

PIGMENTY PRO POVRCHOVOU ÚPRAVU A OCHRANU MATERIÁLŮ POMOCÍ NÁTĚROVÝCH HMOT A ORGANICKÝCH POVLAKŮ

Andréa KALEDOVÁ, Miroslav KOHL, Tereza HÁJKOVÁ, Kateřina NECHVÍLOVÁ

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR, e-mail: andrea.kalendova@upce.cz

ABSTRAKT

Stálým problémem spojeným s používáním technických a konstrukčních materiálů s obsahem železa je jejich koroze. Vývoj a následná aplikace nových nebo zdokonalených systémů povrchové ochrany ovlivňuje řada faktorů, přičemž mezi nejzásadnější jsou řazeny jejich dopady na životní prostředí a ekonomiku povrchových úprav. Práce uvádí příklad výsledky studia vlivu povrchové úpravy částic pigmentů vrstvami vodivých polymerů na korozně-inhibiční vlastnosti jimi pigmentovaných organických povlaků. Pro studium korozně-inhibičních vlastností byly syntetizovány směsné oxidy se strukturou spinelu a perovskitu, byly studovány rovněž i pigmenty na bázi syntetického oxidu železitého, na bázi křemičitanů a přírodní grafit. Cílem práce bylo zvýšení antikoročních účinností ekologických pigmentů pomocí vrstvy dvou typů vodivých polymerů, snížení jejich koncentrace k zajištění dostatečně vysoké účinnosti v nátěrech a formulace pigmentu, který by zajišťoval odolnost nátěru v atmosférách s různými korozními faktory. Pro zjištění antikoročních vlastností pigmentů povrchově upravených vrstvou vodivých polymerů byly připraveny nátěrové hmoty na bázi vodouředitelné epoxidové pryskyřice. Povlaky byly testovány pomocí laboratorních korozních zkoušek. Jako standard antikoroční účinnosti byl testován průmyslově vyráběný antikoroční pigment na bázi modifikovaného fosforečnanu zinečnatého. Na základě výsledků laboratorních korozních testů se jako efektivnější pro korozně-inhibiční účinnost pigmentů jeví povrchová úprava jejich částic pomocí polyanilin fosfátu (PANI). Vyvíjené antikoroční pigmenty lze zařadit mezi vysoce účinné a ekologické složky ochranných nátěrů a povlaků.

KLÍČOVÁ SLOVA: Vodivý polymer, Polypyrrrol, Polyanilinfosfát, Organický povlak, Antikoroční účinnost, neizometrická částice

ÚVOD

Vývoj v oblasti ochrany povrchu materiálů pomocí organických povlaků spočívá ve vývoji pojivové a pigmentové složky nátěrů, v nových předúpravách povrchu pomocí mechanických postupů a chemických konverzních vrstev [1]. Řešení protikoroční ochrany pomocí organických povlaků a nátěrových hmot spočívá v ideálním případě ve využití synergického efektu látek zpomalujících rychlost korozních reakcí, tedy antikoročních pigmentů a inhibitorů koroze, s ostatními složkami ochranných povlaků. Jedna z možných cest řešení přípravy účinného antikoročního pigmentu spočívá ve využití aktivního působení vodivých polymerů, které pomocí pasivačních reakcí v anodických katodických místech kovového povrchu zvyšují jeho korozní odolnost a tím i životnost organického povlaku [2-4]. Také je vedena celá řada studií, které používají pigmenty, které jsou záměrně pokrývány tenkou vrstvou polyanilinu. Cílem těchto studií je vytvoření

