecnego i poprzedniego wieku, to dość często pojawia się na elementach infrastruktury taboru kolejowego, powodując przede wszystkim zniszczenia materialne oraz duże straty finansowe wynikające z czyszczenia, a w najgorszym wypadku ponownego malowania pociągów. Aby skutecznie przeciwdziałać niechcianym wymalowaniom graffiti, należy szybko zamalowywać efekty pracy graficiarzy, aby zniechęcić ich do podobnych praktyk w przyszłości, ponieważ zależy im głównie na popularności lub też manifestacji swoich poglądów. Często zdarza się, że autorzy takich malunków graffiti podpisują swoje dzieła pseudonimem artystycznym i wrzucają efekty swojej „twórczej” pracy do Internetu w postaci zdjęć i filmów [1].

Miejsca, które najczęściej i najchętniej wybierają graficiarze do realizacji swoich wizji artystycznych

obejmują najbardziej widoczne części pociągu, głównie miejsca wejścia do pociągu (pudło wagonu). Malowanie podwozi czy dachów zdarza się sporadycznie, ze względu na niebezpieczeństwo dla graficiarza np. porażenia prądem, jak i przede wszystkim ze względu na to, że jego praca będzie słabo widoczna dla otoczenia, co jest głównym celem osób dokonujących tego rodzaju wandalizmu. Z tego powodu postuluje się, aby pudła wagonów obowiązkowo miały trwałe zabezpieczenia antygraffiti, przynajmniej w częściach pociągu najbardziej dostępnej dla graficiarzy. Niestety najczęściej zdarza się, że oprócz wymalowania powłoki, wandal wymalowywuje takie elementy jak okna pociągu, uszczelki gumowe w okolicach okien i drzwi czy też elementy aluminiowe. Usuwanie graffiti z takich miejsc również jest możliwe, ale dużo trudniejsze i kosztowniejsze, jak również na takich elementach najczęściej zostaje trwały ślad po czyszczeniu [2].

Obecne rodzaje systemów malarskich stosowane na nowy tabor kolejowy mają odpowiednie i niezbędne zabezpieczenia antygraffiti najczęściej w postaci wierzchniej warstwy przezroczystego lakieru, który dodatkowo chroni powłoki przed szkodliwym promieniowaniem UV, środkami myjącymi oraz innymi czynnikami

¹ Mgr inż.; Instytut Kolejnictwa, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji; e-mail: mgarbacz@ikolej.pl.

zewnątrznymi, natomiast starego taboru kolejowego często nie da się wyczyścić, ponieważ graffiti schodzi razem z fabrycznym lakierem podczas jego mycia, a jedynym wtedy rozwiązaniem problemu jest ponowne wymalowanie pociągu. Może również się zdarzyć, że jeden wagon może być kilkakrotnie wymalowany, dlatego zaleca się stosowanie systemów antygraffiti o dużej trwałości, a w najgorszym przypadku ponowne nanoszenie wierzchniej warstwy zużytego lakieru. Lakier antygraffiti nawierzchniowy też powinien cechować się odpowiednią grubością i być odporny na ścieranie mechaniczne, ponieważ pociągi są coraz częściej myte w stacjach automatycznych podobnych do tych, które są w myjniach samochodowych. Szczotki stosowane w myjniach, w zależności od twardości włosia mogą powodować zarysowania i zużycie ścieranej powłoki [2].

Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji Instytutu Kolejnictwa od wielu lat prowadzi badania skuteczności zabezpieczenia systemów powłokowych, stosowanych na polskich kolejach. Badania są prowadzone na odpowiednio przygotowanych panelach testowych całych systemów malarskich (o tych samych parametrach użytkowych powłok, które są stosowane na pudłach wagonów) według ASTM D6578/D6578M-13 (2018) [3] oraz uszczegółowionej procedury własnej PB-LK-C15 [4], określającej sposób oceny. Można również przeprowadzić testy poligonowe, jednak ze względu na małą praktyczność, takie badania najczęściej wykonuje się w laboratorium na zestawie odpowiednio przygotowanych próbek. Wspomniana norma opisuje standardowe procedury przy ocenie skuteczności odporności powierzchni na graffiti, proponuje środki znakujące, jak i substancje zmywające, z rosnącą siłą mocy ich zmywania. Aby bardziej urealnić metodę badań proponowaną normą ASTM w kontekście problemu graffiti w kolejnictwie, Laboratorium Badań Materiałów i Elementów Konstrukcji zmodyfikowało i przyjęło skalę oceny skuteczności zabezpieczenia przed wymalowaniami graffiti, jak również wprowadziło do testów wyłącznie środki powszechnie stosowane przez graficiarzy, tzn. markery permanentne i spreje. Laboratorium wykorzystuje specjalistyczne środki do usuwania wymalowań graffiti oparte na rozpuszczalnikach organicznych, które są dostępne w handlu w postaci cieczy, żelów lub chusteczek nasączonych odpowiednią substancją i które są rekomendowane przed producentów danych systemów malarskich.

2. Metodyka badań, stosowana aparatura oraz materiał badawczy

Procedura wykonania badań polegała na wykonaniu wymalowań na wybranych systemach malarskich, powszechnie stosowanych w taborze szynowym,

z właściwościami antygraffiti przy użyciu losowo wybranych środków znakujących w postaci 3 markerów i 3 sprejów. Wymalowania były dokonywane na powierzchniach ograniczonych odpowiednim szablonem na próbkach ocenianych systemów malarskich. Próbki miały wymiary: 75 × 300 mm, wymiary każdego wymalowania 75 × 30 mm), a ocena była dokonywana względem dodatkowej próbki niepoddanej wymalowaniu. Wymalowania graffiti pozostawiano na powierzchni powłoki w temperaturze pokojowej (23°C ± 2°C) przez 24 h, a następnie usuwano wymalowania graffiti za pomocą wyspecyfikowanych zmywaczy (AGS-221 w formie żelu i AGS-5). Następnie kolejno dokonywano oceny powstałych zmian na powłoce z pomocą skorygowanej zdolności normalnego widzenia (po każdym cyklu wymalowania i zmycia) i z pomocą metod instrumentalnych, np. spektrofotometru i polyskomierza w celu dokładnego określenia zmiany barwy czy zmiany wartości połysku (ocena instrumentalna po 5 i 10 cyklu wymalowań i zmyć). Proces malowania i zmywania obejmował 10 pełnych cykli. Wynik badań przy ocenie wizualnej informował o określonej skuteczności działania powłoki antygraffiti w postaci liczby cykli w odniesieniu do momentu, w którym po usunięciu danego wymalowania graffiti na powierzchni powłoki zmiana pojawia się po raz pierwszy (ocena względem utraty połysku oraz zmiany barwy lub nawet śpęcherzenia).

Badane systemy malarskie do testów były przygotowywane przez Zleceniodawców współpracujących z Instytutem Kolejnictwa. Dokładne zestawienie składu badanych systemów przedstawiono w tablicy 1. Podłożem były różne gatunki stali konstrukcyjnej. Wynik stanowi średnia otrzymana dla trzech próbek. Metodę badań, jak i wykorzystaną aparaturę przedstawiono w tablicy 2.

Badane systemy malarskie wraz z warstwą nawierzchniową graffiti, w codziennej praktyce poddawane są testom w laboratorium IK bez uwzględnienia działania szkodliwych warunków atmosferycznych, dlatego rzeczywista skuteczność zabezpieczenia powłoki w warunkach naturalnych może być dużo słabsza, szczególnie z upływem postępującego czasu. Skuteczność zabezpieczenia będzie obniżana pod wpływem zewnętrznych czynników starzeniowych takich jak: ekspozycja świetlna na promieniowanie UV, warunki środowiskowe typu zmienne warunki atmosferyczne, zanieczyszczenia powietrza lub specjalistyczna chemia do mycia. Literaturowe doniesienia pokazują, że starzenie próbek znacząco wpływa na wyniki, co również powinno być brane pod uwagę przy projektowaniu testów laboratoryjnych sprawdzających jakość zabezpieczenia graffiti dla danego lakieru powierzchniowego / systemu malarskiego [5, 6].

W niniejszym artykule przeprowadzono testy porównawcze próbek starzonych oraz niestarzonych,

Tablica 1

Zestawienie badanych systemów malarskich

Nr systemu	Rodzaj podłoża (stal)	Pełny skład systemu	Rodzaj wierzchniego zabezpieczenia
I	S235	- podkład epoksydowy - szpachla poliestrowa - podkład wypełniający akrylowy - lakier nawierzchniowy akrylowo-poliuretanowy	farba nawierzchniowa akrylowo-poliuretanowa
II	S235	- podkład epoksydowy - szpachla poliestrowa - podkład wypełniający akrylowy - lakier nawierzchniowy akrylowo-poliuretanowy	farba nawierzchniowa akrylowo-poliuretanowa
III	DC01	- podkład epoksydowy - szpachla poliestrowa - podkład wypełniający poliuretanowy - lakier bazowy akrylowy - lakier bezbarwny poliuretanowy	farba bazowa akrylowa + lakier bezbarwny poliuretanowy
IV	DC01	- podkład epoksydowy - lakier nawierzchniowy poliuretanowy	farba nawierzchniowa poliuretanowa
V	S235	- podkład epoksydowy - szpachla poliestrowa - podkład wypełniający akrylowy - lakier bazowy poliuretanowy - lakier bezbarwny akrylowy 1 - lakier bezbarwny akrylowy 2	farba bazowa poliuretanowa + lakier bezbarwny akrylowy + lakier bezbarwny akrylowy o ulepszonych właściwościach
VI	S235	- podkład epoksydowy - lakier nawierzchniowy akrylowo-poliuretanowy	farba nawierzchniowa akrylowo-poliuretanowa

[Opracowanie własne].

aby określić czy skuteczność zabezpieczenia drastycznie spada wskutek postępującej degradacji pod wpływem wybranych czynników destrukcyjnych.

Najlepszą korelację wyników testów laboratoryjnych dla organicznych powłok malarskich z wynikami otrzymywanymi w naturalnych warunkach daje połączenie różnych mechanizmów degradacji. W przypadku rozpatrywania tylko zagadnień wpływu promieniowania, temperatury oraz wilgotności (w tym deszczu) w celu zasymulowania tych warunków w laboratorium, oprócz badania na świetle wiele metod badawczych, również tych znormalizowanych. Jedną z takich metod, najpowszechniej stosowaną na świetle dla badań wyrobów farbiarskich i którą wykorzystano w prowadzonych testach starzeniowych jest norma PN-EN ISO 16474-2 [7]. W tej normie zawarto najważniejsze informacje dotyczące przeprowadzania takich testów w laboratoriach i kontroli poszczególnych czynników degradacji w trakcie testu [8]. Sumaryczne napromienienie badanych próbek wyniosło 324 MJ/m², co teoretycznie odpowiada około 1,5 roku w warunkach naturalnych dla klimatu umiarkowanych szerokości geograficznych [9].

Dodatkowo, w niniejszym artykule zaprezentowano analogiczne wyniki badań na symulowane zmienne warunki atmosferyczne w połączeniu

z promieniowaniem UV zgodnie z procedurą opracowaną w IK i opisaną w DN 001/08/A2/16 pkt 4.1.8 [10], w której wykorzystuje się cykliczne testy temperaturowe (wysokie dodatnie i ujemne temperatury) oraz cykliczne naświetlanie rtęciowo-kwarcową lampą stołową z żarnikiem (funkcja grzewcza), a także promiennikiem ultrafioletowym o mocy 400 W (Q 400 Oryginal Hanau) z odbłyśnikiem z polakierowanej blachy aluminiowej. Stosowana lampka nie ma filtra UV i emituje widmo dyskretne (zakres od 238 nm), gdzie największe wartości piku intensywności osiągnęte są dla długości fali 254 nm, 265 nm, 297 nm, 302 nm, 313 nm, 366 nm, 405/408 nm, 436 nm, 546 nm, 577/579 nm [11]. Szczegółowe informacje dotyczące wykonanych badań zaprezentowano w tablicy 2. Całkowity czas starzenia tą metodą wyniósł 1500 godzin.

