

PŮSOBENÍ NEIZOMETRICKÝCH PIGMENTŮ V NÁTĚROVÝCH HMOTÁCH PRO TĚŽKOU KOROZNÍ OCHRANU

ANDRÉA KALEDOVÁ, PETR KALENDA
a JAROMÍR ŠŇUPÁREK

*Oddělení nátěrových hmot a organických povlaků, Ústav polymerních materiálů, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 532 10 Pardubice
e-mail: andrea.kalendova@upce.cz*

Došlo dne 14.IX.2002

Klíčová slova: neizometrický pigment, antikorozní pigment, bariérová ochrana, adhezí mechanismus, korozní testy, spekularita, železitá slída, kritická pigmentová koncentrace

Obsah

1. Úvod
2. Výchozí předpoklady – volba pojiva
 - 2.1. Polyurethanová pojiva
 - 2.2. Epoxidová pojiva
 - 2.3. Alkydová pojiva
3. Výchozí předpoklady – volba neizometrických pigmentů
 - 3.1. Železitá slída
 - 3.2. Muskovit
 - 3.3. Grafit
4. Experimentální část
5. Výsledky a diskuse
6. Závěr

1. Úvod

Ochrana kovů před stále probíhající korozí je aktuálním problémem tohoto století. Se zvyšující se industrializací života podléhá stále větší množství kovů korozi a je znehodnocováno. Koroze je přirozeným jevem, při kterém kov přechází do stavu energeticky výhodnějšího, tedy do formy oxidů. Rychlost a průběh koroze kovů ovlivňuje řada faktorů, jako je znečišťování atmosféry látkami podporujícími korozi.

Zachování kovů v čisté formě je možné pouze jejich ochranou. Jednou z možných cest je ochrana pomocí organických povlaků, která zabezpečuje chemickou nebo elektrochemickou reakci antikorozního pigmentu se samotným kovem nebo s povlakem, který je pronikán korozním prostředím. V tomto případě se jedná o základní antikorozní nátěry. Jelikož kovový materiál nelze účinně chránit pouze jednou vrstvou, je nutné vytvořit systém několika vrstev. Vrchní vrstva nátěrového systému má zabezpečit především ochranu základního antikorozního nátěru před degradací vlivem UV slunečního záření, má také významnou funkci antikorozní. V této souvislosti mluvíme o bariérové ochraně, což je způsob ochrany spočívající v zamezení průniku korozních látek

z okolí k podkladovému kovu. Účinnou bariéru lze vytvořit pouze z pojiva velice málo propustného pro kapaliny a plyny; tuto funkci lze zvýšit použitím neizometrických, tedy destičkových nebo také listkových pigmentů. Mechanismus aktivního antikorozního působení nátěrů lze s mechanismem bariérovým kombinovat i v jednovrstevném systému, v němž musí být oba tyto mechanismy obsaženy.

Významným ochranným faktorem jsou i adhezí vlastnosti ochranných nátěrů¹. Jak s adhezí nátěrů k podkladu, tak i s adhezí jednotlivých vrstev mezi sebou jsou úzce spojeny jevy, jako je vznik osmotických puchýřků, odlupování a praskání nátěrových filmů. Zlepšení mechanických vlastností použitím vhodných pigmentů zvyšuje odolnost nátěrů při teplotních změnách a při mechanickém namáhání. Souvislost s ochrannou antikorozní funkcí nátěru spočívá v předpokladu, že pokud nedojde k mechanickému narušení ochranného filmu, pak koroze podkladu neproběhne. Samotná logika protikorozní ochrany vychází z vytvoření takové bariéry pomocí nátěrů, která izoluje neprodyšně kovový podklad od okolního prostředí².

2. Výchozí předpoklady – volba pojiva

2.1. Polyurethanová pojiva

Tímto pojmem rozumíme polymery vzniklé reakcí více-funkčních isokyanátů s polyalkoholy. Vlastnosti vytvrzených polyurethanů lze ovlivnit volbou isokyanátové i hydroxylové složky a poměrem reagujících složek³. Složka obsahující hydroxylové skupiny může být na bázi polyesteru nebo akrylátu, isokyanátová složka může být alifatického nebo aromatického charakteru. Alifatické typy jsou na rozdíl od aromatických typů velice odolné vůči UV slunečnímu záření. Polyesteru jsou snáze zmydelnitelné než akryláty.

Moderními typy polyurethanů jsou jednosložkové (tzv. 1-K) polyurethany, které vytvrzují působením vzdušné vlhkosti za vzniku zesíťovaných struktur. Základní složkou je polyurethan – isokyanátový adukt, terminovaný isokyanátovými skupinami (schéma 1). Tento adukt reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku aminu (schéma 2). Nezareagované isokyanátové skupiny okamžitě s tímto aminem reagují, což vede již k síťování a vzniku biuretů (schéma 3).

Výhodou jednosložkových polyurethanů je možnost aplikace i za velice nízkých teplot a vysokých vlhkostí okolního prostředí. Tato pojiva si zachovávají vysokou chemickou odolnost, která je vlastní celé skupině polyurethanů.

2.2. Epoxidová pojiva

Epoxidy patří díky svým vynikajícím vlastnostem k pojivům vhodným pro nátěry použitelné i pro těžkou korozní ochranu. Propůjčují nátěrům vynikající adhezi, chemickou odolnost a tvrdost, ale i pružnost a houževnatost. Většina typů epoxidů vychází z pryskyřic na bázi glycidyletherů vzniklých reakcí dianu s epichlorhydrinem. Vytvrzování těchto prysky-

říc je možné řadou způsobů, z nichž nejpoužívanější jsou reakce s aminoamidy nebo polyaminy. Oxiranová skupina reaguje ochotně již za normální teploty s primárními i sekundárními alifatickými aminy za vzniku trojrozměrné zesítěné struktury⁴ (schéma 4). Nevýhodou epoxidových pryskyřic dianového typu je jejich aromatická povaha, a tím snížená odolnost k UV slunečnímu záření.

