

ANTIKOROZNÍ VLASTNOSTI ANORGANICKÝCH PIGMENTŮ V ZÁVISLOSTI NA POVRCHOVÉM POKRYTÍ VODIVÝM POLYMEREM

Kateřina NECHVÍLOVÁ^A, Andréa KALEDOVÁ^A

^A Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko - technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR,

ABSTRAKT

Cílem práce je porovnání dvou rozdílných povrchových pokrytí pigmentů, křemičitanového typu. Jedná se o úpravu vodivým polymerem, konkrétně polyanilinem, při jeho 20 a 30 hmotnostními procenty. Na základě takto syntetizovaných pigmentů, byly připraveny nátěrové hmoty, které byly podrobeny fyzikálně-mechanickým a antikorozním zkouškám. Zároveň byly porovnávány i pigmenty v neaplikovaném stavu. Tak, aby bylo zřejmé jaký vliv má organická složka v nátěrové hmotě.

ÚVOD

Vodivé polymery jsou intenzivně studovány již více jak 20 let [1] nejen pro své vlastnosti jako jsou dobrá stabilita v životním prostředí a optické vlastnosti, [2] ale především pro svoji vlastní elektrickou vodivost, která je v makromolekulárních řetězcích úzce spjata se systémem konjugovaných dvojných vazeb [3]. V literatuře se objevuje široký zájem o tyto látky, které mohou být připraveny několika možnými postupy a metodami. Nejrozšířenějšími se staly metoda polymerizační [4] společně s metodou elektrochemickou [5]. Z široké rodiny vodivých polymerů se nejčastěji setkáváme s polyacetylenem, polypyrrolem, polythiofenyleny, poly(*p*-fenyleny) a nejčastěji s polyanilinou a jejich deriváty [1, 6].

Polyanilin (PANI) je v poslední době velmi zkoumaným materiálem, [7, 8] a to především pro svoji výbornou elektrickou vodivost, vysokou stabilitu, snadnou syntézu, nízké náklady pro vstupní suroviny [9] a redox vlastnostmi, které byly popsány v roce 1992 Jing Luem a kol. [10]. Jeho aplikační oblast je velmi široká, a proto je hojně využíván v plynových a biologických senzorech, dobíjecích bateriích, solárních článcích diodách, elektrochromních obrazovkách, antikorozních nátěrech, a mnoho dalších [11]. Právě aplikace PANI v antikorozním odvětví je studována více jak 30 let, kdy PANI postupně nahrazovaly dříve používané toxické pigmenty [7].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Příprava pigmentu s povrchovou úpravou PANI oxidační polymerací

Polymerace na povrchu pigmentu byla provedena za laboratorních podmínek. Za míchání byl rozpuštěn anilin v destilované vodě okyselené 0.8M kyselinou fosforečnou. Následně byl do roztoku přidán pigment a peroxidisíran draselný rozpuštěný v destilované vodě. Reakční směs byla 60 minut míchána a ponechána přes noc dopolymerovat. Získaný produkt byl zfiltrován na Büchnerově nálevce, produkt byl promyt kyselinou fosforečnou a acetonem. Získaný produkt byl sušen 24 hodin na vzduchu a následně dosušen při 60°C. Polyanilin byl připraven ve dvou várkách. Jedna obsahovala povrchové pokrytí z 20 hm% (P20), druhá pokrytí o 30 hm% (P30).

Charakterizace připraveného pigmentu

Základní charakteristika pigmentu byla stanovena dle České státní normy (ČSN) ČSN ISO 787-10 pyknometrickou metodou (AccuPyc II 1340 Pycnometer, USA) s přesností na tři desetinná místa. Pomocí spotřeby Iněného oleje (ČSN ISO 787-5) na 100 g pigmentu, metodou „tlouček-miska“ dle ČSN 67 0531 byla vypočtena hodnota kritické objemové koncentrace pigmentu (KOKP), na jejímž základě byla zvolena vhodná objemová

koncentraci pigmentu (OKP) pro tvorbu nátěrové hmoty. Po dobu 21 dní byly sledovány hodnoty měrné elektrické vodivosti a pH 10% suspenze pigmentu v redestilované vodě dle ČSN ISO 789-9 a ČSN ISO 787-14. Do suspenze, která byla zfiltrována, byl vložen ocelový panel, který byl v suspenzi ponechán po dobu dalších 15 dní. Na základě těchto výsledků byla stanovena změna hmotnosti úbytku materiálu a rychlost probíhající koroze za rok.

