

УДК 620.193

## ПОЛІПШЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛКІДНИХ ПОКРИВІВ НАНОРОЗМІРНИМ ФОСФАТНИМ ПІГМЕНТОМ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ<sup>1</sup>, Л. М. БІЛИЙ<sup>1</sup>, Я. І. ЗІНЬ<sup>1</sup>, А. Р. КИЦЯ<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів

За реакцією іонного обміну синтезовано наночастинки цинку фосфату товщиною ~20 nm і досліджено вплив природи реакційного середовища та модифікатора поверхні на їх форму та розмір. Показано, що оптимальними модифікаторами поверхні є акрилові мономери. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено протикорозійну активність синтезованого нанорозмірного цинку фосфату в алкідних покриттях на алюмінієвому сплаві. Встановлено, що нанорозмірний цинку фосфат має кращі інгібувальні властивості порівняно з відомим органічно модифікованим фосфатним пігментом і його можна застосовувати в лакофарбових ґрунтувальних покриттях.

**Ключові слова:** корозія, нанорозмірний цинку фосфат, імпедансна спектроскопія, інгібувальний пігмент, захисні покриття, алюмінієвий сплав.

Протикорозійні лакофарбові покриття – найпоширеніший засіб захисту металевих конструкцій від атмосферної корозії. Основну захисну функцію в системі лакофарбового покриття на металі виконує ґрунтувальний шар, що містить інгібувальні пігменти. Найефективнішими в цьому аспекті є хромати, які надзвичайно токсичні та екологічно небезпечні. Відомим нетоксичним пігментом є цинку фосфат [1, 2]. Однак його протикорозійна ефективність недостатня, особливо на початкових стадіях розвитку підплівкової корозії металу. Це спричинено малою розчинністю цинку фосфату у водному середовищі. Встановлено [3], що корозійна тривкість лакофарбової ґрунтовки на алюмінієвому сплаві та оцинкованій сталі підвищується за додавання мікронізованого цинку фосфату замість звичайного фосфатного пігменту. Ймовірно, що це пов'язано зі збільшенням його питомої поверхні, яка знаходиться в обернено пропорційній залежності до розміру частинок пігменту [4]. Підвищити протикорозійну активність цинку фосфату в лакофарбовому покритті можна було б через зменшення розмірів його частинок до нанодіапазону. Описані методи отримання нанорозмірних цинку фосфатів [5–7], однак всі вони є досить енергоємні та технічно складні, а тому мало придатні для використання в промисловості. Мета роботи – одержати нанорозмірний цинку фосфат за вдосконаленою методикою та вивчити вплив умов синтезу на його розмір, форму та протикорозійні властивості.

**Матеріали та методи досліджень.** Синтез нанорозмірного цинку фосфату. Синтезували цинку фосфат у скляному реакторі, обладнаному механічною мішалкою, при 20°C за іонообмінною реакцією у водному середовищі. Для модифікації поверхні отриманих наночастинок використовували акрилові мономери бутілакрилат (БА) та бутілметакрилат (БМА) [8]. Вони володіють незначними поверхнево-активними властивостями, слабкорозчинні у воді, тому під час утворення нової фази їх молекули можуть адсорбуватися на поверхні наночастинок цинку фосфату та інгібувати перенесення речовини від менших частинок до крупніших.

Водночас під час висушування отриманого продукту реакції за підвищеної температури можливий перебіг процесу іонно-координаційної полімеризації адсорбованого мономеру та, відповідно, утворення тонкої полімерної плівки на поверхні наночастинок цинку фосфату. Щоб підтвердити ці припущення, синтезували зразки цинку фосфату за присутності БА та БМА, а також за відсутності будь-яких модифікаторів поверхні. Форму, розмір та елементний склад наночастинок цинку фосфату оцінювали, використовуючи сканівний електронний мікроскоп EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Протикорозійну ефективність нанофосфатного пігменту в алкідному покритті ПФ-170 на алюмінієвому сплаві Д16Т вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії [9]. Покриття складался з двох шарів, перший з яких містив нанорозмірний цинку фосфат. Для порівняння в покриття додавали комерційний інгібувальний пігмент Novinox PZ02 (органічно модифікований цинку фосфат), ефективніший в алкідних системах, ніж стандартний  $Zn_3(PO_4)_2$ . Середня товщина ґрунтувального шару алкідного покриття становила 50  $\mu m$ , загальна – 120  $\mu m$ . У покриттях просвердлили наскрізні отвори діаметром 1 mm, щоб відкрити металевий субстрат для дії корозивного середовища та дослідити вплив уведених інгібіторів на його підплівкову корозію. Імпедансні спектри зразків алюмінієвого сплаву з покриттями знімали за потенціалу вільної корозії за допомогою потенціостата Gill AC. Використовували насичений електрод порівняння Ag/AgCl та платиновий допоміжний. Частоту прикладеного струму змінювали від 1 kHz до 0,1 Hz. Амплітуда сигналу становила 30 mV. Корозивним середовищем слугував слабодисольований розчин з рН ~ 4,5 (3,18 mg/l сірчаної кислоти + 4,62 амонію сульфату + 3,20 натрію сульфату + 1,58 азотної кислоти + 2,13 натрію нітрату + 8,48 mg/l натрію хлориду), який імітує дощові опади в промислових районах України.