2.3. Alkydová pojiva

Tímto pojmem se rozumí polyester modifikovaný nenasyčenými vyššími mastnými kyselinami. Již z tohoto vymezení je patrné, že z uvedených pojmů má nejvyšší sklon k hydrolyze. Díky esterovým vazbám v hlavním řetězci molekuly alkydu jsou tato pojiva poměrně snadno degradována při expozici atmosférickým vlivům. I přes tyto nevýhody jsou alkydové pryskyřice často používaným pojivem pro nátěrové hmoty určené pro méně náročné aplikace⁵. Modifikované alkydové pryskyřice lze znázornit jako struktury na schématu 5.

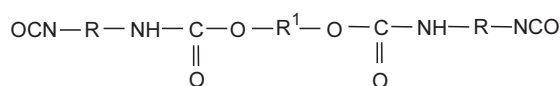


Schéma 1

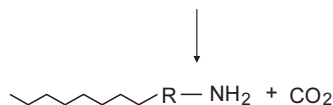
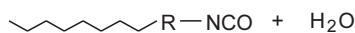


Schéma 2

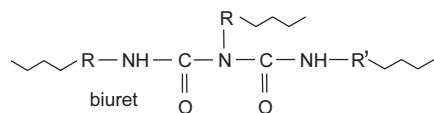
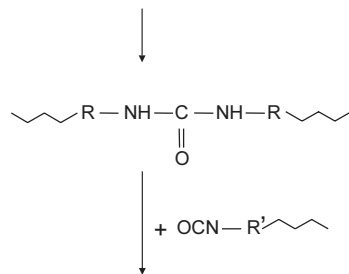
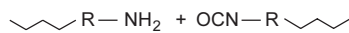


Schéma 3

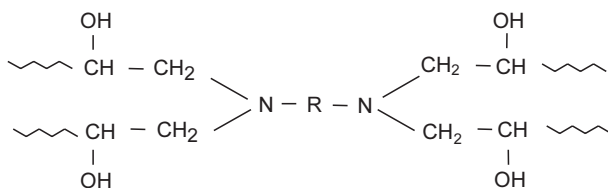


Schéma 4

Tvorba filmu probíhá u alkydů oxypolymerační cestou, přes dvojné vazby na bočních větvích mastných kyselin. V těsné blízkosti dvojné vazby jsou s kyslíkem vytvářeny hydroperoxidy, které se rozpadají vlivem katalyzátorů (sikativů) na radikály schopné síťovacích reakcí.

3. Výchozí předpoklady – volba neizometrických pigmentů

3.1. Železitá slída

Železitá slída je přírodní materiál známý jako spekularit nebo také lístkový hematit. Na rozdíl od jiných oxidů železa (červených, žlutých, černých) má pravidelnou destičkovitou strukturu podobnou muskovitu. Tyto struktury se vytvářely v geologickém období karbonu, kdy vlivem geologických zlomů působily na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vysoké tlaky, které způsobily přeměnu na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s lamelární strukturou⁶.

Mechanismus působení železité slídy v nátěrovém filmu je vysvětlován tvorbou bariéry. Tato bariéra má podobu překrývajících se prostorově orientovaných částic, které znemožňují průnik korozního prostředí nátěrem směrem ke chráněnému podkladu⁷. Obr. 1 uvádí rozdíl mezi průnikem kapalného korozního prostředí nátěrem pigmentovaným izometrickými pigmenty a filmem s neizometrickými pigmenty, např. železitou slídou⁸.

Pro zabezpečení účinné funkce železité slídy v nátěrovém filmu je nutné dodržet tři základní předpoklady:

- její optimální koncentraci v nátěrovém filmu,
- účinnou dispergaci v pojivu (rozrušení aglomerátů a agregátů),
- ostatní složky nesmějí negativně ovlivnit funkci železité slídy v nátěru.

Kromě přírodních typů železité slídy lze použít i pigment připravený synteticky. V České republice byly úspěšně syntetizovány pigmenty stejného chemického složení a tvaru částic, jaké mají typy přírodní.

3.2. Muskovit

Podobnou neizometrickou destičkovitou strukturu má i muskovit, který ale po chemické stránce patří mezi křemičitany. Nejrozšířenějším typem je muskovit o přibližném chemickém

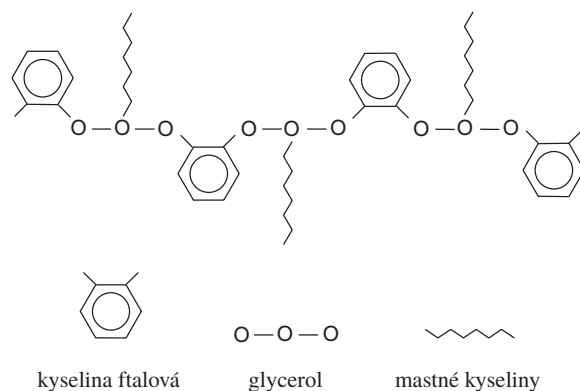
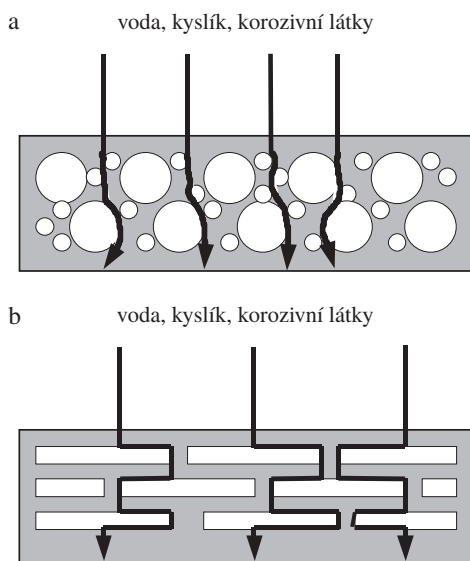