Formulace a příprava nátěrové hmoty

Jako pojivo byla použita epoxysterová pryskyřice rozpouštědlového typu WorléeDur D 46 (Worlée-Chemie GmbH, Německo). Nátěrové hmoty byly připraveny kombinací pojiva a pigmentu při objemové koncentraci 1 %. Nátěrové hmoty byly dispergovány na zařízení typu Disolver při $3\,000\text{ ot.min}^{-1}$ po dobu 45 minut. Jako srovnávací standard byla zlovena nepigmentovaná epoxysterová pryskyřice.

Připravené nátěrové hmoty byly aplikovány na předem očištěné a odmaštěné skleněné i ocelové panely (Q-LAB Corporation, Velká Británie) pomocí krabicového nanášecího pravítka. První vrstva nátěrového filmu se štěrbínou $250\ \mu\text{m}$, další vrstvy (pro antikorozi testy) byly nanášeny v závislosti na tloušťce filmu (měřeno magnetickým tloušťkoměrem BYK Gardner, Německo) dle ČSN ISO 2808, tak aby maximální tloušťka nátěrového filmu byla $120 \pm 20\ \mu\text{m}$.

Fyzikálně-mechanické testy

Fyzikálně-mechanické testy byly provedeny na ocelových panelech o rozměru $76\ \text{mm} \times 75\ \text{mm} \times 0,8\ \text{mm}$ (Standardní nízko-uhlíková ocel S-36, Q-LAB Corporation, Velká Británie). Mechanické vlastnosti nátěrových systémů byly stanoveny dle příslušných státních norem. Stupeň přilnavosti nátěrového filmu mřížkovou metodou byl stanoven dle ČSN ISO 2409. Řezacím nožem s čepelemi vzdálenými 2 mm byla vytvořena mřížka ve tvaru čtverce o definované ploše. Nátěrový film byl zcela proříznut až na podkladový substrát. Překryvy řezů, vzniklá mřížka, byly hodnoceny podle stupnice 0 až 5, kde 0 byla nejvyšší odolnost nátěrového filmu.

Stanovení odolnosti nátěrového filmu padajícím závažím bylo provedeno dle ČSN ISO 6272. Závaží o hmotnosti 1 000 g dopadlo volným pádem na rubovou i lícovou stranu ocelového panelu s nátěrem. Výsledkem testu byla výška, při které film nebyl ještě poškozen.

Předmětem zkoušky na Erichsenově přístroji byla odolnost nátěrového filmu na ocelovém podkladu, do kterého byla vtačována ocelová kulička o průměru 20 mm. Cupping test byl ukončen při prvním poškození nátěrového filmu. Zkouška byla provedena dle ČSN ISO 1520. Zkouška ohybem byla provedena dle ČSN ISO 1519. Výsledkem, stanovení odolnosti nátěrového filmu ohýbaného přes ocelový válcový trn, byl průměr trnu, při jehož použití je soudržnost nátěrového filmu poškozena.

Ze získaných hodnot byla vypočtena fyzikálně-mechanická účinnost nátěrových filmů, jako aritmetický průměr příslušných hodnotících čísel.

Relativní povrchová tvrdost (RPT) nátěrového filmu byla stanovena dle ČSN 67 3076 na základě doby útlumu kyvadla z 12' na 4', tj. kyvadlový přístroj typu Persoz (Electrometer[®], Velká Británie). Relativní povrchová tvrdost filmů byla proměřována po dobu 120 dnů. Výsledkem byla tvrdost vyjádřená v procentech vůči skleněnému standardu.

Korozní testy

Zrychlené korozní testy byly provedeny na ocelových panelech o rozměru $152\ \text{mm} \times 102\ \text{mm} \times 0,8\ \text{mm}$ (Standardní nízko-uhlíková ocel S-46, Q-LAB Corporation, Velká Británie). První vrstva nátěrové hmoty byla aplikována krabicovým pravítkem se štěrbínou o velikosti $250\ \mu\text{m}$. Druhá vrstva byla nanášena v závislosti na tloušťce (DFT) první vrstvy nátěru, která byla změřena magnetickým tloušťkoměrem. Každý vzorek byl opatřen svislým zkušebním řezem

(přibližně 7 cm), kdy došlo k záměrnému proříznutí nátěrového filmu až na podkladový substrát. Tento řez sloužil k pozorování korozních projevů v dané oblasti.

