

沥青清烘漆热固化过程中的氧化与芳构化

汤大新 李明 汤心颐

(吉林大学原子与分子物理研究所)

摘要——以红外辐射光谱方法为主,辅以反射光谱方法,研究了沥青清烘漆不同温度下的固化过程,发现在所研究的温度和时间范围内出现氧化与芳构化现象。测定了固化动力学曲线,发现各曲线存在固化转变点。

一、引 言

沥青清烘漆使用范围极其广泛。但由于其体系和固化过程复杂,人们对其详细的固化机理了解甚少。在以前的工作中^[1],我们曾利用红外吸收光谱,研究漆膜在 NaCl 衬底上受到红外辐照时的固化动力学过程,重点考虑了红外源能量分布对固化过程的影响。本文则着重研究以金属为衬底的沥青漆自身温度较高时的固化特点,发现在固化过程中伴有氧化与芳构化现象,并对这些现象作了比较详细的研究与讨论。

二、实验原理与方法

我们通过直接测量漆膜受热后发出的红外辐射,研究漆膜加热的固化过程和结构变化。为了排除测量过程中由于反复取放样品引入的误差,我们采用了原位红外辐射光谱方法^[2]。即把样品放入样品加热池中加热,连续记录样品在各温度下或在同一温度不同时间发出的辐射光谱。

光谱发射率定义为

$$\varepsilon(\nu, T) = W_s(\nu, T) / W_B(\nu, T),$$

其中 $W_s(\nu, T)$ 和 $W_B(\nu, T)$ 分别为样品和黑体在温度 T 时和波数 ν 处的辐出度。温度低于 400°C 时,辐射光谱的高频区 ($4600 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) 信噪比较低,故采用反射光谱作为辐射光谱的补充。

实验采用经过改装的 Nicolet 公司 5-DXFT-IR 光谱仪,配置自行设计的黑体炉与样品加热池,作为 FT-IR-EMS 测量系统^[3]。所用样品系天津油漆厂生产的 LQ-14 沥青清烘漆。先用苯稀释,然后涂敷在 $\phi 23 \text{ mm}$ 的抛光铝衬底上,放入真空烘箱中,在 40°C 温度下真空干燥 3 h 后取出,进行辐射光谱测量。

本文 1987 年 3 月 3 日收到。修改稿 1987 年 8 月 10 日收到。

三、结果与讨论

比较真空干燥前后的红外吸收光谱(参看图1),发现经真空干燥后,许多峰已经消失,说明溶剂基本除净。特别是1610 苯环特征峰,在有溶剂时很强,但真空干燥后基本消失。谱图中各峰的归属,在以前的工作中已作过报道^[3]。

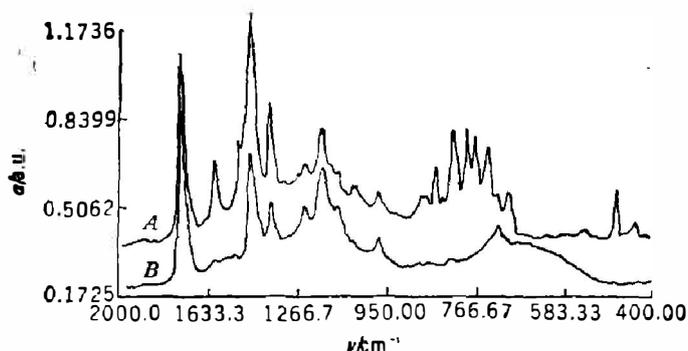


图1 沥青漆在真空干燥前后的红外光谱

A: 干燥前, B: 干燥后

Fig. 1 Infrared absorbance spectra of asphalt paint.

A: before vacuum drying, B: after vacuum drying

强度明显增加,在 917 cm^{-1} 出现 $-\text{COOH}$ 的OH弯曲振动;同时,羰基在 1700 cm^{-1} 附近的峰面积明显加宽,表明固化过程中生成多种不同环境的羰基,如 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$ 、 >C=O 、 $-\text{COOR}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ 、 $-\text{COOC}-$ 等。这些都反映出在固化过程中存在着氧化作用。另外,谱图上出现的 1610 cm^{-1} 峰,表明固化过程中伴随有芳构化。值得注意的是, 1610 cm^{-1} 峰在固化的初始阶段增加很快。