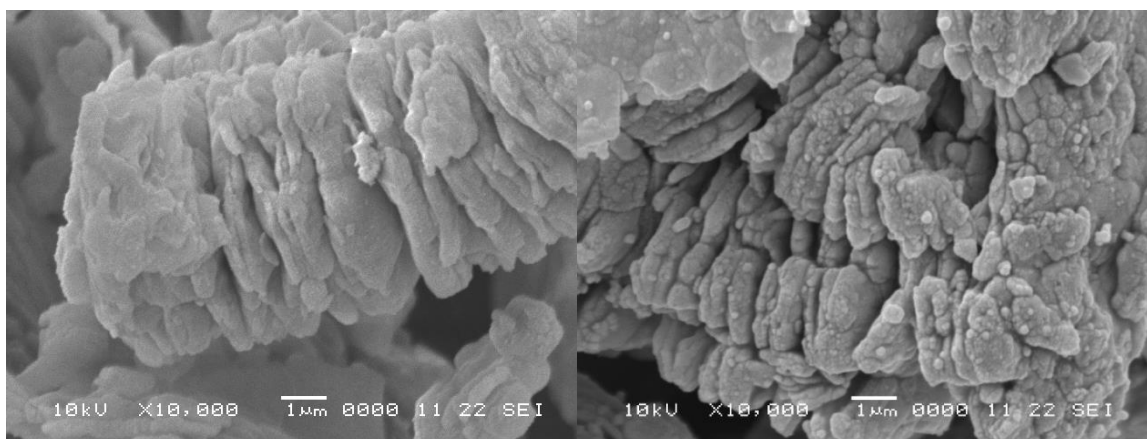
antikorozičního pigmentu, který by zajišťoval maximální ochranu ošetřeného kovového povrchu [5]. Jedná se o částice pigmentů nebo plniv, které jsou opatřeny vrstvou aktivní sloučeniny - vodivého polymeru a vhodné látky, pigmentového substrátu, která zajišťuje další aktivní působení. Vnitřní jádro by mělo zajišťovat především fyzikální vlastnosti povlaku na rozhraní kovový podklad - nátěrový film, například adhezi k substrátu, zachování vodivé formy polymeru, také nesmí docházet ke změnám ve struktuře částic během procesu přípravy vodivého polymeru. Vzhledem ke specifickým vlastnostem pojiv nátěrových hmot a vzhledem k různým korozním podmínkám je nezbytné najít částice pigmentů s takovými morfologickými a fyzikálně-chemickými vlastnostmi, při které by povrchová úprava neměla negativní vliv na stabilitu filmotvorné složky pojiva nátěrové hmoty a negativní dopad na fyzikální vlastnosti zesíťovaného polymerního povlaku (nátěru) [6].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro studium korozně-inhibičních vlastností byly syntetizovány směsné oxidy se strukturou spinelu a perovskitu, byly studovány rovněž i pigmenty na bázi oxidu železitého, na bázi křemičitanů a přírodní grafit. Povrch připravených pigmentů byl upraven vrstvou polyanilinu a polypyrrolu [7]. Vrstvou polypyrrolu a polyanilinu byly pokryty laboratorně syntetizované pigmenty na bázi směsných oxidů: $Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ (ferit se spinelovou strukturou), $CaTiO_3$ (perovskit) $SrTiO_3$ (perovskit). Dále byly pokryty Fe_3O_4 (magnetit, Lanxess-Bayer Leverkusen, SRN) a lam- α - Fe_2O_3 (spekularit, MINKO, Kutná hora, CZ). Vybranými křemičitany pro povrchovou úpravu polyanilinem byly kalcinovaný kaolin s obsahem mullitu ($Al_6Si_2O_{13}$, který obsahuje jako rentgen amorfní fázi metakaolinit, krystalický podíl je tvořen směsí křemene a malého množství korundu) a mastek $Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$. Dalším upravovaným pigmentem byly částice na bázi grafitického uhlíku –grafit přírodní. Korozně-inhibiční vlastnosti pigmentů s vrstvou vodivých polymerů (pigment/PPY, pigment/PANI) byly zjišťovány po aplikaci do organického pojiva nátěrových hmot [8.. Cyklická korozní zkouška v prostředí rozprašovaného roztoku NaCl byla odvozena z ISO 7253. Při této zkoušce byly vzorky nátěrových filmů vystaveny působení mlhy neutrálního 5 % roztoku NaCl při teplotě 35 °C po dobu 10 hodin (1.cykus), následovala 1 hodina kondenzace vody při teplotě 40 °C (2.cykus) a 1 hodina osychání při teplotě 23 °C (3.cykus. Vzorky byly vyhodnoceny po expozici 504 hodin.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Pro charakterizaci morfologie testovaných pigmentů bylo použito SEM s detektorem SEI (Obrázek 1). Částice pigmentů vykazují podle struktury lamelární nebo pravidelný tvar částic. Hlavním problémem spojeným s aplikací vodivých polymerů jako antikorozičních nátěrů na kovech bývá především možná přítomnost otevřených pórů v nátěru a s tím spojená nasákavost porézní struktury polymerního filmu pro vodu. Tento proces vede ke snížení bariérového efektu a končí puchýřkováním nátěru. Paralelně orientované lamelární částice železité slídy ovšem vyztužují navíc nátěrový film, zlepšují mechanické vlastnosti a snižují vnitřní pnutí nátěrového filmu [9]. Modifikací spekularitu, pigmentů na bázi směsných oxidů modifikovaných polypyrrolem PPy i polyanilinem PANI a úpravou grafitu i mastku polyanilinem PANI bylo dosaženo nižší hodnoty plochy kovu zasažené korozí (Tabulka 1).



