



آب تراوایی پوشش‌های پلیمری

نرگس طهماسبی*

استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، ماهشهر، ایران، صندوق پستی: ۶۳۵۱۹

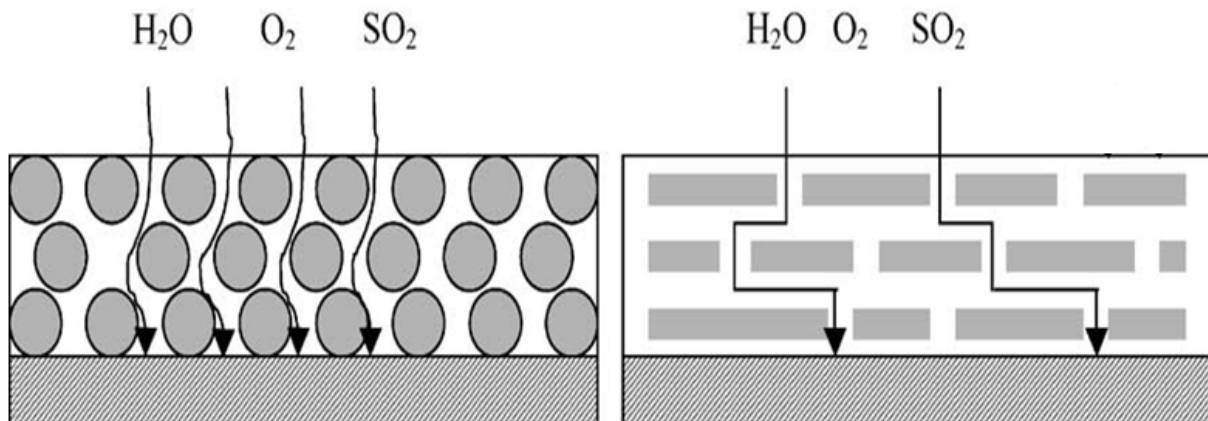
تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۳/۶/۳ تاریخ پذیرش: ۹۳/۶/۵ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۳/۶/۲۲

چکیده

پوشش‌های پلیمری با ایجاد یک سد فیزیکی و الکتریکی میان سطح سازه‌های فلزی و عوامل خورنده موجب حفاظت سازه‌های فلزی در برابر خوردگی می‌شوند. ویژگی سدگری فیزیکی و الکتریکی پوشش‌های پلیمری تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند ساختار شیمیایی و فیزیکی پیوندها، شکل، اندازه و میزان رنگدانه مورد استفاده در پوشش، برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیرهای پلیمری پیوندها و دما است. نظر به نقش آب در واکنش‌های خوردگی و فتوشیمیایی و نیز تاثیرات منفی آن بر استحکام چسبندگی و عایق‌کنندگی الکتریکی پوشش‌ها، در این مقاله سعی شده است عملکرد سدگری پوشش‌های پلیمری در برابر نفوذ و تراوایی آب، روش‌های ارزیابی و تاثیر ویژگی‌های پیوندها و رنگدانه و دما بر این خاصیت مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های پلیمری، آب تراوایی، انحلال‌پذیری، ضرایب نفوذ و تراوایی، رنگدانه و دما.



تاثیر شکل رنگدانه بر تراوایی پوشش‌های پلیمری



Water Permeability of Polymeric Coatings

N. Tahmassebi

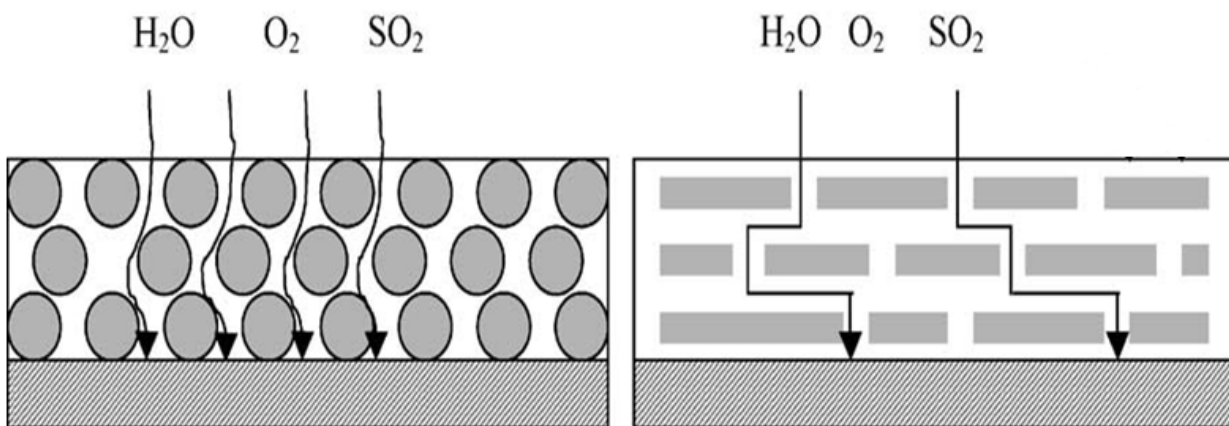
Assistant Professor, Department of polymer, Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, P. O. Box: 63519 Mahshahr, Iran

Abstract

Polymeric coatings protect substrates against corrosion by forming a physical and electrical barrier between substrates and corrosive environments. The barrier properties of coatings strongly depends on the chemical and physical structure of binders, the shape, size and concentration of pigments; and pigments / binders interaction. Water plays an important role in corrosion of substrates and photochemical reactions of binders as well. Water could also cause loss of adhesion between coatings and substrates. Therefore, studying barrier property of coatings to water permeability may be used for the evaluation of performance of coatings. In this article, water permeability of the coatings, parameters describing water permeability and the relation between water permeability and coating composition are discussed.

