

SYNTÉZA A STUDIUM KOMPOZITNÍCH PIGMENTŮ V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH

Tereza HÁJKOVÁ^A, Andrea KALEDOVÁ^A

^A *Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko - technologická, Studentská 573, 532 10 Pardubice, ČR, E-mail: hajkova.ttereza@seznam.cz*

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo studium vlastností syntetizovaných pigmentů se strukturou molybdenanů a wolframánů. Pro studium korozně-inhibičních vlastností byly syntetizovány molybdenany a wolframany s obsahem Sr^{2+} , Zn^{2+} a Fe^{3+} . Celkem bylo připraveno 6 pigmentů, které byly použity pro formulaci nátěrových hmot při hodnotách objemové koncentrace pigmentu (OKP) = 1; 5; 10 a 15 %. Chemickou oxidační polymerací byla na povrchu syntetizovaných pigmentů vyloučena vrstva vodivého polymeru polyparafenyldiaminu (PPDA). Pigmenty bez povrchové úpravy a pigmenty s povrchovou úpravou byly aplikovány v organických povlacích a to na bázi epoxyesterové pryskyřice rozpouštědlového typu. Antikorozní vlastnosti nátěrů byly porovnávány s vlastnostmi pigmentu na bázi hydrátu fosforečnanu zinečnatého.

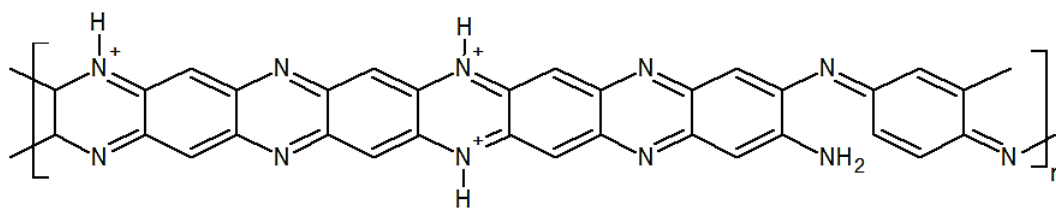
Klíčová slova: antikorozní pigment, povrchová úprava, vodivé polymery, polyparafenyldiamin

ÚVOD

Vodivé polymery spojují elektrické chování typické pro polovodiče s materiálovými vlastnostmi umožňující jednoduché zpracování. Mají strukturu konjugovaného systému dvojných vazeb, kde dochází k pravidelnému střídání jednoduchých a dvojných vazeb v molekulární struktuře. Nesmí však chybět ani pohyblivé nosiče náboje, které transport zprostředkovávají. Tento proces se nazývá dopování a je odlišný u organických i anorganických polovodičů. Zatímco anorganické polovodiče výrazně ovlivňují již stopové koncentrace dopujících látek, tak u polymerů je potřeba až desítek procent [1, 2].

Phenyldiamin je derivát anilinu a stejně tak se tedy dá oxidovat za vzniku oligomerů a polymerů. Tato bílá krystalická látka se uchovává v tmavém prostředí. Používá se nejen jako součást polymerů či kompozitů, ale i do barev na vlasy. Pro antikorozní účely je tato látka zatím téměř neprozkoumaná. Oproti polyanilinu má polyphenyldiamin nižší elektrickou vodivost o několik řádů a tím je řazen mezi nevodiče. Vodivost je důležitá a není to jediný požadovaný parametr pro aplikaci vodivých polymerů. Polymery odvozené od fenyldiaminu, jsou v poslední době stále více studovány a mohou najít uplatnění v biomedicínálních aplikacích [2, 3, 4].

Polyphenyldiamin se dá připravit za velmi podobných podmínek jako polyanilin a to oxidační polymerací v kyselém prostředí. Vliv kyselosti je předmětem zkoumání, zda zlepšuje vlastnosti oxidačních produktů. Produkt má žebříčkovou strukturu, která je znázorněna na obrázku 1. Fenyldiaminy mají dvě primární aminoskupiny sloužící k oxidačnímu spojení s monomery. V případě vyšší koncentrace oxidačního činidla mohou být obě aminoskupiny zapojeny do žebříčkové struktury [5, 6].