Odmienny rodzaj starzenia otrzymuje się w komorach solnych, gdzie czynnikiem destrukcyjnym jest elektrolit (chlorek sodu), jednakże postanowiono przeprowadzić również takie badania, aby sprawdzić wpływ neutralnej mgły solnej na udział w osłabieniu funkcji ochrony przed graffiti. Badania przeprowadzono według PN-EN ISO 9227 [12] z zastosowaniem neutralnej mgły solnej (norma ta jest najpowszechniej stosowaną w ciągłych testach korozyjnych). Całkowity czas starzenia tą metodą wyniósł 1500 godzin.

Tablica 2

Metodyka badań i stosowana aparatura

L.p.	Rodzaj badania	Dokument odniesienia (metoda)	Aparatura	Metody starzenia	Uwagi
1	Odporność na promieniowanie UV (metoda znormalizowana)	ISO 16474-2 [7]	Komora świetlna, Atlas GmbH Xenotest 440, XENOSENSIV RC 34 BST	Metodyka: PN-EN ISO 16474-2, pkt 7.3 tabela 3 metoda A; filtry symulujące światło dzienne z kontrolą temperatury powierzchniowej BST (65°C) i kontroli promieniowania w zakresie fali (300 ÷ 400) nm; natężenie promieniowania: 60W/m ² ; temperatura w komorze 38°C, wilgotność względna 50%, okresy badania: 102 min sucho, 18 min deszcz. Całkowita dawka napromienienia: 324 MJ/m ² (ok. 1500 h).	
2	Odporność na promieniowanie UV (metoda własna)	DN 001/08/A2/16 [10]	Komora klimatyczna SECA-SI SI550C150F40H lampa Famed-1 typ L8/59 (UV-C)	Cykliczne działanie zmiennych czynników atmosferycznych: 1) T: +60°C, RH: 95%, czas 12 h; 2) T: -20°C, czas 6 h; 3) T: +60°C, RH: 65%, czas 6 h; 4) naświetlanie UV przez 4 h co 48h (lampa Famed-1 typ L8/59). Czas badania: 1500 h.	
3	Odporność na neutralną mgłę solną	PN-EN ISO 9227 [12]	Komora solna Ascott Pre-mium CC1000IP	T: (35 ±2)°C; pH (roztworu zbieranego): 6,5 ÷ 7,2; Stężenie chlorku sodu (roztworu zbieranego): (50 ±5) g/l; Średnia szybkość zbierania rozpylonego roztworu dla poziomej powierzchni zbierania 80 cm ² : (1,5 ±0,5) ml/h. Czas badania: 1500 h.	
Metody oceny po starzeniu					
4	Ocena wad powłoki po testach starzeniowych (ocena wzrokowa)	PN-EN ISO 4628-1 [13] PN-EN ISO 4628-2 [14] PN-EN ISO 4628-3 [15] PN-EN ISO 4628-4 [16] PN-EN ISO 4628-5 [17] PN-EN ISO 4628-6 [18]	nie dotyczy	Ocena nieuzbrojonym okiem. Zardzewienia, spękania, złuszczenia nie występowały.	
5	Ocena skuteczności zabezpieczenia przed graffiti (ocena wzrokowa oraz instrumentalna)	DN 001/08/A2/16 [10] ASTM D6578 / D6578M – 13(2018) [3]	ocena instrumentalna pkt 6 i 7, Tabela 2	Stosowany środek do zmywania: AGS-221 żel oraz AGS-5. Środki znakujące: marker koloru czarnego (Molotow Marker 627HS 15mm Signal Black); marker koloru różowego (Molotow 620PP 15 mm Fuchsia Pink); marker koloru niebieskiego (Molotow Marker 627HS 15mm Shock Blue Middle); spray koloru pomarańczowego (Molotow – Premium Plus #602 lobster); spray koloru zielonego (Molotow – Premium Plus #609 juice green); spray koloru srebrnego (Molotow – Premium Plus #612 chrom). Zmodyfikowana skala oceny w stosunku do normy: 0 – brak zmian; 1 – niezmywalna, cień i utrata połysku; 2 – niezmywalna, wyraźny cień; 3 – niezmywalna, niewielki cień; 4 – niezmywalna, utrata połysku.	
6	Określenie wartości połysku	PN-EN ISO 2813 [19]	Połyskomierz Rhopoint IQ-S	Urządzenie dokonuje jednoczesnego pomiaru w trzech geometriach połysku 20°, 60°, 85°. Analizie poddano wyniki dla uniwersalnej geometrii 60°.	
7	Określenie współrzędnych barwy	PN-ISO 7724-1 [20] PN-ISO 7724-2 [21] PN-ISO 7724-3 [22]	Konica Minolta CM2600D, standardy spektrofotometryczne CCSII Lucideon Ltd	Spektrofotometr sferyczny d/8° z oświetleniem rozproszonym; pomiary dokonywane były z pułapki oraz bez pułapki połysku (SCI/SCE), przy zastosowaniu iluminanta D65, obserwatora 10° (zakres pomiaru (360 ÷ 740) nm, próbkowanie co 10nm); wyniki współrzędnych barwy określono w systemie CIELAB 1976 dla parametrów L* (jasność), a* (czerwono-zieloność), b* (żółto-niebieskość) natomiast różnice barwy zostały określone za pomocą parametru ΔE*ab.	

[Opracowanie własne].

Do testów wytypowano dwa powszechnie stosowane środki do zmywania o bardzo pozytywnych opiniach dostarczonych przez przewoźników kolejowych i producentów taboru szynowego. Były to środki systemu AGS (Anty-Graffiti System) produkcji szwedzkiej Trion Tensid AB, stosowane głównie przez koleje niemieckie, brytyjskie, szwedzkie, ale również coraz częściej polskie:

- AGS 221 w postaci żelu – przeznaczony do usuwania wszelkiego rodzaju farb w aerozolu i wodoodpornych markerów z zewnętrznych ścian wagonów. Umożliwia w 100% usunięcie graffiti, bez uszkodzenia powłoki lakierniczej, uszczeliek, szyb i znaków informacyjnych. Warunkiem powodzenia jest oryginalna, poliuretanowa powłoka lakiernicza wagonu. Nie wymaga, aby powierzchnia była zabezpieczona środkami antygraffiti. Sposób użycia polega na nałożeniu żelu za pomocą pędzla lub atomizera (dla preparatu w wersji cieczy). Po około 5–15 minutach, gdy graffiti rozmięknie, powierzchnie należy przetrzeć miękką szmatką, w celu odspojenia farby. Rozpuszczone farby usuwa się za pomocą ściągacza do szyb lub ciepłą wodą pod umiarkowanym ciśnieniem (myjka). Na koniec powierzchnie doczyszczają się wodą z detergencem i wyciera do sucha. Skład: γ -butyrolactan 5–9%, ester (C9-C11) 5–10%, tensidy, zagęszczacze.
- AGS 5 w postaci cieczy – przeznaczony do usuwania graffiti wykonanego wodoodpornymi markerami oraz farbą w aerozolu, z zewnętrznych, gładkich powierzchni wagonów, jak laminaty, szkło, tworzywa sztuczne. W sposób szczególny nadaje się do usuwania wodoodpornych markerów. Do farb w spreju najlepiej zastosować jego żelową odmianę. Jest również stosowany na zewnątrz wagonu, do usuwania resztek nieodspojonego graffiti, po wcześniejszym użyciu AGS 221. Pomaga również w usuwaniu kleju i niechcianych naklejek. Sposób użycia jest podobny jak dla opisanego AGS-221. Skład: N-metylopirolidon 10–30%, eter glikolowy, tensidy.

Środki do zmywania graffiti spotykane są również w postaci ściereczek nasączonych preparatem, gdzie taka forma może być z powodzeniem stosowana do usuwania niewielkich wymalowań na wagonach pociągów lub w laboratorium (bardzo wygodna forma aplikacji).

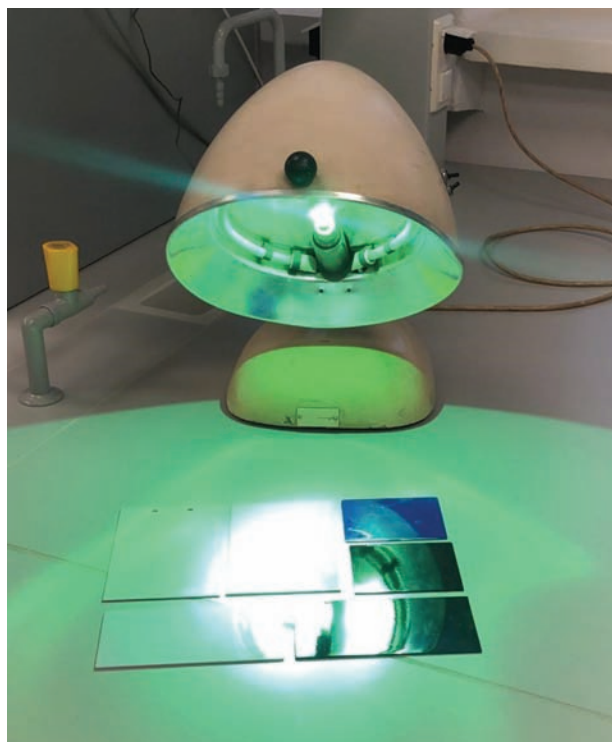
Rynek dostępnych wyrobów służących do wymalowań graffiti dla graficiarzy jest ogromny i nie jest możliwe przebadanie wszystkich rodzajów stosowanych środków znakujących. Najbardziej powszechnie stosowane są markery permanentne oraz spreje. Na podstawie doświadczenia laboratorium wynika, że w zależności od powłoki antygraffiti, mogą występować duże różnice w otrzymanych wynikach, dlatego do oceny skuteczności danych systemów powinno przeprowadzać się badania dla ustalonych środków znakujących najpowszechniej występujących i najłatwiej dostępnych, jak i zarazem najbardziej zróżnicowanych. Zaobserwowano, że

dla większości powłok problematyczny bywa marker koloru czerwonego na bazie alkoholu, który zwykle pozostawia trwałe ślady niemożliwe do usunięcia. Trudności w usuwaniu również przysparzają spreje z dodatkami metalicznymi. W badaniach zastosowano środki do znakowania w postaci markerów oraz sprejów znanej i cenionej dla graficiarzy firmy Mołotow, gdzie szczegółowe dane zestawiono w tablicy 2.

Zdjęcia stanowisk badawczych do starzenia próbek, w których realizowano badania oraz przykładową prezentację wymalowań graffiti przedstawiono na rysunkach 1–4.



Rys. 1. Stanowisko badawcze do starzenia próbek według ISO 16474-2 [7] (komora świetlna, Atlas GmbH Xenotest 440) [fot. M. Garbacz]



Rys. 2. Stanowisko badawcze do starzenia próbek według DN 001/08/A2/16 [10] (komora klimatyczna SECASI SI550C150F40H oraz lampa Famed-1 typ L8/59) [fot. M. Garbacz]



Rys. 3. Stanowisko badawcze do starzenia próbek według PN-EN ISO 9227 [12] (komora solna Ascott CC1000IP) [fot. M. Garbacz]



Rys. 4. Stanowisko badawcze do oznaczania odporności na graffiti [fot. M. Garbacz]

3. Wyniki badań oraz ich interpretacja

Ocenę wyników prowadzonych badań przedstawiono w punktach 3.1÷3.3. W pkt. 3.1 opisano powstałe wady na systemach malarskich bezpośrednio po badaniach starzeniowych, które też mogą mieć wpływ na ostateczny efekt oceny późniejszej skuteczności ochrony przed graffiti. W pkt. 3.2 opisano wyniki oceny wzrokowej odporności na wymalowania graffiti w funkcji ilości wymalowań i zmyć, natomiast w punkcie 3.3 przedstawiono ocenę instrumentalną wykonaną polyskomierzem i spektrofotometrem.