Po vyjmutí nátěrových filmů z jednotlivých korozních prostředí byly hodnoceny tyto projevy koroze (dle ČSN ISO 4628-2 až 4628-5): stupeň puchýřů na povrchu celého filmu (ASTM D 714-78), stupeň koroze na zkušebním řezu (ASTM D 1654-92) a stupeň koroze ocelového podkladu po sejmutí nátěrového filmu (ASTM D 610-85). Závěrem byla vypočtena antikoroziční účinnost (AÚ).

Zrychlená cyklická korozní zkouška v atmosféře solné mlhy s kondenzovanou vodní parou (ČSN ISO 9227)

Expozice vzorků v testovací komoře byla provedena v 12 hodinových cyklech rozdělených do tří částí: 6 hodinová expozice 5% - roztoku solné mlhy (pH 6.5 - 7.2) při teplotě 35 ± 2 °C; 2 hodiny expozice při teplotě 23 ± 2 °C; a 4 hodiny expozice kondenzované vlhkosti při teplotě 42 ± 2 °C. Vzorky byly vyhodnoceny po 2 184 hodinách expozice.

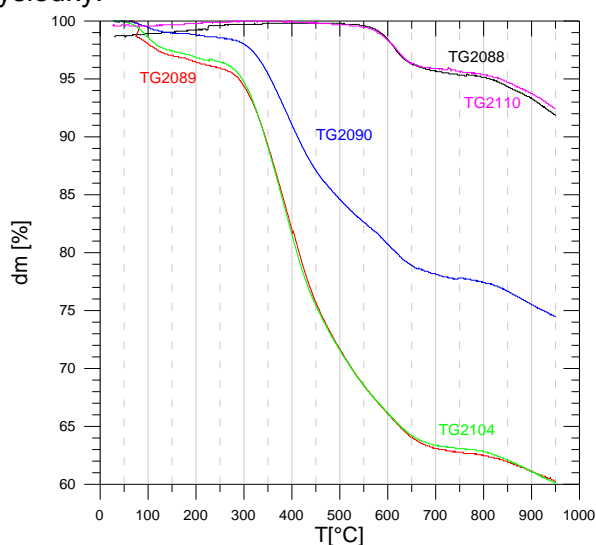
Lineární polarizace

Pro elektrochemické stanovení lineární polarizace byla využita cela s referenční elektrodou (SCE), Pt katoda a pracovní elektroda (anodou) proměřeným vzorkem, který byl vystaven 3,5% roztok NaCl. Vzorky byly polarizovány v rozmezí $-10 \text{ mV.E}_{OC}^{-1}$ do $+10 \text{ mV.E}_{OC}^{-1}$ rychlostí skenování $0,166 \text{ mV.s}^{-1}$. Pro jednotlivé organické byl vyhodnocen samovolný korozní potenciál (E_{corr}), proudová hustota (I_{corr}), polarizační odpor (R_p). Rychlost koroze [mm.rok^{-1}](v_{corr}) byla vyhodnocena dle vzorce:

$$v_{corr} = \frac{I_{corr} \times M \times t}{\rho \times z \times F}$$

VÝSLEDKOVÁ ČÁST

Nově povrchově upravené pigmenty P20 vykazovaly od své předešlé úpravy P30 jisté změny ve svém chování. Spotřeba oleje pro P20 stoupala, ačkoliv bylo na křemičitanové jádro nasyntetizováno o 10 % PANI méně. Tím zůstal prostor pro zachování původních vlastností neupraveného křemičitanového pigmentu. Ověření hmotnostního pokrytí pigmentového prášku bylo stanoveno metodou TGA za přítomnosti vzduchu s dobou ohřevu 5 °C.min^{-1} do teploty 950 °C. Příklad stanovení zobrazuje obrázek 1, kde se nachází záznam termostatických křivek pro mastek. Měření potvrdilo, že je možné připravit P20 plnění s reprodukovatelnými výsledky.



Obrázek 1: TGA křivky: růžová TG2110 - mastek; modrá TG2090 – M/P20; červená TG2089 - mastek/PPDA (doplňkové měření); zelená TG2104 – M/P30

V průběhu 21 dní bylo proměřováno pH a měrná elektrická vodivost vodných výluhů jak pigmentových prášků, tak volných nátěrových filmů. Hodnoty pH se pohybovaly na stejné hodnotě obou úprav v rozmezí $\pm 0,2$ u volných nátěrových filmů (Tabulka 1).