Keywords

Polymeric coatings, Water permeability, Solubility, Diffusion and permeation coefficients, Pigment and temperature.



۱- مقدمه

زنجیره‌های پلیمری پیونده و رنگدانه همراه با وجود نواحی کم تراکم از پیونده، زمینه‌های دیگری برای نفوذ آب به داخل پوشش‌ها هستند [۳-۶].

۲-۱- معیارهای ارزیابی آب تراوایی

انحلال‌پذیری^۳ (S)، ضریب نفوذ^۴ (D) و ضریب تراوایی^۵ (P) معیارهای پیشنهاد شده برای ارزیابی آب تراوایی پوشش‌های پلیمری هستند. انحلال‌پذیری آب در پوشش‌ها نشان‌دهنده بیشینه آبی است که می‌تواند به داخل یک پوشش نفوذ نماید و محاسبه آن شامل تعیین نسبت حجم آب نفوذ کرده (V_{water}) به حجم پوشش حاوی آب (V_{water}+V_{coating}) است (رابطه ۳) [۱، ۳-۷]

$$S = \frac{V_{water}}{V_{water} + V_{coating}} \quad (3)$$

نفوذ آب به داخل پوشش‌های پلیمری اغلب از قانون دوم فیک پیروی می‌کند، لذا رابطه ۴ می‌تواند برای آن در نظر گرفته شود که در آن D ضریب نفوذ آب در پوشش برحسب متر مربع بر ثانیه، $\frac{\partial c}{\partial x}$ ، $\frac{\partial c}{\partial y}$ ، $\frac{\partial c}{\partial z}$ و $\frac{\partial c}{\partial t}$ به ترتیب گرادیان غلظت آب در جهات x، y، z و زمان (t) است. برای تعیین ضریب نفوذ لازم است این رابطه دیفرانسیلی با در نظر گرفتن شرایط مرزی مناسب حل شود [۸].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(-D_x \frac{\partial c}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(-D_y \frac{\partial c}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(-D_z \frac{\partial c}{\partial z}) \quad (4)$$

با تعیین انحلال‌پذیری و ضریب نفوذ، ضریب تراوایی پوشش‌ها (برحسب کیلوگرم بر متر ثانیه) به سادگی با استفاده از رابطه ۵ قابل محاسبه است که در آن چگالی آب در دمایی است که مقادیر S و D اندازه‌گیری شده است [۱، ۷].

$$P = D.S.\rho \quad (5)$$

۲-۱-۱- انحلال‌پذیری

وزن‌سنجی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از جمله روش‌های رایج و عملی برای تخمین انحلال‌پذیری آب در پوشش‌ها است. وزن‌سنجی بر اساس استانداردهای ASTM D1653 و ASTM D570 شامل ثبت تغییرات وزن فیلم آزاد پوشش غوطه‌ور شده در آب و یا نصب شده بر دهانه فنجان‌ی حاوی یک ماده جاذب رطوبت مستقر در محیطی با رطوبت ۹۲٪ است. در این روش حجم‌های فیلم خشک پوشش و بیشینه آب جذب شده با استفاده از وزن و چگالی فیلم پوشش و آب تعیین

بروز خوردگی در سازه‌های فلزی اغلب شامل اکسایش زیرآیند فلزی و احیاء شدن اکسیژن است و همانگونه که در روابط ۱ و ۲ مشاهده می‌گردد وجود آب و اکسیژن برای شروع فرآیند خوردگی الزامی است. پوشش‌های پلیمری قادرند با ایجاد سد فیزیکی و الکتریکی میان آب، اکسیژن و سطح سازه‌های فلزی مانع شروع واکنش‌های خوردگی و لذا موجب حفاظت زیرآیندها در برابر خوردگی گردند. ویژگی سدی پوشش‌ها تحت تاثیر عوامل مختلفی مانند خواص شیمیایی و فیزیکی پیونده^۱، شکل، اندازه و میزان رنگدانه مورد استفاده در پوشش، برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیره‌های پلیمری پیونده و دما است [۱، ۲].