Schéma 5



Obr. 1. Difuze kapalného prostředí nátěrovým filmem s různými typy pigmentů; film pigmentovaný izometrickými (a) a neizometrickými (b) částicemi

složení $K_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 \cdot 2 H_2O$. Existuje ovšem celá řada typů lišících se množstvím a druhem kationtů, způsobujících charakteristické zbarvení částic.

Jedná se o pigment vyznačující se vysokou chemickou a tepelnou odolností a sklonem k vyztužení pojiva. Částice používané v nátěrových hmotách mají oproti železitě slídě daleko menší rozměry. Bariérový ochranný efekt se často neuplatní v takové míře, jak by se dalo očekávat.

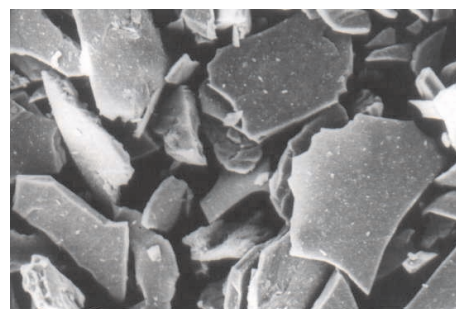
3.3.3. Grafít

Mřížka grafitu je tvořena hexagonální strukturou uhlíku. Přírodní grafít lístkovité struktury bývá na rozdíl od syntetického elektrografitu často znečištěn různými příměsími. Grafít lze použít do vrchních vrstev nátěrových systémů jako pigment s vysokou chemickou a světelnou stálostí. Tento pigment má rovněž schopnost uspořádat se do bariérových lamelárních struktur. Díky své elektrické vodivosti je ovšem nebezpečný pro základní nátěry, které jsou v těsném spojení s ocelovým podkladem. Může zde dojít vlivem elektrochemické reakce ke vzniku a rychlému průběhu koroze oceli.

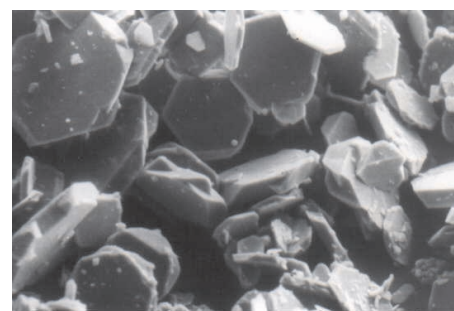
4. Experimentální část

Nátěrové hmoty obsahující neizometrický pigment byly formulovány tak, aby byla vytvořena řada od 0 obj.% obsahu tohoto pigmentu až do 40 obj.% na nátěrovou hmotu (0, 5, 10, 20, 25, 30, 40 obj.%). Celkové množství pigmentu v nátěrových hmotách bylo doplněno oxidem titaničitým tak, aby výsledná hodnota PVC/CPVC = 0,6, resp. 60 obj.% (PVC – Pigment Volume Concentration, CPVC – Critical Pigment Volume Concentration).

Pro alkydový systém bylo použito komerčního alkydového pojiva Fenalkyd KLD (modifikovaný alkyd) (Spolche-



Obr. 2. Snímek pigmentu IRONOR P-ZB (Minko, SR) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500×); složení oxid železitý – lamelární, hustota $4,78 \text{ g.cm}^{-3}$, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 21 g, pH 7,3, rozpustnost ve vodě 0,130 %, specifický povrch (BET-isoterma) $1,1638 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, medián distribuce velikosti částic $63,05 \mu\text{m}$



Obr. 3. Snímek pigmentu MIOX – syntetický (ÚACH AV ČR Řež) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500×); složení oxid železitý – lamelární, hustota $5,22 \text{ g.cm}^{-3}$, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 27 g, pH 7,0, rozpustnost ve vodě 0,100 %, specifický povrch (BET-isoterma) $0,3731 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, medián distribuce velikosti částic $20,7 \mu\text{m}$

mie a.s., Ústí nad Labem). Tento alkyd byl sikativován kobalt-natou solí kyseliny 2-ethylhexanové. Epoxidová nátěrová hmota byla formulována na bázi epoxidové pryskyřice DER 353 (epoxid modifikovaný glycidyletherem) (Daw Plastics, Německo). Tvrdidlem byl Polypox H34 (modifikovaný alifatický polyamin) (V. Prümmer Polymer-Chemie GmbH, Německo). Pro polyurethanovou nátěrovou hmotu bylo zvoleno pojivo na bázi Desmoduru E21, E14, MT a Zusatzmittel OF (jednokomponentní pojivový systém) (Bayer AG, Leverkusen, Německo). Vybraná pojiva jsou typickými představiteli studovaných pojivových systémů.

Z neizometrických pigmentů byly v práci použity: lamelární oxid železitý (obr. 2 a 3), muskovit (obr. 4) a grafít (obr. 5).