Al₆Si₂O₁₃ (zvětšení 10 000x)

Povrchově upravený Al₆Si₂O₁₃/PPy (zvětšení 10 000x)

Obrázek 1. SEM snímky morfologie částic vybraného

Tabulka 1. Antikorozní účinnost pigmentovaných nátěrových filmů po expozici 504 hodin v atmosféře s obsahem NaCl (DFT = 80 ± 5 µm).

Pigment	Puchýře (-)	Koroze v řezu (mm)	Koroze podkladu (%)
CaTiO ₃	6M	5,0-7,0	10
CaTiO ₃ /PANI	4F	3,0-5,0	0,1
CaTiO ₃ /PPy	6F	5,0-7,0	0,3
SrTiO ₃	6M	3,0-5,0	0,3
SrTiO ₃ /PANI	6MD	3,0-5,0	0,1
SrTiO ₃ /PPy	-	5,0-7,0	0,1
Mg _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	6M	5,0-7,0	3
Mg _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ /PANI	-	3,0-5,0	<u>0,1</u>
Mg _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ /PPy	-	3,0-5,0	<u>0,3</u>
Fe ₃ O ₄	-	3,0-5,0	0,1
Fe ₃ O ₄ /PANI	-	5,0-7,0	0,3
Fe ₃ O ₄ /PPy	-	7,0-10,0	0,3
lam-Fe ₂ O ₃	-	2,0-3,0	1
lam-Fe ₂ O ₃ /PANI	6F	3,0-5,0	0,03
lam-Fe ₂ O ₃ /PPy	-	7,0-10,0	0,03
Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	-	3,0-5,0	0,01
Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ /PANI	-	2,0-3,0	0,01
Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ /PPy	-	5,0-7,0	0,3
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	-	3,0-5,0	0,01
Al ₆ Si ₂ O ₁₃ /PANI	-	3,0-5,0	0,03
Al ₆ Si ₂ O ₁₃ /PPy	-	3,0-5,0	0,1
C	-	3,0-5,0	1
C/PANI	-	3,0-5,0	0,1
C/PPy	-	5,0-7,0	1
PANI	6M	>16,0	100
PPy	6MD	>16,0	100
Standardní antikorozní pigment	-	2,0-3,0	0,1
Nepigmentovaný film	-	3,0-5,0	0,3

Modifikací částic perovskitu SrTiO₃ polypyrrolem (SrTiO₃/PPy) byla získána antikorozně účinnější forma než při použití samotného perovskitu (SrTiO₃). Tyto výsledky potvrzují pasivační účinnost solí vodivých polymerů [9-12].

ZÁVĚR

Celková antikorozní účinnost připravených nátěrových hmot byla testována při expozici simulovaným korozním podmínkám v laboratorních komorách. Na základě těchto zkoušek byl hodnocen efekt vodivých polymerů jako možných inhibitorů koroze na antikorozní vlastnosti pigmentů. V řadě případů povrchová úprava vodivými polymery přispěla ke zvýšení účinnosti nátěrových filmů, např. modifikace grafitu, spekularitu a feritu polyanilinem. Ve většině případů bylo povrchovým pokrytím vrstvou polypyrrolu dosaženo nižší účinnosti v porovnání s polyanilinem upravenými vzorky.

LITERATURA

- [1] Kalendová A., Veselý D., Sapurina I., Stejskal J.: *Progress in Organic Coatings* 63 (2008), 228.
- [2] Omastová M., Mravčáková M.: *Chemické listy* 97 (2003) 723.
- [3] Ferenets M., Harlin A.: *Thin Solid Films* 515 (2007) 5324.
- [4] Blinová N. V., Stejskal J., Trchová M., Prokeš J., Omastová M.: *European Polymer Journal* 43 (2007) 2331.
- [5] Hossein M. Sabouri G., Shahrabi T.: *Progress in Organic Coatings* 60 (2007) 178.
- [6] Tuken T., Tansug G., Yazic B., Erbil M.: *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 146.
- [7] Patil, R.S., Radhakrishnan, S.: *Progress in Organic Coatings*, 57 (2006) 332.
- [8] Kalendova A., Veselý D., Kalenda P.: *Pigment and Resin Technology* 35 (2006) 83.
- [9] Armelin E., Pla R., Liesa F., Ramis X., Iribarren J. I: *Corrosion Science* (2007) 11.
- [10] Luo, K., Shi, N., Sun C.: *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006). 2660.
- [11] Prokeš, J., Stejskal, J. and Omastková, M.: *Chem. Listy* 95 (2001) 484.
- [12] Samui, A.B., Patankar, A.S., Rangarajan, J., Deb, P.C.: *Progress in Organic Coatings* 47 (2003) 1.