1. 固化过程中的氧化与芳化现象

图2、3、4分别为240、260和 273°C 铝衬底上沥青漆的辐射光谱。图5为 260°C 时的反射光谱。我们发现,随加热时间的延长,标志 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 存在的 $3700\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 峰

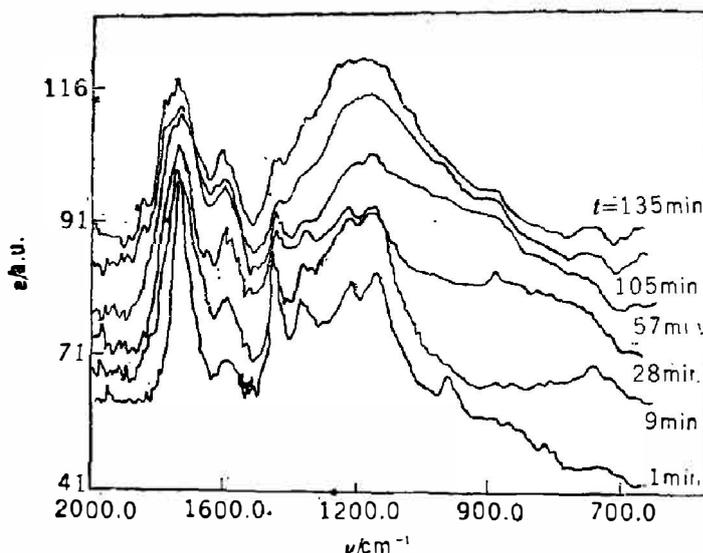


图2 240°C 恒温下不同固化时间的红外发射光谱

Fig. 2 Infrared emission spectra of asphalt paint at 240°C .

再把不同温度下经历了相同时间的辐射光谱加以比较,发现在较高温度下固化, 1610 cm^{-1} 峰要比较低温下强得多;在低温下固化, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰(1200 cm^{-1})相对 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰明显增强,当固化温度增加时, $\text{C}-\text{O}$ 峰强度减弱。

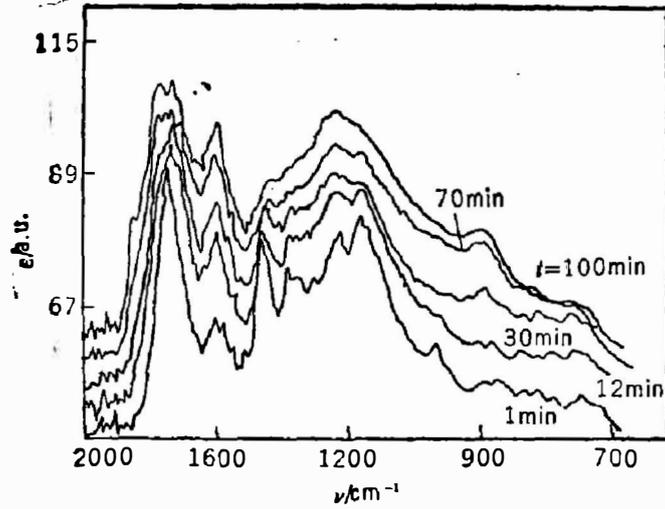


图3 260°C 恒温下不同固化时间的红外发射光谱
 Fig. 3 Infrared emission spectra of asphalt paint at 260°C.

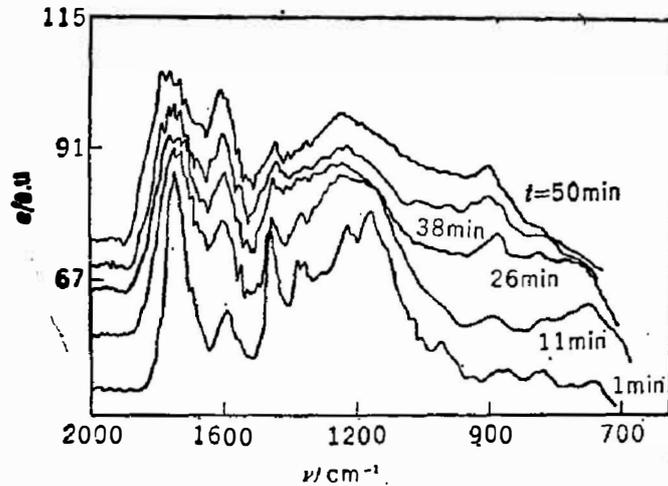


图4 273°C 恒温下不同固化时间的红外发射光谱
 Fig. 4 Infrared emission spectra of asphalt paint at 273°C.