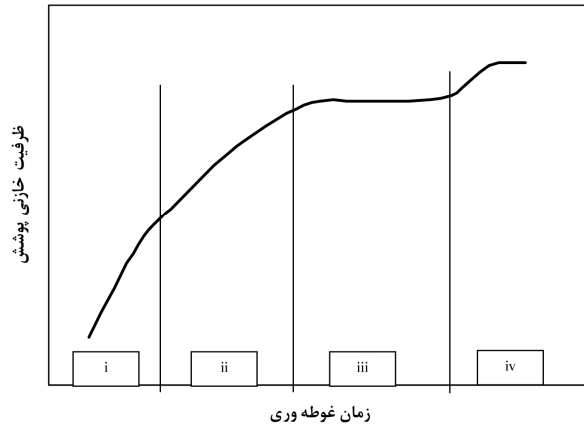
انتقال اکسیژن به داخل پوشش، مشارکت مستقیم در واکنش خوردگی، کاهش عایق‌کنندگی الکتریکی و چسبندگی پوشش از جمله تاثیرات منفی نفوذ و تراوایی^۲ آب به داخل پوشش‌های پلیمری است. این در حالی است که آب به‌صورت باران، رطوبت و یا آب موجود در محیط‌های استفاده از سازه‌های فلزی مانند دریاها می‌تواند همواره با پوشش‌های پلیمری در تماس باشد. لذا تخمین میزان و نرخ تراوایی آب از جمله مهم‌ترین معیارهای ارزیابی قابلیت سدگری و حفاظت‌کنندگی پوشش‌های پلیمری است. به‌علاوه مطالعه ویژگی آب تراوایی پوشش‌ها می‌تواند اطلاعات با ارزشی را در زمینه بهینه‌سازی فرمولاسیون و فرآیندهای پخت و نیز پراکنش رنگدانه‌ها و روش‌های اعمال پوشش فراهم نماید [۳]. بر این اساس در این مطالعه سعی شده است دلایل نفوذ آب به داخل پوشش‌ها و تاثیر عوامل مختلف بر میزان آب نفوذ کرده و نیز روش‌های ارزیابی آب تراوایی پوشش‌های پلیمری مورد بررسی قرار گیرد.

۲- آب تراوایی پوشش‌های پلیمری

اختلاف غلظت آب و یا یون‌های مختلف در داخل و خارج پوشش، عمده‌ترین دلیل نفوذ آب به داخل پوشش‌های پلیمری است. در حالی که گرادیان غلظت آب می‌تواند منجر به نفوذ آب به‌داخل پوشش‌ها گردد، گرادیان غلظت یون‌ها با بروز پدیده‌های اسمزی افزایش و یا کاهش آب تراوایی پوشش‌ها را در پی دارد. تماس پوشش با انواع الکترولیت‌ها در محیط استفاده، حل شدن آلودگی‌های باقیمانده از فرآیندهای آماده‌سازی سطح سازه‌های فلزی و یا آلودگی‌های همراه رنگدانه‌ها در آب نفوذ کرده به داخل پوشش از جمله دلایل بروز پدیده‌های اسمزی است. وجود کانال‌های مویینه در پوشش ناشی از حبس هوا و یا تخییر حلال‌ها طی فرآیند پخت، نفوذ و تقطیر آب در پوشش، برهم‌کنش ضعیف میان

³ Solubility
⁴ Diffusion coefficient
⁵ Permeation coefficient

¹ Binder
² Permeability



شکل ۱- طرح وارهای از تغییرات ظرفیت خازنی پوشش‌های پلیمری برحسب زمان غوطه‌وری

سه رابطه شامل روابطه برآشر^۲ (رابطه ۶)، بوتچر^۳ (رابطه ۷) و بروگمن^۴ (رابطه ۸) برای محاسبه انحلال‌پذیری آب در پوشش‌ها با استفاده از مقادیر C_0 و C_s پیشنهاد شده‌اند. در این روابط ϵ_{water} و C_{water} به ترتیب ضریب دی‌الکتریک آب جذب شده و ظرفیت یک خازن فرضی پر شده از آب به ابعاد پوشش غوطه‌ور شده یعنی ضخامت (L) و مساحت (A) است که با استفاده از رابطه ۹ قابل محاسبه است که در آن ϵ_0 ثابت دی‌الکتریک خلاء برابر با 8.85×10^{-12} است. نظر به تاثیر عوامل مختلف بر ثابت دی‌الکتریک آب جذب شده در پوشش، تعیین دقیق این عامل از جمله چالش‌های پیش‌رو برای تخمین درست میزان انحلال‌پذیری آب در پوشش‌ها با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است. لازم به ذکر است که در هر سه این رابطه‌ها فرض شده است که آب به‌طور یکنواخت و بدون واکنش شیمیایی و یا ایجاد تورم در پوشش جذب شده است [۱۷-۱۳].

$$S = \frac{\log \frac{C_s}{C_0}}{\log \epsilon_{water}} \quad (6)$$

$$S = \frac{(C_s - C_0)(2C_s - C_{water})}{3C_s(C_{water} - C_0)} \quad (7)$$

$$S = 1 - \frac{C_{water} - C_s}{C_{water} - C_0} \sqrt[3]{\frac{C_0}{C_s}} \quad (8)$$

$$C_{water} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{water} A}{L} \quad (9)$$

