

KÉMIAILAG MÓDOSÍTOTT KITOZÁNBEVONATOK: FELÜLETI ÉS ELEKTROKÉMIAI VIZSGÁLATOK

Márton P.¹, Albert E.¹, Nagy N.², Tegze B.¹, Szabó G. S.³, Hórvölgyi Z.¹



¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Kolloidkémia csoport, Magyarország, 1111 Budapest, Budafoki út 6-8.

²Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet, Energiatudományi Kutatóközpont, Magyarország, 1121 Budapest, Konkoly Thege M. út 21-33.

³Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Magyar Kémia és Vegyész-mérnöki Intézet, Románia, RO-400028 Kolozsvár, Arany János utca 11.

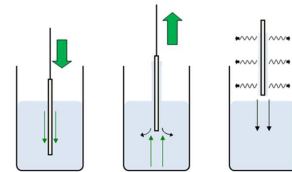
Bevezetés

A kitozán egy számos iparágban alkalmazott biopolimer, mely többek között környezetbarát korrózióvédő bevonat kialakítására is felhasználható. Kutatásunk során üveg- és cinkhordozókon alakítottunk ki kitozánbevonatokat, melyeknek korróziós védőhatását és vízlepergető hatását kémiai módosítással igyekeztük javítani. A jövőben a két hatás együttes elérése hozzásegíthet egy hatékony ideiglenes korrózióvédő bevonat kifejlesztéséhez.

A bevonatok előállítása

Megfelelő előkészítés után az üveg- és cinkhordozókra a kitozánbevonatot 1% ecetsavat tartalmazó 1%-os kitozánoldatból mártásos technikával (1. ábra) vittük fel 5 cm/perces húzási sebesség alkalmazásával. A hidrofób és vízlepergető hatás kialakításához a bevonatokat nátrium-tripolifoszfáttal ionosan, illetve glutáraldehiddel kovalensen

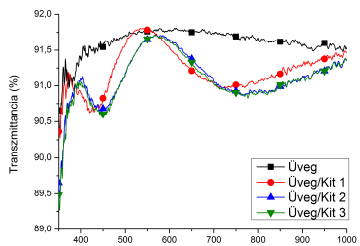
térhálósítottuk, ezután diklór-dimetilszilán hexános oldatának gőzterében szilileztük. Az elektrokémiai vizsgálatokhoz a minták egy részét indigókármín 0,01 M koncentrációjú oldatában impregnáltuk, egy részét pedig ecetsavanhidrid 10%-os metanolos oldatában kezeltük egy órán keresztül. A mintákat AFM mérésekkel, UV-Vis spektroszkópiával, polarizációs



1. ábra: Bevonatképzés mártásos technikával mérésekkel (lineáris és széles tartományú polarizáció), illetve a nedvesíthetőség jellemzésére peremszögmeghatározási vizsgálatokkal tanulmányoztuk.

EREDMÉNYEK

UV-Vis spektrofotometriás vizsgálatok

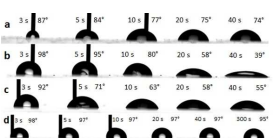


2. ábra: Üveghordozó és natív kitozánbevonatok transzmittancia-spektruma

A bevonatok vékonyréteg-optikai vizsgálatából meghatározott rétegvastagság 360 ± 10 nm, a törésmutató pedig $1,54 \pm 0,01$ volt.

Szililezett bevonatok nedvesíthetősége

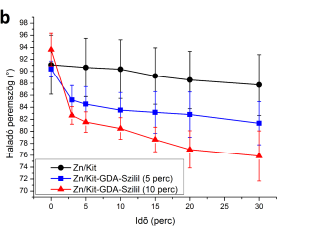
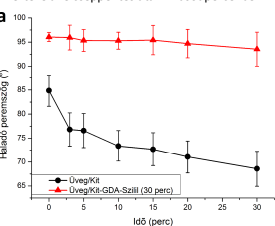
Az üveghordozón kialakított bevonatnak időben stabil hidrofób és vízlepergető tulajdonságot sikerült biztosítani, mely azonban hosszútávú áztatás során megszűnik. Az ionos térhálósítás nem alakít ki elég erős kapcsolatot a hatás hosszútávú fenntartásához. A cinken kialakított, eredetileg stabil és hidrofób bevonat tulajdonságait ugyanaz a kezelés rontja. A jelenség magyarázata itt a kétféle hordozó eltérő felületi kölcsönhatásaiban keresendő, melyek kialakítják a bevonatok végső szerkezetét.



