

NOVÉ PIGMENTY S OBSAHEM VODIVÝCH POLYMERŮ

Hájková T.¹, Kalendová A.¹

¹*Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Studentská 95, 532 10 Pardubice, tel: 466 036 111, hajkova.ttereza@seznam.cz*

Abstrakt

Tato práce studuje antikorozi účinnost netoxických pigmentů na bázi wolframů, které byly povrchově upraveny vrstvou vodivého polymeru polyanilinfosfátu. Vodivé polymery patří v současné době mezi zkoumané látky v řadě oborů a díky své netoxičnosti a vysoké stabilitě je jejich využití nacházeno i v nátěrových hmotách. Jako pojivo modelových nátěrových hmot pro zjištění antikorozi účinnosti nových pigmentů byla použita epoxidová pryskyřice.

Cílem této práce bylo vyhodnotit vliv anorganických pigmentů s povrchovou úpravou vodivými polymery na rychlost koroze pomocí fyzikálně-mechanických zkoušek a zrychlených korozních zkoušek.

Klíčová slova: antikorozi pigment; polyanilin; povrchová úprava; wolframany

Úvod

V posledních letech se nátěrové hmoty čím dál více zaměřují na ekologii a tyto snahy jsou podporovány i legislativou. Ta se snaží nahradit v současnosti používané toxické pigmenty, jako například chromany nebo pigmenty s obsahem olova. Nabízí se otázka, zda existuje možnost zpracovat účinné a netoxické složky nátěrů, aby se základní nátěry vyznačovaly stejnou nebo ještě vyšší účinností. Z tohoto důvodu jsou studovány [1] různé alternativní netoxické pigmenty zahrnující fosfáty, molybdenany, fosfomolybdenany, wolframany a další.

Nabízené anorganické sloučeniny jsou buď málo účinné, nebo příliš nákladné. Zbývají tedy anorganicko-organické nebo čistě organické inhibitory koroze.

Z organických inhibitorů koroze se nabízí vodivé polymery [2]. Mezi nejkoumanější patří polyanilin, polypyrrol a polythiofen. Tyto polymery nejsou toxické [3] a mají vynikající přilnavost ke kovovému podkladu. Jejich oxidační a katalytické vlastnosti způsobují pasivační procesy na ocelovém podkladu, stejně jako sloučeniny obsahující těžké kovy, což umožňuje jejich nahrazení a snížení používání například chromanových inhibitorů [4] koroze. Předpokládá se také jejich využití jako elektrochemicky aktivních pigmentů [5] pro dosažení aktivace povrchu korodujícího ocelového podkladu a schopnost zastavit jeden z nejzávažnějších typů koroze, tzv. důlkovou korozi.

Vodivé polymery v sobě spojují elektrické chování typické pro polovodiče a materiálové vlastnosti [6] polymerů, které umožňují jednoduché zpracování. Mohou měnit svou strukturu, a tedy – v závislosti na odezvě okolního prostředí – i své fyzikální vlastnosti. Proto se jim nadsazeně říká inteligentní materiály. Předpoklad pro elektrickou vodivost [3] je konjugovaný systém dvojných vazeb a přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci.

Vzhledem k této práci je asi nejzajímavější aplikace [4] v nátěrových hmotách pro antikorozi úpravu povrchů. Dále je uvedeno jen pár z mnoha dalších současných i potenciálních využití vodivých polymerů. Mohou nahradit kompozitní vodivá plniva, kde je v nevodivé polymerní matrici rozptýlena složka odpovědná za vodivost – saze, grafit nebo uhlíková vlákna. Jedná se například o kompozity pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny nebo obaly.

Obecně lze říct, že wolframany jsou srovnatelně účinné inhibitory koroze železa [2] jako chromany a dusitaný. Na rozdíl od chromanů a dusitanů ale neoxidují ionty železa.

Z toho vyplývá, že primárním mechanismem inhibice není srážecí proces oxidačních a redukčních produktů kovu a inhibujících iontů pro vytvoření ochranného filmu stechiometrických oxidů. Pasivační inhibitory tedy nemusí být nutně oxidační činidla. Inhibice [7] se zdá být spojena s adsorpcí na rozhraní kov - roztok v závislosti na vlastnostech komplexu tvořeného inhibitorem a iontem kovu, spíše než na chemických vlastnostech kovu.

