

硬脂酸包覆滑石粉对水在环氧涂层中传输性能的影响

高延敏* 陈立庄 王绍明

(江苏科技大学, 江苏省先进焊接技术重点实验室 镇江 212003)

摘 要 利用电化学阻抗谱技术,研究了在环氧树脂涂层中,硬脂酸包覆滑石粉的用量与阻抗变化趋势。通过计算求出了硬脂酸不同包覆浓度时,水在涂层中的扩散系数。结果表明,经硬脂酸包覆的滑石粉颜料在环氧树脂涂层中,具有降低水扩散系数的作用。在环氧树脂涂层中,硬脂酸包覆的滑石粉填料存在一个临界包覆浓度 0.5% (质量分数),当包覆量小于临界包覆浓度时,水在涂层中的扩散系数随着包覆量的增大而减小,当大于临界包覆浓度时,硬脂酸将影响涂层对基材的附着力而失去防腐的作用,包覆前的水的扩散系数为 $3.01 \times 10^{10} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$,当包覆质量分数为 0.5% 时包覆后水扩散系数为最小 $0.89 \times 10^{10} \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$ 。

关键词 环氧树脂, 硬脂酸, 缓蚀剂, 包覆, 电化学阻抗谱

中图分类号: O647.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)08-0927-03

水和氧通过涂层,扩散到涂层与金属界面使金属发生腐蚀^[1]。降低水在涂层中扩散速度是提高涂层对金属防护性能的一条有效途径。不含缓蚀剂的环氧涂层,阻止水在涂层中的扩散能力相对较差。目前,一般采用在环氧树脂加入无机缓蚀剂的方法,延缓水在涂层中的扩散^[2-3]。但这些无机防锈颜料一般多为重金属盐,在使用环境中缓慢释放出重金属离子,污染环境,部分无污染的无机防锈颜料也因为价格因素在市场缺少竞争力。硬脂酸是重要的粉体包覆材料^[4-5],它除具有包覆作用外,还有对金属腐蚀具有缓蚀作用。探索利用具有包覆和缓蚀性能有机物,将价格低廉粉体改性成具有防腐功能的颜料,对发展高性能、具有市场竞争能力的防腐涂料具有重要的意义。但以往对通过包覆改性颜料表面,提高涂层防腐能力的研究关注的不多。本文用有一定缓蚀和疏水作用的硬脂酸为包覆剂,滑石粉为包覆对象,用电化学方法研究了包覆后的滑石粉,在不同的硬脂酸包覆用量下,水在环氧树脂涂层中的扩散系数和电化学行为。

硬脂酸、NaCl均为分析纯试剂;滑石粉(19 μm);E-44环氧树脂(无锡凤凰树脂厂)电化学测试均采用三电极体系,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和的甘汞电极(SCE),以涂层下的金属为研究电极,腐蚀介质为质量分数为 3% 的 NaCl水溶液。交流阻抗(EIS)在美国 EG&G 公司的 M283 恒电位仪和 1025 锁相放大器上进行。所用测试软件为 Powersuite 电化学测试系统。测试频率范围为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ 正弦波信号的振幅为 10 mV,阻抗数据经计算机采集后,用 ZSimpwin 软件进行数据处理。将硬脂酸溶解在二甲苯和丁醇混合溶剂中(二者质量比为 7:3),根据试验需要按比例将上述混合溶液加入到滑石粉中混匀,加热至 100 $^\circ\text{C}$,恒温 1 h 趁热过滤,用正己烷洗涤 5 次,在 50 $^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥,备用。金属为马口铁试片,经砂纸打磨,丙酮除油,无水乙醇除水干燥后备用。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(二者质量比为 1:1),刷涂 2 次,涂层厚度 $(100 \pm 10) \mu\text{m}$,在 25 $^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 30% 条件下充分干燥。

结果与讨论

图 1 为在环氧树脂涂层中,硬脂酸的包覆浓度(硬脂酸在滑石粉中的含量)与阻抗变化情况。阻抗测量是在质量分数为 3% 的 NaCl 溶液进行。由图 1 可以看出,随着硬脂酸包覆浓度的增大,阻抗增大,当硬脂酸包覆质量分数为 0.7% 时,出现异常的情况,经过硬脂酸包覆的滑石粉阻抗反而比不含硬脂酸的阻抗还要小。其原因可能是在低包覆浓度时,硬脂酸的极性端吸附在滑石粉表面,形成单层吸附,疏