5. ábra: Natív (a), szililezett (b), ionosan- (c), és kovalensen térhálósított (d) és szililezett bevonatokra cseppentett vízcsepp alakja és a haladó peremszög értéke a felcseppentés utáni másodpercekben

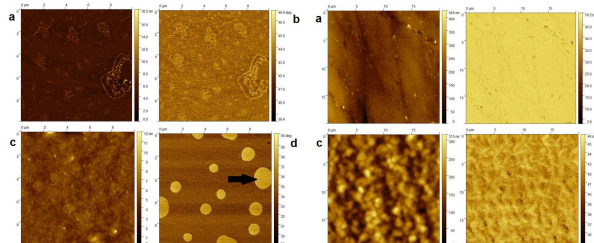
Minta	Szililezési idő	θ_a [°]	θ_r [°]	H_0 [°]
Üveg/Kit-GDA-Szilili	30 perc	97 ± 1	95 ± 3	2 ± 2
Zn/Kit-GDA-Szilili	5 perc	$48 \pm 2^*$	$31 \pm 8^*$	$16 \pm 6^*$
Zn/Kit-GDA-Szilili	10 perc	77 ± 15	57 ± 24	20 ± 13
Zn/Kit-GDA-Szilili	10 perc	64 ± 10	47 ± 13	23 ± 5

2. táblázat: Üveg- és cinkhordozón kialakított, kovalensen térhálósított és szililezett bevonatok nedvesítési tulajdonságait mutató értékek (*10 perc desztillált vízszórás és szárítás után mért értékek)



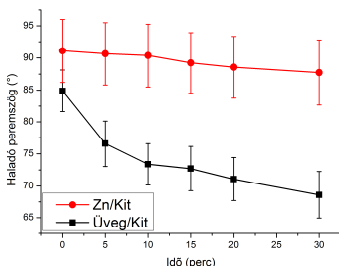
6. ábra: Üveg- és cinkhordozón kialakított térhálósított, majd szililezett kitozánbevonatokon mért haladó peremszög változása az időben (a mérőfolyadék üveg esetében desztillált víz, cink esetében Na_2SO_4 oldat volt)

AFM-vizsgálatok



3. ábra: Üveghordozó és azon kialakított kitozánbevonat (bal) magasság- (a, c) és fázisképe (b, d), illetve ugyanez cinkhordozó esetében (jobb)

Natív bevonatok nedvesíthetősége



4. ábra: Üveg- és cinkhordozón kialakított natív kitozánbevonaton mért haladó peremszög változása az időben (a mérőfolyadék üveg esetében desztillált víz, cink esetében Na_2SO_4 oldat volt)

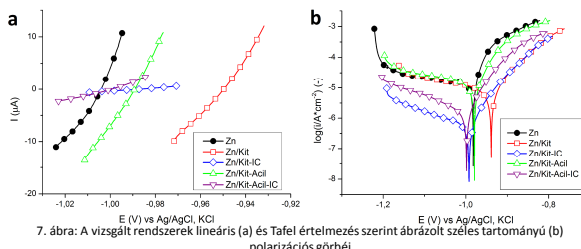
Minta	Mérőfolyadék	θ_a [°]	θ_r [°]	H_0 [°]
Üveg/Kit	Desztillált víz	71 ± 9	68 ± 9	4 ± 1
Zn/Kit	0,2 g/L Na_2SO_4 oldat	79 ± 1	57 ± 6	21 ± 5
Zn/Kit		101 ± 8	74 ± 10	27 ± 8

1. táblázat: Üveg- és cinkhordozón kialakított natív kitozánbevonaton mért peremszögek értéke különböző mérőfolyadékok esetében

A különbözőeket magyarázhatja a hordozók felületi minősége és a bevonatképzés során fellépő fizikai-kémiai kölcsönhatások különbözősége. Az ebből fakadó hatások eltérő szerkezetű bevonatok kialakulását eredményezik, mely az AFM mérések eredményeinél is megfigyelhető.

Polarizációs vizsgálatok

A kitozánnak önmagában számottevő védőhatása nincs, ám indigókármínnal impregnálva jelentős a védelem, ennek magyarázata az indigókármín keresztkapcsoló hatása. Az acilezés mindkét esetben rontja a védőhatást, mivel feltehetően csökkenti a hidrogénkötések kialakulásának lehetőségét, így átjárhatóbbá teszi a bevonatot.



7. ábra: A vizsgált rendszerek lineáris (a) és Tafel értelmezés szerint ábrázolt széles tartományú (b) polarizációs görbéi

Minta	$10^4 B$ [1/Ω]	R_p [Ω]	P [%]	OCV [V]
Zn	7,31	1368	-	-0,987
Zn/Kit	4,67	2141	44	-0,944
Zn/Kit-IC	0,28	35714	4	-0,977
Zn/Kit-AcCl	6,56	1524	88	-0,973
Zn/Kit-AcCl-IC	1,63	6135	19	-0,999

3. táblázat: Lineáris polarizációs vizsgálatokból meghatározott értékek

Minta	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	E_{corr} [V]	b_a [V/dec]	b_c [V/dec]	IE [%]
Zn	8,945	-0,982	0,272	0,029	-
Zn/Kit	5,667	-0,939	0,144	0,057	36,6
Zn/Kit-IC	0,388	-0,992	0,040	0,105	95,7
Zn/Kit-AcCl	7,064	-0,979	0,036	0,097	21,0
Zn/Kit-AcCl-IC	0,688	-0,999	0,067	0,209	92,3

4. táblázat: Széles tartományú polarizációs mérésekből meghatározott értékek

Összefoglalás

Az üveg- és cinkhordozón kialakított kitozánbevonatok szerkezete alapvetően különböző; ennek hatása mind a natív, mind a szililezett mintákon mérhető peremszögek értékein megfigyelhető. A korróziós védőhatást az indigókármín fokozza, az acilezés pedig ilyen koncentrációban csökkenti, amely a pszeudopozitív értékekből látható. Az eredményekből cikk is született, a *Studia UBB Chemia* folyóiratban [1].