

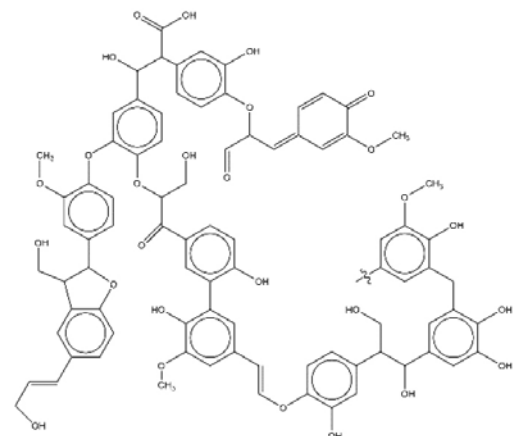
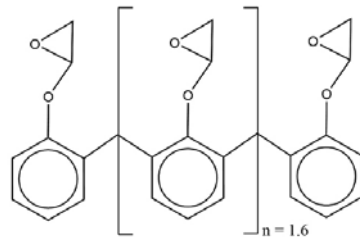
Ligninpartikler i antikorrosive malinge

For at beskytte stålkonstruktioner mod korrosivt havvand anvendes malinge med højt pigmentindhold. Partikelproduktionen er imidlertid særdeles energikrævende. Kan pigmenterne, uden at det hæmmer korrosionsbeskyttelsen, erstattes af bæredygtige ligninpartikler?

Af Tejasvi Laxminarayan, Narayanan Rajagopalan og Søren Kiil, The Hempel Foundation Coatings Science and Technology Center (CoaST), DTU Kemiteknik

For at undgå korrosion af skibe, produktionsanlæg og infrastruktur (se figur 1), maler man jern- og stålkonstruktioner med højtydende malingsystemer. Især epoxy-maling, der har gode vedhæftnings- og mekaniske egenskaber, er populær som grunder og mellemlag, og det globale forbrug af bindermaterialer og pigmenter skal måles i millioner af tons om året. Med den stigende interesse for bæredygtighed, er energiforbruget til fremstilling af pigmenter, for eksempel TiO_2 , Fe_2O_3 , Zn og magnesiumsilikater, kommet i fokus, og jagten på alternativer sat ind.

I papirindustrien dannes årligt 630.000 tons kraft lignin, der næsten udelukkende anvendes som brændstof af den selv samme industri. Biproduktet består af partikler af biopolymerer (8.000-10.000 g/mol) med en tydelig aromatisk struktur, der minder en del



Figur 2. Kemisk struktur af epoxy novolac-binder (venstre) og lignin (højre).

om den, der findes i epoxybindere (se figur 2). Man forventer derfor, at lignin vil have god kompatibilitet med andre malingekomponenter, og forskere har forsøgt at depolymerisere molekylerne og/eller solventekstrahere underfraktioner for at fremstille nye bindermaterialer [1].

I et samarbejde med Mats Johanssons syntese-gruppe ved Stockholms Kungliga Tekniska Högskolan (KTH), har vi i to ph.d.-projekter undersøgt muligheden

for at erstatte pigmenter i antikorrosive barriermalinger med ligninpartikler. Indeværende artikel gengiver de vigtigste resultater og yderligere detaljer kan findes i Laxminarayan et al. [1].