Ізоляційні властивості бездефектних алкідних покриттів досліджували методом визначення їх ємності та активного опору за допомогою моста змінного струму P-5083 під час витримування в корозивному середовищі. Вимірювали за кімнатної температури та частоти струму 1 kHz, застосовуючи платиновий протиелектрод. Площа робочої поверхні зразків становила 5  $cm^2$ .

**Результати та їх обговорення.** Згідно з результатами електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 1), отримані наночастинок цинку фосфату мають пластинчасту форму середньої товщини 20 nm для БМА (зразок № 3), близько 50 nm для БА (зразок № 2) та 100...120 nm за синтезу і відсутності модифікатора (зразок № 1). На основі аналізу мікрофотографій розрахували середні лінійні розміри отриманих наночастинок (рис. 2). Менший розмір наночастинок, отриманих модифікацією БМА порівняно зі застосуванням БА, імовірно, можна пояснити як значно вищою тепловою випаровування БМА (~75 cal/h для БМА і 46 cal/h для БА), так і дещо кращою розчинністю БА у воді (~0,08% для БМА і 0,2% для БА) [10].

Мікрорентгеноспектральний елементний аналіз отриманих зразків показав, що співвідношення елементів Zn/P рівне 3:2, що підтверджує утворення саме цинку фосфату. Поряд з тим у зразках № 2 і 3 виявили відповідно 1,1 та 2,3% вуглецю, що вказує на формування полімерної плівки на поверхні наночастинок. Більший вміст вуглецю у зразку № 3 можна пояснити як збільшенням питомої поверхні пігменту під час стабілізації наночастинок цинку фосфату БМА, так і утворенням щільнішої полімерної плівки, ніж за стабілізації з використанням БА.

Встановили (рис. 3), що комерційний інгібувальний пігмент Novinox PZ02 та нанорозмірний цинку фосфат, модифікований БМА, суттєво зменшують поширення підплівкової корозії на алюмінієвому сплаві Д16Т з алкідним покриттям. На це вказує підвищення модуля імпедансу зразків з інгібованими лакофарбовими покриттями за нижніх частот прикладеного змінного струму.

