

Evaluation of the suitability of new functional dispersing and wetting agents for modification of waterborne anticorrosive paints by electrochemical impedance spectroscopy

Ocena przydatności nowych funkcjonalnych środków dyspergująco-zwilżających do modyfikacji wodorocieńczalnych farb antykorozyjnych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS

DOI: 10.15199/62.2024.5.3

*Newly developed dispersing and wetting agents with hydrophobic properties were used as a component of waterborne anticorrosive paints. Their effect on the stability of the paint during storage was studied by measuring viscosity changes and on the barrier properties of the obtained coatings by electrochem. impedance spectroscopy (EIS). The application of the EIS method to optimize paint components was presented. Comparative studies were carried out using similar com. dispersants. The use of Na acrylic acid/*n*-butyl acrylate copolymer improved the barrier properties of the paint, compared to com. available dispersants.*

Keywords: dispersing and wetting agents, waterborne anticorrosive paints, EIS

Opracowano i przebadano aplikacyjnie nowe środki dyspergująco-zwilżające o charakterze hydrofobowym, w celu oceny możliwości ich potencjalnego zastosowania do wodorocieńczalnych farb antykorozyjnych. Wykonano badania porównawcze wpływu nowo opracowanych środków dyspergujących na stabilność farby (pomiar zmian lepkości po starzeniu) i właściwości barierowe otrzymanych powłok za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), uwzględniając również środki tego typu obecnie dostępne na rynku. Przeprowadzono optymalizację składu farb na przykładzie selekcji nowych środków dyspergująco-zwilżających o charakterze hydrofobowym. Wykazano, że zastosowanie kopolimeru kwas akrylowy/akrylan *n*-butylu w postaci soli sodowej poprawiło właściwości barierowe farby w porównaniu z komercyjnie dostępnymi środkami dyspergującymi.

Słowa kluczowe: środki dyspergująco-zwilżające, wodorocieńczalne farby antykorozyjne, EIS

Ochrona przed korozją jest problemem o ogromnym znaczeniu ekonomicznym. Niszczenie przedmiotów w wyniku korozji powoduje corocznie bardzo duże straty materialne. Korozja atmosferyczna powoduje największe straty ekonomiczne spośród wszystkich znanych rodzajów korozji. Na przebieg procesów korozji atmosferycznej zasadniczy wpływ ma skład chemiczny atmosfery, w tym głównie jej

zanieczyszczenie przemysłowe oraz parametry klimatyczne. Na przestrzeni wielu lat badań i obserwacji wiadomo, że większość procesów korozyjnych dotyczących metali i ich stopów ma charakter elektrochemiczny.

Znajomość mechanizmu korozji metali i ich stopów oraz czynników wpływających na jej szybkość umożliwia stosowanie różnorodnych środków zabezpieczających przed



Mgr inż. Łukasz TOMA w roku 2014 ukończył studia magisterskie na kierunku chemia na Politechnice Wrocławskiej. W latach 2014–2021 pracował jako specjalista w Laboratorium Badawczo-Rozwojowym PCC Exol SA, gdzie od 2021 r. jest menedżerem wsparcia technicznego. Do jego głównych zainteresowań badawczych należy rozwój nowych produktów o charakterze środków pomocniczych dla branż farb i lakierów, polimeryzacji emulsyjnej oraz poligrafii. Specjalność – chemia organiczna i polimerów.



Dr inż. Robert WAJSZCZUK ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Posiada wieloletnie doświadczenie w obszarze badawczo-rozwojowym w przemyśle chemicznym, m.in. w firmach: Cussons Polska SA, PPG Deko SA, Brenntag Polska SA i PCC Exol SA. Obecnie pracuje na stanowisku lidera w firmie Nanopure. Specjalność – projekty rozwoju nowoczesnych systemów powłok antykorozyjnych.

***Adres do korespondencji:**

PCC Exol SA, ul. Sienkiewicza 4, 56-120 Brzeg Dolny, tel.: (71) 794-33-39, e-mail: lukasz.toma@pcc.eu

korodującym działaniem środowiska. Jedną z możliwości jest stosowanie niemetalicznych antykorozyjnych powłok malarskich, których podstawowym zadaniem jest izolowanie powierzchni metali od dostępu tlenu i wilgoci, a specyficzne środki stosowane w takich powłokach, adsorbując się na powierzchniach metalowych, dodatkowo blokują obszary korozyjne.

Na rynku farb i lakierów znajduje się bardzo szeroka oferta różnych systemów antykorozyjnych^{1, 2)}. Przede wszystkim są to układy ciekłe, rozpuszczalnikowe i wodorozcieńczalne. W zależności od środowiska korozyjnego³⁾ do zabezpieczania powierzchni metalowych są stosowane powłoki malarskie ochronne podstawowe, do których należą grunty alkidowe 1K SB oraz akrylowe 1K WB ogólnego stosowania z osiąganą klasą korozyjności C2–C3, poprzez powłoki ochronne dla środowisk miejskich i wiejskich (klasa C3–C4), takie jak alkidowo-uretanowe, poliwinylowe, aż do wyrobów zaawansowanych technologicznie (systemy 2K SB i WB) przeznaczonych do pracy w środowiskach silnie korozyjnych przemysłowych i morskich z klasą C5-I, C5-M (epoksydowe, poliuretanowe, polimocznikowe).