می‌شود [۹-۱۳]. در حالی که ثابت دی‌الکتریک بیشتر پوشش‌های پلیمری کمتر از ۱۰ است، ثابت دی‌الکتریک آب خالص آزاد در دمای 20°C حدود ۸۰ است. لذا جذب آب توسط پوشش‌ها می‌تواند موجب تغییر قابل ملاحظه ثابت دی‌الکتریک آنها گردد که به‌صورت افزایش ظرفیت خازنی پوشش‌ها نمود می‌یابد. میزان افزایش ظرفیت خازنی پوشش علاوه بر مقدار آب جذب شده، به دمای آب و غلظت انواع یون‌های موجود در آن و نیز چگونگی جذب آب در پوشش بستگی دارد. ثابت دی‌الکتریک آب جذب شده به‌صورت شیمیایی در پوشش کمتر از آب جذب شده به‌صورت فیزیکی است و ثابت دی‌الکتریک هر دو این آبها کمتر از ۸۰ است. یادآوری می‌گردد جذب شیمیایی و فیزیکی آب به ترتیب شامل مولکول‌های آب متصل شده و آب آزاد جمع شده در حفره‌ها و یا کانال‌های مویینه است. افزایش غلظت یون و دما نیز منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک آب و در نتیجه افزایش کم ظرفیت خازنی پوشش‌ها در اثر جذب آب می‌گردد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی رایج‌ترین روش ثبت تغییرات ظرفیت خازنی پوشش‌ها در اثر جذب آب است. در شکل ۱ تغییرات ظرفیت خازنی یک پوشش (C_0) در اثر جذب یکنواخت آب برحسب زمان غوطه‌وری در آب نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، منحنی شامل چهار بخش است: در ابتدا رابطه‌ای خطی میان ظرفیت خازنی پوشش و زمان غوطه‌وری وجود دارد. در بخش دوم، نرخ نفوذ آب کاهش یافته و اولین اثرات اشباع شدن پوشش از آب مشاهده می‌گردد. در ادامه یعنی بخش سوم، پوشش به‌طور کامل از آب اشباع می‌شود که با عدم تغییر ظرفیت خازنی پوشش نمود می‌یابد و در نهایت در برخی از پوشش‌ها، افزایش پله‌ای در ظرفیت خازنی ناشی از تجمع آب در داخل و یا فصل مشترک پوشش و زیرآیند می‌تواند مشاهده گردد. لازم به ذکر است که فرض جذب یکنواخت آب به‌دلیل ماهیت ساختاری نایکنواخت پوشش‌ها چندان درست به نظر نمی‌رسد و اغلب لازم است از المان فاز ثابت^۱ که یک خازن غیرایده‌آل است به جای ظرفیت خازنی استفاده شود [۱۷-۱۳]. برای تخمین انحلال‌پذیری آب در پوشش‌ها به کمک داده‌های حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، لازم است مقادیر ظرفیت خازنی پوشش خشک (C_0) و اشباع شده از آب (C_s) به کمک منحنی تغییرات ظرفیت خازنی پوشش برحسب زمان غوطه‌وری تعیین گردد که برای افزایش دقت، C_0 با برون‌یابی مقادیر ظرفیت خازنی پوشش برحسب جذر زمان غوطه‌وری تعیین می‌شود، درحالی که C_s به‌راحتی می‌تواند با استفاده از منحنی تغییرات ظرفیت خازنی پوشش برحسب زمان غوطه‌وری تعیین گردد.

¹ Constant Phase Element (CPE)

² Brasher

³ Böttcher

⁴ Bruggeman

۲-۱-۲- ضریب نفوذ

اشباع و یا همان انحلال پذیری است که با استفاده از ظرفیت خازنی پوشش در زمان t ، اشباع و صفر یعنی C_t ، C_s و C_0 قابل محاسبه هستند. مقادیر ϕ_t و S می‌توانند با استفاده از داده‌های وزن‌سنجی نیز محاسبه شوند [۱۳، ۸].

$$\frac{\phi_t}{S} = \frac{\log \frac{C_t}{C_0}}{\log \frac{C_s}{C_0}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right] - \frac{8}{9\pi^2} \exp\left[-\frac{9\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (16)$$

در روش نیمه عمر، ضریب نفوذ در زمان $t_{0.5}$ یعنی زمانی که میزان آب جذب شده در پوشش نصف حالت اشباع است، محاسبه می‌گردد. در این شرایط و با در نظر گرفتن دو جمله اول سری رابطه ۱۴، ضریب نفوذ نیمه عمر ($D_{0.5}$) با استفاده از رابطه ۱۷ قابل محاسبه است.

$$D_{0.5} = \frac{0.19676L^2}{t_{0.5}} \quad (17)$$

روش شیب شروع بر پایه وجود رابطه خطی میان میزان آب جذب شده در پوشش (یا ظرفیت خازنی پوشش) با جذر زمان در شروع غوطه‌وری پوشش در آب است. بر این اساس و با جایگزینی مقادیر S و ϕ_t ، رابطه ۱۵ می‌تواند بصورت رابطه ۱۸ بازنویسی گردد.

$$\frac{\phi_t}{S} = \frac{\log \frac{C_t}{C_0}}{\log \frac{C_s}{C_0}} = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{L^2}}\right) \sqrt{t} \quad (18)$$

۳- عوامل موثر بر آب تراوایی پوشش‌ها

۳-۱- پیونده

پیونده‌ها از نظر تمایل به جذب آب به دو دسته آب‌دوست و آب‌گریز تقسیم می‌شوند. در پیونده‌های آب‌دوست، برهم‌کنش میان مولکول‌های آب و زنجیرهای پلیمری پیونده بیشتر از جاذبه میان خود زنجیرهای پلیمری است. در این پیونده‌ها، مولکول‌های آب با جذب شدن در نواحی و گروه‌های قطبی پیونده موجب افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری و حجم آزاد پوشش و در نتیجه افزایش S و D می‌گردند. در حالی که در پیونده‌های آب‌گریز، تجمع آب به‌صورت قطره‌های ساکن در داخل کانال‌های مویینه و حفره‌ها منجر به کاهش گرادیان غلظت آب و در نتیجه کاهش ضریب نفوذ پوشش می‌گردد. به‌رحال تاثیر آن بر S به اختلاف غلظت یون‌های موجود در داخل و خارج از پوشش بستگی دارد. بیشتر بودن غلظت یون در پوشش، موجب بروز فشار اسمزی جهت یکسان‌سازی غلظت یون در داخل و خارج از پوشش می‌گردد که این امر منجر به نفوذ آب به داخل پوشش و لذا کاهش غلظت یون در آن می‌شود. آب بیشتر در پوشش به معنی افزایش انحلال‌پذیری پوشش است. کم بودن غلظت یون در پوشش، مجدداً با بروز فشار اسمزی برای