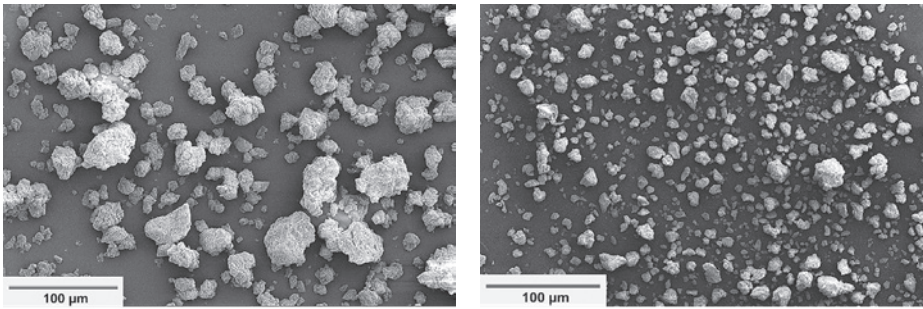
Ligninpartikler i maling

Til forsøgene anvendte vi en epoxy novolac og en bisphenol F binder, kemisk krydsbundet med henholdsvis en alifatisk og en cyklisk alifatisk polyamin hærder. Den struktur-forstærkende komponent af kraft ligninpartikler fra nåletræer, med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 121 μm , kom fra en svensk papirproducent. For at få en fraktion, der egner sig til brug i en malingsfilm med en tykkelse på omkring 300 μm , blev pulveret neddelt i en kuglemølle og sigtet. Udbyttet af den ønskede fraktion, med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 15 μm , var omkring 40 procent. Ligninpartikler, før og efter sigtning, er vist i figur 3.

Med henblik på at undersøge effekten af ligninpartikelstørrelsen, formulerede vi malinge med det komplette lignin-pulver og med den fraktion, der passerede gennem sigten. For at undgå for



Figur 1. Korroderet dieseltank på Anholt. Foto af Torben Rasmussen, CoaST, DTU Kemiteknik.



Figur 3. Scanning elektron mikroskopibilleder af kraft ligninpulver (venstre) og den sigtede fraktion (højre). Gengivet fra [1].

tyktflydende malinger, måtte ligninindholdet holdes under 25 vol.%. Malingerne blev påført stålskiver, og inden forsøgene gik i gang, fik de lov at hærde en uge ved stuetemperatur.

Eksposering i salttåge og kemikalier

For at vurdere ligninmalingerne modstandskraft under accelererede betingelser (simulering af skader eller fejl), påførte vi dem en revneskade (50 x 2 mm) helt ned til stålet, hvorefter de blev eksponeret i et salttågekammer. Kommer-

cielle malinger og maling med jernoxidpigment blev anvendt som referencer. Efter 70 dage i salttågen evaluerede vi malingerne vedhæftning til substratet ved først at fjerne løs maling omkring skaden med en kniv. Derefter målte vi det såkaldte rustkryb, som er afstanden fra skaden til korrosionsfronten.

Malingerne kemikalieresistens blev undersøgt ved at neddykke panelerne syv dage i følgende væsker: metanol, methylethylketone, isopropanol, natriumhydroxid (5 wt. %), saltsyre (10 wt. %) og dimethylsulfoxid.

Virker ligninmalingerne?

Filmdannelsen for malinger med det ikke-sigtede ligninpulver var ikke tilfredsstillende. Det skyldes, at "store" partikler bryder overfladen og danner svage områder, hvor saltvand kan trænge ind og igangsætte korrosion. Samtidig var det tydeligt, at lignin ikke opløses i det organiske solvent (xylen).

I figur 4, side 20, ses malingerne, som de så ud før eksponering, mens figur 5, side 20, viser dem efter 70 dage i salttågen. Den forventede rustdannelse omkring skaden er tydelig for alle malinger. Kun den partikelfri binder fik blæredannelse og korrosionspletter, der kan relateres til små defekter fra påføring af malingen.

Figur 6, side 20, viser rustkrybet efter salttågeeksponering for tre af malingerne. Det laveste rustkryb ($2,72 \pm 0,2$ mm) fandt vi for epoxy novolac-malingen med den sigtede ligninfraktion, mens det højeste blev målt for malingen med ikke-sigtet lignin ($3,94 \pm 0,3$ mm). Til sammenligning havde den kommercielle reference og malingen med jernoxidpig-

Gram BioLine - Designet og produceret i Danmark

Alle Gram BioLine-produkter er designet og fremstillet på vores fabrik i Vojens, Danmark. Her blev virksomheden grundlagt i 1901, da fabrikanten Hans Gram åbnede et 100 m² stort maskinværksted. Vi er stadig i Vojens i dag.