Obrázek 1: Žebříčkovitá struktura polyfenylendiaminu [7]

Z hlediska ochrany proti korozi lze anorganické pigmenty rozdělit na inhibiční, neutrální a stimulační. Inhibiční pigmenty zpomalují korozi, tam kde je kov v kontaktu s vodou a kyslíkem. Příkladem inhibičního pigmentu může být suřík, zinková žluť nebo práškový zinek. Neutrální pigmenty se nepodílí na inhibici koroze ani ji neurychlují, patří sem například titanová běloba. Poslední skupinou jsou stimulační pigmenty, jako například saze či grafit, které korozi urychlují [8, 9].

Molybdenany jsou vysoce bílé, ekologické a netoxické pigmenty. Řadí se mezi vysoce účinné inhibitory koroze a to zvláště při pH nižším než 7. K inhibici koroze využívají mechanismus konkurenční absorpce. Pokud probíhá koroze oceli v roztoku s chloridy a sírany, pak se molybdenanový anion absorbuje přednostně na jejím povrchu, kde tvoří komplex s Fe^{2+} . Tento komplex se stává nerozpustným a tím pádem účinným inhibitorem koroze působením kyslíku, který ho oxiduje na Fe^{3+} . Pasivační účinek molybdenanových iontů se projevuje jen v přítomnosti kyslíku [8, 9].

Wolframany oxidují železnaté ionty na železité a tím usnadňují pasivaci. Nízká koncentrace wolframanu neposune povrchový potenciál do pasivační oblasti, ale jeho slabé oxidační účinky mohou mít synergický inhibiční účinek s různými organickými sloučeninami působícími prostřednictvím adsorpce [9]. Mimo jiné může příprava wolframů vycházet z oxidu wolframového. Ten má kyselý charakter, je nerozpustný ve vodě, ale rozpouští se v hydroxidech za vzniku solí WO_4^{2-} . Nemá výraznou oxidační schopnost. Je znám v sedmi krystalických formách a jako jediný oxid podléhá celé řadě krystalografických přeměn při teplotě blízké normální [10].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Laboratorní syntéza pigmentů na bázi molybdenanů a wolframů

Jako pigmenty určené pro pokrytí vodivými polymery a poté k aplikaci do poživ nátěrových hmot byly připraveny stechiometrické molybdenany a wolframany.

Teploty kalcinace wolframových pigmentů se pohybovaly od 900 °C do 1000 °C, molybdenanových pigmentů se pohybovaly od 750 °C do 900 °C a probíhaly v uzavřené nádobě. Kalcinace byly provedeny ve vysokoteplotní peci.

Charakterizace pigmentů určených k povrchové úpravě vodivým polymerem na základě fyzikálně-chemických vlastností

Struktura syntetizovaných pigmentů určených pro povrchovou úpravu vodivými polymery byla stanovena pomocí rentgen strukturní analýzy (XRD, Philips MPD 1880 s programem X'Pert). Dále byla provedena rentgenová spektrální analýza (XRF, Philips PW 1404 s analytickým programem UniQuant).

Laboratorní příprava pigmentů povrchově upravených vrstvou polyparafenylendiaminu (PPDA)

Připravený pigment byl suspendován v prostředí kyseliny fosforečné a monomeru. Tato suspenze byla míchána po dobu 1 hodiny za laboratorních podmínek. Následně byl přimíchán peroxidisíran amonný jako oxidovadlo. Okamžitě

po smísení začala oxidativní polymerizace, která probíhala 1 hodinu za stálého míchání. Následující den došlo k filtraci a promytí produktu. Povrchově upravené částice byly sušeny v sušárně při 60°C do konstantní hmotnosti.