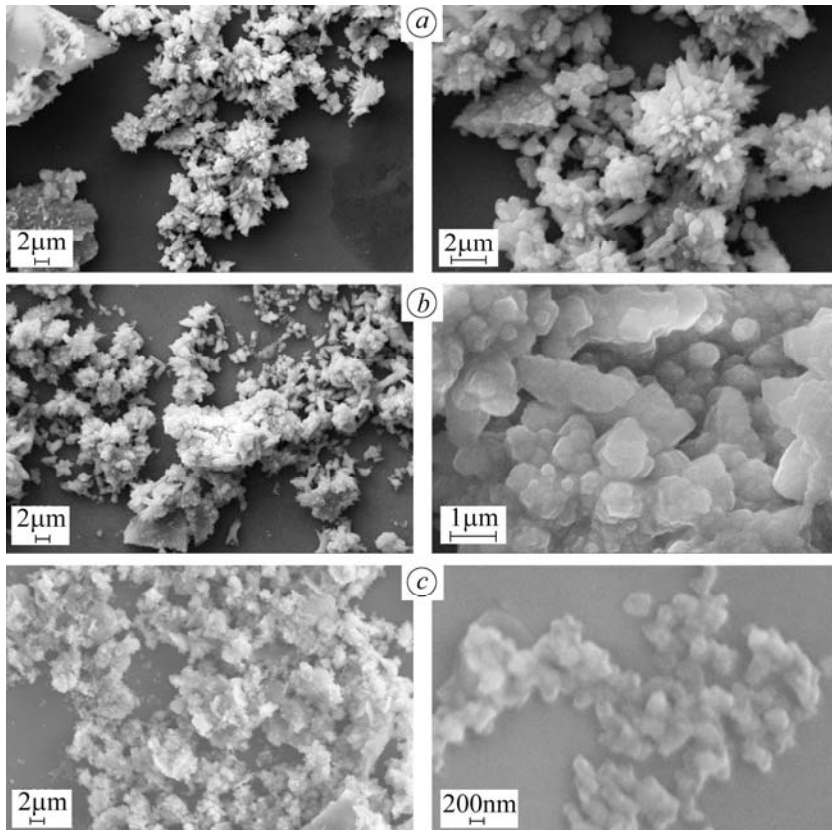


Рис. 1. Мікрофотографії наночастинок цинку фосфату, отриманих без модифікатора поверхні (а), за присутності БА (b) та БМА (c).

Fig. 1. Microphotographs of zinc phosphate nanoparticles without surface modifier (a, sample № 1), in presence of butylacrylate (BA) (b, sample № 2) and in presence of butylmethacrylate (BMA) (c, sample № 3).

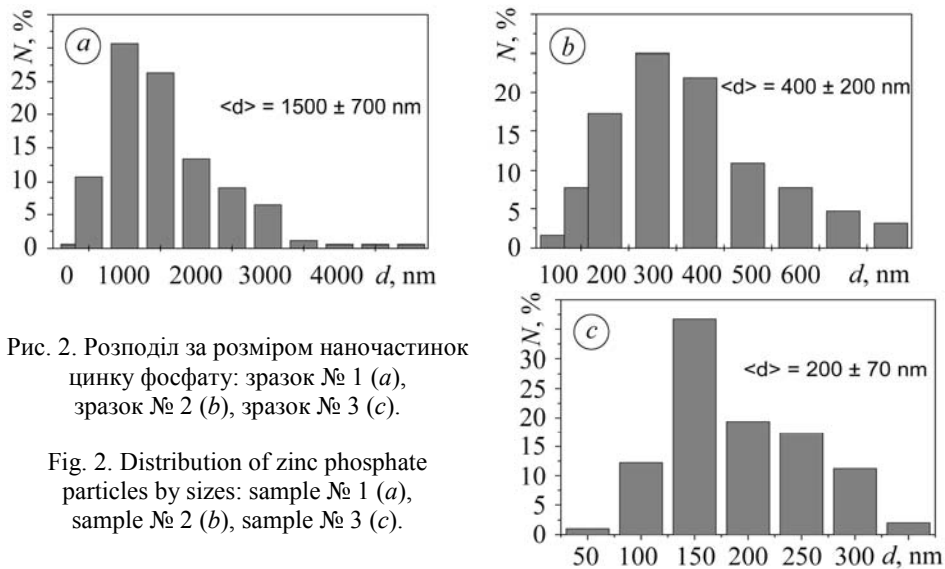


Рис. 2. Розподіл за розміром наночастинок цинку фосфату: зразок № 1 (a), зразок № 2 (b), зразок № 3 (c).

Fig. 2. Distribution of zinc phosphate particles by sizes: sample № 1 (a), sample № 2 (b), sample № 3 (c).

За допомогою програми EIS Spectrum Analyser [11], використовуючи модельне еквівалентне коло  $R_e(Q_{dl}R_{ct})$ , розрахували параметри імпедансу зразків