نفوذ آب به‌داخل پوشش‌های اعمال شده بر زیرآیندها می‌تواند صرفاً در جهت عمود بر سطح آنها یعنی x باشد. بر این اساس رابطه ۴ به‌صورت رابطه ۱۰ ساده می‌گردد. شرایط مرزی برای حل این رابطه دیفرانسیلی شامل عدم امکان نفوذ آب به داخل زیرآیند (رابطه ۱۱)، خشک‌بودن پوشش در آغاز غوطه‌وری در آب (رابطه ۱۲) و ثابت ماندن غلظت آب در سطح پوشش طی مدت زمان غوطه‌وری (رابطه ۱۳) است [۱۳، ۸].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial c(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (11)$$

$$c(x, 0) = 0 \quad (12)$$

$$c(0, t) = c_s \quad (13)$$

برای حل رابطه ۱۰ دو روش تحلیلی شامل جداسازی متغیرها و تبدیل لاپلاس وجود دارد که نتایج آن به ترتیب در روابط ۱۴ و ۱۵ مشاهده می‌شود. در این رابطه‌ها c_t و c_s به ترتیب نشان‌دهنده غلظت آب در هر لحظه و در حالت اشباع شدن پوشش از آب و ierfc مجموع مکمل تابع خطا^۱ است [۱۳، ۸].

$$\frac{c_t}{c_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (14)$$

$$\frac{c_t}{c_s} = 2\sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \text{ierfc}\left(\frac{nL}{\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad (15)$$

روش‌های مختلفی برای تعیین ضریب نفوذ (D) با استفاده از روابط ۱۴ و ۱۵ پیشنهاد شده است که از آن جمله می‌توان به کمینه مربعات غیرخطی^۲، نیمه عمر^۳ و شیب شروع^۴ اشاره نمود. محاسبات انجام شده به کمک نرم افزارهای ریاضی در روش کمینه مربعات غیرخطی نشان می‌دهد که سری موجود در رابطه ۱۴ در زمان‌های غوطه‌وری بیشتر از ۱۰ دقیقه برای پوشش‌هایی با ضخامت بیش از ۱۲۵ میکرون و ضریب نفوذ بزرگتر از $0.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ می‌تواند با در نظر گرفتن دو جمله اول با خطای کمتر از ۱٪ همگرا گردد. در این حالت و با تبدیل غلظت آب به جزء حجمی، رابطه ۱۴ به صورت رابطه ۱۶ بازنویسی می‌گردد که در آن ϕ_t و S به ترتیب جزء حجمی آب موجود در پوشش در زمان t و در حالت

¹ Integral of the error function complement

² Non-linear least squares

³ Half life method

⁴ Begin slop method

آرایش یافتگی موازی با سطح پوشش می‌تواند موجب کاهش D گردند. تاثیر افزودن رنگدانه‌های غیرایزومتریکی بر ضرایب نفوذ ($D_{Coating}$) و تراوایی آب در پوشش ($P_{Coating}$) در روابط ۲۰ و ۲۱ نشان داده شده است. در این روابط، P_B و D_B به ترتیب ضرایب نفوذ و تراوایی آب در پیونده هستند و K ضریب پیچ و خم^۶ است که نمادی از نسبت مسیر واقعی طی شده توسط آب به ضخامت پوشش است. مقدار K می‌تواند با استفاده از رابطه ۲۲ تعیین گردد که در آن f نسبت منظر رنگدانه^۷ یعنی نسبت طول به عرض است [۲۸-۲۳، ۷، ۳، ۱].

$$D_{Coating} = KDB \quad (20)$$

$$P_{Coating} = K(1 - PVC)P_B \quad (21)$$

$$K = \frac{1}{1 + \frac{f}{2}PVC} \quad (22)$$

در صورت وجود برهم‌کنش قوی میان رنگدانه و مولکول‌های آب، افزودن رنگدانه به پیونده باعث افزایش آب‌تراوایی پوشش‌ها می‌گردد. برهم‌کنش میان پیونده و رنگدانه نیز تاثیر به‌سزایی بر خواص تراوایی پوشش‌ها دارد، به‌طوری که با افزایش برهم‌کنش و جذب زنجیرهای پیونده بر سطح رنگدانه‌ها و در نتیجه افزایش تراکم پوشش، آب‌تراوایی کاهش می‌یابد. این در حالی است که برهم‌کنش ضعیف میان رنگدانه و پیونده می‌تواند با تشکیل حفره در پوشش موجب افزایش آب‌تراوایی پوشش‌ها شود [۳۲-۲۸]. برخی از رنگدانه‌ها مانند اکسید روی دارای توانایی واکنش‌پذیری با گروه‌های عاملی پیونده‌ها هستند. بروز این پدیده می‌تواند از یک طرف با افزایش برهم‌کنش میان پیونده و رنگدانه موجب کاهش آب‌تراوایی و از طرف دیگر با کاهش چگالی شبکه‌ای شدن پیونده، موجب افزایش آب‌تراوایی پوشش‌ها گردد [۳۴-۳۱].