3.1. Ocena powstałych wad na systemach malarskich dla wybranych metod starzeniowych

W tabelicy 3, zestawiono wyniki badań powstałych wad systemów malarskich ocenianych zgodnie z serią norm PN-EN ISO 4628 po przeprowadzonych badaniach starzeniowych. Zestawiono w niej jedynie ujawnione wady w postaci spęcherzenia (PN-EN ISO 4628-2 [14]) oraz kredowania (PN-EN ISO 4628-6 [18]), ponieważ

Tablica 3

Zestawienie wyników pomiarów wszystkich badanych systemów malarskich dla oceny stopnia zniszczenia powłoki według serii norm PN-EN ISO 4628: Część 2 – spęcherzenie [14], część 6 – kredowanie [18] dla prowadzonych testów starzeniowych

Rodzaj starzenia	PN-EN ISO 16474-2 [7]		DN 001/08/A2/16 [10]		PN-EN ISO 9227 [12]
Nr systemu	Spęcherzenie ¹ PN-EN ISO 4628-2 [14]	Kredowanie ² PN-EN ISO 4628-6 [18]	Spęcherzenie ¹ PN-EN ISO 4628-2 [14]	Kredowanie ² PN-EN ISO 4628-6 [18]	Spęcherzenie ¹ PN-EN ISO 4628-2 [14]
I	0(S0)	2	0(S0)	0 wyblaknięcie powłoki, żółte plamy / brak śladów kredowania	0(S0)
II	0(S0)	2	0(S0)	0 wyblaknięcie powłoki, żółte plamy / brak śladów kredowania	5(S2)
III	0(S0)	0	0(S0)	0 widoczne miejscowe żółknięcie / brak śladów kredowania	0(S0)
IV	0(S0)	0	0(S0)	0 wyblaknięcie powłoki, żółte plamy / brak śladów kredowania	0(S0)
V	0(S0)	0	3(S2)	0	5(S3)
VI	0(S0)	0 widoczna zmiana koloru i delikatne zmatowienie / brak śladów kredowania	0(S0)	0 całkowite zmatowienie próbek / brak śladów kredowania	5(S2)

¹ 0(S0) – oznacza brak zmian na powłoce zgodnie z terminologią stosowaną w normach; przykładowo ocena wady opisana w postaci 5(S3) oznaczałaby: gęstość 5 (gęsty wzór uszkodzeń), rozmiar 3 (do 0,5 mm);

² Stopień określany zgodnie z wzorcami obrazkowymi zawartymi w normie (6 – stopniowa skala, im wyżej tym większy stopień kredowania).

zniszczenia powłoki w postaci zardzewienia, spękania oraz złuszczenia nie występowały i zostały pominięte. Otrzymane wyniki stanowią średni wynik dla 3 badanych próbek każdego systemu. Określona niepewność rozszerzona oceny powstałych wad dla badań wszystkich prowadzonych badań starzeniowych na poziomie ufności 95% i $k = 2,0$ wynosi ± 1 skala oceny dla wielkości oraz ilości powstałej wady ocenianej serią norm PN-EN ISO 4628 [23, 24, 25].

Dla systemów starzonych według PN-EN ISO 16474-2 [7] przez okres 1500 h, żaden nie wykazał zmian powłoki w postaci spęcherzenia, zardzewienia, spękania czy złuszczenia. Systemy I i II kredowały (miały tę samą farbę nawierzchniową) i wykazywały już pierwsze oznaki kredy po czasie 500 h naświetlania. W przypadku systemu VI nie zaobserwowano kredowania (brak śladów kredy na taśmie), jednak widoczna była bardzo mocna zmiana koloru (intensywniejszy odcień) oraz delikatny spadek połysku. Otrzymane wyniki świadczą o tym, że starzenie tą metodą oddziałuje w głównej mierze na warstwę nawierzchniową systemu, a nie na cały badany system.

Kredowanie to syпка, krucha warstwa na powierzchni powłoki. Kredowanie jest szczególnie powszechne w przypadku farb, które zawierają duże ilości dwutlenku tytanu i wypełniaczy. Kredowanie występuje najczęściej w powłokach epoksydowych, ale można je zaobserwować w prawie wszystkich powłokach pozostawionych przez wystarczająco długi czas na działanie warunków, które je powodują. Farby wysokiej jakości mogą lekko kredować, ale nadal zachowują „zdrową” powierzchnię, która nie pęka i ma wciąż dobrą odporność na wilgoć i warunki atmosferyczne przez wiele lat.

Dla systemów starzonych w komorze klimatycznej z cyklicznym naświetlaniem lampą kwarcowo-rtęciową według DN 001/08/A2/16 [10] przez okres 1500 h, otrzymano całkiem inne wyniki niż dla starzonych według PN-EN ISO 16474-2 [7]. Przede wszystkim dla systemu V (wykończenie spoiwem akrylowym) zaobserwowano pojawienie się spęcherzenia – 3(S2), ale za to nie ujawniły się inne wady tego systemu w postaci kredowania czy zmiany koloru powłoki typu żółknięcie lub zmatowienie. Prawdopodobnie wpływ na pojawienie się pęcherzy miała duża wilgotność i cykl zmiennych wysokich dodatnich i ujemnych temperatur podczas starzenia w komorze klimatycznej przy niższym udziale w degradacji promieniowania UV. W konsekwencji spowodowało to utworzenie mikropęknięć i utworzenie ścieżek przewodzących do podłoża pod wpływem zmęczenia mechanicznego (wpływ większych naprężeń wewnętrznych). W pozostałych badanych systemach widoczne były zmiany próbek w postaci żółcenia lub zbielenia (nierównomiernie na całej powierzchni, głównie poliuretany). Nie zaobserwowano nigdzie nasilonego kredowania,

natomiast w przypadku systemu VI, całkowicie on zmatowiał (już po 500 h starzenia).

Dla systemów starzonych według normy PN-EN ISO 9227 [12] przez okres 1500 h, w połowie przypadków (systemy II, V, VI) otrzymano intensywne spęcherzenia powłoki o dużej intensywności, ale o małych rozmiarach pęcherzy. Druga połowa badanych systemów nie wykazała żadnych zmian.

W obecności promieniowania UV, szczególnie o wysokiej energii, poliuretany ulegają fotodegradacji ze stopniową zmianą barwy. Dokładny mechanizm fotolitycznej degradacji PU jest niepewny. Uważa się, że fotooksydacja najłatwiej zachodzi w aromatycznych uretanach drogą chinonoidową. Mostek uretanowy utlenia się do struktury chinonowo-imidowej. Struktura ta jest silnym chromoforem, powodującym żółknięcie uretanów [26]. Siła wiązania C=O występującego w strukturze poliuretanu wynosi 500–700 kJ/mol, a wiązanie to nie może zostać zerwane przez promieniowanie słoneczne docierające do powierzchni ziemi. Lampa wysokociśnieniowo kwarcowo-rtęciowa stosowana do naświetlania w metodzie starzeniowej według DN 001/08/A2/16 [10] emituje promieniowanie również z zakresu UV-C przy piku emisyjnym 254 nm, którego energia wzbudzenia wynosi około 500 kJ/mol, tym samym, dając możliwość rozpadu tego wiązania [27]. Skutkiem oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na nawierzchniowe powłoki akrylowe jest natomiast rozpad łańcuchów polimerowych (fotoliza) materiału powłokotwórczego oraz jego intensywne utlenianie. Możliwe jest także wystąpienie dodatkowego sieciowania, co przyczynia się do generowania w strukturze powłok naprężeń powodujących powstawanie różnego typu pęknięć.

W przypadku degradacji akrylanów i metakrylanów, gdy boczne grupy alkilowe są krótkie, w obu typach polimerów zrywanie łańcuchów przeważa nad sieciowaniem i nie tworzą się frakcje nierozpuszczalne. Akrylany są znacznie bardziej reaktywne w stosunku do utleniania niż metakrylany. Gdy alifatyczne boczne grupy estrowe są dłuższe, zachowanie zmienia się całkowicie: polimer ulega szybkiemu i rozległemu sieciowaniu wraz z fragmentacją [28]. Inną kwestią jest to, że na fotooksydacyjną stabilność spoiw syntetycznych może wpływać dodatek pigmentów do systemu, które mogą mieć działanie ochronne przez pochłanianie i / lub ekranowanie światła UV lub mogą być fotoaktywne, a zatem mogą katalizować lub przyspieszyć fotodegradację polimeru. Mechanizm, dzięki któremu pigmenty mogą działać jako fotouczulacze, nie jest dobrze poznany, a szczegółowe dane na temat wpływu pigmentów nieorganicznych na stabilność syntetycznych farb nadal nie są znane. Dodatkowo, farby syntetyczne charakteryzują się innymi składnikami, które mogą w znacznym stopniu również przyczyniać się do ich degradacji pod wpływem promieniowania UV.

W związku z tym badania starzenia syntetycznych środków wiążących (samych spoiw) pod wpływem promieniowania UV nie odzwierciedlają dokładnie starzenia farb syntetycznych pod wpływem promieniowania UV, a dokładny kontekst degradacji w wielu przypadkach pozostaje niejasny [29].

W przypadku oddziaływania na powłokę wodnych roztworów chlorku sodu, jak ma to miejsce w metodzie realizowanej według PN-EN ISO 9227 [12], pierwszym etapem procesu jej destrukcji jest powstawanie ścieżek przewodzących (kapilar), które umożliwiają bezpośredni dostęp jonom chlorkowym do powierzchni metalowego podłoża. Na skutek gromadzenia się na powierzchni metalowego podłoża czynników korozyjnych, a także produktów wywołanych przez nie procesów, dochodzi do utraty adhezji pomiędzy powłoką i podłożem, w rezultacie czego powłoki polimerowe ulegają odwarstwianiu, jak również spęcherzeniu. Bezpośredni dostęp agresywnych mediów do podłoża umożliwia również występowanie w powłoce różnego typu głębokich pęknięć i zarysowań. Szybkość dyfuzji mediów agresywnych w powłokach polimerowych zmniejsza się wraz ze wzrostem liczby ich warstw. Związane jest to z faktem prawopodobieństwa stykania się obszarów hydrofilowych w kolejnych warstwach systemu powłokowego, co opóźnia proces tworzenia się ścieżek przewodzących. Kapilary w powłokach wielowarstwowych mają skomplikowany kształt, co wydłuża drogę oraz zmniejsza szybkość przenikania mediów do chronionego przez te powłoki podłoża, jak i wpływa to na opóźnienie rozwoju w nim procesów korozyjnych. Oddziaływanie

czynników środowiska eksploatacji ma istotny wpływ na stan energetyczny powłok polimerowych. W wyniku adsorpcji substancji agresywnych na powierzchni powłoki obniża się jej energia powierzchniowa i związana z nią wytrzymałość mechaniczna. Natomiast absorpcja mediów agresywnych przez powłoki polimerowe przyczynia się do ich degradacji chemicznej bądź do pęcznienia. Skutkiem pęcznienia powłok może być rozwój mikropęknięć, prowadzący do pęknięcia rozdzielczego. Istotny wpływ na rozwój procesów pęknięcia polimerów ma jednocześnie oddziaływanie aktywnego środowiska i obciążeń mechanicznych [30, 31].

3.2. Ocena wizualna oceny odporności na wymalowania graffiti dla systemów malarskich niestarzonych oraz starzonych wybranymi metodami

Ocena wizualna dla próbek starzonych była prowadzona względem powierzchni zestarzonej przed cyklami wymalowań i zmyć. W przypadku próbek, gdzie wystąpiło kredowanie (system I i II – ten sam rodzaj zabezpieczenia wierzchniego), nie usuwano produktów fotooksydacji przed badaniem. Określona niepewność rozszerzona badania odporności na wymalowania graffiti na poziomie ufności 95% i $k = 2,0$ wynosi ± 1 cykl wymalowań dla zmian powstałych po usunięciu danego wymalowania graffiti [4] (niepewność nie zawiera niepewności wpływu starzenia).