W zastosowaniach przemysłowych nadal duże znaczenie mają układy rozpuszczalnikowe, alkidowo-uretanowe, poliwinylowe, epoksydowe i poliuretanowe. Systemy te jednak nie są obojętne dla środowiska naturalnego ze względu na znaczną zawartość lotnych związków organicznych (LZO) oraz innych toksycznych składników. W ostatnich latach dzięki pojawieniu się zaawansowanych technologicznie materiałów polimerowych możliwe jest projektowanie farb przemysłowych o ograniczonej zawartości LZO, takich jak wyroby HS (*high solid*) lub też farby wodorozcieńczalne na bazie odpowiednio zaprojektowanych dyspersji akrylowych i emulsji epoksydowych.

Rosnąca świadomość konsumencka oraz trendy rozwoju produktów bardziej przyjaznych środowisku są powodem wzrastającego zainteresowania farbami wodorozcieńczalnymi. Rozwój wyrobów wodorozcieńczalnych doprowadził do sytuacji, że w niektórych zastosowaniach (farby dekoracyjne) prawie całkowicie wyparły one farby na bazie rozpuszczalników. W przypadku systemów antykorozyjnych także widać zmieniający się trend na korzyść układów wodnych, oczywiście ze świadomością, że w silnie korozyjnych środowiskach (szczególnie przemysłowym, morskim), zaliczanych do klasy korozyjności C5, nadal dominować będą systemy rozpuszczalnikowe głównie o zwiększonej zawartości substancji stałych. Projektowanie systemów antykorozyjnych wodorozcieńczalnych jest bardziej skomplikowane w porównaniu z rozpuszczalnikowymi, ze względu na dobór większej liczby wymaganych składników, stabilność uzyskanych farb oraz większe wymagania aplikacyjne związane z przygotowaniem podłoża oraz dogodnymi warunkami zewnętrznymi podczas takich aplikacji. Przy projektowaniu wyrobów wodorozcieńczalnych kluczowe znaczenie ma optymalny dobór oraz koncentracja środków o charakterze pomocniczym zastosowanych w danym

układzie. Tego rodzaju środki pomocnicze będą zasadniczo odpowiadać za stabilność wyrobu ciekłego oraz właściwości barierowe zaaplikowanych powłok ochronnych. Jednymi z najważniejszych substancji o charakterze pomocniczym stosowanymi w produkcji wyrobów farbiarskich są środki dyspergująco-zwilżające⁴⁾. Ich zasadniczą funkcją jest umożliwienie wprowadzenia pigmentów i napelnia-czy do układu farby oraz utrzymanie stabilnej w czasie jednorodnej zawiesiny. Środki dyspergująco-zwilżające cechują się właściwościami powierzchniowo czynnymi, a więc działają na granicy faz, w tym przypadku ciec-z-ciało stałe. Z tego powodu często ich cząsteczki mają budowę amfifilową, w której wyróżnić można grupy o charakterze hydrofobowym oraz hydrofilowym. Bardzo istotnym czynnikiem jest otrzymanie odpowiedniego balansu hydrofobowo-hydrofilowego cząsteczki środka dyspergującego, tak aby maksymalnie ograniczyć jego negatywny wpływ na właściwości odpornościowe i barierowe powłoki, które są kluczowymi parametrami dla powłok antykorozyjnych, przy jednoczesnym zapewnieniu efektywnej stabilizacji całego układu farby.

W literaturze dostępne są opisy badań wpływu budowy środka dyspergującego na właściwości antykorozyjne powłok. W patencie⁵⁾ opisana jest seria kopolimerów akrylowych, mających zastosowanie jako hydrofobowe środki dyspergujące dla farb białych. Badania wpływu środka na odporność na korozję prowadzono z zastosowaniem komory solnej. W innym patencie⁶⁾ przedstawiono metodę otrzymywania modyfikowanego kopolimeru styren-bezwodnik maleinowy. W tym przypadku analizy również zostały przeprowadzone z wykorzystaniem komory solnej. Jak dotąd nie ma w dostępnej literaturze naukowej opisu analizy wpływu budowy środka dyspergującego na właściwości antykorozyjne powłoki przy zastosowaniu innowacyjnej metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Standardowe testy odporności korozyjnej powłok aplikowanych na powierzchniach metalowych (głównie na stali) wykonuje się w komorach solnych wg normy⁷⁾, uwzględniając wytyczne zawarte w normie³⁾, opisujące rodzaj systemu antykorozyjnego, przygotowanie podłoża metalowego przed aplikacją, grubość powłok oraz długość testów dla uzyskania wymaganej klasy korozyjności. Metoda oceny stopnia korozji po testach w komorach solnych nadal stanowi podstawę do oceny wpływu różnych składników danej formułacji na właściwości mechaniczne oraz antykorozyjne uzyskanej powłoki organicznej. Ocenę właściwości mechanicznych oraz antykorozyjnych po testach korozyjnych wykonuje się zgodnie z normą⁸⁾. Testy te jednak dostarczają jedynie opisowych informacji dotyczących zachowania powłok organicznych na malowanych powierzchniach metalowych, takich jak tendencja do pęcherzenia, tendencja do powstawania ognisk korozji, tendencja do korozji podpowłokowej i adhezja. Nadal brakuje informacji o wpływie poszczególnych składników formułacji na strukturę uzyskanych powłok (barierowość),