Materiál a metody

Připravené nátěrové filmy byly nanášeny na dva druhy ocelových panelů třídy 11. Rozměry panelů pro korozní zkoušky byly 150 x 100 x 0,9 mm a pro mechanické zkoušky 150 x 75 x 0,9 mm. Ocelové panely byly natřeny jednou vrstvou pomocí krabicového nanášecího pravítka se štěrbinou 200 μ m, zatímco ocelové panely pro mechanické zkoušky 250 μ m. Na nátěrových filmech byl uprostřed proveden svislý řez v délce 10 cm pro srovnání chování neporušeného nátěrového filmu.

Zrychlená cyklická zkouška v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO₂ byla provedena dle ČSN ISO 32 31. Při této zkoušce je zjišťována odolnost organického povlaku a vzdálenost koroze od řezu vůči korozním vlivům oxidu siřičitého a působení vody. V komoře byla téměř 100 %-ní relativní vlhkost. Celý cyklus byl ukončen po 1000 hodinách. Po vyhodnocení korozních projevů na nátěru byl nátěrový film odstraněn pomocí 20 %-ního roztoku hydroxidu sodného. Po jeho odstranění byly opět vyhodnoceny korozní projevy v ploše korozních panelů. Nakonec byla vypočítána hodnota celkové antikoroziční účinnosti jednotlivých nátěrů (vzorec 1).

Metoda pro hodnocení stupně tvorby puchýřků v ploše nátěru a puchýře v řezu nátěru bylo hodnoceno dle ASTM D 714 – 87. Vyhodnocované povrchy byly subjektivně porovnávány s fotografiemi vzorových příkladů, které je součástí normy ASTM D 1654 – 92. Hodnocení koroze kovu v řezu bylo provedeno dle normy ASTM D 1654 – 92. Metoda hodnocení stupně koroze v ploše podkladu bylo stanoveno metodou ASTM D 610 – 85. Výše uvedené metody hodnocení projevů korozních napadení podkladu a samotného filmu byly spojeny, a díky nim byla získána jedna hodnota celkové ochranné účinnosti. Pro její výpočet byl odvozen vzorec (1):

$$\text{Celková \u00c5ntikorozi\u00f1n\u00ed \u00fa\u00e7innost} = \frac{A+B+C+D}{4} \quad [\%] \quad (1)$$

- kde: A stupe\u00f1 puch\u00fd\u00f1kovat\u00e9n\u00ed v plo\u00e1e n\u00e1t\u00e9rov\u00e9ho filmu
B stupe\u00f1 puch\u00fd\u00f1kovat\u00e9n\u00ed v \u00fezu n\u00e1t\u00e9rov\u00e9ho filmu
C koroze kovov\u00e9ho podkladu
D koroze v \u00fezu na kovov\u00e9m podkladu

Mezi fyzik\u00e1ln\u011b - mechanick\u00e9 zkou\u00e1ky na ocelov\u00fdch panelech se \u00f1ad\u00ed odolnost proti \u00fa\u00e1deru, hlouben\u00ed, p\u00edlnavosti a ohybu.

Stanoven\u00ed odolnosti n\u00e1t\u00e9ru p\u00ed deformaci \u00fa\u00e1derem vypov\u00edd\u00e1 o p\u00edlnavosti filmu p\u00ed deformaci k podkladu a to z l\u00edcov\u00e9 strany plechu s n\u00e1t\u00e9rem dle \u00c5SN ISO 67 72.