Vi har brugt hele vores brede vifte af knowhow inden for køle- og fryseudstyr, så vi kan levere den ultimative løsning til omhyggeligt kontrolleret bio-opbevaring.



MADE IN
DENMARK



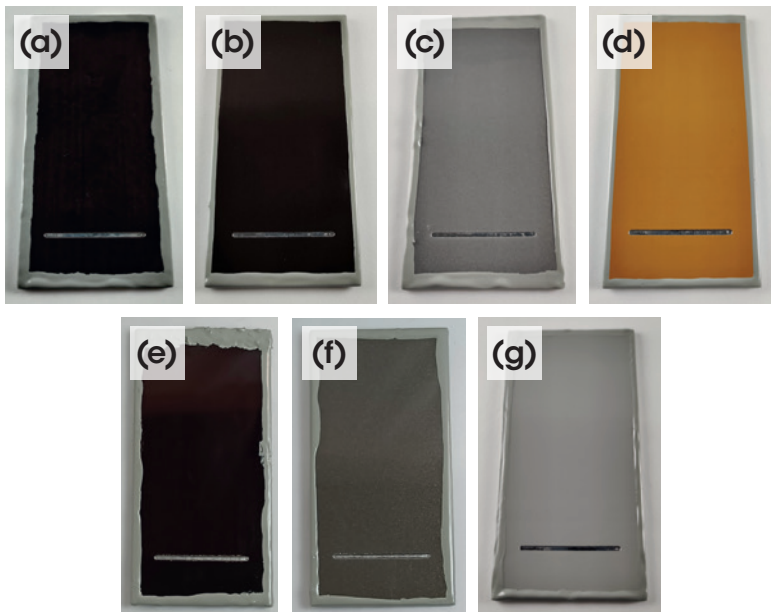
STOLT
DANSK
PRODUCENT

bioline

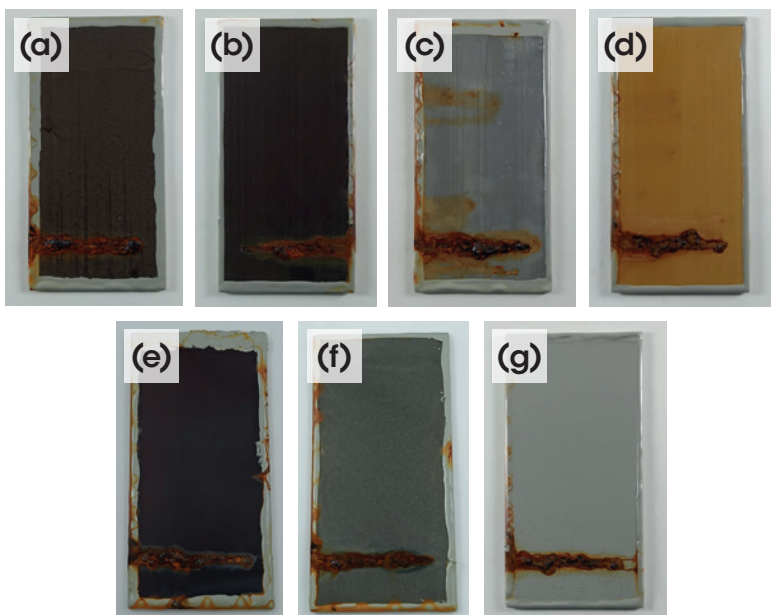
info@gram-bioline.com | www.gram-bioline.com

GRAM

Biostorage you can depend on



Figur 4. Målede stålpaneler før eksponering i et salttågekammer. (a) Ikke-sigtet lignin-epoxy novolac coating, (b) sigtet (maskegennemgående) lignin epoxy novolac coating, (c) epoxy novolac-binder (pigmentfri), (d) jernoxidpigment-baseret epoxy novolac coating, (e) sigtet lignin bisphenol F coating, (f) bisphenol F coating (pigmentfri) og (g) kommerciel antikorrosiv maling. Gengivet fra [1].