2005-10-08 收稿, 2006-02-21 修回

江苏高校基金资助项目(03KJD430006)

通讯联系人:高延敏,男,1964年生,博士,教授;E-mail: gaoym12@sina.com; 研究方向:金属腐蚀与防护、复合材料

水基朝外抑制了水在涂层中的扩散,使阻抗增大。当硬脂酸包覆滑石粉超过一定的浓度时,在颜料表面可产生双层或多层吸附,促使硬脂酸的极性基团朝向外侧,其结果是颜料表面比较容易吸水。同时,因颜料表面存在多层吸附,在成膜时,多层吸附的作用力比较小,在化学位驱动下,硬脂酸将向化学位比较低的涂层与金属界面扩散,其极性基团将与金属作用,使金属表面张力降低,涂料不容易在金属表面润湿,致使在金属与涂层之间存在一定的孔隙,水可以不经涂层扩散,直接从涂层与金属界面孔隙进入。在上述 2 种情况的直接作用下,阻抗降低超过了不包覆情况。此实验结果预示,在 0.5% ~ 0.7% (质量分数)之间存在一个临界的包覆浓度,当超过这个用量时,涂层抑制水扩散能力下降,有可能在其它体系中也存在同样的现象。

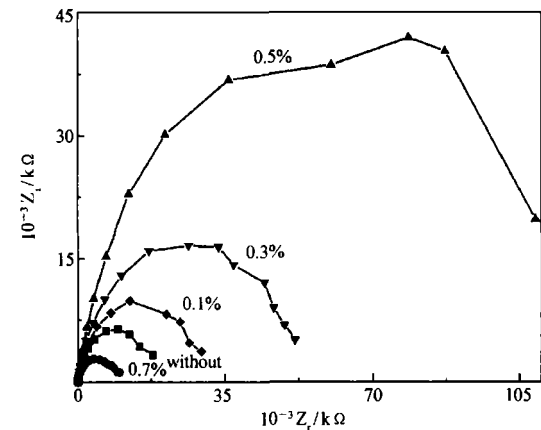


图 1 含有不同浓度硬脂酸包覆滑石粉的环氧树脂涂层的 Nyquist 图

Fig 1 Nyquist plots of epoxy coatings with talcum powder filler coated by stearic acid with different concentrations

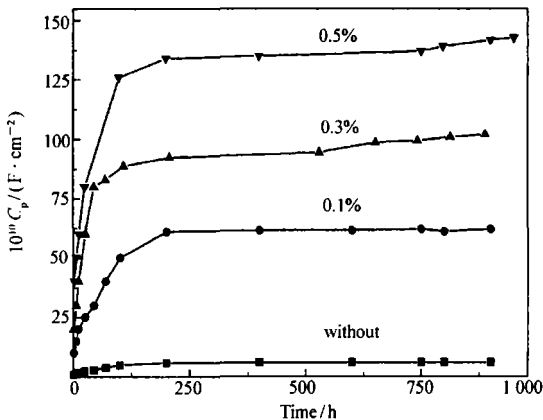


图 2 含有不同浓度硬脂酸包覆滑石粉的环氧树脂涂层电容与浸泡时间的变化趋势

Fig 2 Variation of the coating capacitance with immersion time for epoxy coatings with talcum powder filler coated by stearic acid with different concentrations

电容是反映涂层吸水量重要指标,通过实验得到含有不同浓度硬脂酸包覆滑石粉的环氧树脂涂层电容 C_p 随浸泡时间的变化曲线(图 2)。图 2 表明,水在涂层中的传输经历了 2 个过程。在起始阶段,随浸泡时间延长 C_p 迅速增大,饱和阶段后, C_p 的变化趋于平稳。包覆摩尔分数为 0.5% 时,在经过 1 000 h 后,随浸泡时间延长,涂层的电容还有增大的趋势。当水在涂层中的扩散过程满足菲克第二扩散定律时,涂层电容 C_p 与扩散系数 D 、涂层厚度 d 以及浸泡时间 t 满足如下关系^[6-7]:

$$\frac{\log(C_p/C_o)}{\log(C_s/C_o)} = \left(\frac{4D}{d^2\pi}\right)^{1/2} \cdot t^{1/2} \tag{1}$$