Na podstawie osiągniętych wyników testów przedstawionych w tablicy 4, jak i dokonanych obserwacji podczas badań stwierdzono, że:

Tablica 4

Zbiorcze zestawienie oceny wizualnej badania odporności na wymalowania graffiti dla systemów malarskich niestarzonych oraz starzonych wybranymi metodami dla środków zmywających AGS 221 – żel oraz AGS-5

Środek zmywający	AGS-221 żel				AGS-5	
Rodzaj starzenia	Próbki nie poddane starzeniu	PN-EN ISO 16474-2 [7]	DN 001/08/A2/16 [10]	PN-EN ISO 9227 [12]	Próbki nie poddane starzeniu	DN 001/08/A2/16 [10]
Nr systemu	Ilość cykli bez zmian (wygląd powłoki po usunięciu wymalowania graffiti według skali) ^{1,2}					
I	10 (0)	5 (3)	10 (0)	10 (0)	7 (4)	6 (3)
II	10 (0)	4 (3)	10 (0)	10 (0)	8 (4)	4 (3)
III	10 (0)	10 (0)	10 (0)	9 (3)	10 (0)	7 (4)
IV	10 (0)	10 (0)	3 (1)	10 (0)	6 (4)	3 (1)
V	8 (4)	10 (0)	4 (4)	10 (0)	6 (4)	4 (4)
VI	0 (4)	5 (4)	0 (2)	0 (4)	1 (2)	2 (4)
Średnia	8 (-)	7 (-)	6 (-)	8 (-)	6 (-)	4 (-)

¹ Zmodyfikowana skala oceny w stosunku do normy ASTM D6578 / D6578M – 13(2018) [3]: 0 – brak zmian; 1 – niezmywalna, cień i utrata połysku; 2 – niezmywalna, wyraźny cień; 3 – niezmywalna, niewielki cień; 4 – niezmywalna, utrata połysku.

² Liczba cykli bez zmian: średnia dla 6 różnych środków znakujących wykorzystywanych w niniejszych badaniach (środki znakujące zestawiono w tablicy 2) w przypadku oceny wyglądu powłoki po usunięciu wymalowania graffiti – najczęściej występująca zmiana.

- Uzyskano wysoką skuteczność zabezpieczenia powłoką antygraffiti próbek niestarzonych dla przebadanych systemów. W większości przypadków ocena skorygowana zdolnością normalnego widzenia dla próbek niestarzonych wykazała brak widocznych zmian na powłoce w zakresie połysku i barwy po 10 cyklach wymalowań i zmyć dla zastosowanych markerów i sprejów znakujących produkcji Mołotow (tablica 2). Zdecydowanie lepszą skuteczność osiągnięto dla środka AGS-221 w formie żelu niż dla środka AGS-5. W jednym przypadku dla systemu VI zaobserwowano, że nastąpiło całkowite zmatowienie powłoki dla obydwu stosowanych środków usuwających graffiti, również na obszarze poza wymalowaniami graffiti, co świadczy o tym, że środki zmywające wchodziły w reakcje z zewnętrzną powłoką malarską i są one nieodpowiednie dla tego systemu.
- Starzenie systemów malarskich w komorze solnej według PN-EN ISO 9227 [12] w żaden sposób nie wpłynęło na skuteczność zabezpieczenia przed graffiti i jest porównywalne z wynikami otrzymanymi dla próbek niestarzonych, co wskazuje na to, że czynnik korozyjny w postaci chlorku sodu nie powoduje znaczącego wpływu na właściwości zabezpieczenia przed graffiti, nawet gdy występują intensywne zmiany w postaci spęcherzenia (systemy II, V, VI).
- Starzenie systemów z udziałem promieniowania UV z synergicznym działaniem temperatury i wilgotności dla metod starzeniowych realizowanych według PN-EN ISO 16474-2 [7] oraz procedurą opisaną w DN 001/08/A2/16 [10] spowodowało w niektórych przypadkach delikatny spadek odporności powłoki na wymalowania graffiti. Ciekawostką jest, że zmiany były zupełnie różne i zależne od stosowanej metody starzeniowej.
- Starzenie według PN-EN ISO 16474-2 [7] z zastosowanymi filtrami dziennymi w aparacie Xenotest nie było tak mocno destrukcyjne i nie spowodowało znacznego spadku odporności powłoki na wymalowania graffiti. W przypadku systemów I i II, gdzie obserwowano kredowanie, systemy mimo to zachowały częściowo swoje funkcje ochronne przed graffiti. Obserwowano również wzrost wartości połysku przy kolejnych cyklach wymalowań i zmyć, co najprawdopodobniej było spowodowane usuwaniem produktów fotooksydacji przez środki do usuwania graffiti (polerowanie powłoki). Dla systemu VI, gdzie nastąpiła intensywna zmiana barwy i delikatny spadek połysku przy jednoczesnym braku śladów kredowania, zaobserwowano wzrost odporności systemu na wymalowania graffiti, co jest rzeczą pozytywną (ocena w stosunku do zmienionej powierzchni po badaniu starzeniowym).
- Największy spadek odporności na graffiti zaobserwowano dla próbek starzonych w komorze klimatycznej według procedury DN 001/08/A2/16 [10], która zakłada badania w wysoko dodatnich i ujemnych temperaturach z dodatkowym naświetlaniem za pomocą lampy kwarcowo-rtęciowej (4 godziny naświetlania, co 48 godzin badania). Znaczący wpływ na otrzymane wyniki mogło mieć źródło promieniowania z zakresu fal krótkich UV-C, które nie występuje naturalnie ze względu na filtrowanie takiego rodzaju promieniowania przez warstwę ozonu występującą w ziemskiej atmosferze. Tutaj natomiast wystąpiła taka sytuacja, że systemy I i II, które kredowały przy metodzie starzenia według PN-EN ISO 16474-2 [7], w tej metodzie starzeniowej nie wykazały żadnych zmian i ich odporność na graffiti jest porównywalna dla próbek niestarzonych. Natomiast systemy IV i V, które nie wykazywały żadnych zmian w ocenie odporności na graffiti po starzeniu według PN-EN ISO 16474-2 [7], w tym przypadku straciły swoje funkcje odporności na wymalowania graffiti. System IV z farbą nawierzchniową poliuretanową najprawdopodobniej w swoim składzie zawierał spore ilości uretanów aromatycznych (wskazuje na to widoczne miejscowe żółcenie powłoki – tablica 3), które na skutek dużej energii promieniowania spowodowały zmiany strukturalne polimeru oraz spadek odporności na wymalowania graffiti. W przypadku systemu V, w którym zastosowano zewnętrznie dwa rodzaje lakierów akrylowych bezbarwnych oraz bazę w postaci farby poliuretanowej, mogło dojść do sytuacji, że baza była podatna na promieniowanie UV na skutek dużej zawartości związków aromatycznych i wytworzone w ten sposób wolne rodniki osłabiły również też najbardziej zewnętrzne struktury akrylowe (żółcenie nie było widoczne nieuzbrojonym okiem, ponieważ kolor powłoki utrudniał dostrzeżenie zmian, jednak pomiary spektrofotometrem wykazały intensywną zmianę parametru b^* o wartości równej 5,0 co świadczy o przesunięciu koloru w stronę bardziej żółtego). Dla tej metody starzenia, również zaobserwowano, że skuteczniejszy w usuwaniu śladów graffiti jest środek AGS-221 w formie żelu niż AGS-5. Stwierdzono również, że starzenie powłok tą metodą w znaczący sposób osłabiło właściwości ochronne niektórych systemów przed działaniem czynników chemicznych a w tym konkretnym przypadku przed stosowanym zmywaczem graffiti AGS-221 w formie żelu. Zaobserwowano miejscowe pojawianie się „mikrokraterów” na badanych systemach malarskich (I, II oraz VI) na obrzeżach wymalowań graffiti w których to miejscach wymalunek graffiti nie zabezpieczał przed kontaktem środka zmywającego z powłoką.

- Nie stwierdzono zwiększonego utrudnienia w usuwaniu środków znakujących w zależności od rodzaju stosowanego nośnika tzn. marker lub sprej, również w zależności od stosowanego środka do usuwania graffiti (AGS-221 oraz AGS-5).
- Ocena wzrokowa zgodna była w większości przypadków z oceną instrumentalną (wyniki przedstawione w pkt 3.3).

3.3. Zmiana połysku i barwy po badaniu odporności na wymalowania graffiti dla systemów malarskich niestarczonych oraz starzonych wybranymi metodami

Przed starzeniem oznaczono średnie wartości połysku i barwy badanych systemów malarskich, a ich wyniki zestawiono w tablicy 5.

Oszacowane niepewności rozszerzone dla poziomu ufności równego 95% i $k=2$ wynoszą: dla pomiarów połysku ± 4 [GU] dla wszystkich 3 geometrii pomiarowych, natomiast dla pomiarów barwnych: dla próbek achromatycznych: $\pm 0,64$ dla L^* , $\pm 0,19$ dla a^* , $\pm 0,32$ dla b^* oraz $\pm 0,43$ dla ΔE^* ; dla próbek chromatycznych: $\pm 0,80$ dla L^* , $\pm 0,80$ dla a^* , $\pm 0,89$ dla b^* oraz $\pm 0,83$ dla ΔE^* (niepewności dotyczą jedynie pomiarów instrumentalnych i nie zawierają niepewności starzenia i badania oceny skuteczności zabezpieczenia przed graffiti).

Określona niepewność rozszerzona dla metody badania starzeniowego w świetle lamp ksenonowych oraz komorze klimatycznej na poziomie ufności 95% i $k = 2,0$ wynosi 8% [23, 24], natomiast dla badań w komorze solnej 25% [25].

W tablicach 6 i 7 przedstawiono odpowiednio zmiany wartości połysku w uniwersalnej geometrii pomiarowej 60° według PN-EN ISO 2813 [19] oraz zmiany wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 według PN-EN ISO 7724-1,2,3 [20, 21, 22] dla badanych systemów malarskich z zabezpieczeniem antygraffiti dla próbek niestarczonych oraz starzonych w funkcji ilości wymalowań / zmyć (tj. po 5 i 10 cyklach).

Na rysunkach 5÷8 obrazowano zmiany badanych wartości połysku dla geometrii 60° w zależności od rodzaju stosowanej metody starzeniowej oraz stosowanego środka do zmywania graffiti, natomiast na rysunkach 9÷14 obrazowano otrzymane zmiany badanych wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 w zależności od rodzaju stosowanej metody starzeniowej oraz stosowanego środka do zmywania graffiti, a pomiarów dokonano za pomocą spektrofotometru sferycznego z dwoma trybami pomiarowymi (ze składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną). Wyniki przedstawione w tablicach 6 i 7 i na wykresach (rysunki 5–14), to średnia dla 6 różnych środków znakujących wykorzystywanych w przeprowadzonych badaniach (środki znakujące zestawiono w tablicy 2).