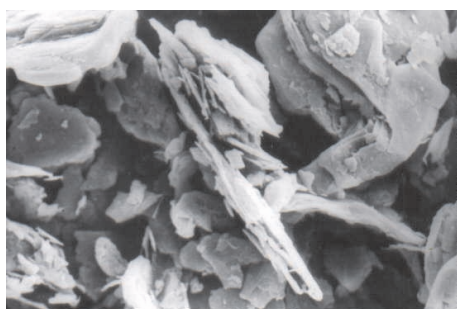
Pro zajištění konstantní pigmentace nátěrů bylo použito izometrického pigmentu oxidu titaničitého:

Ti-PURE R 902 (Dupont, USA)
složení: TiO_2 – rutilový typ
hustota: $4,10 \text{ g.cm}^{-3}$
spotřeba oleje: 23 g/100 g

Nátěrové hmoty byly připraveny disperzací pigmentů a pojiv za přítomnosti dispergačních aditiv v atritoru se skleněnou balotinou, při 800 otáčkách za minutu po dobu dvaceti minut. Použitý dispergační proces odpovídá průmyslovým parametřům. Po naředění na aplikační viskozitu byly na ocelových



Obr. 4. Snímek pigmentu MICA SGF 20 (Aspanger, Rakousko) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500 $\times$); složení orthokřemičitan hlinitodraselný $K_2O \cdot 2 H_2O \cdot 3 Al_2O_3 \cdot SiO_2$, hustota: 2,85 g.cm $^{-3}$, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 41 g, pH 9,5, specifický povrch (BET-isoterma) 7,5194 m 2 .g $^{-1}$, medián distribuce velikosti částic 14,50 μ m



Obr. 5. Snímek pigmentu GRAFIT (Rudné doly Jeseník, ČR) z elektronového rastrovacího mikroskopu (zvětšení 500 $\times$); složení lístkovitá hexagonální modifikace uhlíku, hustota 2,20 g.cm $^{-3}$, spotřeba oleje na 100 g pigmentu 79 g, pH 7,0, specifický povrch (BET-isoterma) 3,7291 m 2 .g $^{-1}$, medián distribuce velikosti částic 19,70 μ m

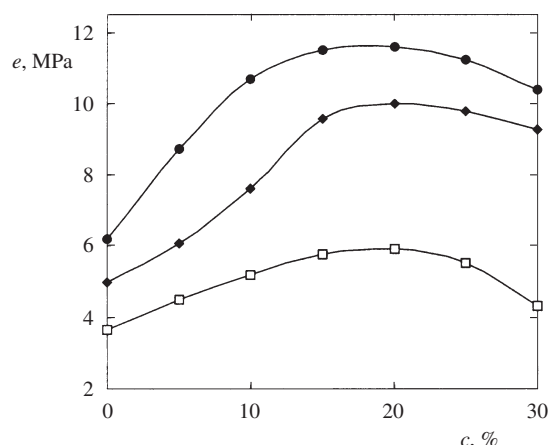
panelech připraveny pomocí aplikátoru nátěrové filmy. Testy byly prováděny až po třicetidenním kondicionování při standardních podmínkách v klimatizačním boxu.

5. Výsledky a diskuse

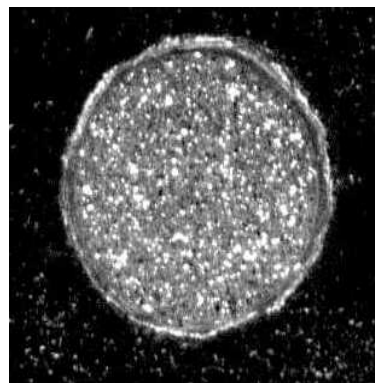
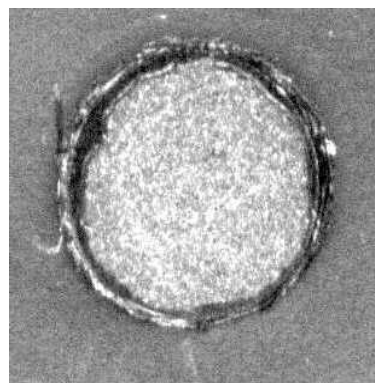
Pro ochranné vlastnosti nátěrů je velice důležitá adheze filmu k podkladovému kovu. Z těchto důvodů byla sledována adheze odtrhovou metodou. Z obr. 6 je patrný pozitivní vliv rostoucí objemové koncentrace železitě slídy na zlepšení adheze. K lomu nedocházelo na rozhraní povlak–podklad, ale spíše v samotném filmu, byla tedy porušena kohezní složka adheze. Tento výsledek potvrzuje předpoklady, že lamelární pigmenty vyztužují nátěrový film. Pojem adhezně-bariérové působení železitě slídy je zcela na místě.

Na obr. 7 je zachycen charakter lomu při odtrhové zkoušce přilnavosti s uvedením příslušné síly nutné k odtrhnutí.