Figur 5. Målede stålpaneler efter 70 dage i salttågekammer. (a) Ikke-sigtet lignin-epoxy novolac coating, (b) sigtet (maskegennemgående) lignin epoxy novolac coating, (c) epoxy novolac-binder (pigmentfri), (d) jernoxidpigment-baseret epoxy novolac coating, (e) sigtet lignin bisphenol F coating, (f) bisphenol F coating (pigmentfri) og (g) kommerciel antikorrosiv maling. Gengivet fra [1].



Figur 6. Rustkryb efter 70 dage for sigtet lignin epoxy novolac coating (venstre), sigtet lignin bisphenol F coating (midten) og en kommerciel antikorrosiv coating (højre). Gengivet fra [1].

ment et rustkryb på henholdsvis $2,98 \pm 0,2$ mm og $2,90 \pm 0,3$ mm.

Årsagen til ligninpartiklernes interessante egenskaber i maling, mener vi stammer fra π - π stabling af de aromatiske grupper i epoxybinderen og ligninmolekylerne. Interaktionen sikrer kompatibilitet og stærke fysiske bindinger, der igen leder til gode barriereegenskaber.

Undersøgelsen for kemikalieresistens gav varierende resultater. Ved neddykning i metanol opstod der blærer og vedhæftningssvigt for alle malinger, undtagen dem baseret på partikel-fri bisphenol F binder, lignin-bisphenol F kombinationen og den kommercielle maling. Epoxy novolac-binder indeholder mange polære OH-grupper med stærk affinitet for metanol, mens bisphenol F, hærdet med en cykloalifatisk diamin, er mere modstandsdygtig. Alle malinger klarede sig til gengæld godt under eksponering til xylen, og dermed kunne vi udelukke kemiske reaktioner mellem lignin og xylen (malingsmiddel). Dimethylsulfoxid og methylethylketone var til gengæld hårde ved alle malingerne, de mistede struktur og sammenhængskraft. I saltsyre, natriumhydroxid og isopropanol klarede alle malinger sig fra godt til fremragende.

Konklusion

Undersøgelsen har vist, at ligninpartikler fungerer som en struktur-forstærkende komponent i epoxymalinger. Alle paneler klarede 70 dages salttåge uden defekter, og malingen med den optimale størrelsesfordeling af ligninpartikler, viste rustkrybresultater, som var sammenlignelige med den kommercielle reference. Det er derfor muligt at erstatte de energikrævende pigmenter (og fyldstoffer) i malervarerne og formulere delvist bio-baserede epoxymalinger. Næste skridt er at gøre bindermaterialerne bæredygtige og også her kan lignin, med sin store tilgængelighed, vise sig at være det rette materiale. På nuværende tidspunkt kræver det imidlertid solventekstraktion og energikrævende kemisk modifikation af de store ligninmolekyler.

Yderligere detaljer om brugen af lignin-pigmenter i maling kan findes i [1].

Støtte og tak

Projektet er et samarbejde mellem CoaST-gruppen på DTU Kemiteknik og professor Mats Johanssons gruppe på KTH i Stockholm, hvor også ph.d.-studerende Alessio Truncali har bidraget. Tak til Hempel Fonden, The Nordic Five Tech Alliance og Knut og Alice Wallenberg Fonden for støtte til forskningsprojektet.

E-mail:

Søren Kiil: sk@kt.dtu.dk

Referencer

- Laxminarayan, T., Truncali, A., Rajagopalan, N., Weinell, C.E., Johansson, M., Kiil, S. (2023), Chemically-resistant epoxy novolac coatings: Effects of size-fractionated technical Kraft lignin particles as a structure-reinforcing component, Prog. Org. Coat., 183, artikel 107793.