informacji o mechanizmie ochrony antykorozyjnej oraz informacji o skuteczności danego inhibitora korozji dla danego podłoża metalowego lub też innego kluczowego składnika formulacji, np. środka dyspergująco-zwilżającego. Alternatywną, a zarazem uzupełniającą metodą badania powłok antykorozyjnych, dającą odpowiedź na przedstawione zagadnienia jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*)^{9–20}. Metoda ta polega na oddziaływaniu na badany obiekt sygnałem niskonapięciowym (rzędu 10–20 mV) i analizie uzyskanej liniowej odpowiedzi prądowej w szerokim zakresie częstotliwości (od kHz do mHz). Wytyczne dotyczące wykonania badań i pomiarów zostały opisane w normie²⁰. Dzięki tej metodzie uzyskuje się charakterystyczne wielkości elektryczne dla badanej powłoki organicznej (pojemność i rezystancja) oraz dotyczące obszaru granicy faz metal-powłoka (pojemność i rezystancja przeniesienia ładunku na granicy faz). Uzyskane wartości poszczególnych wielkości elektrycznych dla powłoki i obszaru międzyfazowego są przydatne przy optymalizacji składników farby antykorozyjnej. Bardzo ważnym składnikiem farby antykorozyjnej wodorocieńczej jest m.in. środek dyspergujący, który przede wszystkim odpowiada za stabilność wyrobu, ale również może wpływać na inne pożądane właściwości dla powłok antykorozyjnych, takie jak barierowość i synergia do stosowanych w danej formulacji inhibitorów korozji. Obecnie zaawansowane technologicznie środki dyspergujące, oprócz swojej podstawowej roli stabilizacji pigmentów i wypełniaczy, pełnią również dodatkowe funkcje, takie jak podwyższenie hydrofobowości powłoki i wspomaganie inhibitora korozji np. jako środki typu *anti-flash rust*.

Na podstawie pomiarów EIS otrzymuje się zbiór wielkości elektrycznych w funkcji częstotliwości, czyli widma impedancyjne. Widma impedancyjne przedstawia się za pomocą zależności Nyquista oraz Bodego. Do interpretacji widm impedancyjnych stosuje się zastępcze modele elektryczne RLC, składające się z rezystorów, kondensatorów i cewek indukcyjnych. Model zastępczy opisuje zjawiska występujące w badanym układzie rzeczywistym oraz umożliwia wyznaczenie wielkości elektrycznych charakteryzujących ten obiekt (pojemność jonowa powłoki,

rezystancja powłoki, pojemność na granicy faz i rezystancja przeniesienia ładunku na granicy faz). Dla układów metal/lakier/elektrolit podstawowym elektrycznym modelem zastępczym jest model Randlesa.

Celem pracy było zbadanie wpływu nowych środków dyspergująco-zwilżających na stabilność oraz parametry antykorozyjne uzyskanych powłok na przykładzie farby białej.