式中, C_o 和 C_s 分别为未浸泡和吸水进入饱和阶段的涂层电容值。将 (1) 式简化得:

$$\log(C_p) = A + Bt^{1/2} \tag{2}$$

其中,

$$A = \log(C_o); \quad B = \left(\frac{4D}{d^2\pi}\right)^{1/2} \log(C_s/C_o) \tag{3}$$

根据 $\log(C_p)$ 对 $t^{1/2}$ 做图得直线,用获得的截距和斜率可计算出水在涂层中的扩散系数。

利用表 1 的拟合结果可计算得到水在 4 种涂层体系中的扩散系数,具体计算公式如下:

$$D = \frac{d^2\pi}{4} \cdot \left(\frac{B}{C-A}\right)^2 \tag{4}$$

式中, $C = \log(C_s)$, 其值为水在涂层中的传输进入饱和阶段涂层电容的平均值,其结果见表 1。由表 1 看出,扩散系数随着硬脂酸包覆浓度增大而逐渐减小,表明加入硬脂酸后,在包覆摩尔分数不超过 0.5% 时,经包覆的滑石粉具有一定的抑制水扩散的能力。显然,包覆改性颜料表面有可能是一条解决防腐功能填料的思路。

表 1 水在含有硬脂酸包覆或不包覆滑石粉的环氧树脂涂层中的相关数据

Table 1 Related data of water in the epoxy coatings with talcum powder filler coated with stearic acid

$x(\text{Stearic acid})/\%$	A	$B/\text{s}^{1/2}$	R	$10^{-10}D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
0	-10 985 6	0.000 99	0.984 75	3.01
0.1	-9 053 14	0.001 61	0.984 65	2.85
0.3	-8 774 15	0.001 96	0.975 95	1.61
0.5	-8 503 86	0.002 16	0.975 46	0.89

参 考 文 献

1 LIN Hai Chao(林海潮). *Corros Sci Prot Tech*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2002 14(3): 180
2 LIU Bin(刘斌). *Acta Phys Chem Sin*(物理化学学报)[J], 2001 17(3): 241
3 LIU Bin(刘斌). *J Chinese Soc Corros Prot*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002 22(3): 172
4 LIU Bo Yuan(刘伯元), ZHANG Tai Fang(张泰芳), XU Ling Xiu(徐凌秀), et al. *China Powder Sci Tech*(中国粉体技术)[J], 2000 6(5): 42
5 LIU Xiao Ming(刘晓明), FENG Na(冯娜), LIU Jun Long(刘俊龙). *Chinese Plastic*(中国塑料)[J], 2002 16(4): 16
6 ZHANG Jin Tao(张金涛). *J Mater Sci Eng*(材料科学与工程学报)[J], 2003 21(5): 763
7 Perez C. *Prog Org Coatings*[J], 1999 36(2): 10

Effect of Talcum Powder Filler Coated by Stearic Acid on Diffusion Behavior of Water Through Epoxy Coatings

GAO Yan-Min*, CHEN Li-Zhuang, WANG Shao-Ming
(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003)

Abstract By means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the impedance variation of epoxy coatings with talcum powder filler coated by stearic acid was studied. The diffusion coefficients of water through epoxy coatings with talcum powder filler coated by stearic acid with different concentrations were calculated. The experimental results show that the stearic acid-coated talcum powder filler in the epoxy coatings has a function of decreasing water diffusion coefficient. In this epoxy coating system, the talcum powder filler coated by stearic acid has a critical coating concentration (0.5%). When the coating concentration is less than the concentration, the diffusion coefficient decreases with the increase of coating concentration, while when the coating concentration is higher than the concentration, the filler influences adhesion between the coating and substrate, as a result, stearic acid can cause the loss of corrosion protection. Meanwhile, the calculations show that without coating the filler, the diffusion coefficient of water is $3.01 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. However, when coating concentration is 0.5%, a minimum diffusion coefficient $0.89 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ of water could be achieved.

Keywords epoxy resin, stearic acid, inhibitor, coating, EIS