

红外辐照下的沥清清烘漆固化动力学

汤大新 林家齐*

(吉林大学原子与分子物理研究所)

摘要——本文利用 FT-IR 光谱方法测量在红外辐照下的沥清清烘漆动态光谱,研究了它的固化机制。计算了各化学键的反应级数和反应动力学常数。发现由于化学键性质不同,各特征峰反应速率相差很大,进而提出辐射源设计中的重点匹配原则。

一、引 言

漆膜(如沥清清烘漆、胺基清烘漆等)在红外辐射照射下的固化过程是一个复杂的物理化学过程,本质上是分子内部和分子间的化学键和电磁场间的相互作用问题。因此,研究红外辐照下的漆膜动力学具有重要的理论意义,同时,它对降低汽车、自行车烤漆工艺能耗,提高产品质量,也具有直接的指导意义。

漆膜在红外辐照下反应十分迅速,它给反应动力学研究带来困难。傅里叶变换红外(FT-IR)光谱技术的发展,使化学反应的动态跟踪成为可能。本文利用 FT-IR 光谱方法研究了沥清清烘漆在 430、220、138°C 红外辐射源辐照下的固化动力学,确定了反应级数和动力学常数,讨论了化学键和它们之间的关系,在分子水平上给予解释。

二、实 验

1. 实验原理

在具有连续波长的红外源辐照下,物质的分子量子化地吸收辐射场能量,并将其转变为分子的振动和转动能量,促使化学键裂解和重新交联。在这个过程中,对于大多数情况,反应物浓度逐渐减小,生成物浓度逐渐增加,若无新的生成物,由于发生固化,受辐照物质的分子的活化能逐渐变大,即有越来越多的分子由活化分子变为寻常分子。这种过程反应在红外光谱上,就是该分子(或基团)特征谱带面积的减小。因此,可以利用 FT-IR 快速扫描的特点,实时记录受辐照物的特征峰面积随时间的变化,来研究漆膜的固化动力学过程。通过测量不同温度下的时间相关谱带强度的增加或减少,可以获得必要的的数据,进一步计算固化反应中的反应级数和动力学常数。

本文 1986 年 7 月 19 日收到。

* 吉林大学 1985 届毕业生。

若参加反应的某一化学键浓度为 C , 则其动力学方程为^[1]

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad (1)$$

两边取对数, 得

$$\log r = \log \left[-\frac{dC}{dt} \right] = \log k + n \log C. \quad (2)$$

式(1)、(2)中, C 可由特征峰面积来确定, k 为反应动力学常数, n 为反应级数。先根据实验数据绘制 C 随时间 t 的变化曲线, 然后在不同的浓度 C_1, C_2, \dots 点上求曲线的斜率 r_1, r_2, \dots , 再以 $\log r$ 对 $\log C$ 作图。若所得反应动力学方程式正确, 则应得一条直线, 该直线斜率即为 n , 将 n 代入动力学方程可求得 k 。

2. 实验装置和方法

实验使用美国 Nicolet 公司 5-DX FT-IR 光谱仪测量吸收光谱, 其分辨率为 4cm^{-1} 。利用经过改装的 5-DX 系统和仪器响应函数校正软件测量红外辐射源的辐射通量密度^[2]。

样品为长春自行车厂提供的沥清清烘漆, 其成份为沥清、树脂、植物油、石灰松香。红外辐射源为 $156 \times 118 \text{mm}^2$ SiC 板, 连接自耦变压器以调节温度。

先测量 NaCl 晶体板光谱, 并以参考方式存入磁盘, 再把沥清清烘漆均匀地涂敷在 NaCl 板上进行光谱测量, 扣除参考, 即为漆膜在初始状态的光谱。把样品放在处于温度稳定状态的 SiC 板上方 20 mm 处, 受计时辐照, 再测其红外光谱, 重复以上操作, 直至漆膜固化。在上述实验中, SiC 板的温度分别选为 138、220、430°C。

由于涂层厚度难以确定, 故采用峰面积比值法^[3], 以消除厚度影响。通过实验发现, 在整个测量过程中, 1745cm^{-1} 羰基特征峰保持不变, 因此被选作参考标准。积分是利用仪器本身的软件完成的。用每一个测量得到吸收峰面积去比同条件下羰基吸收峰面积, 即得到扣除厚度影响的各吸收峰强度。

三、结果与讨论

1. SiC 板的分谱辐射能量

为了研究红外辐射在漆膜固化中的作用, 首先需了解红外辐射源的辐射特性。测得

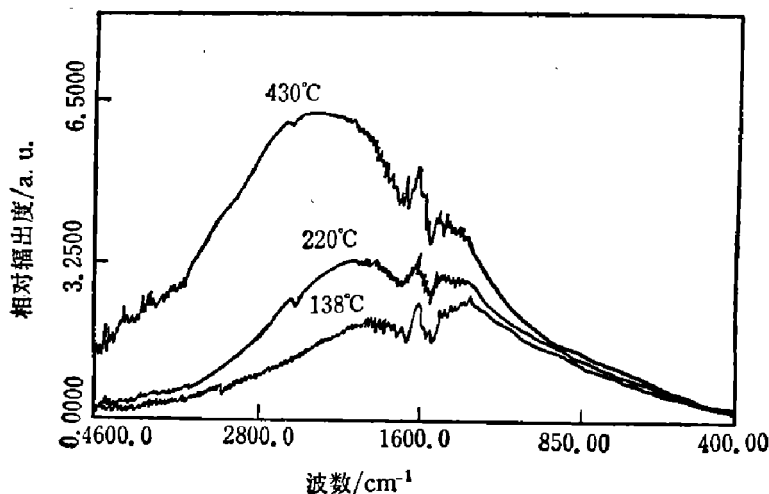


图 1 SiC 板的分谱辐射能量

Fig. 1 Spectral radiation energy of SiC infrared source.