Część doświadczalna

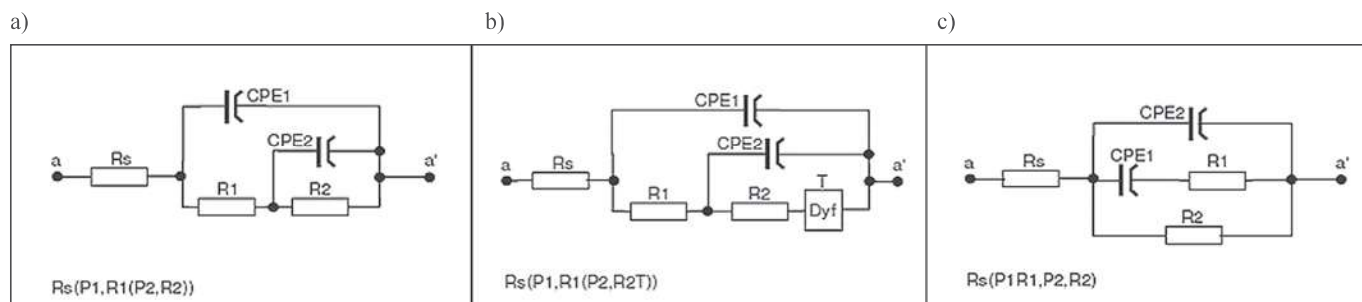
Materiały

Próbki farb przygotowano z następujących materiałów: biel tytanowa (Grupa Azoty), węglan wapnia o mikronizacji 2 μm (Aurum Chemicals), talk (Brenntag), dyspersja akrylowa (BASF), polieterowy modyfikator reologii (Ashland), odpieniacz silikonowy (Evonik), środek zwilżający (Evonik), koalescent (Eastman) i biocyd (Thor). W badaniach zastosowano następujące środki dyspergujące: produkt referencyjny I – sól potasowa kopolimeru akrylowego (17M), sól amonowa kwasu poliakrylowego (18M), produkt referencyjny II – sól sodowa kopolimeru polikarboksylowego (19M), sól sodowa kwasu poliakrylowego (20M), sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu *n*-butylu (21M), sól amonowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu *n*-butylu (22M), sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego, akrylanu *n*-butylu i winyloestru (23M) i sól sodowa modyfikowanego kopolimeru bezwodnika maleinowego i diizobutylenu (24M).

Środki dyspergujące oznaczone numerami 17M, 18M, 19M oraz 20M są produktami dostępnymi handlowo. Środki dyspergujące oznaczone numerami 21M, 22M, 23M oraz 24M są nowymi produktami, opracowanymi w laboratorium R&D PCC Exol SA, otrzymanymi w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji w roztworze. Produkt oznaczony jako 21M był przedmiotem publikacji naukowej²¹.

Metodyka badań

W pierwszym etapie badań przygotowano próbki farb z badanymi środkami dyspergującymi. Do metalowego naczynia egalizatora naważono wodę, środek dyspergują-



Rys. 1. Elektryczne modele zastępcze stosowane do analizy wyników badań, a) model $R_s(P1, R1(P2, R2))$, b) model $R_s(P1, R1(P2, R2T))$, c) model $R_s(P1, R1, P2, R2)$

Table 1. Compositions of paint samples used in the study

Tabela 1. Składy próbek farb biorących udział w badaniu

Lp.	Komponent	Zawartość, % mas.							
		15,7	16,07	15,7	16,07	15,7	15,7	15,7	15,7
1	Woda	15,7	16,07	15,7	16,07	15,7	15,7	15,7	15,7
2	Produkt referencyjny I – sól potasowa kopolimeru akrylowego (17M)	1,35							
	Sól amonowa kwasu poliakrylowego (18M)		0,63						
	Produkt referencyjny II – sól sodowa kopolimeru polikarboksylowego (19M)			1,0					
	Sól sodowa kwasu poliakrylowego (20M)				0,63				
	Sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu <i>n</i> -butylu (21M)					1,0			
	Sól amonowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu <i>n</i> -butylu (22M)						1,0		
	Sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego, akrylanu <i>n</i> -butylu i winyloestru (23M)							1,0	
	Sól sodowa modyfikowanego kopolimeru bezwodnika maleinowego i diizobutylenu (24M)								1,0
3	Opiniacz	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
4	Biel tytanowa	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
5	CaCO ₃ mikronizowany	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
6	Talk	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
7	Krzemionka płomieniowa	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
8	Dyspersja akrylowa	55	55	55	55	55	55	55	55
9	Koalescenty	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
10	Polieterowy modyfikator reologii	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
11	Środek zwilżający	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Suma		100	100	100	100	100	100	100	100

cy i antypienny. Mieszając, dodano pigment i napelniacze (komponenty nr 4–6; tabela 1). Po ujednoczeniu powstałą zawiesinę dyspergowano przez 30 min, stosując obroty 1200 rpm. Następnie mieszając na małych obrotach, dodano komponenty nr 7–11, po czym mieszano jeszcze przez kolejne 20 min. Gotową próbkę farby przeniesiono do odpowiedniego opakowania. Składy próbek farb białych przedstawiono w tabeli 1.

Stabilność każdej z próbek farb została oceniona na podstawie zmian lepkości po określonym czasie starzenia próbki, którą oznaczono w aparacie Brookfield LVDV-II+. Lepkość początkową próbki zmierzono po upływie ok. 24 h od preparacji, stosując prędkość obrotową 20 rpm, z odczytem wyniku po upływie 5 min od rozpoczęcia pomiaru. Następnie próbkę farby poddano kondycjonowaniu w temp. 50°C. Po okresie 2 tygodni starzenia próbkę homogenizowano, a następnie zmierzono jej lepkość w sposób analogiczny jak lepkość początkową.