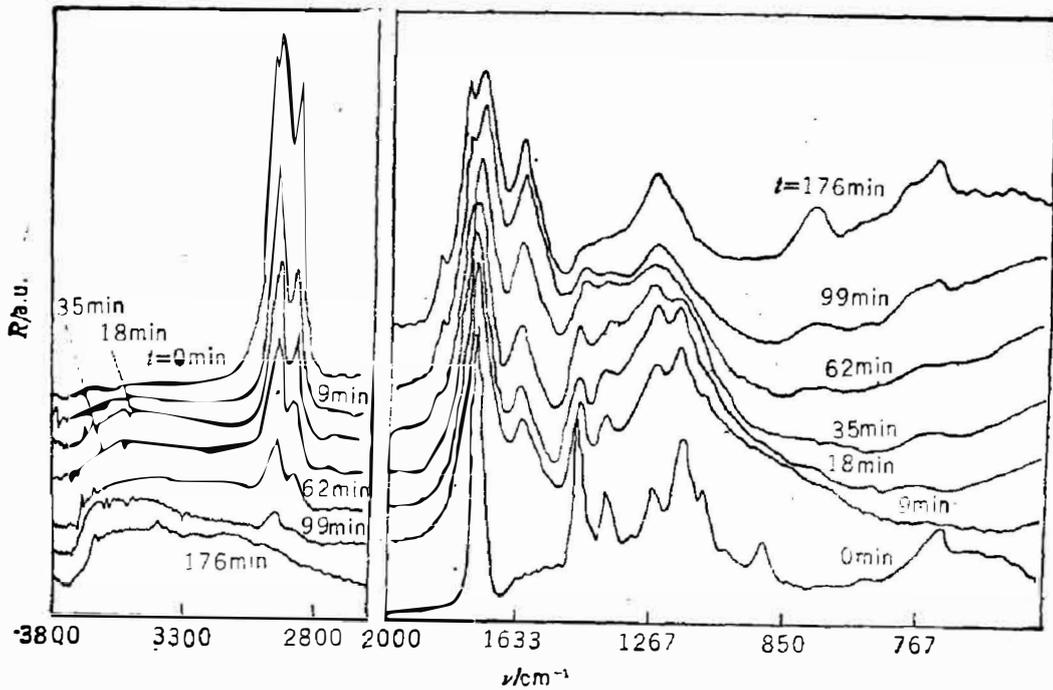


图5 260°C 恒温下不同固化时间的红外反射光谱
 Fig. 5 Infrared reflectance spectra at 260°C.

综上所述,我们认为: (1) 沥青漆固化过程伴随有氧化聚合过程, 体系中大部分甲基、亚甲基在固化过程中被氧化, 其中相当一部分生成 $-COOH$ 和 $-OH$; (2) 固化过程有芳构化倾向, 芳构化的主要动力是氧化聚合过程中生成的带有活性基团 (如 $-OH$) 的结构脱水; (3) 温度较低时, 氧化速度大于芳构化 (脱水) 速度, 表现为 $O-O$ 特征峰较强; 较高温度固化时, 芳构化速度加快, 表现为此时 $O-O$ 键特征峰并未有明显增加。可认为整个固化过程由扩散控制, 即氧气由表面向体内的扩散速度决定着固化反应速度。

2. 固化反应动力学^[4]

由同一温度下不同时间发射谱中 1463 cm^{-1} 峰面积积分的对数值 $\log S$ 与时间的关系 (参见图 6) 可知, 在相当大的时间范围内, $\log S$ 与时间 t 为直线关系。但每条曲线均有一转折点, 在此点附近, 固化速率由快转慢, 且该转折点的出现时间随温度增加而提前。这一事实说明, 随温度升高, 固化速度增加很快, 我们用动力学常数 k 的对数 $\log k$ 对 $1/T$ 作图, 得到的曲线并非直线, 表明固化并非单一反应。估计有两种情况: 一种是能引起 1463 cm^{-1} 反射峰消减的反应有两个, 即氧化和芳构化, 它们各有自己的反应活化能; 另一种是反应过程由扩散机制控制。

