

温度变化对含硬脂酸包覆 滑石粉环氧涂层渗水率的影响

陈立庄, 高延敏, 邹俊, 张鑫, 王鹏

江苏科技大学 先进焊接技术省重点实验室, 镇江 212003

摘要:利用通透杯测定了不同温度下水汽在含硬脂酸包覆滑石粉环氧涂层中的渗透率,通过计算求出了水汽在涂层中传输的表现活化能.结果表明,温度升高,使水汽在涂层中渗透率加快,但对涂层的饱和吸水量影响不大;水汽在硬脂酸包覆填料涂层中的传输的表现活化能明显高于水在填料未被硬脂酸包覆涂层中传输的表现活化能.

关键词:硬脂酸;包覆;渗水率;表现活化能

中图分类号:TG172.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2006)05-0367-03

EFFECT OF TEMPERATURE ON PERMEABILITY OF WATER VAPOR THROUGH EPOXY COATING WITH TALCUM POWDER COATED BY STEARIC ACID

CHEN Li-zhuang, GAO Yan-min, ZOU Jun, ZHANG Xin, WANG Peng

Jiangsu Provincial Key Lab. of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003

ABSTRACT:The permeability of water vapor through epoxy coatings with talcum powder coated by stearic acid was measured by permeation cup, the apparent permeation activation energy was calculated. The experiment results show that the water vapor permeability increased with increasing temperature, however, saturated water absorption of the coating changed very little. The apparent permeation activation energy of water vapor through epoxy coating with talcum powder coated by stearic acid is obviously higher than that free of stearic acid.

KEY WORDS:stearic acid; coat; water permeability; apparent activation energy

温度变化对水在涂层中渗透速率影响很大,温度升高,高分子及其链段的热运动能随之增大,使涂层中出现更多的孔隙和自由体积^[1],从而使水分子更容易通过涂层,而进入基底,同时若有O₂等物质存在,则金属将很快发生腐蚀^[2].因此,涂层的防护性能很大程度上取决于其对水等侵蚀粒子渗透的阻挡能力.而涂层中加入硬脂酸包覆滑石粉后,势必对水在不同温度下在涂层中传输性能产生影响,为此本文研究了不同温度下水在硬脂酸包覆滑石粉环氧涂层中的渗透速率,并计算了水在涂层中传输的表现活化能.

1 实验方法

1.1 药品

硬脂酸(分析纯);滑石粉(800目);E-44环氧树脂(无锡凤凰树脂厂).

1.2 硬脂酸包覆填料粒子的制备

把一定量的滑石粉加入到含有硬脂酸的二甲苯与丁醇的混合溶剂(7:3)中,边搅拌边加热至100℃,恒温1h.然后趁热过滤,并用正己烷洗涤多次,在50℃干燥箱中干燥后供备用.

1.3 游离膜的制备

将制备好的硬脂酸包覆滑石粉加入到配好的环氧树脂涂料中,调整环氧涂料粘度为20s(涂-4杯)左右.以聚四氟乙烯塑料板为基材,在其上喷涂涂料,涂层厚度控制在100μm左右.待涂膜实干后,小心地将涂膜剥离,置于空气中至少7d,以确保游离膜两面都完全干燥.

1.4 水汽渗透速率的测定

测定涂膜的水蒸气渗透率可预测涂层抗渗性和耐蚀性,水汽在涂层的渗透速率可以采用杯法(cup method)测定^[3].测定时用的杯,称为通透杯(permeation cup)或Pay杯.杯的容积为50mL,内装水,然后将游离膜置于涂蜡的硬纸杯上,如图1所示.再用封腊将试膜密封固定在杯上,将试杯放置于恒温恒湿箱中,保持(50±1.5)%R.H.在不扰动温度与湿度的情况下,在箱中称量试杯.每隔一定时间进行测量一次.

收稿日期:2005-08-08 初稿;2005-09-25 修改稿

作者简介:陈立庄(1977-),男,硕士,讲师,主要从事腐蚀防护研究.