алюмінієвого сплаву в корозивному середовищі. Найвищий опір переносу заряду ( $R_{ct}$ ) і, відповідно, найбільшу корозійну тривкість спостерігали в алюмінієвому сплаві з алкідними покриттями, що містять до 3 mass.% нанорозмірного цинку фосфату. Показник  $R_{ct}$  знаходиться в межах 20...30 МΩ. За концентрації нанопігменту в покритті 5 mass.% опір переносу заряду зразків сплаву дещо зменшується порівняно з використанням тієї ж кількості цинку фосфатного пігменту марки Novinox PZ02. Комерційний цинку фосфат забезпечує опір переносу заряду зразків на рівні 8 МΩ. Нанорозмірний фосфат має більшу питому поверхню і тому може мати підвищений добуток розчинності та, відповідно, кращі інгібувальні властивості. Про це непрямо свідчить зниження опору корозивного розчину  $R_e$ , що контактує зі зразком покриття, інгібованого нанофосфатом. Оскільки захисні властивості алкідного покриття з нанорозмірним цинку фосфатом за концентрацій 1 та 3 mass.% значно кращі, ніж властивості покриття, що містить 5 mass.% відомого фосфатного пігменту Novinox PZ02, то з'являється можливість економнішого використання цинку фосфатного інгібітора в лакофарбових ґрунтувальних матеріалах.

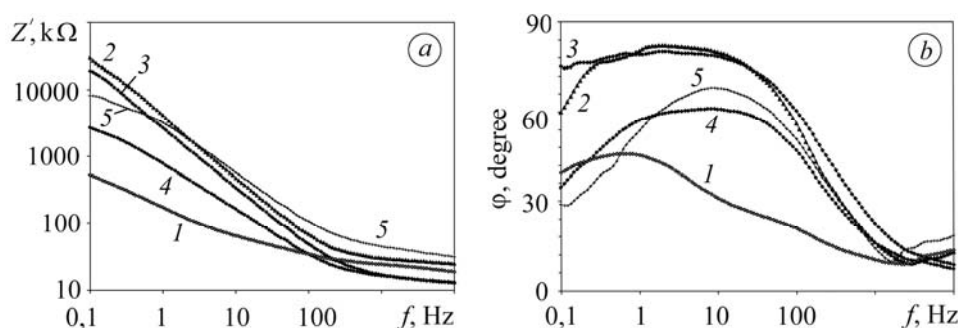


Рис. 3. Зміна імпедансу  $Z'$  (a) та фазового кута  $\varphi$  (b) алюмінієвого сплаву Д16Т з пошкодженими алкідними покриттями після 48 h витримування в слабкокислому середовищі: неінгібований алкідний покрив (1); інгібований цинком нанофосфату, 1 mass.% (2); 3 mass.% (3); 5 mass.% (4); пігментом Novinox PZ02, 5 mass.% (5).

Fig. 3. Dependence of impedance  $Z'$  (a) and phase angle  $\varphi$  (b) for aluminum alloy D16T with damaged alkyd coatings after 48 h exposure to acid rain solution: uninhibited alkyd coating (1); inhibited by zinc nanophosphate, 1 mass.% (2); 3 mass.% (3); 5 mass.% (4); Novinox PZ02 pigment, 5 mass.% (5).

Важливою складовою імпедансометрії є фазовий кут  $\varphi$ , який визначає відношення реактивної й активної компонент імпедансу. Його за частоти 10 Hz використали [12] для оцінки корозійної тривкості органічного покриття та виявили, що зміна цього параметра прямо залежить від деградації покриття в корозивному середовищі. Встановлено, що в діапазоні середніх частот прикладеного струму активний опір покриття та параметр  $\varphi$  виявляють тенденцію до зниження зі збільшенням часу витримування зразків у корозивному середовищі. Для фазового кута цей ефект найвиразніший в околі частоти 10 Hz і може бути використаний для якісної оцінки довговічності покриття [13]. Проникнення електроліту в лакофарбовий шар ініціює початок зменшення фазового кута зразків з покриттями, а досягнення ним значень нижчих  $40^\circ$  свідчить про наскрізну penetрацію покриття електролітом і протікання електрохімічних реакцій на металевому субстраті. Так, фазовий кут зразків (рис. 3b) неінгібованого алкідного покриття на алюмінієвому сплаві за частоти струму 10 Hz після 48 h експозиції в середовищі наблизився до  $30^\circ$ , що вказує на інтенсивний розвиток підплівкової корозії в околі дефекту покриття. Водночас додавання інгібувальних пігментів до алкідної композиції суттєво підвищує фазовий кут покриттів. Тут найбільший вплив має нанофосфат за концентрацій 1 та 3 mass.%. При цьому параметр  $\varphi$  досягає  $80^\circ$ , що підтверджує

ефективне гальмування підплівкової корозії металу в районі дефекту алкідного покриття. Збільшення концентрації нанофосфату в алкідній композиції до 5 mass.% робить фазовий кут зразків меншим, ніж за використання відомого фосфатного пігменту Novinox PZ02, що пов'язано з утворенням у покритті дефектів, імовірно, через більшу розчинність наноінгібітора.