Vyztužení nátěrových filmů lamelárními částicemi železitě slídy musí mít vztah k propustnosti těchto filmů pro vodní páru. Výsledky sledování koeficientu difuzního odporu μ (metoda suchého kelímku) pro vodní páru u alkydových, epoxidových i polyurethanových nátěrů pigmentovaných železitou slídou vykazují trend zvyšování této hodnoty s koncentrací pigmentu. Při určité koncentraci lamelárního pigmentu do-



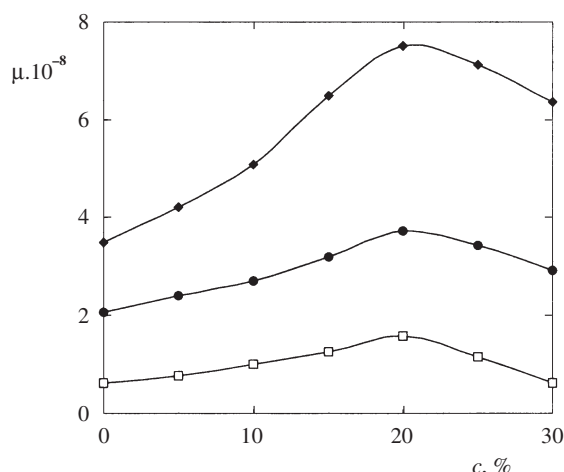
Obr. 6. Přilnavost (e) alkydového a polyurethanového nátěru v závislosti na objemové koncentraci (c) železitě slídy; ● polyurethan, □ alkyd, ◆ epoxid



Obr. 7. Snímky převážně kohezních lomů u vybraných nátěrů s významnou koncentrací železitě slídy

chází ke snižování hodnoty μ , propustnost filmu pro vodní páru opět roste. Při úvaze, že při kritické objemové koncentraci pigmentu (CPVC) obecně dochází k podstatným změnám vlastností, je zde nalezena paralela; navrhuje se proto označovat tuto hodnotu jako kritickou objemovou koncentraci lamelárního pigmentu (CLPVC – Critical Lamellar Pigment Volume Concentration).

Zlom v průběhu závislosti koeficientu difuzního odporu



Obr. 8. Závislost koeficientu difuzního odporu (μ) jednosložkového polyurethanového nátěru na objemové koncentraci (c) železitých slíd; ● polyurethan, □ alkyd, ◆ epoxid

na koncentraci lze vysvětlit snížením schopnosti orientace částic do rovin rovnoběžných s podkladem, a to vlivem velkých lamelárních částic železitých slíd. Nevhodná orientace lamelárních částic naruší homogenitu filmu a také zvýší průnik vodní páry v okolí částic vyčnívajících z nátěrového filmu (obr. 8). Tabulka I uvádí naměřené hodnoty μ pro studované pigmenty a pojivové systémy.

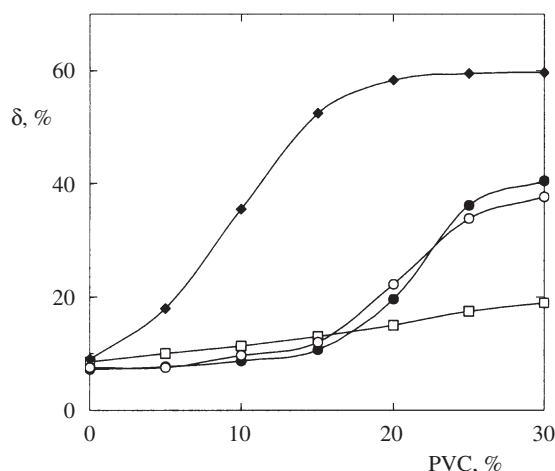
Hodnota kritické koncentrace lamelárního pigmentu byla pro jednotlivé lamelární pigmenty stanovena experimentálně z difuzních odporů pro nátěrové filmy a z výsledků stanovení adheze k podkladovému materiálu:

železitá slída (přírodní)	CLPVC = 20 %
železitá slída (syntetická – Miox)	CLPVC = 20 %
muskovit	CLPVC = 25 %
grafit	CLPVC = 35 %

Tabulka I

Koeficient difuzního odporu pro alkydový, epoxidový a jednosložkový polyurethanový nátěr pigmentovaný muskovitem, grafitem a syntetickou železitou slídou (Miox)

Pojivový systém/ pigment	Koeficient difuzního odporu $\mu \cdot 10^{-8}$							
	0 %	5 %	10 %	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %
Alkyd/								
Muskovit	0,61	0,65	0,68	0,83	0,95	1,23	1,17	–
Grafit	0,61	0,69	0,73	0,71	0,71	0,86	0,92	1,13
Miox	0,61	0,64	0,91	1,13	1,41	1,06	0,85	–
Epoxid/								
Muskovit	3,48	3,80	4,42	4,95	6,37	6,56	6,13	–
Grafit	3,48	3,76	3,75	3,92	4,64	4,92	5,37	5,68
Miox	3,48	4,53	5,18	6,62	7,45	6,82	6,05	–
Jednosložkový polyurethan/								
Muskovit	2,07	2,25	2,72	2,89	3,29	3,40	3,15	–
Grafit	2,07	2,15	2,28	2,27	2,44	2,68	2,84	2,95
Miox	2,07	2,45	2,94	3,38	3,63	3,12	2,85	–



Obr. 9. Schopnost zachování lesku (δ) jednosložkové polyurethanové nátěrové hmoty v závislosti na PVC lamelárního pigmentu; ● železitá slída (přírodní), □ muskovit, ◆ grafit, ○ železitá slída (syntetická – Miox)

Hodnoty CLPVC se vztahují k pigmentové složce a nejsou závislé na pojivu.