Tak przygotowaną farbę nanoszono na metalowe płytki wykonane ze stali węglowej walcowanej na zimno, odtłuszczone acetonem i następnie oczyszczone papierem ściernym o gradacji 120, po czym ponownie odtłuszczone acetonem i osuszone. Przed aplikacją farbę dokładnie wymieszano i nanoszono na przygotowaną powierzchnię stalową zgodnie z normą²²⁾, pokrywając ją 3-krotnie farbą, w odstępie co 24 h, za pomocą aplikatora szczelinowego o grubości szczeliny 240 μm. Po nałożeniu warstw farby płytki pozostawiono do wysuszenia w temp. 20°C przez

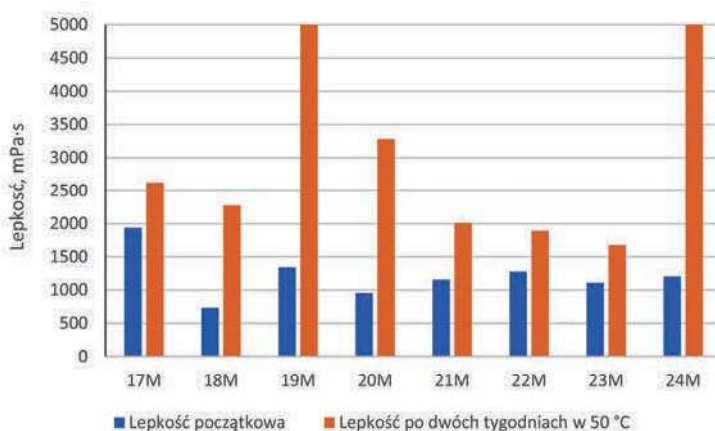


Fig. 2. Comparison of the viscosity of the obtained paint samples

Rys. 2. Porównanie lepkości otrzymanych próbek farb

1 tydzień. Sumaryczna grubość suchej powłoki była w granicach 100–140 μm.

Do oceny parametrów antykorozyjnych powłok została wykorzystana technika elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Do pomiaru metodą EIS zastosowano spektrometr impedancyjny ATLAS 0441 HIA. Przygotowanie próbek do pomiarów metodą EIS obejmowało zmontowanie układu badawczego składającego się z cylindrycznego naczynia szklanego, na którego spód włożono płytkę z badaną powłoką. Po zmontowaniu naczynia układ badawczy zalano 5-proc. roztworem NaCl i pozostawiono na 1 h. Po tym czasie układ podłączono odpowiednimi elektrodami

Table 2. Results of Bode's correlation analysis for samples, after 1 h and after 96 h of exposure to 5% NaCl

Tabela 2. Wyniki analizy zależności Bodego dla wszystkich próbek, po 1 h oraz po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl

Powłoka na stali z dyspergatorem	Impedancja powłoki po 1 h od zalania 5-proc. NaCl, $k\Omega \cdot cm^2$	Impedancja powłoki po 96 h od zalania 5-proc. NaCl, $k\Omega \cdot cm^2$
Produkt referencyjny I – sól potasowa kopolimeru akrylowego (17M)	14,83	3,00
Sól amonowa kwasu poliakrylowego (18M)	7,46	1,64
Produkt referencyjny II – sól sodowa kopolimeru polikarboksyłowego (19M)	5,89	1,93
Sól sodowa kwasu poliakrylowego (20M)	5,14	1,87
Sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu <i>n</i> -butylu (21M)	11,05	5,78
Sól amonowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu <i>n</i> -butylu (22M)	19,25	3,68
Sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego, akrylanu <i>n</i> -butylu i winyloestru (23M)	6,21	3,92
Sól sodowa modyfikowanego kopolimeru bezwodnika maleinowego i diizobutyleny (24M)	4,95	2,10

do urządzenia badawczego i przeprowadzono analizę za pomocą aparatu EIS. Badanie powtórzono również po 96 h od zalania płytki z naniesioną powłoką. Uzyskane wyniki analizowano za pomocą oprogramowania AtlasLab v.2.24. Do analizy widm impedancyjnych wykorzystano elektryczne modele zastępcze przedstawione na rys. 1.

Wyniki badań

Ocena stabilności próbek farb

Na rys. 2 przedstawiono porównanie zmian lepkości próbek farb po określonym czasie starzenia. Najmniejsze wartości lepkości początkowych uzyskano dla próbek 18M oraz 19M, co może potwierdzać ich bardzo dobre działanie dyspergujące. Jednak w obu przypadkach obserwowany był wyraźny wzrost tego parametru po 2 tygodniach starzenia próbki w 50°C. Najlepszą stabilność lepkości uzyskano dla próbki 17M, jednak w tym przypadku lepkość początkowa miała największą wartość. Próby oznaczone numerami 21M, 22M oraz 23M wykazywały pewien kompromis, czyli lepkość początkowa była na pośrednim poziomie, a wzrosty wartości tego parametru były umiarkowane. W przypadku prób 19M i 24M formułacje farb były niestabilne, obserwowano bardzo duży wzrost lepkości.

Ocena barierowości powłok Analiza zależności Bodego

Na rys. 3 przedstawiono charakterystyki Bodego dla próbek z badanymi dyspergatarami po 1 h oraz po 96 h oddziaływania 5-proc. roztworu NaCl. Wyniki zestawiono w tabeli 2. Największą początkową

wartość impedancji wykazały próbki odpowiednio: 17M (14,83 $k\Omega \cdot cm^2$), 21M (11,05 $k\Omega \cdot cm^2$) oraz 22M (19,25 $k\Omega \cdot cm^2$). Dla pozostałych próbek wartości początkowe były w zakresie 5–8 $k\Omega \cdot cm^2$. Po 96 h ekspozycji w 5-proc. roztworze NaCl obserwowano spadki wartości impedancji dla wszystkich próbek, przy czym największe dla próbek 17M i 22M, a najmniejsze dla próbek 23M i 24M. Warto odnotować, że próbka 21M zachowała po 96 h ekspozycji w 5-proc. NaCl najwyższy poziom impedancji (5,78 $k\Omega \cdot cm^2$).