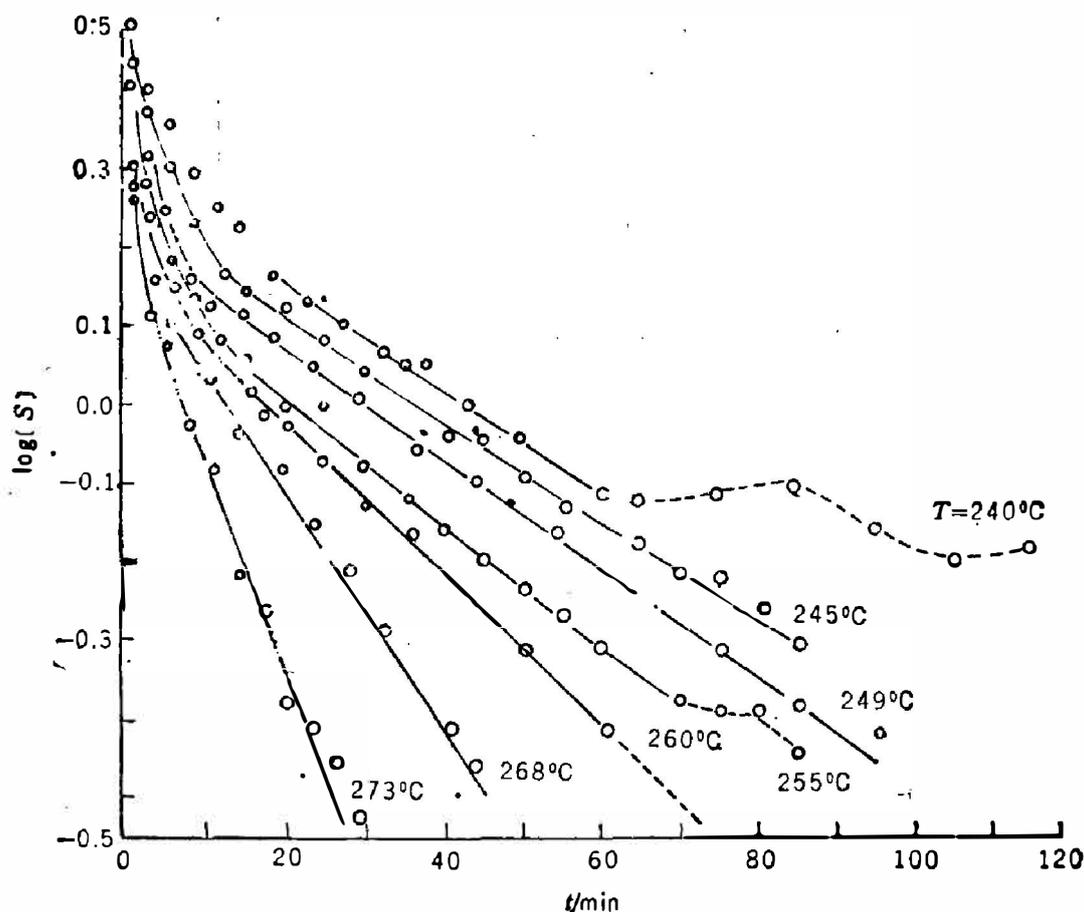


图 6 沥青清烘漆在不同温度下固化的动力学曲线

Fig. 6 Dynamic curves of solidification for asphalt paint at different temperatures.

其它各谱带的动力学曲线由反射光谱数据得到 (参见图 7)。从这些曲线可知, 固化转折时间约为 13 min, 在 13 min 内固化过程比较复杂。这段过程既包含固化反应, 又包含低沸点组分的挥发。