Tablica 5

Wartości połysku (20° , 60° , 85°) oraz współrzędne barwy (CIELAB 1976) oznaczone przed badaniem (referencyjne wartości odniesienia) dla danego systemu malarskiego przed badaniami oceny skuteczności zabezpieczenia systemów malarskich warstwą antygraffiti

Nr systemu	Średnie określone wartości połysku (PN-EN ISO 2813 [19])				Średnie określone współrzędne barwne CIELAB 1976 (PN-EN ISO 7724-2 [21])						
	Typ powłoki	20° ³ [GU]	60° ³ [GU]	85° ³ [GU]	Kolor	SCI ¹			SCE ²		
						L* ⁴	a* ⁴	b* ⁴	L* ⁴	a* ⁴	b* ⁴
I	połyskliwa	89	93	98	niebieski	37,9	-5,3	-28,3	28,6	-7,9	-35,4
II	połyskliwa	87	92	98	niebieski	38,0	-5,6	-28,0	28,8	v8,4	-35,1
III	połyskliwa	89	94	97	jasno-szary	82,2	-1,1	-2,8	79,6	-1,2	-2,7
IV	połyskliwa	89	92	100	ciemno-szary	30,1	-0,2	-2,0	15,5	-0,4	-3,1
V	połyskliwa	85	91	97	niebieski	37,0	-3,8	-27,7	27,5	-5,8	-35,0
VI	połyskliwa	74	86	95	czerwony	44,4	49,1	29,3	38,0	57,6	47,7

¹ SCI (Specular Component Included) – składowa lustrzana włączona (uwzględnia połysk próbki);

² SCE (Specular Component Excluded) – składowa lustrzana wytłumiona (nie uwzględnia połysku próbki);

³ Dotyczy geometrii pomiarowej, przy której dokonywany jest pomiar (oś wiązki padającej i oś optyczna odbiornika skierowana względem prostopadłej do badanej powierzchni);

⁴ Koordynaty systemu barw L^* , a^* , b^* opisują w sposób matematyczny daną barwę w przestrzeni barwnej CIELEAB 1976. Skale osi a (barwa od zielonej do magenty) i b (barwa od niebieskiej do żółtej) rozciągają się pomiędzy wartościami -150 i +100 oraz -100 i +150 natomiast oś L^* opisuje jasność barwy w obrębie wartości od 0 do 100 [opracowanie własne].

Tablica 6

Zestawienie średnich zmian wartości połysku dla geometrii pomiarowej 60° według PN-EN ISO 2813 [19] dla badanych systemów malarskich z zabezpieczeniem antygraffiti

Środek zmywający		AGS-221 żel				AGS-5	
Rodzaj starzenia		Próbki nie poddane starzeniu	PN-EN ISO 16474-2 [7]	DN 001/08/A2/16 [10]	PN-EN ISO 9227 [12]	Próbki nie poddane starzeniu	DN 001/08/A2/16 [10]
Nr systemu	Liczba cykli	$\Delta 60^\circ$ [różnica sprzed badania]					
I	0 ¹	–	–84	–12	–2	–	–2
	5	–4	–46	–12	–7	–8	–28
	10	–6	–40	–23	–6	–14	–25
II	0 ¹	–	–81	–3	–4	–	–3
	5	–5	–45	–8	–6	–5	–24
	10	–6	–45	–26	–8	–12	–24
III	0 ¹	–	0	–2	0	–	–2
	5	–4	–3	–8	–3	–17	–26
	10	–9	–11	–18	–2	–16	–34
IV	0 ¹	–	1	–1	1	–	–5
	5	–4	–2	–16	–1	–24	–19
	10	–5	–5	–18	0	–23	–24
V	0 ¹	–	–6	1	0	–	2
	5	–2	–2	–9	–6	–9	–25
	10	–10	–1	–13	–5	–16	–14
VI	0 ¹	–	–17	–77	–2	–	–78
	5	–7	–26	–55	–10	–11	–53
	10	–8	–27	–53	–11	–11	–50

¹ Wartości oznaczone po wybranych metodach starzeniowych przed rozpoczęciem testów odporności na wymalowania graffiti odniesione w stosunku do wartości próbek nie poddanych starzeniu (względem wyników zestawionych w tablicy 5) [opracowanie własne].

Na podstawie wyników testów przedstawionych w tablicy 6 oraz na rysunkach 5–8 stwierdzono, że:

- Uzyskano wysoką skuteczność zabezpieczenia próbek przed graffiti i zachowanie pierwotnych wartości połysku przebadanych systemów. Otrzymano zbliżone wyniki, po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć (zachowanie skuteczności powłoki antygraffiti w funkcji ilości wymalowań i zmyć), a zdecydowanie lepsze wyniki osiągnięto dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu. Środek AGS-5 był nieskuteczny i pozostawiał widoczne smugi, które wpłynęły nieznacznie na spadek połysku badanych systemów. W przypadku oceny połysku według PN-EN ISO 2813 [19], spadki wartości połysku w geometrii 60° wyniosły średnio –4 [GU] (5 cykli), –7 [GU] (10 cykli) dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu, natomiast dla środka zmywającego AGS-5 wyniosły odpowiednio: –12 [GU] (5 cykli) oraz –15 [GU] (10 cykli) dla środka zmywającego AGS-5.
- Badanie w komorze solnej według PN-EN ISO 9227 [12] nie wpłynęło istotnie na pogorszenie funkcji ochronnej systemów malarskich przed graffiti i jest porównywalne z wynikami otrzymanymi dla próbek niestarzonych w ocenie zmiany właściwości połysku powłok. Potwierdza to, że czynnik korozyjny w postaci chlorku sodu nie powoduje znaczącego wpływu na parametr połysku powłoki, nawet gdy występują intensywne zmiany w postaci spęcherzenia (systemy II, V, VI). W przypadku oceny połysku według PN-EN ISO 2813 [19], spadki wartości połysku w geometrii 60° wyniosły średnio –6 [GU] (5 cykli) oraz –5 [GU] (10 cykli) dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu.
- Starzenie według PN-EN ISO 16474-2 [7] nie spowodowało znacznego spadku odporności powłoki na wymalowania graffiti w kontekście oceny parametru połysku dla tych systemów malarskich, dla których nie obserwowano zmian po samym starzeniu (system III, IV oraz V) – średni spadek połysku

Tablica 7

Zestawienie średnich zmian wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 według PN-EN ISO 7724-1,2,3 [20, 21, 22] dla badanych systemów malarskich z zabezpieczeniem antygraffiti

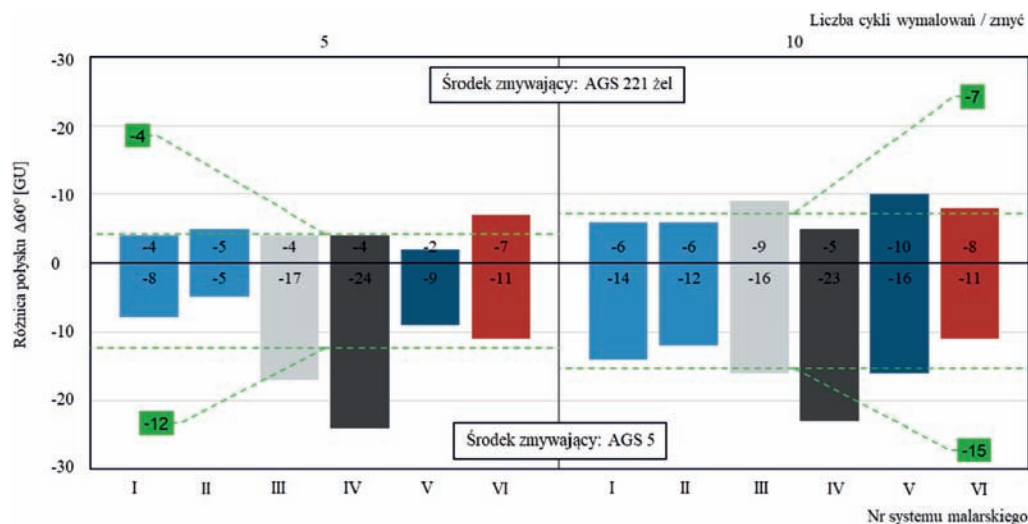
Środek zmywający: AGS-221 żel										Środek zmywający: AGS-5			
Rodzaj starzenia		Próbki nie poddane starzeniu		PN-EN ISO 16474-2 [7]		DN 001/08/A2/16 [10]		PN-EN ISO 9227 [12]		Próbki nie poddane starzeniu		DN 001/08/A2/16 [10]	
Nr systemu	Ilość cykli	$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$, gdzie: ΔL^* , Δa^* , Δb^* różnice zmierzonych indeksów kolorymetrycznych przed i po badaniu											
		SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE	SCI	SCE
I	0 ¹	–	–	1,9	12,8	4,6	6,8	0,6	0,9	–	–	3,3	6,8
	5	0,5	0,7	1,5	7,9	2,8	4,4	0,8	0,9	0,6	0,7	1,5	5,1
	10	0,5	0,4	1,8	7,4	2,3	4,2	0,2	0,5	0,7	1,7	1,1	4,9
II	0 ¹	–	–	1,7	12,5	3,4	4,6	0,4	0,9	–	–	3,6	4,8
	5	0,8	0,6	1,4	8,0	2,6	3,6	0,7	0,7	0,6	0,9	1,3	5,0
	10	0,5	0,4	1,6	7,4	2,1	4,0	0,4	1,0	0,6	1,4	1,2	4,5
III	0 ¹	–	–	1,0	1,1	4,5	4,7	0,5	0,6	–	–	6,1	6,4
	5	0,6	0,5	1,1	1,1	3,5	3,4	0,4	0,3	0,4	0,6	4,1	3,8
	10	0,7	0,5	1,0	0,7	3,1	2,8	0,4	0,4	0,9	0,5	3,5	3,3
IV	0 ¹	–	–	0,3	0,2	0,6	2,6	0,2	0,5	–	–	0,6	2,6
	5	0,1	0,6	0,1	0,2	0,2	4,5	0,2	0,2	0,6	4,7	0,2	5,0
	10	0,1	1,4	0,1	0,7	0,8	5,2	0,2	0,3	0,2	4,7	0,8	5,2
V	0 ¹	–	–	1,3	1,4	5,4	6,2	0,4	0,5	–	–	4,8	5,8
	5	0,4	0,4	1,3	1,5	3,7	5,0	0,4	0,6	0,2	1,7	4,0	6,6
	10	1,0	1,0	1,3	1,5	3,1	4,6	0,3	0,6	1,0	2,3	2,6	4,4
VI	0 ¹	–	–	6,7	18,8	4,0	21,9	0,3	0,5	–	–	5,0	22,5
	5	0,5	2,9	4,5	15,4	1,0	17,1	1,1	1,8	0,8	4,7	2,0	16,6
	10	0,4	2,6	4,6	16,2	0,8	16,9	0,7	3,0	1,2	2,9	1,8	15,4

¹ Dotyczy oceny instrumentalnej różnicy barwy próbek starzonych dla wybranych metod względem próbek niestarzonych, czyli wartości przed badaniem zebranych w tablicy 5 (niepoddanych jeszcze działaniu badania oceny skuteczności zabezpieczenia przed graffiti). W przypadku próbek, gdzie wystąpiło kredowanie (np. system I i II – ten sam rodzaj zabezpieczenia wierzchniego), nie usuwano produktów fotooksydacji przed badaniem oceny skuteczności odporności przed graffiti.