Tabulka 1: Měření pH vodných výluhů volných nátěrových filmů

	pH $\pm 0,01$ %			pigment	pH $\pm 0,01$ %			
	den měření				den měření			
	7	21	36		7	21	36	
PANI 20	3,73	3,64	5,05	Diatomit	3,79	3,40	5,03	PANI 30
	3,47	3,51	5,01	Mastek	3,61	3,34	5,27	
	3,38	3,47	4,85	Kaolín	3,50	3,21	5,23	
	3,59	3,66	4,91	Wollast.	3,50	3,31	4,78	
	3,81	3,75	5,03	Epoxyest.	3,81	3,75	5,03	

V případě pH pigmentů byly hodnoty pro úpravu P20 vyšší (Tabulka 2), ačkoliv bylo při syntéze použito větší množství H_3PO_4 , která sloužila jako aktivní vodivý dopant PANI.

Tabulka 2: Měření pH vodných výluhů pigmentových prášků

	pH $\pm 0,01$ %			pigment	pH $\pm 0,01$ %			
	den měření				den měření			
	7	21	36		7	21	36	
PANI 20	2,10	2,00	3,32	Diatomit	2,06	1,99	3,87	PANI 30
	2,25	2,47	3,69	Mastek	2,02	2,26	3,83	
	1,99	1,97	3,30	Kaolín	1,88	1,93	3,74	
	5,01	5,38	5,09	Wollast.	2,38	2,64	4,54	

Tento fakt je viditelný na hodnotách elektrické vodivosti, která pro P20 volné nátěrové filmy vzrostla (Tabulka 3).

Tabulka 3: Měření měrné elektrické vodivosti volných nátěrových filmů

	$\chi \pm 0,5$ % [$\mu S \cdot cm^{-1}$]			pigment	$\chi \pm 0,5$ % [$\mu S \cdot cm^{-1}$]			
	den měření				den měření			
	7	21	36		7	21	36	
PANI 20	140	187	220	Diatomit	79	132	128	PANI 30
	121	174	204	Mastek	88	145	147	
	131	165	154	Kaolín	49	118	216	
	84	117	113	Wollast.	108	148	139	
	91	139	151	Epoxyest.	91	139	151	

Ještě markantnější je tento úkaz znatelný v Tabulce 4, která zobrazuje vodivost výluhů pigmentů. V některých případech došlo ke zvýšení vodivosti až o 1 řád, z důvodu ustálení systému, ve kterém nastala rovnováha a nedocházelo ke zpětné deprotonaci H_3PO_4 .

Tabulka 4: Měření měrné elektrické vodivosti pigmentových prášků

PANI 20	$\chi \pm 0,5 \% [\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$			pigment	$\chi \pm 0,5 \% [\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$			PANI 30
	den měření				den měření			
	7	21	36		7	21	36	
	17930	18360	7570	Diatomit	3600	3580	1056	
	5830	7920	5970	Mastek	3530	2890	1282	
	17790	21400	9830	Kaolín	4090	1070	1096	
	7020	6100	6330	Wollast.	3170	2720	1724	

Tento fakt se odrazil i na elektrochemické zkoušce odolnosti nátěrů, které vykazovaly až o 7 řádů vyšší odolnost oproti úpravě P30. Taktéž ze zpomalila rychlost koroze za rok o 0,6 mm pro nátěry, v případě pigmentů došlo ke snížení na setiny mm/rok (Tabulka 5).

V případě mechanických vlastností k výrazným změnám nedošlo, jelikož hlavní vlastnosti nátěrům propůjčuje epoxyesterová pryskyřice, která má vždy 100% odolnost vůči poškození. Minimální rozdíl byl patrný u relativní povrchové tvrdosti nátěrových filmů, kde byla tvrdost filmů P20 o 1 % vyšší již 1. den po natření. Tento rozdíl nebyl nijak markantní, jelikož ve 120 dni byly nátěrové filmy vytvrzeny stejně.