۳-۲-۳- افزودنی

بررسی ساختاری انواع افزودنی‌ها حاکی از آب‌دوست بودن بیشتر آنها است. همچنین بیشتر افزودنی‌ها در مقایسه با سایر اجزاء پوشش دارای مقاومت جوی کمی هستند و تخریب جوی آنها اغلب با افزایش حجم آزاد پوشش همراه است. لذا انتظار می‌رود استفاده از افزودنی‌ها در پوشش‌ها افزایش جذب و آب‌تراوایی را در پی داشته باشد. به‌هر حال مقدار کم افزودنی‌ها در مقایسه با سایر اجزاء پوشش، موجب کاهش تاثیر آنها بر تراوایی و جذب آب پوشش‌ها شده است [۳-۱].

یکسان شدن غلظت‌ها در داخل و خارج از پوشش موجب کاهش نفوذ آب به داخل پوشش و لذا افزایش غلظت یون در آن می‌گردد. آب کمتر در پوشش کاهش انحلال‌پذیری آن را در پی دارد [۲۰-۱۸، ۳، ۱]. افزایش حجم آزاد پوشش‌ها یعنی فضای پر نشده توسط زنجیرهای پلیمری نیز می‌تواند موجب افزایش انحلال‌پذیری و ضریب نفوذ گردد. شرایط نادرست پخت و اعمال، اختلاط ناکافی اجزاء پوشش‌نگ و بهینه نبودن فرمول‌بندی از جمله دلایل افزایش حجم آزاد پوشش‌ها است. برای پوشش‌های گرمانرم افزایش درصد بلوری شدن پیونده با کاهش تحرک زنجیرها و افزایش تراکم و فشردگی آنها موجب کاهش حجم آزاد و متقابلاً کاهش S و D می‌گردد [۳، ۱].

۳-۲-۲- رنگدانه

نظر به محدودیت‌ها در زمینه ناتراوا نمودن کامل پیونده‌ها ناشی از ماهیت پلیمری آنها، افزودن رنگدانه‌های ذاتاً ناتراوا به پیونده می‌تواند بر آب‌تراوایی پوشش‌ها موثر باشد. اولین بار اسبک و ونلو^۱ تاثیر جزء حجمی رنگدانه بر آب‌تراوایی پوشش‌ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج پژوهش آنها نشان داد که آب‌تراوایی پوشش‌ها در مقادیر رنگدانه کمتر از یک حد مشخص شامل یک افت جزئی است، اما با افزایش میزان رنگدانه از این حد، آب‌تراوایی پوشش‌ها به شدت افزایش می‌یابد. آنها این حد را جزء یا غلظت حجمی بحرانی رنگدانه^۲ نامیدند. بیرواگن و همکارش^۳ نیز با تاکید بر اهمیت عملی و تاثیر جزء حجمی رنگدانه بر خواص مختلف پوشش‌ها، ترنشدن بخشی از رنگدانه‌ها توسط پیونده و در نتیجه تولید حفره و بسته‌های هوا در پوشش را دلیل افزایش آب‌تراوایی پوشش‌ها در مقادیر رنگدانه بیش از غلظت حجمی بحرانی در نظر گرفتند [۲۲، ۲۱]. در ادامه پژوهش‌ها نشان داد که در غلظت‌های حجمی کمتر از حد بحرانی و در صورت پراکنش مطلوب رنگدانه در پیونده و نیز وجود برهم‌کنش میان پیونده و رنگدانه، تاثیر جزء یا غلظت حجمی رنگدانه (PVC) بر انحلال‌پذیری آب در پوشش می‌تواند با استفاده از رابطه ۱۹ محاسبه گردد که در آن $S_{Coating}$ و S_B به ترتیب انحلال‌پذیری آب در پوشش و پیونده است [۲۸-۲۱، ۷، ۱].

$$S_{Coating} = (1 - PVC)S_B \quad (19)$$

تاثیر میزان رنگدانه بر ضریب نفوذ به شکل رنگدانه نیز بستگی دارد. به‌طور کلی در حالت ذرات اولیه^۴، رنگدانه‌ها به دو دسته ایزومتریکی مانند رنگدانه‌های کروی، گندله‌ای^۵ و یا مکعبی و غیرایزومتریکی یعنی رنگدانه‌های سوزنی و صفحه‌ای تقسیم می‌شوند. در حالی رنگدانه‌های ایزومتریکی تاثیر چندانی بر ضریب نفوذ پوشش‌ها ندارند، رنگدانه‌های غیرایزومتریکی با طولانی کردن مسیر نفوذ آب در نتیجه چیدمان و

⁶ Tortuosity

⁷ Aspect ratio

¹ Asbeck and Van Loo

² Critical Pigment Volume Concentration (CPVC)