Příprava zkušebních vzorků

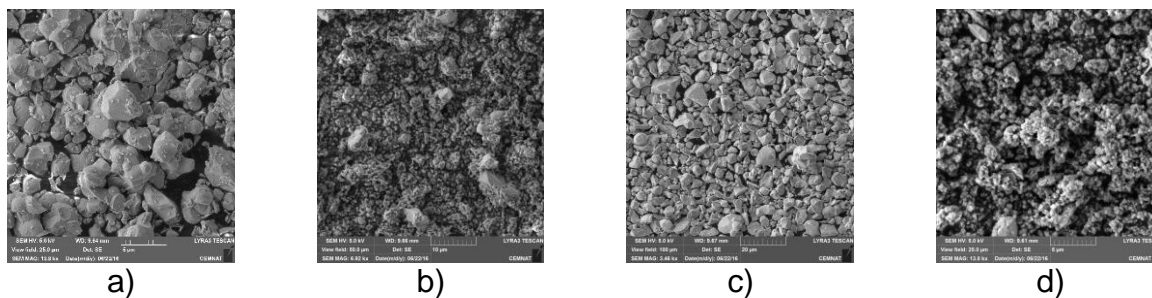
Pro studium antikoročních vlastností syntetizovaných pigmentů byly formulovány modelové nátěrové hmoty na bázi epoxyesterové pryskyřice Worlée Dur D46 rozpouštědlového typu. Objemová koncentrace testovaných kompozitních pigmentů v nátěrovém filmu hmotě byla zvolena na hodnotu 1, 5, 10 a 15 obj. %. Pomocí antikorozně neutrálního plniva Omycarb 5VA byla upravena objemová koncentrace modelových podílů v nátěrové hmotě na konstantní hodnotu (OKP/KOKP) = 0,30. Nátěrové hmoty byly připraveny disperzací v perlovém mlýnu při 1200 otáček/minutu po dobu 45 minut, čímž došlo k rozbití sekundárních shluků pigmentů a jejich rovnoměrnému rozptýlení v pojivu nátěrového filmu. Nátěrové filmy pro korozní zkoušky byly připraveny pomocí nanášecího aplikátoru na ocelové panely (Q – panel, UK) o rozměrech 152 x 102 x 0,8 mm. Na vzorcích byl ostrým řezacím nožem zhotoven úzký vlasový řez, tzv. vryp, o délce 10 cm, který prořízl nátěrový film až na kovový podklad. Zasychání na zkušebních panelech probíhalo za standardních podmínek po dobu 6 týdnů v klimatizované laboratoři (teplota: 21°C, relativní vlhkost: 50 %). Zkušební vzorky byly podrobeny zrychlené korozní zkoušce v kondenzované vlhkosti s obsahem SO₂ (ČSN ISO 32 31). Cyklická korozní zkouška probíhala tedy za přítomnosti kondenzované H₂O a SO₂, ve 24 hodinových cyklech tvořených 8 hodinami kondenzace vody při teplotě 36°C ± 2°C s obsahem SO₂ (1. cyklus) a 16 hodinami osychání při teplotě 23°C ± 2°C (2. cyklus). Vzorky byly vyhodnoceny po expozici 58 cyklům tohoto testu, to je po 1400 hodinách.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Struktura a morfologie připravených pigmentů

Z výsledků XRD analýzy vyplynulo, že připravené pigmenty dosáhly žádané struktury molybdenanů a wolframanů. Některé pigmenty obsahovaly malé množství nezreagované výchozí látky WO₃, nebo MoO₃. Získané výsledky poukazují na účinný způsob přípravy právě kalcinací. Tímto lez tedy říci, že takto připravené pigmenty jsou vhodné k povrchové úpravě vodivými polymery.

Morfologie povrchu částic připravených pigmentů byl získán v podobě snímků ze SEM uvedených na obrázku 2. Původní pigmenty vytvářejí pravidelné částice, s tendencí ke tvorbě sekundárních částic. Povrchovou úpravou se tato tendence zvýšila. Převážně se však jednalo o pravidelné částice, které tvořily shluky.



Obrázek 2: Morfologie částic získaná ze SEM a) SrWO₄, b) SrWO₄/PPDA, c) SrMoO₄, d) SrMoO₄/PPDA.

Výsledky ze zrychlené korozní zkoušky v kondenzované vlhkosti s obsahem SO₂ po expozici 1400 hodin jsou uvedeny v tabulce 1 a 2.