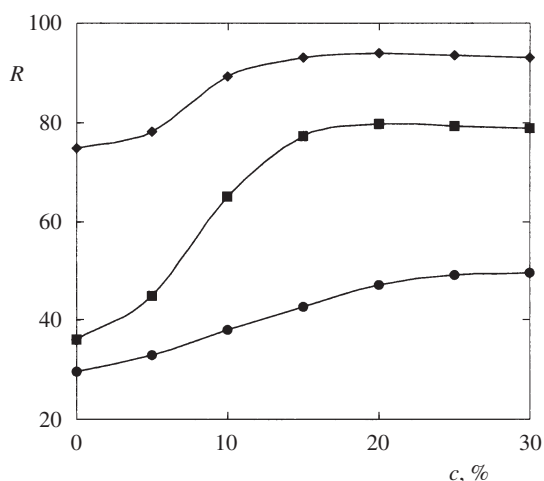
Kromě adheze a propustnosti pro vodní páru mají listkovité pigmenty také ochrannou funkci před působením UV (slunečního) záření. Proto byla sledována změna lesku pro nátěry pigmentované lamelárními pigmenty, které byly exponovány 800 hodin pod xenonovou výbojkou. Změna lesku je vyjádřena jako procento zachování lesku po expozici UV zářením. Pro UV test nátěrů byl použit pouze pojivový systém jednosložkového polyurethanu, který má alifatickou, tedy proti UV záření odolnou strukturu. U alkydových, a především epoxidových nátěrů nelze předpokládat použití ve vrchní vrstvě nátěrového systému, jelikož obě pojiva jsou aromatické povahy. Alkydové i epoxidové nátěry musí být vždy překryty vrstvou nátěru alifatické povahy, tvoří tedy mezivrstvu nátěrového systému.

Ze závislostí uvedených na obr. 9 je patrné, že největší schopnost odolávat UV záření a také chránit pojivo mají grafit a železitá slída. Muskovit vůbec nevykazuje tyto ochranné vlastnosti, což je patrné z průběhu závislosti s velice nízkou směrnici. Závislost změny lesku na koncentraci muskovitu v nátěrovém filmu vystaveném UV záření je téměř nevýznamná.

Lamelární pigmenty, které mají schopnost působit v nátěrových hmotách adhezně-bariérovým antikoročním mechanismem, je také nutné studovat z hlediska samotné ochrany kovů před korozí. Zrychlené korozní testy v kondenzační SO_2 komoře⁹ a v solné komoře¹⁰ poskytují nejlepší představu o procesech průniku korozivního prostředí nátěrem¹¹. Výsledky jsou uvedeny v následujících obrázcích 10 a 11 jako celková antikorozní účinnost. Celková antikorozní účinnost systému je hodnota kvantifikující výsledky korozních testů a zahrnuje:

- korozní selhání v okolí řezu,
- vznik osmotických puchýřků,
- korozi oceli pod nátěrem.

Detailní popis námi navrženého výpočtu této hodnoty je uveden v práci¹².



Obr. 10. Závislost antikoroziční účinnosti (R) nátěrů pigmentovaných železitou slídou na její koncentraci (c) při expozici 800 hodin v solné komoře; ◆ epoxid, ● alkyd, ● polyuretan

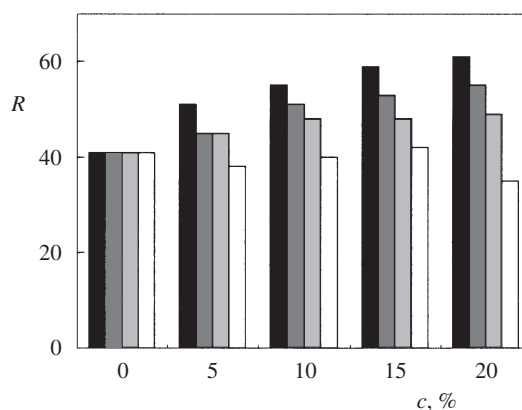
Je nutné si uvědomit, že chloridové ionty poměrně špatně difundují nátěrovým filmem. Studované nátěry pigmentované lamelární železitou slídou mají velice dobré výsledky. Rovněž velice dobrých výsledků bylo dosaženo u epoxidových dvousložkových nátěrů, které vykazují nejvyšší antikoroziční účinnost již od 15 obj.%. Další průběh je konstantní, nezávislý na koncentraci lamelárního pigmentu.

Z výsledků získaných v kondenzační komoře s obsahem SO_2 jsou zajímavé rozdíly mezi jednotlivými nátěry na různé pojivové bázi při konstantním obsahu lamelárního pigmentu. Pro názornost byla zvolena koncentrace 20 obj.% lamelárního pigmentu v nátěru. Na obr. 12 jsou uvedeny výsledky s železitou slídou, muskovitem, grafitem a syntetickou železitou slídou.

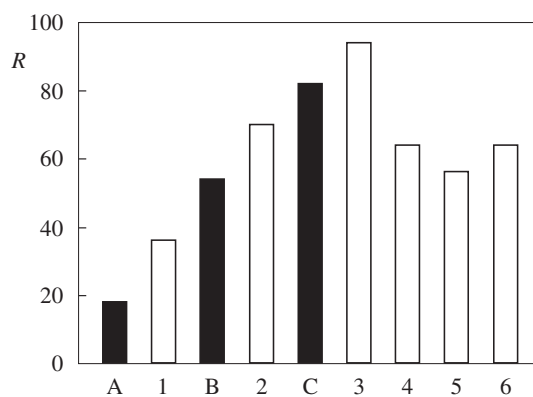
Z těchto výsledků je patrné, že největšího nárůstu antikoroziční ochranné funkce nátěrů je dosaženo při použití železitě slídy. Přírodní železitá slída (obr. 12, sloupec 2) vykazuje lepší ochranné vlastnosti v nátěrech než železitá slída syntetická (obr. 12, sloupec 6). U všech pojivových systémů došlo přídavkem železitě slídy k podstatnému zlepšení funkce nátěru. Při použití grafitu nedošlo podle výsledků testů v kondenzační komoře k žádnému zlepšení, muskovit a synteticky připravená železitá slída vykazují obdobné výsledky.