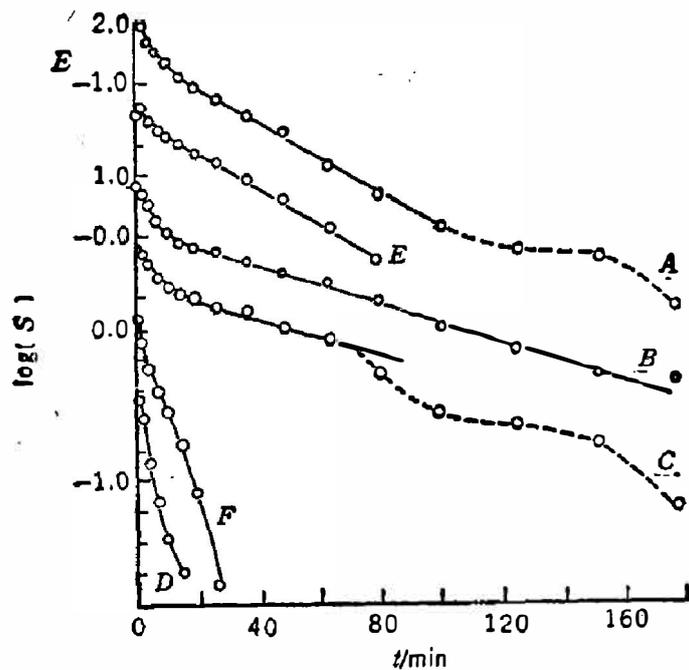


图7 积分强度对数值与时间的关系

A: 3010~2760 cm^{-1} , B: 1500~1425 cm^{-1} , C: 1396~1337 cm^{-1} , E: 1205~1125 cm^{-1}

Fig. 7 Relation of the logarithmic value of integration intensity vs time.

值得注意的是伴随氧化与芳构化,某些峰强度增加随时间的变化表现出特征性的变化,参见图8,图中M、N曲线经分峰处理。由图8可见,羟基的变化与1610 cm^{-1} 芳构化强度变化规律相似,均呈波浪式。

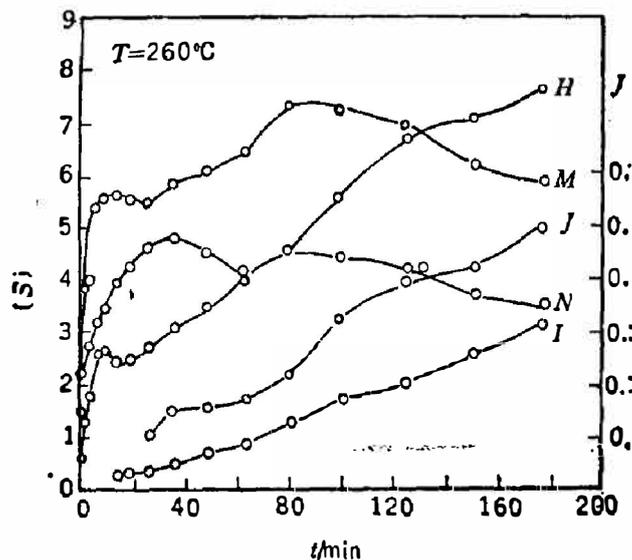


图8 积分强度(S)与固化时间t的关系曲线

J: 750~723 cm^{-1} , I: 837~872 cm^{-1} , H: 1330~1205 cm^{-1} , N: 1900~1600 cm^{-1} (分峰),
M: 1750~1450 cm^{-1} (分峰)

Fig. 8 Relation between the integration intensity and solidification time.

四、结 论

综上所述,我们得出以下结论。

1. 沥青漆 LQ-14 的固化分两个阶段,其固化转折时间约 13 min。
2. 固化速率随温度增加而迅速增加。
3. 固化过程伴随有芳构化现象,即生成苯环或类石墨型稠环结构。
4. 固化中伴随氧化过程,生成大量—COOH 或—OH。

由于固化后期的芳构化及生成大量羰基和—OH 会使漆膜变脆且不耐水,因而在生产实际中固化温度与时间应控制在动力学曲线的转折点附近。这样既能保证漆膜充分固化,与其它漆(如氨基漆)有足够的粘结力,又能保证有较好的强度、韧性及耐水性等。

致谢——实验所用样品由长春自行车厂提供,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 汤大新、林家齐,红外研究,6(1987), 2:93.
- [2] Bates J. B., *Infrared Emission Spectroscopy, in Fourier Transform Infrared Spectroscopy—Application to Chemical System*, Ed. by Ferraro J. R. and Bassile L. J., Academic Press, New York, 1982, Vol. 1, p. 99.
- [3] 汤大新等,实验技术与管理,3(1986), 3:41.
- [4] 吉林大学等,物理化学,高等教育出版社,1979, 170~208.

OXIDATION AND AROMATIZATION PHENOMENA IN SOLIDIFICATION PROCESS OF ASPHALT PAINT

TANG DAXIN LI MING TANG XINYI

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University*)

ABSTRACT

The solidification process of asphalt paint over a wide temperature range is studied by infrared emission spectroscopy and reflectance spectroscopy. The oxidation and aromatization phenomena are observed and the dynamic curves are measured. The conversion points of solidification on the measured curves are found.