Tabulka 1: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře pro nátěry s obsahem molybdenanů a wolframanů bez povrchové úpravy, DFT = 100 ± 10 μm

Nátěr	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Vypočtená antikorozní účinnost [%]
		Puchýře v řezu	Puchýře v ploše	Koroze v řezu [mm]	Koroze v ploše [%]	
Fe ₂ WO ₆	1	8M	-	0,5-1	-	86
	5	8M	-	0,5-1	0,03	86
	10	8M	-	0-0,5	0,03	89
	15	8F	-	0-0,5	0,03	84
SrWO ₄	1	8M	-	0,5-1	0,03	86
	5	8MD	-	0,5-1	0,03	81
	10	8MD	-	0,5-1	0,03	81
	15	8D	-	0,5-1	0,03	74
ZnWO ₄	1	8MD	-	0-0,5	0,03	84
	5	8MD	-	0-0,5	0,03	84
	10	8D	-	0,5-1	0,03	74
	15	8MD	-	0-0,5	0,03	84
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	1	8MD	-	0-0,5	0,1	83
	5	8MD	-	0-0,5	0,1	83
	10	8MD	-	0-0,5	0,03	84
	15	8MD	-	0-0,5	0,03	84
SrMoO ₄	1	8MD	-	0-0,5	0,03	84
	5	8MD	-	0-0,5	0,03	84
	10	8MD	-	0-0,5	0,03	84
	15	8M	-	0-0,5	0,03	89
ZnMoO ₄	1	8M	-	0-0,5	0,03	89
	5	8F	-	0-0,5	0,03	94
	10	8M	-	0,5-1	0,03	86
	15	8F	-	0-0,5	0,03	94

*DFT=suchá tloušťka nátěrového filmu

Vyhodnocování nátěrů po expozici v korozním testu bylo provedeno metodami, které vycházejí z norem ASTM D 714-87, ASTM D 610 a ASTM D 1654-92. Velikost a četnost výskytu puchýřů vzniklých v ploše nátěru hodnoceny dle ASTM D 714-87. Plocha kovového podkladu zasažená korozí byla vyhodnocena po sejmutí nátěrového filmu dle ASTM D 610. Dále byla vyhodnocena vzdálenost koroze šířící se v řezu v mm po sejmutí nátěru dle ASTM D 1654-92.

U organických povlaků s obsahem pigmentů s povrchovou úpravou PPDA byl s rostoucí hodnotou OKP pozorována velikost koroze v ploše. Tento jev lze vysvětlit katodickou ochranou vodivého polymeru, který potlačuje oxidaci železa na železnaté

ionty [11]. Pozitivně se projevila úprava částic PPDA zejména v oblasti inhibice korozních projevů v ploše kovového podkladu, a to u vyšších hodnot OKP (10 a 15 obj. %), jakož i v potlačení puchýřovatění nátěru.

Tabulka 2: Výsledky zrychlené korozní zkoušky v SO₂ komoře pro nátěry s obsahem molybdenanů a wolframanů s povrchovou úpravou PPDA, DFT = 100 ± 10 μm

Nátěr	OKP [%]	Hodnocení nátěru		Hodnocení podkladu		Vypočtená antikoroziční účinnost [%]
		Puchýře v řezu	Puchýře v ploše	Koroze v řezu [mm]	Koroze v ploše [%]	
Fe ₂ WO ₆ /PPDA	1	8MD	-	0-0,5	0,3	94
	5	8M	-	0-0,5	0,3	89
	10	8F	-	0-0,5	0,3	94
	15	-	-	0-0,5	1	90
SrWO ₄ /PPDA	1	8F	-	0-0,5	0,03	94
	5	8F	-	0-0,5	0,1	93
	10	-	-	0-0,5	0,3	98
	15	-	-	0-0,5	3	93
ZnWO ₄ /PPDA	1	8M	-	0-0,5	0,1	88
	5	8F	-	0-0,5	0,1	93
	10	8F	-	0-0,5	0,1	93
	15	-	-	0-0,5	0,3	98
Fe ₂ (MoO ₄) ₃ /PPDA	1	8M	-	0-0,5	0,3	88
	5	8M	-	0-0,5	1	85
	10	8M	-	0-0,5	1	85
	15	-	-	0-0,5	3	98
SrMoO ₄ /PPDA	1	8F	-	0-0,5	0,3	93
	5	8F	-	0-0,5	0,1	93
	10	-	-	0-0,5	0,1	93
	15	-	-	0-0,5	1	95
ZnMoO ₄ /PPDA	1	8F	-	0-0,5	0,3	93
	5	-	8F	0-0,5	0,03	99
	10	8F	-	0-0,5	0,1	93
	15	8F	-	0-0,5	0,03	94