Вимивання та розчинення неорганічного пігменту корозивним середовищем може збільшити penetрацію лакофарбового шару корозійно-активними іонами та пришвидшити розвиток підплівкової корозії. Тому важливо дослідити вплив різних концентрацій нанорозмірного фосфату на іонну провідність алкідного покриття за відсутності в ньому макродефектів. Отримані кінетичні залежності  $Z'$  (рис. 4a) засвідчують, що впродовж перших 20 days витримування алкідних покриттів у корозивному середовищі цей параметр різко знижується, можливо через проникнення молекул води та іонів у лакофарбовий шар. Після цього опір зразків алкідних покриттів змінному струмові зменшується значно повільніше ( $1 \dots 1,5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), що свідчить про відсутність у них впродовж усього періоду випробувань підплівкової корозії. При цьому абсолютні значення  $Z'$  у зразках покриттів, інгібованих нанорозмірним фосфатом, є вищими, ніж у контрольного алкідного покриття та інгібованого відомим цинку фосфатом Novinox PZ02, що спричинено рівномірнішим розподілом нанофосфату в масі покриття. Згідно з аналізом Sato [13], покриття з високим електролітичним опором мають низьку іонну проникність.

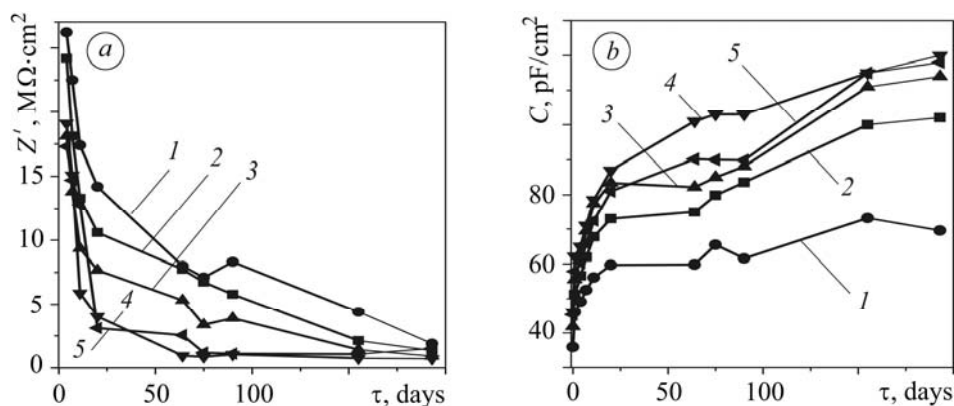


Рис. 4. Зміна імпедансу  $Z'$  (a) та ємності  $C$  (b) алюмінієвого сплаву Д16Т з алкідними покриттями за витримування в корозивному середовищі: інгібований покриття цинком нанофосфату, 1 mass.% (1); 3 mass.% (2); 5 mass.% (3); пігментом Novinox PZ02, 5 mass.% (4); неінгібований алкідний покриття (5).

Fig. 4. Dependence of impedance  $Z'$  (a) and capacity  $C$  (b) for aluminium alloy Д16Т with alkid coatings during exposure to corrosion environment: coating inhibited by zinc nanophosphate, 1 mass.% (1); 3 mass.% (2); 5 mass.% (3); 5 mass.% of Novinox PZ02 (4); uninhibited coating (5).

Зроблено висновок [14], що значення ємності суцільного бездефектного органічного покриття в середовищі може бути в низці випадків інформативніше, ніж електролітичний опір і корелює зі ступенем поглинання покриттям водного середовища та його деструкцією. Ємність гідрофільніших покриттів вища. Інгібувальні пігменти зазвичай збільшують сорбцію середовища лакофарбовим шаром і важливо, щоб її зростання було якомога меншим. Встановлено (рис. 4b), що часові залежності ємності алкідних покриттів на алюмінієвому сплаві за частоти 1 kHz обернено корелюють з кривими активної складової імпедансу  $Z'$  (рис. 4a). При цьому найнижчу ємність після 200 days витримування мають алкідні покриття, модифіковані 1 та 3 mass.% нанорозмірного цинку фосфату, що свідчить про їх незначну деградацію та мале водопоглинання.