³ Bierwagen

⁴ Primary particle

⁵ Nodular

$$\Delta H = \Delta H_c + \Delta H_m \quad (26)$$

۴- نتیجه گیری

ویژگی آب تراوایی پوشش‌ها با سه عامل انحلال پذیری، ضریب نفوذ و ضریب تراوایی به کمک روش‌های وزن سنجی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی قابل ارزیابی است. در حالی که لحاظ نشدن تاثیر و نقش زیرآیند بر آب تراوایی پوشش عیب عمده روش وزن‌سنجی است، تخمین درست ثابت دی الکتریک آب جذب شده در پوشش از جمله چالش‌های ارزیابی آب تراوایی پوشش‌ها با استفاده طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی است. این در حالی است که فرض جذب یکنواخت و نفوذ بر اساس قانون فیک در روابط ریاضی پیشنهاد شده برای تخمین آب تراوایی با استفاده از داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می‌تواند با شرایط واقعی پوشش‌ها سازگار نباشد. آب تراوایی پوشش‌ها به ساختار شیمیایی و فیزیکی پیونده، شکل، اندازه و میزان رنگدانه مورد استفاده در پوشش، برهم‌کنش میان رنگدانه و زنجیرهای پلیمری پیونده و نیز دما بستگی دارد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که استفاده از پیوندهای آب‌گریز و رنگدانه‌های غیرایزومتریکی در مقادیر کمتر از غلظت حجمی بحرانی با قابلیت برهم‌کنش با پیونده می‌تواند زمینه‌ساز کاهش آب تراوایی پوشش‌های پلیمری گردد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی "تاثیر غلظت حجمی میکرواکسیدروی بر مقاومت به خوردگی پوشش الکید بلند روغن" است و نویسنده مقاله لازم می‌داند از دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر برای تامین هزینه و تجهیزات انجام این طرح سپاس‌گزاری نماید.

- ¹ Diffusion activation energy
- ² Permeation activation energy
- ³ Solution heat of penetrant
- ⁴ Pre-exponential factors
- ⁵ Heat of condensation
- ⁶ Heat of mixing

افزایش دما با آسان نمودن تحرک مولکول‌های آب و زنجیرهای پلیمری پیونده موجب افزایش آب تراوایی پوشش‌ها می‌گردد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که چگونگی تاثیر دما (T) بر آب تراوایی پوشش‌های پلیمری از نوع آرنیوسی است که در روابط ۲۳ تا ۲۵ نشان داده شده است. در این روابط E_p و E_d به ترتیب انرژی فعال‌سازی نفوذ^۱ و تراوایی^۲، ΔH حرارت محلول نفوذکننده^۳ و D_0 ، S_0 و P_0 عوامل پیش‌نمایی^۴ هستند [۷، ۳۵، ۳۶].

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (23)$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (24)$$

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (25)$$

در دماهای بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای پوشش، کاهش انرژی‌های فعال‌سازی نفوذ و تراوایی هم‌زمان با افزایش تحرک پذیری مولکول‌های آب و زنجیرهای پیونده، افزایش ناگهانی D و P را در پی دارد. تاثیر دما بر انحلال‌پذیری به مثبت و یا منفی بودن گرمای محلول نفوذکننده و در واقع به گرمازا و یا گرماگیر بودن فرآیند انحلال بستگی دارد. همانگونه که در رابطه ۲۶ مشاهده می‌گردد، گرمای محلول نفوذکننده به گرماهای تراکم^۵ (ΔH_c) و اختلاط^۶ (ΔH_m) وابسته است. در حالی که مقدار گرمای اختلاط ۵Kcal/mol است، گرمای تراکم بخار آب و آب مایع به ترتیب منفی ده و صفر کیلوکالری بر مول هستند. با در نظر گرفتن این ارقام، گرمای محلول نفوذکننده برای بخار آب و آب به ترتیب منفی و مثبت خواهد بود. لذا افزایش دما موجب افزایش انحلال‌پذیری بخار آب و کاهش انحلال‌پذیری آب مایع در پوشش‌ها می‌شود [۷، ۳۵، ۳۶].

۵- مراجع

1. N. S. Sangaj, V. C. Malshe, "Permeability of polymers in protective organic coatings", Prog. Org. Coat., 50, 28-39, 2004.
2. S. C. George, S. Thomas, "Transport phenomena through polymeric systems", Prog. Polym. sci., 26, 985-1017, 2001.
3. W. G. K. Van der, O. C. G. Adan, "Moisture in organic coatings- a review", Prog. Org. Coat., 37, 1-14, 1999.
4. C. I. Elsner, E. Cavalcanti, O. Ferraz, A. R. Di Sarli, "Evaluation of the surface treatment effect on the anti-corrosive performance of paint systems on steel", Prog. Org. Coat., 48, 50-62, 2003.
5. G. M. Geise, D. R. Paul, B. D. Freeman, "Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials", Prog. Polym. Sci., 39, 1-42, 2014.
6. V. Baukha, H. P. Huinink, Olaf C. G. Adan, Leendert G. J. van der Ven, "Natural versus accelerated weathering: Understanding water kinetics in bilayer coatings", Prog. Org. Coat., 76, 1197-1202, 2013.
7. D. Y. Perera, "Effect of pigmentation on organic coating characteristics", Prog. Org. Coat. 50, 247-262, 2004.
8. R. Blahnik, "Problems of measuring water sorption in organic coatings and films and calculation of complicated instances of moistening", Prog. Org. Coat., 11, 353-392, 1993.
9. E. L. J. Goossens, A. J. J. vander Zanden, W. H. vander Spoel, "The measurement of the moisture transfer properties of paint films using the cup method", Prog. Org. Coat., 49, 270-274, 2004.