Byly prokázány vysoké bariérové ochranné vlastnosti dvousložkového epoxidového nátěru, a podle očekávání také nižší bariérové vlastnosti jednosložkové polyurethanové a alkydové nátěrové hmoty. Na obr. 13 jsou uvedeny dva příklady koroze zkušebních panelů exponovaných 400 hodin v kondenzační komoře s SO_2 , které chrání jednosložkový polyurethanový nátěr s různou pigmentací.

Na obr. 14 je zachyceno uložení částic železitě slídy v pojivu. Je patrné lamelární uložení částic, které velice dobře působí bariérově a vytváří překážku při průniku korozivního kapalného prostředí filmem směrem k chráněnému kovovému podkladu. Na pravé straně je také patrný homogenní vrchní film, ze kterého částice nevystupují na povrch. Pouze v takovémto případě je zaručena bariérová ochrana. Korozní prostředí nemůže podél částic difundovat z povrchu filmu k podkladu.

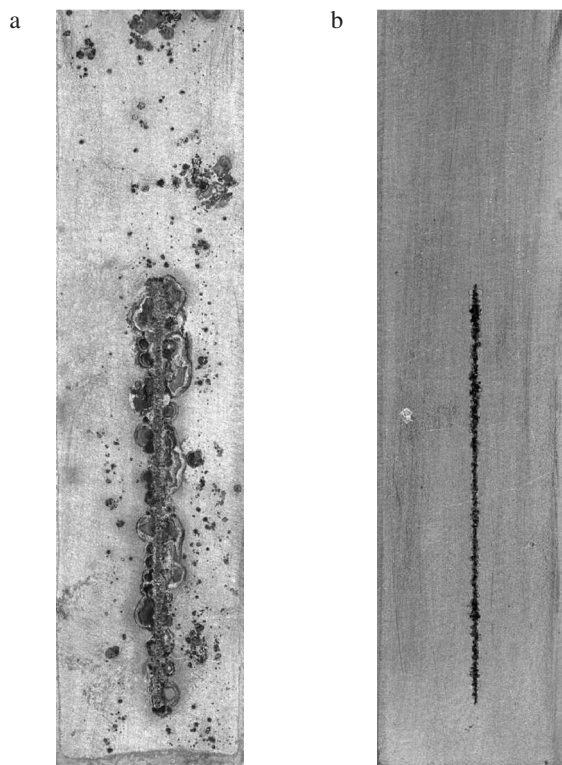


Obr. 11. Výsledky antikoroziční účinnosti (R) jednosložkových polyurethanových nátěrů na koncentraci (c) lamelárních pigmentů po expozici 1000 hodin v solné komoře; ■ železitá slída, ■ Miox, ■ muskovit, □ grafit



Obr. 12. Výsledky antikoroziční účinnosti (R) nátěrů po expozici v kondenzační SO_2 komoře při obsahu 20 obj.% lamelárního pigmentu v nátěru; A – alkyd bez pigmentu, B – jednosložkový polyuretan bez pigmentu, C – dvousložkový epoxid bez pigmentu, 1 – alkyd + železitá slída, 2 – jednosložkový polyuretan + železitá slída, 3 – dvousložkový epoxid + železitá slída, 4 – jednosložkový polyuretan + muskovit, 5 – jednosložkový polyuretan + grafit, 6 – jednosložkový polyuretan + syntetická železitá slída

Lístkovité neizometrické pigmenty mají, jak bylo uvedeno výše, vliv na adhezně-bariérové a UV-stabilizační funkce nátěrů. Spojením korozního testu v kondenzační SO_2 komoře s expozicí UV záření byly získány významné výsledky. Nátěry byly nejprve exponovány UV záření xenonové výbojky po dobu 800 hodin a následně byly exponovány 200 hodin v kondenzační komoře. Na obr. 15 je uvedena závislost antikoroziční ochranné účinnosti pro alkydovou nátěrovou hmotu na objemové koncentraci železitě slídy. Při koncentraci železitě slídy kolem 15 obj.% dochází k prudkému nárůstu ochranné funkce. Tento výsledek je způsoben dotvrzením nátěrů vlivem UV záření. Vliv železitě slídy je pak významnější, jak je patrné z průběhu křivky. Alkydové nátěry jsou vlivem UV záření dotvrzovány mechanismem autooxidačního síťování pojiva. U epoxidů a polyurethanů probíhá síťující proces polyaditivními reakcemi mezi epoxidovou skupinou a polyaminem,



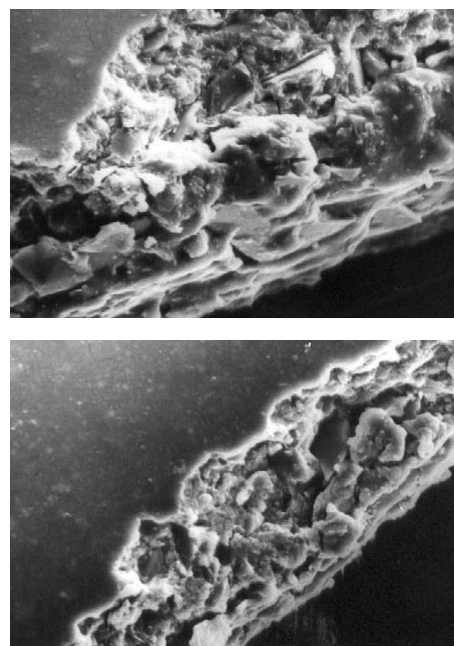
Obr. 13. Panely s jednosložkovým polyurethanovým nátěrem pigmentovaným železitou slídou po 400 hodinách expozice v kondenzační SO_2 komoře; a – PVC železitě slídy = 0 %, b – PVC železitě slídy = 20 %

respektive mezi isokyanátovou skupinou a vzniklým aminem. Na tyto reakce nemá UV záření vliv.