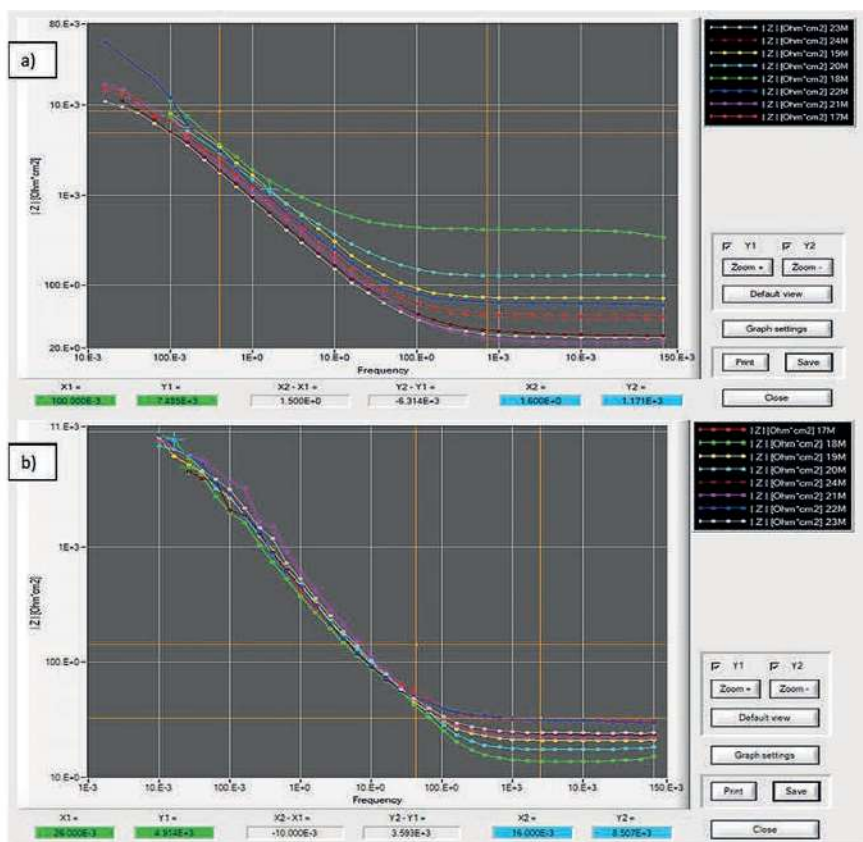


Fig. 3. Bode spectra for the tested samples, a) after 1 h of exposure to 5% NaCl, b) after 96 h of exposure to 5% NaCl

Rys. 3. Widma Bodego dla badanych próbek, a) po 1 h oddziaływania 5-proc. NaCl, b) po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl

Table 3. Results of Nyquist relationship analysis for all samples tested, after 1 h and after 96 h of exposure to 5% NaCl solution

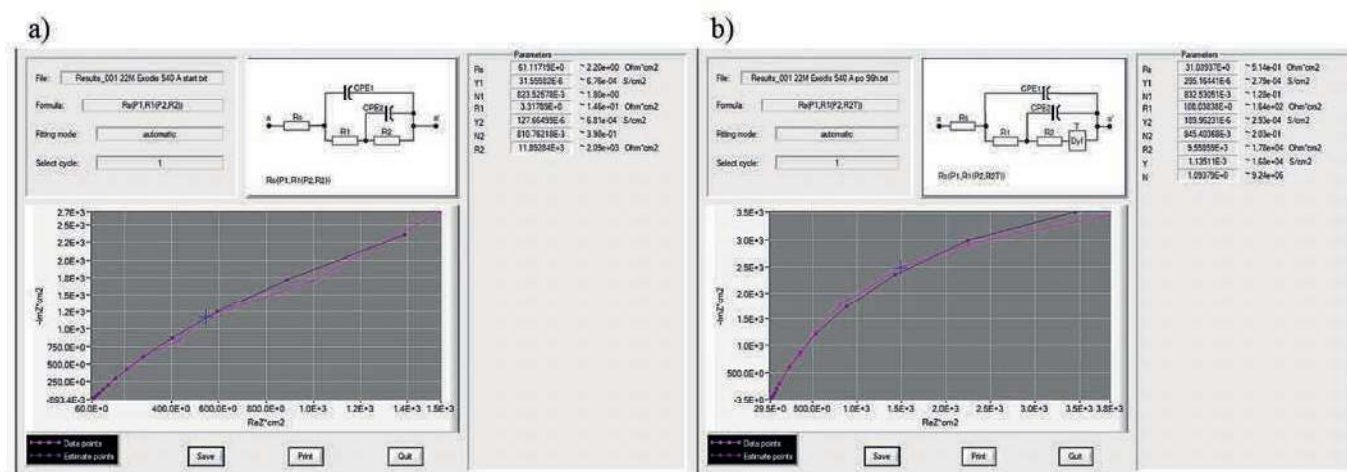
Tabela 3. Wyniki analizy zależności Nyquista dla wszystkich badanych próbek, po 1 h oraz po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl