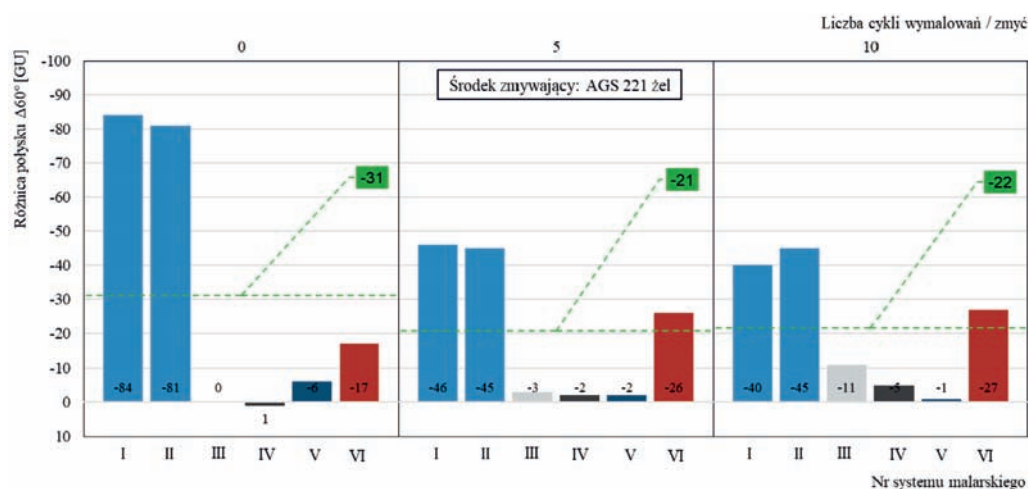
–2 [GU] (5 cykl) oraz –6 [GU] (10 cykl). W przypadku systemów I i II (ta sama farba nawierzchniowa), gdzie obserwowano kredowanie (całkowita utrata połysku), zaobserwowano stały wzrost wartości połysku po 5 i 10 cyklu w stosunku do wartości przed rozpoczęciem badań oceny skuteczności odporności na graffiti. Wzrost połysku wyniósł połowę wartości w stosunku do wartości połysku dla próbek niestarzonych i był spowodowany usunięciem produktów fotooksydacji środkami do usuwania graffiti (warstwa kredy). Dla systemu VI, gdzie po starzeniu nastąpiła intensywna zmiana barwy i delikatny spadek połysku przy jednoczesnym braku śladów kredowania, zaobserwowano spadek odporności na

graffiti w kontekście oceny parametru połysku, który obniżył się jeszcze średnio o około 10 [GU] (5/10 cykl) w stosunku do wartości sprzed rozpoczęcia badań oceny skuteczności odporności na graffiti dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu.

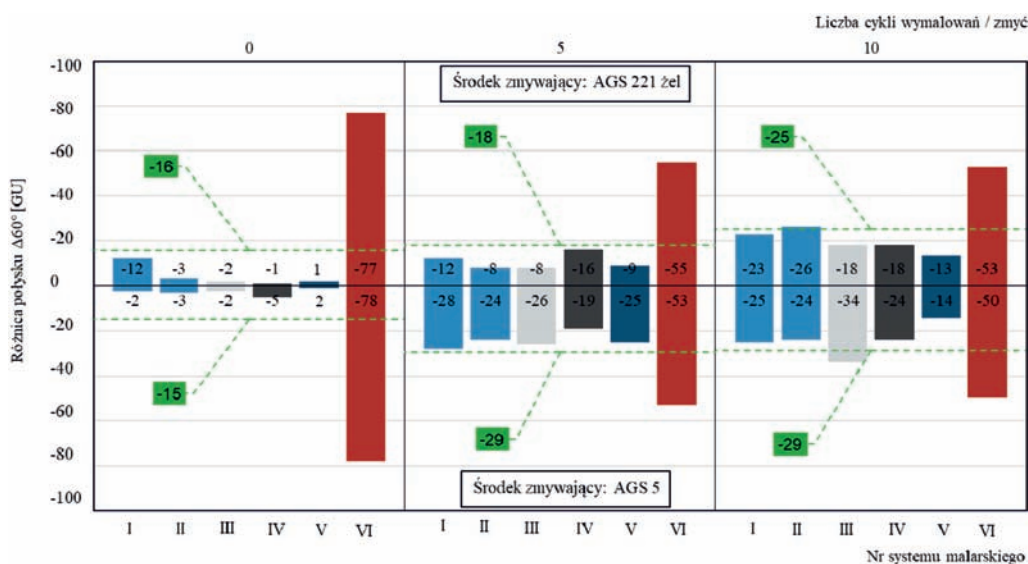
- Starzenie według DN 001/08/A2/16 [10] poza przypadkiem VI (całkowite zmatowienie) praktycznie w ogóle nie wpłynęło na wartość wyjściową połysku w stosunku do wartości sprzed starzenia, natomiast zaobserwowano jedynie nieznaczny spadek odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklu, co świadczy o delikatnym osłabieniu funkcji ochronnej badanych systemów przed graffiti. W przypadku oceny połysku według PN-EN



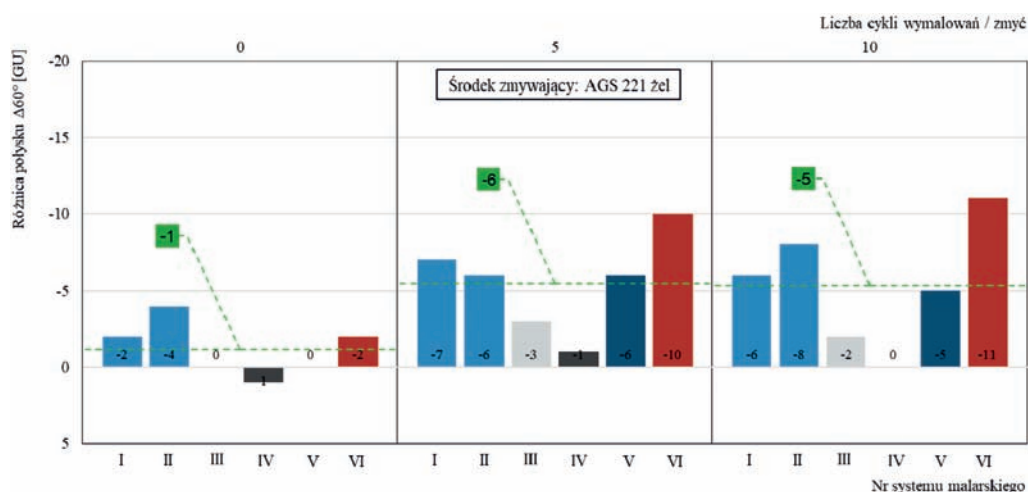
Rys. 5. Zmiana wartości połysku w geometrii 60° po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek niestarych (zmywacz AGS-221 i AGS-5) [opracowanie własne]



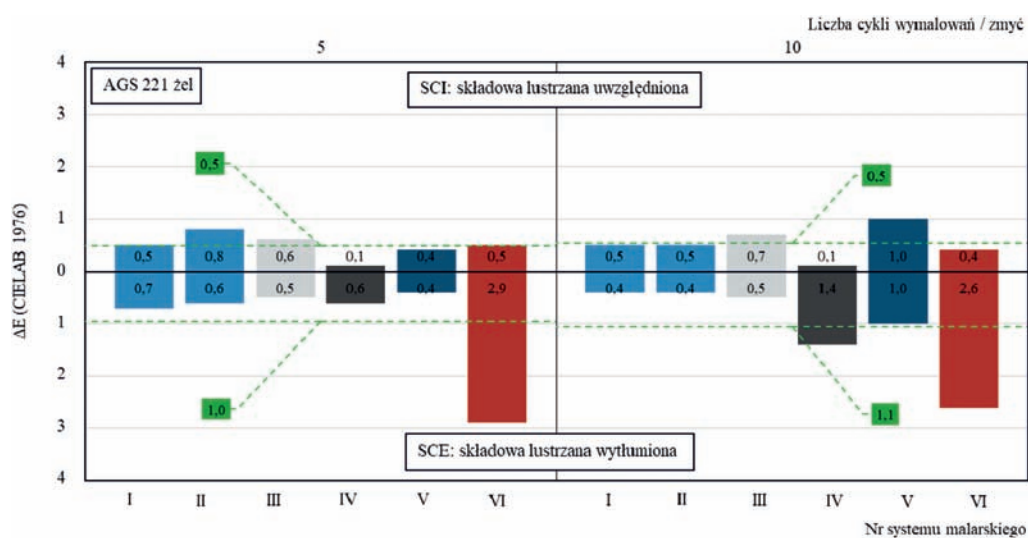
Rys. 6. Zmiana wartości połysku w geometrii 60° przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według PN-EN ISO 16474-2 [7] (zmywacz AGS-221) [opracowanie własne]



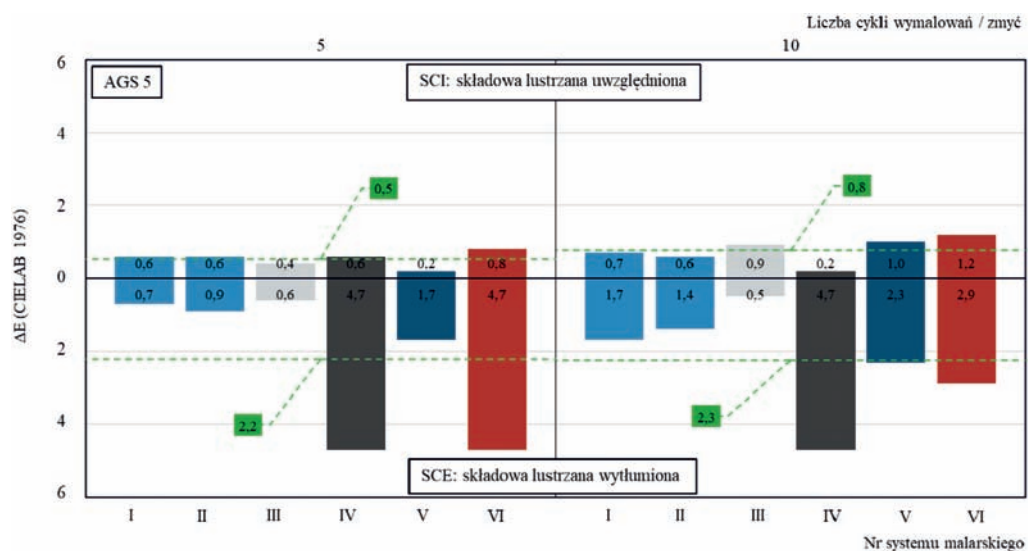
Rys. 7. Zmiana wartości połysku w geometrii 60° przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według DN 001/08/A2/16 [10] (zmywacz AGS-221 i AGS-5) [opracowanie własne]



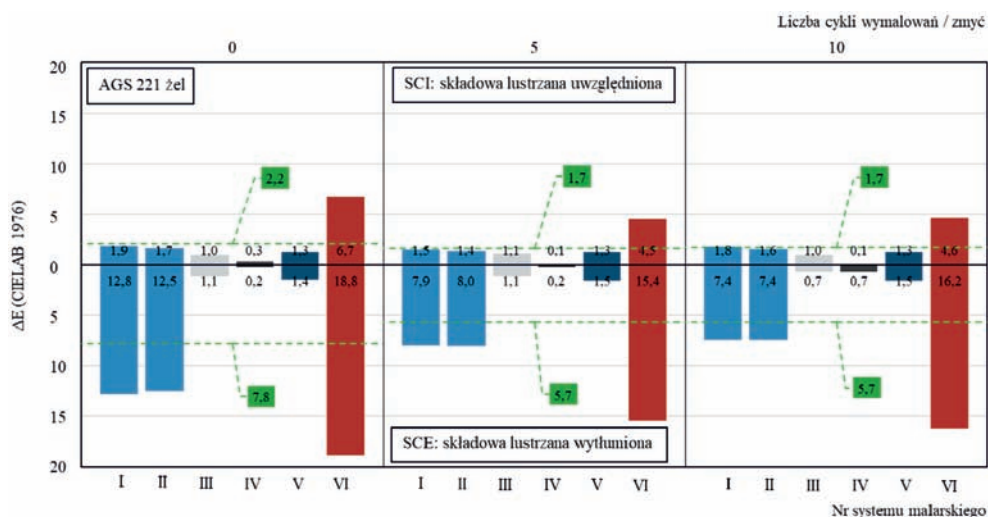
Rys. 8. Zmiana wartości połysku w geometrii 60° przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według PN-EN ISO 9227 [12] (zmywacz AGS-221) [opracowanie własne]