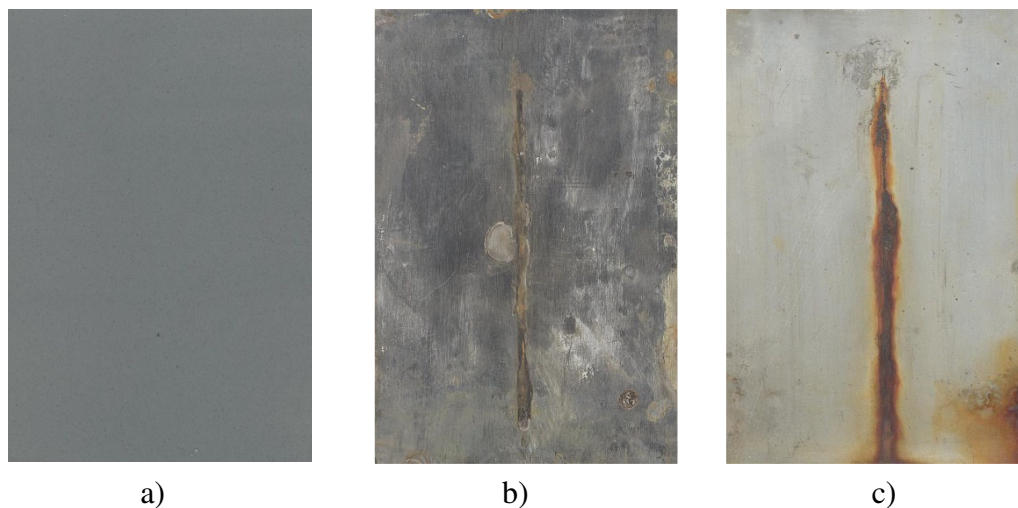
Stanoven\u00ed odolnosti filmu p\u00ed ohybu d\u00e1v\u00e1 informaci o schopnosti odol\u00e1vat deformaci neodlupovat se, netvo\u00edt puch\u00fd\u00f1ky a bylo provedeno dle \u00c5SN ISO 15 19.

Ze stanoven\u00ed odolnosti n\u00e1t\u00e9rov\u00e9ho filmu vypl\u00edv\u00e1 m\u00edra ta\u00d1nosti n\u00e1t\u00e9ru a bylo provedeno dle \u00c5SN ISO 24 09.

Stanoven\u00ed p\u00edlnavosti n\u00e1t\u00e9ru m\u00ed\u00f1\u00ed\u00d1kovou metodou d\u00e1v\u00e1 informace o zakotven\u00ed n\u00e1t\u00e9ru k povrchu nat\u00e9rov\u00e9ho podkladu dle \u00c5SN ISO 24 09.

Tabulka 1. Výsledky zrychlené korozní zkoušky v kondenzační komoře s SO₂ mlhou pro nátěry s obsahem wolframů s povrchovou úpravou PANI

Nátěr	Koroze v řezu [mm]	Koroze v ploše [%]	Puchýře v řezu	Puchýře v ploše	Celková antikorozní účinnost [%]
1% Fe ₂ WO ₆ /PANI	6,9	0,01	4MD	0	68
5% Fe ₂ WO ₆ /PANI	5,9	0,01	6MD	0	71
10% Fe ₂ WO ₆ /PANI	1,9	0,01	0	0	94
15% Fe ₂ WO ₆ /PANI	0,8	0,3	0	0	94
1% SrWO ₄ /PANI	7	0	6MD	0	68
5% SrWO ₄ /PANI	2,3	0,01	6M	0	80
10% SrWO ₄ /PANI	2,3	0,03	8F	0	86
15% SrWO ₄ /PANI	2,2	0,3	8F	0	85
1% ZnWO ₄ /PANI	6,3	0,01	4D	0	63
5% ZnWO ₄ /PANI	5,3	0,01	8MD	0	71
10% ZnWO ₄ /PANI	0,3	0,1	0	0	98
15% ZnWO ₄ /PANI	0,5	0,3	0	0	98



Obrázek 1. Vzor nátěrového filmu pro zrychlenou korozní zkoušku v kondenzační komoře s SO₂ mlhou pro nátěry 1 % Fe₂(WO₄)₃/PANI a) nátěrový film před vložením do komory b) ocelový panel po stažení nátěrového filmu c) nátěrový film po expozici 1000 hodin v komoře