Powłoka na stali z dyspergatorem	Po 1 h oddziaływania 5-proc. NaCl				Po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl			
	$R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{\text{ctm}}, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE_p		$R_p, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{\text{ctm}}, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPE_p	
			$Y_p, \mu\text{F}/\text{cm}^2$	N_p			$Y_p, \mu\text{F}/\text{cm}^2$	N_p
Produkt referencyjny I – sól potasowa kopolimeru akrylowego (17M)	151,40	5,74	185,97	0,78	163,34	10,10	288,37	0,83
Sól amonowa kwasu poliakrylowego (18M)	268,76	12,69	0,01	0,91	86,21	9,29	486,82	0,78
Produkt referencyjny II – sól sodowa kopolimeru polikarboksylowego (19M)	3,07	8,70	77,55	0,68	114,51	8,70	286,87	0,76
Sól sodowa kwasu poliakrylowego (20M)	641,06	9,84	77,62	0,85	122,56	9,42	360,48	0,80
Sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu <i>n</i> -butylu (21M)	139,84	14,40	93,65	0,70	212,15	10,09	110,40	0,83
Sól amonowa kopolimeru kwasu akrylowego i akrylanu <i>n</i> -butylu (22M)	3,32	11,89	31,56	0,82	108,04	9,56	295,16	0,83
Sól sodowa kopolimeru kwasu akrylowego, akrylanu <i>n</i> -butylu i winyloestru (23M)	214,71	13,06	193,62	0,82	125,64	8,62	198,48	0,79
Sól sodowa modyfikowanego kopolimeru bezwodnika maleinowego i diizobutyleny (24M)	136,28	15,11	73,85	0,82	85,19	11,81	264,31	0,83

Analiza zależności Nyquista

Na rys. 4 przedstawiono przykładową charakterystykę Nyquista dla próbki z dyspergatorem 22M po 1 h oraz po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl. Wyniki dla próbek z wszystkimi dyspergatorami zestawiono w tabeli 3. Analizując dane w tabeli 3, w której zestawiono charakterystyczne wielkości elektryczne dla próbek powłok organicznych z różnymi dyspergatorami po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl, można wyróżnić 3 grupy: (i) grupa I: 18M, 20M, 23M i 24M, gdzie odnotowano spadek rezystancji powłoki organicznej oraz wzrost jej pojemności jonowej; można to skomentować

utrata barierowości powłoki z powodu absorpcji znacznej ilości elektrolitu, co w konsekwencji prowadzi do spadku jej izolacji elektrycznej; (ii) grupa II: 17M, 19M i 22M, gdzie odnotowano wzrost rezystancji oraz pojemności jonowej powłoki; jest to przypadek szczególny, gdzie powłoka pomimo absorpcji znacznej ilości elektrolitu, charakteryzowała się wzrostem rezystancji; może to wystąpić np. podczas pęcznienia polimeru dla danej kompozycji składników, prowadząc do „pozornej” tymczasowej izolacji elektrycznej; jest to zjawisko niepożądane; (iii) grupa III: 21M, gdzie odnotowano wzrost rezystancji z minimal-



R_p – rezystancja jonowa powłoki, CPE_p (*constant phase element*) – charakteryzuje powłokę i jest opisywany pojemnością jonową powłoki Y_p , ponieważ parametr N_p dąży do 1, R_{ctm} – rezystancja przeniesienia ładunku w obszarze granicy faz metal-powłoka

Fig. 4. Nyquist spectra for sample with 22M dispersant, a) after 1 h of exposure to 5% NaCl, b) after 96 h of exposure to 5% NaCl

Rys. 4. Widma Nyquista dla próbki z dodatkiem dyspergatora 22M, a) po 1 h oddziaływania 5-proc. NaCl, b) po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl

na zmianą pojemności jonowej powłoki; powłoka z tego typu dyspergatorem wykazywała barierowość oraz bardzo dobrą izolację elektryczną.