10. ASTM Standard, "ASTM D570-98", Water absorption of plastics, 8.01, **1998**.
11. ASTM Standard, "ASTM D1653-99, Water vapor transmission of organic coating film, 06.01, **1999**.
12. G. Lendvay-Gyorik, T. Pajkosy, B. Lengyel, "Water up take of water-borne paint resin films as studied by impedance spectroscopy and gravimetry, Prog. Org. Coat., 59, 95-99, **2007**.
13. S. Shreepathi, Sh. M. Naik, M. R. Vattipalli, "Water transportation through organic coatings: correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry and water vapor permeability", J. Coat. Technol. Res., 9, 411-422, **2012**.
14. B. N. Popov, M. A. Alwohaibi, R. E. White, "Using electrochemical impedance spectroscopy as a tool for organic coating solute saturation monitoring, J. Electrochem. Soc., 140, 947-951, **1993**.
15. C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Novoa, "Characterization of the barrier properties of different paint systems, Part I. Experimental set-up and ideal Fickian diffusion", Prog. Org. Coat., 36, 102-108, **1999**.
16. C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X. R. Novoa, "Characterization of the barrier properties of different paint systems, Part II, Non-ideal diffusion and water uptake kinetics", Prog. Org. Coat., 37, 169-177, **1999**.
17. C. Moreno, S. Hernández, J. J. Santana, J. González-Guzmán I, R. M. Souto, S. González, "Characterization of water uptake by organic coatings used for the corrosion protection of steel as determined from capacitance measurements", Int. J. Electrochem. Sci., 7, 8444- 8457, **2012**.
18. L. Li, Y. Yu, Q. Wu, G. Zhan, Sh. Li. "Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins", Corros. Sci., 51, 3000-3006, **2009**.
19. N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, "Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings", Prog. Org. Coat., 76, 1168-1177, **2013**.
20. A. Q. Fu, Y. F. Cheng, "Characterization of the permeability of a high performance composite coating to cathodic protection and its implications on pipeline integrity", Prog. Org. Coat., 72, 423-428, **2011**.
21. W. K. Asbeck, M. Van Loo, "Critical pigment volume relationship", Ind. Eng. Chem., 41, 1470-1475, **1949**.
22. G. P. Bierwagen T. K. Hay, "The reduced pigment volume concentration as an Important parameter in Interpreting and predicting the properties of organic coatings", Prog. Org. Coat., 3, 281-303, **1975**.
23. S. Gowri, K. Balakrishnan, "The effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings", Prog. Org. Coat., 23, 363-377, **1994**.
24. M. T. Rodriguez, J. J. Gracenea, J. J. Saura, J. J. Suay, "The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating, Part II, Anticorrosion and economic properties., Prog. Org. Coat., 50, 68-74, **2004**.
25. F. Liu, L. Yang, E. Han, "Effect of particle sizes and pigment volume concentrations on the barrier properties of polyurethane coatings", J. Coat. Technol. Res., 7, 301-313, **2010**.
26. R. E. Lobnig, W. Villalba, "Development of a new experimental method to determine critical pigment-volume-concentration using impedance spectroscopy", Prog. Org. Coat., 55, 363-374, **2006**.
27. R. E. Lobnig, V. Bonitz, "Development of a new experimental method to determine critical pigment-volume-concentrations using impedance spectroscopy, part II: solvent based coatings with components typical for commercial organic anticorrosion coatings or with nanoparticles", Prog. Org. Coat., 60, 1-10, **2010**.
28. B. Liu, Y. Li, "Effect of PVC on the diffusion behavior of water through alkyd coatings", Corros. Sci., 44, 2657-2664, **2002**.
29. C. R. Hudedus, I. L. Kamel, "Polymer-filler interaction effects on coating properties", J. Coat. Technol., 65, 37-43, **1993**.
30. P. Thometzek, A. Ludwig, A. Karbach, K. Kohler, "Effects of Morphology and Surface Treatment of Inorganic Pigments on Waterborne Coating Properties, Prog. Org. Coat., 36 201-209, **1999**.
31. Sh. K. Dhoke, A. S. Khanna, T. J. M. Sinha, "Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings", Prog. Org. Coat., 64, 371-382, **2009**.
32. L. H. Yang, F. C. Liu, E. H. Han, "Effects of P/B on the properties of anticorrosive coatings with different particle size", Prog. Org. Coat., 53, 91-98, **2005**.
33. H. Shi, F. Liu, E. Han, Y. Wei, "Effects of nano pigments on the corrosion resistance of alkyd coating, J. Mater. Sci. Technol., 23, 551-558, **2007**.
34. N. Tahmassebi, K. Jazaeri, "Effects of ZnO/binder ratio on the corrosion resistance of an alkyd coating", Polym. Color., 335-40, **2012**.
35. M. Yaseen, W. Funke, "Effect of temperature on water absorption and permeation properties of coatings", J. Oil. Chem. Assoc., 61, 284-291, **1978**.
36. V. Baukh, H. P. Huinink, O. C. G. Adan, S. J. F. Erich, L. G. J. Van Der Ven, "Predicting water transport in multilayer coatings", Polym., 53, 3304-3312, **2012**.