Tel:13327761591 E-mail:clz1977@sina.com

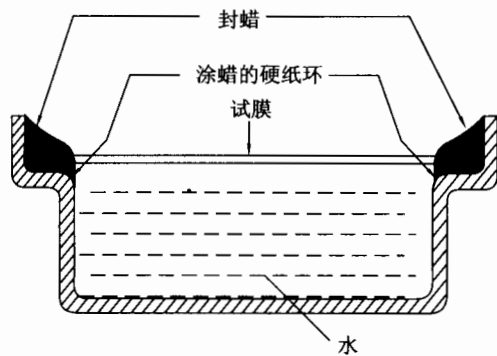


Fig.1 Schematic diagram of permeation cup

试验后,按(1)式^[3]计算水汽在有机涂层中的渗透速率:

$$P = \frac{|(W_0 - W_1)| \cdot l}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中: P —水汽在有机涂层中的渗透速率; S —试膜面积; W_0 —试验前装有水及试膜的通透杯重; t —水汽通透时间; W_1 —试验后装有水及试膜的通透杯重; l —试膜的平均厚度.

2 结果与讨论

2.1 涂层渗水率的测定

表 1、表 2 分别为硬脂酸包覆填料环氧涂层和填料未被硬脂酸包覆环氧涂层在不同温度下的饱和渗水量.由表中数据可知,随着温度的升高,不含硬脂酸包覆环氧涂层和硬脂酸包覆填料环氧涂层达到饱和渗水量的时间都明显缩短.这是由于温度升高使高分子链段间距离增大,水分子活度增加,运动加快,从而使水分子更容易穿透高分子涂层.而硬脂酸包覆填料涂层饱和渗水量明显小于填料未被硬脂酸包覆涂层的饱和渗水量,产生以上现象的原因可能由于滑石粉填料粒子具有亲水性,不含硬脂酸包覆填料时,填料表面会吸附一层水分子,而填料粒子被硬脂酸分子包覆后,阻碍水分子到达填料表面,大大减少了填料粒子对水的吸收,从而也减少了涂层对水吸收.但温度对涂层的饱和渗水量影响不大.

为了进一步求出水汽在填料未被硬脂酸包覆环氧涂层和硬脂酸包覆填料环氧涂层中传输的表现活化能,由式 1 求出了水汽在不同温度下的渗水率,见表 3 所示.

Table 1 Saturated water absorption of epoxy coatings(100 μm)with talcum powder coated by stearic acid at different temperature($\times 10^{-2}\text{g}$)

温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, h										饱和渗水量
	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	
15	5.21	5.72	6.23	6.91	6.80	7.17	7.62	7.95	8.31	8.95	8.95
20	5.54	6.31	6.72	7.21	7.79	8.42	8.73	8.74			8.74
29	5.60	6.41	7.32	8.02	8.62	8.73	8.75				8.75
36	6.24	7.66	8.62	8.79	8.83	8.82					8.83
42	6.72	7.86	8.79	8.88	8.87						8.87

Table 2 Saturated water absorption of epoxy coatings(100 μm)without stearic acid at different temperature($\times 10^{-2}\text{g}$)

温度, $^{\circ}\text{C}$	时间, h										饱和渗水量
	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60	
18	8.35	8.61	9.34	9.91	10.63	11.02	11.56	12.23	12.61	12.72	12.72
23	8.80	9.27	9.79	10.54	11.646	12.03	12.50	12.61			12.61
29	9.22	9.98	10.67	11.31	11.62	12.01	12.30				12.30
37	9.77	10.46	11.76	12.41	12.50	12.60					12.60
42	10.45	11.78	12.42	12.51							12.51

Table 3 Permeability of water vapor at different temperature($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mm}$)

温度, $^{\circ}\text{C}$	填料未被硬脂酸包覆环氧涂层					硬脂酸包覆填料环氧涂层				
	18	23	29	37	42	14	20	29	36	42
渗水率	2.117	2.330	2.535	2.974	3.387	1.492	1.849	2.404	3.287	3.618