Środki dyspergujące z grupy I będą powodowały osłabianie powłok antykorozyjnych. Środki dyspergujące z grupy II mogą powodować problemy powłok, niemniej jednak można próbować optymalizować formułacje z takimi dyspergatorem, dobierając dla danej dyspersji polimerowej inne kompatybilne składniki formułacji wodorozcieńczalnej. Najlepsze parametry elektryczne otrzymano dla powłok ze środkiem dyspergującym 21M z grupy III. Powłoka organiczna z tym dyspergatorem po 96 h oddziaływania 5-proc. NaCl charakteryzowała się największą wartością rezystancji $R_p = 212,15 \Omega \cdot \text{cm}^2$, zachowując jednocześnie najmniejszą wartość pojemności jonowej powłoki $Y_p = 110,40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Podsumowanie

Przeprowadzono analizę wpływu nowych środków dyspergująco-zwilżających na stabilność wodorozcieńczalnej farby białej oraz na właściwości antykorozyjne uzyskanych powłok z takiej farby. Część z nowo opracowanych środków dyspergujących (21M, 22M, 23M) zachowuje kompromis pomiędzy lepkością początkową a zmianą wartości tego parametru w trakcie starzenia. Do oceny wpływu badanych środków dyspergująco-zwilżających na właściwości antykorozyjne powłok uzyskanych z ich udziałem wykorzystano metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS. Analiza i interpretacja otrzymanych zależności Bodego oraz Nyquista pozwoliła na określenie wpływu danego środka dyspergująco-zwilżającego na charakterystyczne parametry elektrochemiczne powłoki związane z jej barierowością (pojemność jonowa powłoki oraz jej rezystancja).

Wykazano, że jeden z nowo opracowanych środków dyspergujących, czyli kopolimer kwas akrylowy/akrylan *n*-butylu w postaci soli sodowej (21M), wykazujący pozytywny efekt na barierowość powłoki farby, w sposób istotny poprawia tę właściwość w porównaniu z komercyjnie dostępnymi środkami dyspergującymi. W połączeniu z optymalnymi właściwościami dyspergującymi opisany kopolimer potencjalnie mógłby się bardzo dobrze sprawdzić jako środek dyspergujący do formułacji wodorozcieńczalnych farb antykorozyjnych.

Przedstawione wyniki prac są efektem realizacji projektu „Opracowanie technologii syntezy i ocena aplikacyjna nowoczesnych powierzchniowo czynnych polimerów, stosowanych jako specjalistyczne środki dyspergująco-zwilżające w przemyśle farb i lakierów” współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Działania 1.2 „Sektorowe programy B+R” Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014–2020.

Otrzymano: 15-03-2024

LITERATURA

- [1] P. Dillmann i in., *Protective coatings. Film formation and properties*, Elsevier, 2019.
- [2] W. Li i in., *Advances in smart coatings for corrosion protection*, Woodhead Publishing, 2018.
- [3] PN-EN ISO 12944-2:2018-02, *Farby i lakiery. Ochrona przed korozją konstrukcji stalowych za pomocą ochronnych systemów malarskich. Cz. 2. Klasyfikacja środowisk*.
- [4] W. Heilen i in., *Additives for waterborne coatings*, Vincentz Network, Hannover 2009.
- [5] *Pat. US 6359058*, 2002.
- [6] *Pat. US 20220135812*, 2022.
- [7] PN-EN ISO 9227:2023-02, *Badania korozyjne w sztucznych atmosferach. Badania w rozpylonej solance*.
- [8] PN-EN ISO 4628-1:2016-03, *Farby i lakiery. Ocena zniszczenia powłok. Określanie ilości i rozmiaru uszkodzeń oraz intensywności jednolitych zmian w wyglądzie. Cz. 1. Wprowadzenie ogólne i system określania*.
- [9] M. Trzaska, Z. Trzaska, *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2010.
- [10] A. Amirudin, D. Thieny, *Progr. Org. Coat.* 1995, **26**, 1.
- [11] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, Wiley, 2000.
- [12] C. Le Pen, C. Lacabanne, N. Pebere, *Progr. Org. Coat.* 2003, **46**, 77.
- [13] F. Scholz, *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*, Springer, 2008.
- [14] E. Akbarinezhad, M. Bahremandi, H.R. Faridi, F. Rezaei, *Corros. Sci.* 2009, **51**, 356.
- [15] J.J. Santana, J.E. González, J. Morales, S. González, R.M. Souto, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, **7**, 6489.
- [16] M. Azadi, M.E. Bahrololoom, M.J. Olya, *Prog. Color Colorants Coat.* 2016, **9**, 53.
- [17] F. Lu, B. Song, P. He, Z. Wang, J. Wang, *RSC Adv.* 2017, **7**, 13742.
- [18] Z. Chen, Ch. He, F. Yu, Y. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012, **12**, 2798.
- [19] V. Bongiorno, E. Michailidou, M. Curioni, *Mater. Corros.* 2024, **75**, 156.
- [20] PN-EN ISO 16773-2:2016-05, *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) wymalowanych i niewymalowanych próbek metalowych. Cz. 2. Zbiór danych*.
- [21] Ł. Toma, M. Słowikowska, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 12, 1143.
- [22] PN-EN ISO 8501-1:2008, *Przygotowanie podłoża stalowych przed nakładaniem farb i podobnych produktów. Wzrokowa ocena czystości powierzchni. Cz. 1. Stopnie skorodowania i stopnie przygotowania niepokrętych podłoży stalowych oraz podłoży stalowych po całkowitym usunięciu wcześniej nałożonych powłok*.