Výsledky a diskuse

Po expozici v kondenzační komoře s SO₂ mlhou a odstranění nátěrového filmu se koroze v řezujevila u všech panelů (viz tabulka 1, obrázek 1). Nejvyšší hodnoty, a to 7 mm,

vykazoval ocelový panel opatřený nátěrovým filmem s obsahem 1 % $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{PANI}$ a 1 % $\text{SrWO}_4/\text{PANI}$. Koroze v ploše se neprojevila u nátěrů s obsahem 1 % $\text{SrWO}_4/\text{PANI}$. U ostatních nátěrů byla koroze v ploše téměř zanedbatelná a to do maximální hodnoty 0,3 %. Puchýře v řezu se nevyskytovaly pouze u nátěrů s obsahem 10% $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{PANI}$, 15 % $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{PANI}$, 10 % $\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ a 15 % $\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$. U všech ostatních nátěrů byly puchýře v řezu prokázány. V ploše nátěru se však osmotické puchýře nevyskytly u žádného připraveného nátěru.

Celková antikoroziční účinnost byla nejnižší u 1 % $\text{ZnWO}_4/\text{PANI}$ a to jen 63 %. Tato hodnota byla nízká díky osmotickým puchýřům. Naopak nejvyšší antikoroziční účinnosti dosáhl film s obsahem 10 % $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{PANI}$ a 10 % $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{PANI}$ to 94 %.

Provedené fyzikálně - mechanické zkoušky prokázaly, že celková odolnost je velmi vysoká a u všech připravených nátěrů se jeví jako 95 – 100 %. Lze tedy usuzovat, že povrchová úprava přispívá ke zlepšení mechanických vlastností.

Závěr

Bylo připraveno 12 nových modelových nátěrových hmot, které byly podrobeny antikorozičním a fyzikálně - mechanickým zkouškám. Provedená antikoroziční zkouška v komoře s SO_2 mlhou je jevila jako velmi účinná. Průměrná hodnota celkové antikoroziční účinnosti byla 81 %. Závěrem lze konstatovat, že je nutný další výzkum vodivých polymerů v souvislosti s použitím jiných objemových koncentrací či jiného pojiva.

Literatura

- [1.] LI, D., WANG, F., YU, X., WANG, J., LIU, Q., YANG, P., HE, Y., WANG, Y., ZHANG, M. *Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate*. Progress in Organic Coatings, 71, 2011, s. 302–309.
- [2.] KAMARAJ, K., KARPAKAM, V., SATHIYANARAYANAN, S., SYED AZIM, S., VENKATACHARI G. *Synthesis of tungstate doped polyaniline and its usefulness in corrosion protective coatings*. Electrochimica Acta, 56, 2011, s. 9262–9268.
- [3.] ARAUJO, W. S., MARGARIT, I. C. P., FERREIRA, M., MATTOS, O. R., LIMA NETO, P. *Undoped polyaniline anticorrosive properties*. Electrochimical Acta, 46, 2001, s. 1307-1312.
- [4.] PATIL, R. C., RADHAKRISHAN, S. *Conducting polymer based hybrid nano-composites for enhanced corrosion protective coating*. Progress in Organic Coatings, 57, 2006, s. 332-336.
- [5.] SYED AZIM, S., SATHIYANARAYANAN, S., VENKATACHARI, G. *Anticorrosive properties of PANI-ATMP polymer containing organic coating*. Progress in Organic Coatings, 56, 2006, s. 154-158.
- [6.] SABOKTAKIN, M. R., MAHARRAMOV, A. M., RAMAZANOV, M. A. *Synthesis and characterization of polyaniline/poly (p-hydroxyaniline)/ Fe_3O_4 magnetic nanocomposit*. Journal of Non - Oxide Glasses, 1, 2009, s. 211 – 215.
- [7.] DEYAB, M. A., ABD EL-REHIM, S. S. *Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl^- ion*. Electrochimica Acta, 53, 2007, s. 1754 – 1760.

Abstract

This paper examines the effectiveness of non-toxic anticorrosive pigments tungstate, which were coated by a layer of conductive polymer polyanilinphosphate. Conductive polymers currently belong among the tested substances in many fields and because of its lack of toxicity and high stability, their use is also found in paint. The binder used was an epoxy resin.

The aim of this study was to evaluate the effect of inorganic pigments coated with conductive polymers to corrosion rate by using the physico-mechanical tests and accelerated corrosion tests.