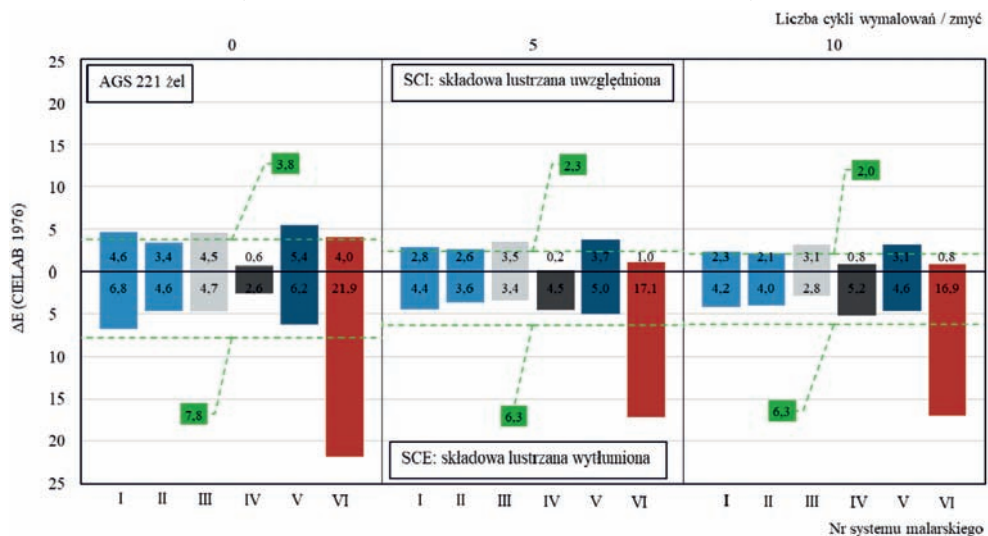
Rys. 9. Zmiana wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek niestarzonych (zmywacz AGS-221 z składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną) [opracowanie własne]



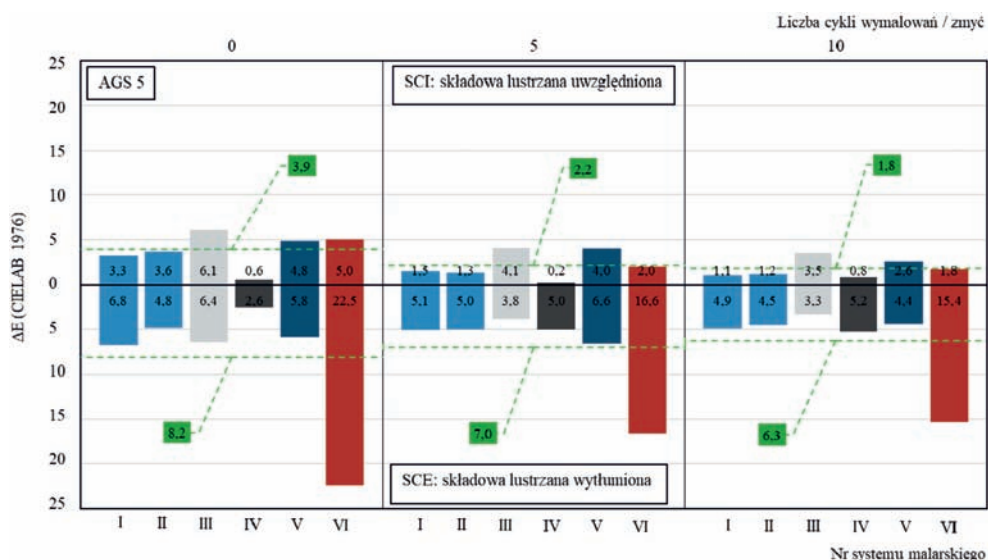
Rys. 10. Zmiana wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek niestarzonych (zmywacz AGS-5 ze składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną) [opracowanie własne]



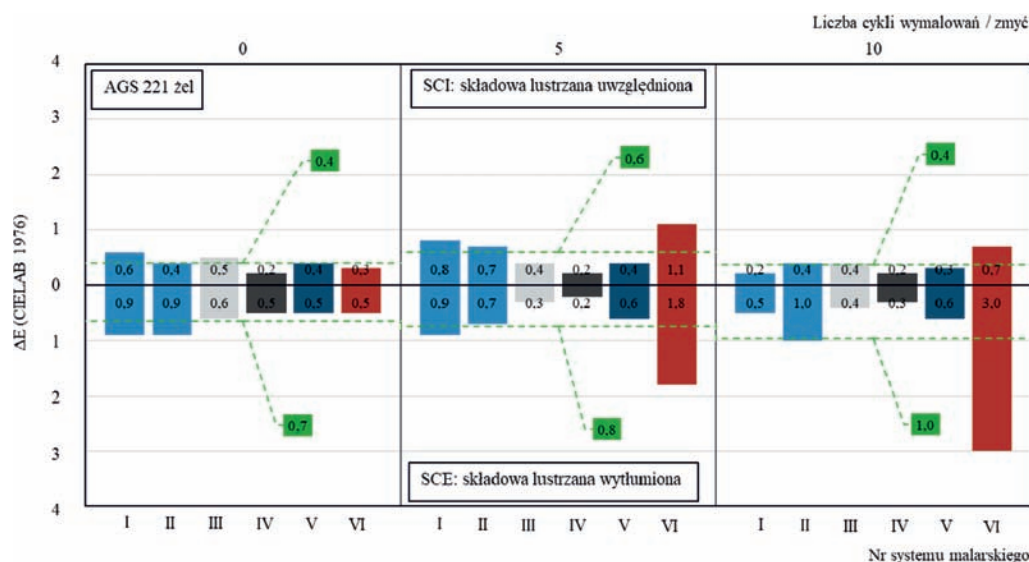
Rys. 11. Zmiana wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 po badaniu odporności na wymalowania graffiti przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według PN-EN ISO 16474-2 [7] (zmywacz AGS-221 z składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną) [opracowanie własne]



Rys. 12. Zmiana wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 po badaniu odporności na wymalowania graffiti przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według DN 001/08/A2/16 [10] (zmywacz AGS-221 z składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną) [opracowanie własne]



Rys. 13. Zmiana wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 po badaniu odporności na wymalowania graffiti przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według DN 001/08/A2/16 [10] (zmywacz AGS-5 z składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną) [opracowanie własne]



Rys. 14. Zmiana wartości barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 po badaniu odporności na wymalowania graffiti przed rozpoczęciem wymalowań i po badaniu odporności na wymalowania graffiti po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć dla próbek starzonych według PN-EN ISO 9227 [12] (zmywacz AGS-221 z składową lustrzaną włączoną oraz wytłumioną) [opracowanie własne]

ISO 2813 [19], średnie spadki wartości połysku w geometrii 60° wyniosły średnio –18 [GU] (5 cykli), –25 [GU] (10 cykli) dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu oraz –29 [GU] (5 i 10 cykl) dla środka zmywającego AGS-5. W przypadku systemu VI, który całkowicie zmatowiał po starzeniu, po badaniu odporności na graffiti, obserwowano delikatny wzrost wartości połysku o około 30 [GU], prawdopodobnie na skutek usunięcia części produktów fotooksydacji, jak i polerowania powierzchni na skutek usuwania wymalowań.

Do obserwacji zmiany parametru barwy ΔE^* – CIELAB 1976 po wymalowaniach graffiti dla próbek niestarzonych oraz starzonych wybranymi metodami, zastosowano spektrofotometr sferyczny (sferyczna geometria pomiarowa d/8°), który korzysta z tzw. kuli Ulbrichta i który umożliwia dokonywanie pomiarów z uwzględnieniem składowej lustrzanej (SCI) bądź jej wytłumieniem (SCE).

Sferyczna geometria pomiarowa stosowana w trybie SCI (tj. przy składowej lustrzanej włączonej) kładzie nacisk na pigmentację mierzonej próbki. W tym trybie pomiaru wiązka światła skierowana do kuli jest doskonale rozpraszana przez wewnętrzną powierzchnię o bardzo dużym współczynniku odbicia i równo oświetla powierzchnię mierzonej próbki. Bez względu na to, jak powierzchnia rozprasza odbite światło, jest ono całkowicie gromadzone ze wszystkich stron wewnątrz kuli i mierzone za pomocą czujnika, który jest ustawiony pod kątem 8° względem osi prostopadłej. Ponieważ połysk jest całkowicie ujęty w pomiarze, przyrząd sferyczny ignoruje różnice wyglądu i „widzi” tę samą barwę na próbce lśniącej, matowej czy o dowolnej innej teksturze.

Kula Ulbrichta w zastosowanym do pomiarów spektrofotometrze ma również otwór zwany pułapką świetlną, który umożliwia eliminację połysku z pomiaru. W tym tak zwanym trybie SCE (tj. przy składowej lustrzanej wyłączzonej) przyrząd sferyczny dość dobrze imituje geometrię kierunkową (uwzględniona barwa, połysk, tekstura). W praktyce należy najpierw określić różnicę pomiędzy dwiema próbkami (w tym przypadku pomiar przed i po wymalowaniach graffiti), oceniając ich pomiary dokonane w trybie SCE. Następnie, sprawdzając dane SCI, można stwierdzić, czy odchylenie jest spowodowane przez różnice z powodu zmiany pigmentu (spowodowane np. niedoczyszczeniem stosowanych środków graffiti), czy też jego głównym źródłem są różnice struktur powierzchniowych (np. zwiększona chropowatość) spowodowane wymalowaniami graffiti i/lub środkiem do zmywania [2, 32]. Na podstawie wyników testów przedstawionych w tablicy 7 oraz na rysunkach 9–14 stwierdzono, że:

- Uzyskano wysoką skuteczność zabezpieczenia powłoką antygraffiti niestarzonych próbek dla przebadanych systemów i zachowanie właściwości barwy. Otrzymano zbliżone wyniki po 5 i 10 cyklach wymalowań i zmyć (zachowanie skuteczności powłoki antygraffiti w funkcji ilości wymalowań i zmyć). W jednym przypadku dla systemu VI, gdzie wzrokowo obserwowano utratę połysku i pośrednio koloru, pomiar spektrofotometrem potwierdził tę obserwację. Zmiana barwy miała miejsce na skutek intensywnej zmiany struktury powierzchni powłoki, co świadczy o tym, że zastosowane środki do zmywania są po prostu nieodpowiednie dla tego systemu (takie same zmiany widoczne były również poza

obrzeżami usuwanych wymalowań). Dla systemu V, w usuwaniu wymalowań swojej funkcji nie spełnił środek AGS-5, który teoretycznie jest dużo słabszy i mniej agresywny niż AGS-221 w formie żelu. W tym przypadku obserwowano widoczne białe smugi, które mogą świadczyć o utrudnionym usuwaniu środka z powierzchni powłok (takie same zmiany widoczne były również poza obrzeżami usuwanych wymalowań). W przypadku oceny barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 według PN-EN ISO 7724-3 [22], średnie zmiany ΔE^* wyniosły: 0,5 / 1,0 (SCI / SCE – 5 cykl), 0,5 / 1,1 (SCI / SCE – 10 cykl) dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu oraz 0,5 / 2,2 (SCI / SCE – 5 cykl), 0,8 / 2,3 (SCI / SCE – 10 cykl) dla środka zmywającego AGS-5.