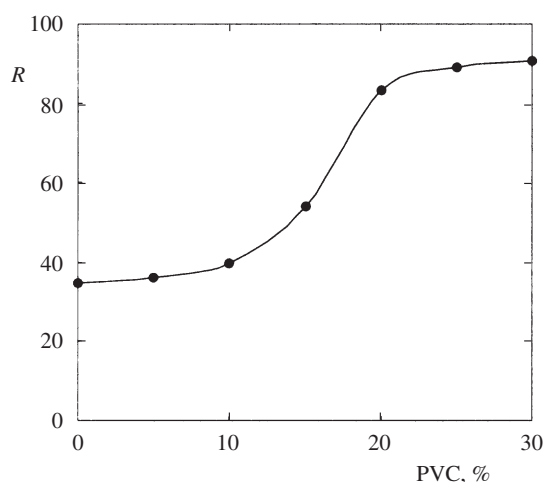
Tento výsledek dokládá již známé praktické zkušenosti, podle nichž ochranné vlastnosti řady nátěrů jsou při atmosférické expozici ve venkovním prostředí daleko lepší, než jak by nasvědčovaly výsledky urychlených korozních testů. Kombinací UV-expozice a korozního testu se nejlépe simulují reálné podmínky, ve kterých jsou nátěry při konečné aplikaci používány.

6. Závěr

Bariérově působící destičkové – neizometrické pigmenty mají v nátěrech významnou funkci antikorozi, ale i funkci spočívající v ochraně pojiva před UV zářením. Významné je zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností nátěrů, a to především zvýšení adheze k podkladovému substrátu. Právě vyšší adheze je úzce spojena i s antikorozním působením nátěrů. Čím je vyšší adheze, tím je nižší sklon ke tvorbě osmotických puchýřů, a tedy i k podkorodování. Antikorozní vlastnosti těchto neizometrických pigmentů spočívají především ve snížení rychlosti difuze korozního prostředí filmem směrem k podkladovému kovu. Existuje limitní koncentrace neizometrických pigmentů, při které jsou vlastnosti nátěru optimální (CLPVC). Pro přírodní železitou slídu je tato koncentrace kolem 20 obj.%, pro syntetickou železitou slídu Miox 20 obj.%, pro muskovit 25 obj.% a grafit 35 obj.%. Z hlediska



Obr. 14. Řez a povrch alkydového nátěru pigmentovaného železitou slídou (zvětšeno 500 $\times$)



Obr. 15. Závislost antikorozní účinnosti (R) alkydové nátěrové hmoty na objemové koncentraci PVC železitě slídy po expozici 800 hodin UV záření a 200 hodin v kondenzační SO_2 komoře

antikorozních účinků je železitá slída účinnějším pigmentem než muskovit a grafit. Muskovit zvyšuje antikorozní vlastnosti nátěrů, ale nedosahuje vlastností železitě slídy. Porovnáním přírodní a syntetické železitě slídy nebyly zjištěny prokazatelné výhody synteticky získaného pigmentu, při dostatečné kapacitě ložisek železitě slídy není zatím nutné uvažovat o její výrobě.

Lze tedy konstatovat, že epoxidový i polyurethanový nátěr pigmentovaný železitou slídou při její optimální koncentraci podstatně zvýší antikorozní vlastnosti především vrchních nátěrů nebo nátěrů určených jako vrstva mezi základním

a vrchním nátěrem v systémech pro těžkou korozní ochranu (korozní prostředí klasifikované jako C4, C5). Tyto nátěry je vždy nutné kombinovat s vhodným základním nátěrem, např. pigmentovaným zinkovým prachem. Pro méně korozně náročné aplikace je vhodný také alkydový systém pigmentovaný železitou slídou.

Práce vznikla za podpory MŠMT v rámci řešení výzkumného záměru MSM 2531 00001.

LITERATURA

1. Krongauz V. V., Schmid S. R., Vandeberg J. T.: *Prog. Org. Coat.* 26, 145 (1995).
2. Johnson W. C.: *J. Coat. Technol.* 66, 47 (1994).
3. Jacobs P. B., Mertes H., Dearth R. S.: *Eur. Coat. J.* 1996 (9), 594.
4. Kalenda P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 2235 (1992).
5. Kalenda P.: *Polym., Paint Colour J.* 37, 88 (1991).
6. Wiktorek S., John J.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 66, 155 (1983).
7. Bishop D. M.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 64, 57 (1981).
8. Kalendová A.: 3rd *International Conference on Inorganic Pigments and Binders, Ústí nad Labem, 1999*. Sborník str. 10. Ústí nad Labem 1999.
9. ISO 6270:1980 *Determination of resistance to humidity – Continuous condensation*.
10. ISO 7253:1996 *Determination of resistance to neutral salt spray fog*.
11. Kalendová A.: *Anti-Corros., Methods Mater.* 45, 345 (1998).
12. Kalendová A.: *Pigm. Resin Technol.* 27, 225 (1998).

A. Kalendová, P. Kalenda, and J. Šňupárek (*Department of Paints and Organic Coatings, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice*): **Effects of Nonisometric Pigment Particles in Organic Coatings for Corrosion Protection**

The paper deals with the effects of nonisometric pigments on anticorrosion properties of coating films. Optimum concentrations of iron mica, muscovite, and graphite in coatings were determined. The results obtained with the natural iron mica were compared with those obtained for the synthetic product. Epoxy resins, polyurethane, and alkyd resins were used in the coatings. Pigmentation with iron mica considerably enhances the protection function of top coatings in corrosive media.