## ВИСНОВКИ

За реакцією іонного обміну у водно-метанольному середовищі синтезовано нанорозмірний цинку фосфат зі середніми лінійними розмірами (200 nm) та товщиною 20 nm. Показана перспективність використання акрилових мономерів для модифікації поверхні нанофосфату, оскільки він має кращі захисні властивості порівняно з комерційним цинку фосфатом і може бути застосований у лакофарбових ґрунтувальних покриттях як протикорозійний пігмент.

*РЕЗЮМЕ.* По реакции ионного обмена синтезированы наночастицы цинка фосфата толщиной около 20 nm. Исследовано влияние природы реакционной среды и модификатора поверхности на их форму и размер. Показано, что оптимальными модификаторами поверхности являются акриловые мономеры. Методом электрохимической импедансной спектроскопии исследованы противокоррозионные свойства синтезированного наноразмерного цинка фосфата в алкидных покрытиях на алюминиевом сплаве. Установлено, что наноразмерный цинка фосфат имеет лучшее ингибирующее действие по сравнению с известным фосфатным пигментом и может применяться в лакокрасочных ґрунтовочных покрытиях.

*SUMMARY.* Zinc phosphate nanoplates of the thickness of about 20 nm were synthesized by ion exchange. The influence of reaction solution content and surface modifier on their shape and size was studied. It was shown that the optimal surface modifiers are acrylic monomers. Anticorrosion activity of the synthesized nano zinc phosphate in alkyd coatings on aluminum alloys were investigated by electrochemical impedance spectroscopy. It was proved that nano-scale zinc phosphate has better inhibiting properties compared to the known zinc phosphate pigment and can be used in paints and primer coatings.

1. Bastos A. C., Ferreira M. G., A and Simões A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET // *Corrosion Science*. – 2006. – **48**, № 6. – P. 1500–1512.
2. Inhibition of steel and galvanized steel corrosion by zinc and calcium ions in the presence of phosphate / I. M. Zin, S. B. Lyon, V. I. Pokhmurskii, and M. C. Simmonds // *Corrosion Engng., Science & Technology*. – 2004. – **39**, № 2. – P. 167–173.
3. Novel, one-step, chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals – An overview and mechanistic study / A. Seth, W.J. van Ooij, P. Puomi, et. al. // *Progress in Organic Coatings*. – 2007. – **58**. – P.136–145.
4. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – М.: Химия, 1987. – 198 с.
5. Grzmil B., Kic B., and Lubkowski K. Studies on obtaining of zinc phosphate nanomaterials // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2007. – **14**. – P. 46–48.
6. Sonochemical Synthesis of Amorphous Zinc Phosphate Nanospheres / Scung-Ho Jung, Eugene Oh, Daeseob Shim et. al. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2009. – **30**, № 10. – P. 2280–2282.
7. United States Patent № 8026287 B2. Int. Cl. C09K 3/00. Colloidal dispersion of calcium phosphate platelets, and its process of preparation Jean-yves Chane-ching. – Publ. 27.09.2011.
8. Патент України 78529. C01B 25/37. Спосіб отримання нанорозмірного фосфату цинку / В. І. Похмурський, А. Р. Киця, І. М. Зінь, Л. І. Базиляк, С. А. Корній. – Опубл. 25.03.2013; Бюл. № 6.
9. Walter G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals // *Corrosion Science*. – 1986. – **26**, № 9. – P. 681–703.
10. Каргин В. А. Энциклопедия полимеров. – М.: “Советская Энциклопедия”, 1972. – Т. 1. – 1224 с.
11. Bondarenko A. S. and Ragoisha G. A. Inverse Problem in Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Progress in Chemometrics Research* / Ed.: A. L. Pomerantsev. – New York: Nova Science Publishers, 2005. – P. 89–102.
12. The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS / Y. Zuo, R. Pang, W. Li et al. // *Corrosion Science*. – 2008. – **50** (12). – P. 3322–3328.
13. Yasushi Sato. Mechanism and evaluation of protective properties of paints // *Progress in Organic Coatings*. – 1981. – **9**. – P. 85–104.
14. Galvan J. C., Feliu S., and Morcillo M. Reproducibility of electrical impedance data for a metal/paint system // *Ibid.* – 1989. – **17**. – P. 135–142.

Одержано 05.09.2014