- Badanie w komorze solnej według PN-EN ISO 9227 [12] nie wpłynęło istotnie na pogorszenie funkcji ochronnej systemów malarskich przed graffiti i jest porównywalne z wynikami otrzymanymi dla próbek niestarczonych w ocenie zmiany parametrów barwy powłok. Potwierdza to, że czynnik korozyjny w postaci chlorku sodu nie powoduje znaczącego wpływu na parametr barwy powłoki, nawet gdy występują intensywne zmiany w postaci spęcherzenia (systemy II, V, VI). W przypadku oceny barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 według PN-EN ISO 7724-3 [22], średnie zmiany ΔE^* wyniosły: 0,6 / 0,8 (SCI / SCE – 5 cykl), 0,4 / 1,0 (SCI / SCE – 10 cykl) dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu.
- Starzenie według PN-EN ISO 16474-2 [7] w połowie badanych przypadków wpłynęło znacząco na zmianę barwy (system I, II oraz VI), a w drugiej połowie nie obserwowano praktycznie znaczących zmian. W pierwszym przypadku dla systemów I, II, VI przy ocenie odporności na wymalowania graffiti po badaniu starzeniowym w każdym przypadku obserwowano wzrost odporności na wymalowania graffiti (mniejsza wartość ΔE^* w stosunku do wartości wyjściowej przed starzeniem) na skutek usunięcia części produktów fotooksydacji powstałych podczas starzenia systemów, a największą zmianę obserwowano dla systemu I i II (usunięcie warstwy kredy). Mimo, że zmiany po starzeniu były mocno widoczne, systemy zachowały częściowo swoje właściwości ochronne przed graffiti. Dla przypadków, w których nie obserwowano zmian po starzeniu, odporność na graffiti była zbliżona dla przypadku próbek, które nie były poddane starzeniu. W ocenie barwy dla parametru ΔE^* – CIELAB 1976 według PN-EN ISO 7724-3 [22], średnie zmiany ΔE^* wyniosły: 1,7 / 5,7 (SCI / SCE – zarówno dla 5 i 10 cyklu) środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu.
- Starzenie według DN 001/08/A2/16 [10] znacząco wpłynęło na zmiany kolorów badanych systemów malarskich (średnia wartość dla trybu SCI dla

cyklu 0: $\Delta E^* = 3,9$, natomiast średnia wartość dla trybu SCE dla cyklu 0: $\Delta E^* = 8,0$). W przypadku oceny odporności na wymalowania graffiti po takim starzeniu w każdym przypadku obserwowano wzrost odporności na wymalowania graffiti (mniejsza wartość ΔE^* w stosunku do wartości wyjściowej przed starzeniem) na skutek usunięcia części produktów fotooksydacji powstałych podczas starzenia systemów a największą zmianę obserwowano dla systemu VI. Dla oceny barwy i parametru ΔE^* – CIELAB 1976 według PN-EN ISO 7724-3 [22], średnie zmiany ΔE^* wyniosły: 2,3 / 6,3 (SCI / SCE – 5 cykl), 2,0 / 6,3 (SCI / SCE – 10 cykl) dla środka zmywającego AGS-221 w postaci żelu oraz 2,2 / 7,0 (SCI / SCE – 5 cykl), 1,8 / 6,3 (SCI / SCE – 10 cykl) dla środka zmywającego AGS-5.

4. Podsumowanie i wnioski

Badania wykazały, że udział promieniowania UV ma znaczący wpływ na właściwości użytkowe powłoki oraz ich późniejszą skuteczność zabezpieczenia przed malunkami graffiti. Ponadto starzona powłoka może być bardziej podatna na działanie agresywnego środka do zmywania. Dla prowadzonych badań starzeniowych według PN-EN ISO 16474-2 [7] w przypadku powłok, które kredowały lub ulegały intensywnym zmianom barwnym / połysku osiągnięto znaczne spadki skuteczności ochrony przed wymalowaniami graffiti, natomiast dla systemów powłokowych, które po badaniach starzeniowych zachowywały swoje pierwotne właściwości dekoracyjne, osiągnięto zbliżone wartości ochrony graffiti, jak te dla próbek niestarczonych. Badanie w komorze klimatycznej z okresowym naświetlaniem lampą kwarcowo-rtęciową według procedury DN 001/08/A2/16 [10] spowodowało nienaturalne zmiany badanych systemów malarskich i obniżenie właściwości ochronnych przed wymalowaniami graffiti w każdym przypadku. Starzenie w komorze solnej według PN-EN ISO 9227 [12] nie spowodowało pogorszenia właściwości antygraffiti badanych systemów, gdzie osiągnięto praktycznie takie same właściwości, jak dla systemów niestarczonych. Wyniki dla próbek świeżo przygotowanych (niestarczonych) wybranych do badań wykazały bardzo wysoką skuteczność ochrony przed wymalowaniami graffiti w kontekście zachowania swoich właściwości dekoracyjnych w postaci połysku czy koloru – są to powszechnie używane systemy malarskie w polskim kolejnictwie.

Trwałe systemy powłokowe antygraffiti wydają się być jednym z lepszych możliwych rozwiązań dla zabezpieczeń wagonów kolejowych przed wandalizmem. Projekty systemów powłokowych antygraffiti powinny być wykonywane za każdym razem w symbiozie ze zmywaczem, w celu szczegółowego zbadania interakcji

między powłoką, środkiem graffiti oraz rozpuszczalnikiem. Przed każdym użyciem nowych, wcześniej niebadanych zmywaczy do graffiti powinny być uprzednio przeprowadzone testy sprawdzające reakcje środka z powłoką, ponieważ środek do usuwania graffiti może w trwały sposób uszkodzić taką powłokę.

Na podstawie uzyskanych danych i wieloletniego doświadczenia w prowadzeniu badań laboratoryjnych, zasadne wydaje się prowadzenie kompleksowych badań całych gotowych systemów malarskich stosowanych na pudła wagonów. Należy określić ich zdolności antykorozyjne oraz antygraffiti jednocześnie w tym badane systemy powinny być laboratoryjnie przebadane również po ich starzeniu, w celu lepszej oceny ich właściwości i zachowania swoich właściwości użytkowo-ochronnych i przełożenia tych wyników na ich wieloletnią eksploatację i narażenia na naturalne czynniki starzeniowe.

Pomiary wizualne dokonywane okiem były zbieżne z dokonanymi instrumentalnie, jednak w wielu przypadkach trudne jest rozróżnienie niektórych cech powłoki np. czy nastąpiła zmiana koloru na skutek odbarwienia czy też jest to spadek połysku, ze względu na bardzo subiektywny charakter oceny. Dlatego zaleca się uzupełniać ocenę wzrokową oceną instrumentalną, która dostarcza dokładnych informacji o intensywności i rodzaju charakteru zmian zachodzących w powłoce. Wykazano również, że spektrofotometr sferyczny o geometrii $d:8^\circ$, jest cennym urządzeniem również do określenia charakterystyki zachodzących zmian na powłoce. Chodzi tu o odpowiedź na pytanie, czy zmiany stanowią gatunek zmian pigmentacyjnych (np. niedoczyszczanie środka znakującego), czy na zmiany wpływa zmiana struktury geometrycznej powierzchni (np. gładkości) wywołana środkiem znakującym / zmywającym, co ma istotny wpływ na ostateczne właściwości dekoracyjne powłoki.

Literatura

1. Schilling A.: *Graffiti w przestrzeni globalnej i lokalnej*, Kultura Popularna nr 2 (36), 140–151, 2013, DOI: 10.5604/16448340.1081213.
2. Garbacz M.: *Badania starzeniowe materiałów i pokryć organicznych oraz nieorganicznych stosowanych w taborze szynowym z symulacją światła słonecznego i warunków pogodowych*, Praca nr 0001 4522, Instytutu Kolejnictwa, kwiecień 2021.
3. ASTM D6578 / D6578M – 13(2018): Standard Practice for determination of graffiti resistance.
4. Procedura badawcza nr PB-LK-C15 w.4, Ocena skuteczności działania powłoki antygraffiti.
5. Rossi S. et.al.: *Characterization of the Anti-Graffiti Properties of Powder Organic Coatings Applied in Train Field*, Coatings – Open Access Journal 2017, 7/67.
6. Rossi S. et.al.: *Behaviour of different removers on permanent anti-graffiti organic coatings*, Journal of Building Engineering 5 (2016) 104–113.
7. PN-EN ISO 16474-2:2014-02: Farby i lakiery – Metody ekspozycji na laboratoryjne źródła światła – Część 2: Lampy ksenonowe łukowe.
8. Garbacz M.: *Badania starzeniowe materiałów stosowanych w taborze szynowym z symulacją światła słonecznego i warunków pogodowych*, Prace Instytutu Kolejnictwa, 2018, z. 157.
9. Atlas Material Testing Solutions, Weathering Testing Guidebook, Atlas Electric Devices Company Pub. No. 2062/098/200/AA/03/01, 2001.
10. DN 001/08/A2/16: Wyroby lakierowe stosowane w pasażerskim taborze szynowym w lokomotywach, wagonach i zespołach trakcyjnych, Instytut Kolejnictwa, 2016.
11. WWW: <http://lampes-et-tubes.info/uv/uv017.php?l=e>.
12. PN-EN ISO 9227:2017-06 Badania korozyjne w sztucznych atmosferach – Badania w rozpylonej solance.
13. PN-ISO 4628-1:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 1: Wprowadzenie ogólne i system określania.
14. PN-ISO 4628-2:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 2: Ocena stopnia spęcherzenia.
15. PN-ISO 4628-3:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 3: Ocena stopnia zardzewienia.
16. PN-ISO 4628-4:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 4: Ocena stopnia spękania.
17. PN-ISO 4628-5:2016-03: Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określenie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Część 5: Ocena stopnia złuszczenia.
18. PN-ISO 4628-6:2012: Farby i lakiery – Ocena zniszczenia powłok – Określanie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie – Część 6: Ocena stopnia skredowania metodą taśmy.
19. PN-EN ISO 2813:2014-11: Farby i lakiery – Oznaczanie wartości połysku pod kątem 20 stopni, 60 stopni i 85 stopni.
20. PN-ISO 7724-1:2003: Farby i lakiery – Kolorymetria – Część 1: Podstawy.
21. PN-ISO 7724-2:2003: Farby i lakiery – Kolorymetria – Część 2: Pomiar barwy.
22. PN-ISO 7724-3:2003: Farby i lakiery – Kolorymetria – Część 3: Obliczanie różnic barwy.

23. PB-LK-C14: Odporność powłoki malarskiej na działanie symulowanych zmiennych warunków atmosferycznych (wytrzymałość na sztuczne starzenie).
24. Procedura badawcza nr PB-LK-C08 w.3: Oznaczanie odporności powłok lakierniczych na działanie światła laboratoryjnego i warunków pogodowych.
25. Procedura badawcza nr PB-LK-C11 w.13: Oznaczanie odporności powłok lakierowych oraz elementów metalowych na działanie obojętnej mgły solnej.
26. Rosu, Dan & Rosu, Liliana & Cascaval, Constantin. (2009): *IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. Polymer Degradation and Stability – POLYM DEGRAD STABIL.* 94. 591-596. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.013.
27. Asmatulu R. et.al.: *Effects of UV degradation on surface hydrophobicity, crack, and thickness of MWCNT-based nanocomposite coatings*, Progress in Organic Coatings, Volume 72, Issue 3, 2011, Pages 553-561, ISSN 0300-9440, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.06.015>.
28. Chiantore O., Trossarelli L., Lazzari M.: *Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers*, Polymer, 41 (2000), pp. 1657–1668.
29. Pintus V. et.al.: *Thermal analysis of the interaction of inorganic pigments with p(nBA/MMA) acrylic emulsion before and after UV ageing*, J. Therm. Analysis Calorim., 114 (2012), pp. 33–43.
30. Kotnarowska D.: *Analiza wpływu destrukcji nawierzchniowej powłoki poliuretanowej na kinetykę erozji systemu powłok poliuretanowo-epoksydowych, Eksploatacja i Niezawodność*, Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny w Radomiu, 2019; 21 (1): 103–114, <http://dx.doi.org/10.17531/ein.2019.1.12>.
31. Sirak M.: *Ocena stanu powierzchni starzonych klimatycznie powłok lakierniczych*, Autobusy, 2016, nr 6, s. 1116–1121.
32. Lakiernictwo, wydanie nr: 4(120)/2019, WWW: <https://www.lakiernictwo.net/dzial/163-kolorymetria/artykuly/jaka-geometrie-pomiarowa-wybrac,3516/2>.