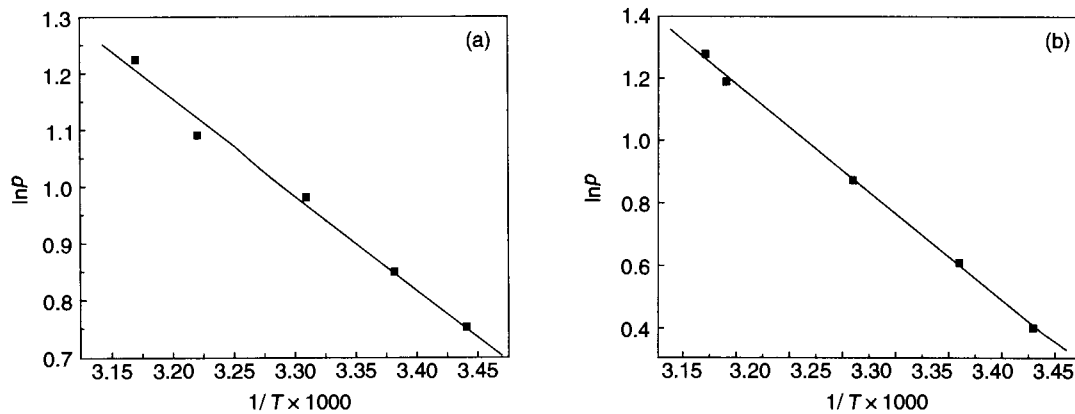


Fig.2 Permeability of water vapor through epoxy coatings

(a) epoxy coatings without stearic acid, (b) epoxy coatings with talcum powder coated by stearic acid

2.2 水汽在涂层中传输表观渗透活化能的计算

表观渗透活化能是指增大高分子链间距离使气体(或蒸汽)从中透过所需能量,表观渗透活化能的大小与渗透物(水汽或气体)和涂层高聚物的性质有关.对于直径较大的分子,通过高分子链间所需的空间较大,因而所需的活化能较大.同理,对于高度交联的涂膜,由于高分子链段和孔隙形成的几率减小,通透物在其中的运动受阻,通透速率也较小.水汽在涂层中的渗透速率随温度变化呈 Arrhenius 形式的指数关系^[3-5]:

$$p = p_0 e^{-E_p/RT} \quad (2)$$

式中 P_0 为与涂层结构疏松性(openness)有关的指前因子; E_p 为表观渗透活化能; R 和 T 分别为气体常数和绝对温度.

对(2)式两边取对数得

$$\ln p = \ln p_0 + (-E_p/R)1/T \quad (3)$$

由式(3)可知, $\ln p$ 对 $1/T$ 成线性关系.用 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图计算直线的斜率(如图2),然后将斜率带入式(3)中求得水在空白涂层和含硬脂酸涂层中传输的表观活化能分别为 13.96 kJ/mol 和 23.03 kJ/mol.从计算数据可以看出,水汽在硬脂酸包覆填料涂层中传输的表观活化能明显高于水在填料未被硬脂酸包覆涂层中传输的表观活化能.当水在填料未被硬脂酸包覆涂层中传输时,由于滑石粉表面含有亲水性基团,水在滑石粉表面易形成薄薄的水膜,这样会降低滑石粉与树脂之间的结合力,在滑石粉和环氧树脂的界面上容易产生缝隙,水在缝隙中优先渗入而积聚.这种优先传输过程的速度远大于通过本体树脂内的扩散速度^[6].为了改变填料亲水性

的问题,通过向滑石粉表面引入长烃链的硬脂酸,使硬脂酸的极性基团吸附在填料的表面,硬脂酸的非极性基团在填料粒子表面形成疏水性的薄膜,可以防止水在滑石粉填料表面的吸附,以阻止水等侵蚀性粒子的侵入,从而降低水在涂层中传输速度.由此判断硬脂酸包覆填料后加大了水在涂层中传输的阻力.

3 结论

1. 温度升高,使水在涂层中渗水率加快,但对涂层的饱和和吸水量影响不大.

2. 水汽在硬脂酸包覆填料涂层的中传输的表观活化能明显高于填料未被硬脂酸包覆涂层中传输的表观活化能.

参考文献:

- [1]陈正钧,杜玲仪.耐蚀非金属材料及应用[M].北京:化学工业出版社,1985.102.
- [2]林海潮.涂层下金属的腐蚀过程[J].腐蚀科学与防护技术,2002,14(3):180.
- [3]黎完模,宋玉苏,邓淑珍.涂装金属的腐蚀[M].长沙:国防科技大学出版社,2003.144,140.
- [4]W Funke. Organic Coatings in Corrosion Protection, Surface Coatings - 2[M]. Edited by A. D. Wilson et al, Elsevier Applied Science, 1986. 159.
- [5]M Yascen, W Funke. Effect of temperature on water absorption and permeation properties of coatings[J]. JOCCA, 1978, 61:35.
- [6]Van der wel G K, Adan O C G. Moisture in organic coatings - a review[J]. Progress In Organic Coatings, 1999, 37:1.