Tabulka 5: Souhrn výsledků pro nátěrové filmy P20 a P30

	RPT [%]	lesk 20°	AÚ [%]	Rp [Ω]	U _R film [mm/rok]	U _R pigm. [mm/rok]
	1/120	1/120	NaCl			
D/P20	7,0/42,3	111/108	72	0,12.10 ⁺¹²	0,1	0,05
M/P20	7,1/38,6	117/107	72	0,18.10 ⁺¹²	0,1	0,02
K/P20	6,3/37,1	120/100	66	0,19.10 ⁺⁸	0,1	0,05
W/P20	6,9/40,9	118/100	47	0,28.10 ⁺⁷	0,1	0,01
D/P30	6,8/42,5	100/85	69	1,11.10 ⁺⁵	0,59	0,11
M/P30	6,1/35,9	72/70	63	3,05.10 ⁺⁴	0,73	0,09
K/P30	6,0/40,4	125/121	59	2,23.10 ⁺⁴	0,59	0,14
W/P30	6,2/39,7	101/89	47	6,61.10 ⁺⁴	0,42	0,06
Epoxyest.	6,1/47,1	165/145	48	4,41.10 ⁺³	0,01	-

Hlavní rozdíl nastává v antikorozi účinnosti nátěrových filmů v 5% roztoku NaCl, kde se menší hmotnostní plnění P20 projevilo zvýšením korozní odolnosti vůči agresivnímu prostředí. Po 2 184 hodinové expozici vzorků sice došlo ke snížení adheze k podkladovému substrátu, ale P20 filmy nevykazovaly velkou, popř. žádnou četnost puchýřů v ploše. Diatomit/P20; Mastek/P20 a Kaolín/P20 nevykazovaly puchýře v ploše žádné. Četnost puchýřů ve zkušebním řezu byla srovnatelná jak u P20, tak u P30, ovšem u P20 byly puchýře ve škole F, čili nejmenší velikosti. Podkorodování substrátu pro P20 bylo v rozmezí 0 – 3 (pouze wollastonit 33), a pro P30 3 – 16. Zároveň koroze v řezu byla u P20 nátěrů menší.

Antikorozi účinnost pro P20 byla až o 10 % vyšší než v případě P30. Nové hmotnostní plnění vykazuje pozitivní vliv na zvýšení antikorozi účinnosti nátěrových systémů.

ZÁVĚR

Bylo nově syntetizováno hmotnostní plnění pigmentů na 20 hm% vrstvou vodivého polymeru, PANI. Toto plnění se ukázalo v pozitivním světle. Došlo ke snížení tvorby puchýřů ve

zkušební řezu, v ploše nátěrového filmu došlo k jeho zastavení. Celková antikoroziční účinnost se zvyšuje, jelikož dochází ke stabilizaci dopantu H_3PO_4 v systému, a nedochází ke zpětné deprotonaci. Systém si tak zachovává stabilní vodivostní podmínky nutné k ochraně před vystaveným korozním prostředím. Jako nejvhodnější křemičitanový podklad se prokázal mastek a diatomit.

LITERATURA:

- [1] Shauer T., Joos A., Dulog L., Eisenbach C.D.: Progress in Organic Coatings. 33 (1998)
- [2] Huo L.H., Cao L.X., Wang D.M., Cui H.N., Zeng G.F., Xi S.Q.: Thin Solid Films 5-9 (1999)
- [3] Olad A., Nosrati R.: Progress in Organic Coatings 76 (2013)
- [4] Cruz-Silva R., Romero-Garcia J., Angulo.Sanchez J.L., Flores-Loyola E., Farias H.M., Castillon F.F., Diaz A.J.: Polymer 45 (2004)
- [5] Motheo A.J., Santos Jr R.J., Venancio E.C., Mattoso L.H.C.: Polymer 26 (1998)
- [6] Ates M., Topkaya E.: Progress in Organic Coatings 82 (2015)
- [7] Ozyilmaz A.T., Akdaga A., Karahan I.H., Ozyilmaz G.: Progress in Organic Coatings 77 (2014)
- [8] Tokarsky J., Maixner M., Peikertova P., Kunhankova I., Burda J.V.: European Polymer Journal 57 (2014)
- [9] Ayad M.M., Shenashin M.A.: European Polymer Journal 39 (2003)
- [10] Luo J., Wang X., Li J., Zhao X., Wang F.: Polymer 48 (2007)
- [11] Bedekar A.G., Patil S.F., Patil R.C., Vijayamohanan K.: Material Chemistry and Physics 48 (1997)