*DFT=suchá tloušťka filmu

ZÁVĚR

Tato práce se zabývá antikoroziními vlastnostmi nátěrových filmů s obsahem povrchově upravených molybdenanů a wolframanů. U syntetizovaných pigmentů byla provedena povrchová úprava polyparafenyldiaminofosfátem. Všechny připravené nátěrové filmy byly porovnávány vůči komerčnímu standardu, kterým byl zvolen zinkfosfát. Bylo zjištěno, že pro korozně-inhibiční účinnost pigmentů se jeví povrchová úprava částic jako vhodná. Výhodou povrchově upravených pigmentů je nízká hodnota OKP k dosažení vysoké antikoroziční účinnosti v nátěrových hmotách

na bázi epoxyesterové pryskyřice. U některých pigmentů (např. SrMoO₄/ PPDA a ZnMoO₄/ PPDA) je optimální OKP= 1 %, což má i ekonomické výhody.

Jako optimální koncentrace kompozitního pigmentu v nátěrové hmotě u povrchové úpravy pomocí PPDA byla vyhodnocena hodnota OKP= 1 a 5 %. Vyšších hodnot antikoroziční účinnosti z hlediska pigmentového nosiče vykazoval SrMoO₄ než ZnMoO₄. Celkově lze shrnout, že povrchově upravené pigmenty vykazovaly vyšší antikoroziční odolnost než pigmenty neupravené. Z povrchově neupravených pigmentů byl vyhodnocen jako antikorozičně nejúčinnější pigment ZnMoO₄ při OKP 5 a 15 obj.%, který dosahoval hodnoty antikoroziční účinnosti 94%. Oproti tomu povrchově upravené pigmenty dosahovaly v některých případech celkové antikoroziční účinnosti v hodnotách až 99% (ZnMoO₄/PPDA, OKP = 5 obj. %).

Některé nátěry lze podle normy ČSN EN ISO 12944-2 aplikovat v prostředí C5-I, který znamená velmi vysoký stupeň koroziční agresivity.

LITERATURA:

- [1] Omastová M., Stejskal J., Prokeš J.: Vodivé polymery–materiály budoucnosti, Plasty a kaučuk, 38 (2001) 136-140.
- [2] Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E.: Conducting polymers in biomedical engineering, Progress in Polymer Science, 32 (2007) 876-921.
- [3] do Nascimento G.M, Sestrem R.H., Temperini M.L.A.: Structural characterization of poly-para-phenylenediamine–montmorillonite clay nanocomposites, Synthetic metals, 160 (2010) 2397-2403.
- [4] Liu Z., Zu Y., Fu Y., Guo S., Zhang Y., Liang H.: Synthesis of hybrid nanostructures composed of copper ions and poly (p-phenylenediamine) in aqueous solutions, Journal of Nanoparticle Research, 10 (2008) 1271-1278.
- [5] Ullah H., Shah H.A., Ayub K., Bilal S.: Density functional theory study of poly (o-phenylenediamine) oligomers, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 4069-4078.
- [6] Soltane L., Sediri F.: Hydrothermal synthesis, characterization and electrical investigation of poly (para-phenylenediamine)/vanadium oxide nanocomposite nanosheets, Materials Science and Engineering: B, 178 (2013) 502-510.
- [7] Stejskal J.: Polymers of phenylenediamines, Progress in Polymer Science, 41 (2015) 1-31.
- [8] Kapp R.: Molybdenum* A2 - Wexler, Philip, in: Encyclopedia of Toxicology (Second Edition), Elsevier, New York, 2005, pp. 145-148.
- [9] Diaz-Algara J., Rendón-Angeles J., Matamoros-Veloza Z., Yanagisawa K., Rodriguez-Galicia J., Rivera-Cobo J.: Single-step synthesis of SrMoO₄ particles from SrSO₄ and their anti-corrosive activity, Journal of Alloys and Compounds, 607 (2014) 73-84.
- [10] Jabeera B., Shibli S., Anirudhan T.: Synergistic inhibitive effect of tartarate and tungstate in preventing steel corrosion in aqueous media, Applied surface science, 252 (2006) 3520-3524.
- [11] Stejskal J., Trchová M.: Aniline oligomers versus polyaniline, Polymer International, 61 (2012) 240-251.