SiC 板在 138、220、430°C 时的分谱辐射能量如图 1, 经验证, 辐射能量的峰值位置与维恩位移定律相符。能量分布谱图中的细致结构及其附近的曲线凹陷, 是由于辐射能量在空气中传输时, 空气中的 H_2O 和 CO_2 的吸收引起的。

2. 沥清清烘漆反应动力学结果及分析

图 2 示出在 138°C SiO 板辐照下的沥清清烘漆的实时红外吸

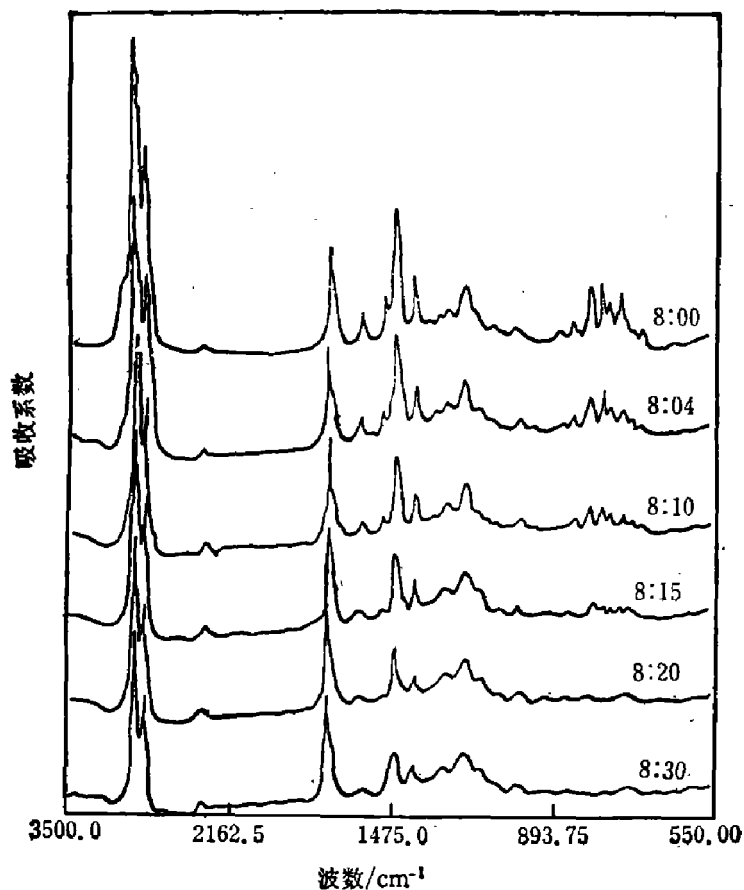


图2 在138°C SiC板辐照下的沥清清烘漆的实时红外吸收光谱

Fig. 2 The real-time Infrared absorption spectra of asphalt paint irradiated by SiC source for various reaction times at 138°C.

收光谱,可以看出,在红外辐照下漆膜的吸收峰强度发生了变化。当辐射源温度为220°C和430°C时,这种现象更为明显。根据漆膜成份和谱带位置,图中2963、2855 cm^{-1} 为甲基、亚甲基伸展振动谱带;1745 cm^{-1} 为脂类羰基的伸展振动谱带;1607 cm^{-1} 为烯类C=C的伸展振动谱带;1458与1378 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的变形振动谱带;1161 cm^{-1} 为O—O反对称伸展振动谱带;908~661 cm^{-1} 为饱和烃与非饱和烃摇摆振动谱带。

根据测得的在138、220、430°C SiC板辐照下的漆膜吸收光谱,计算各吸收峰面积,并绘出峰面积随时间 t 的变化曲线,如图3~5,图中 C_0 为辐照前面积, C 为辐照后面积,两者均为与1745 cm^{-1} 特征峰相比后的结果。

根据实验获得的数据,计算了沥清漆膜主要谱带的反应级数和动力学常数,列于表1。为了真实地反映漆膜在红外辐射照射下的动态过程,在计算中略去了处于平衡态的数据(即图3~5中斜率为零的各数据

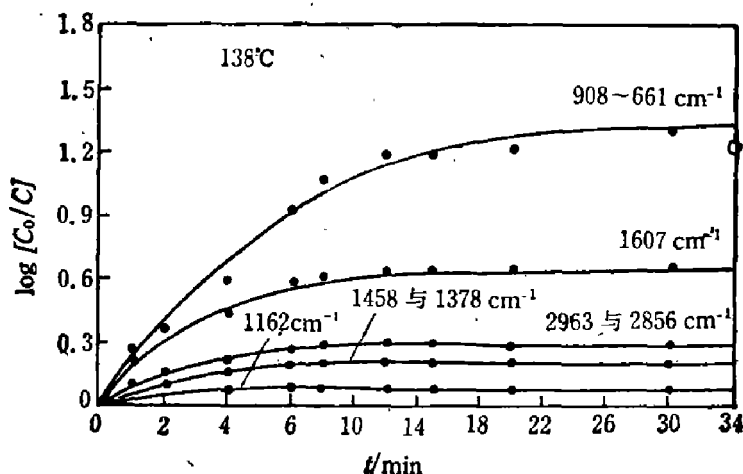


图3 在138°C SiC板辐照下沥清漆的 $\log[C_0/C]$ 随时间变化曲线

Fig. 3 Plot of $\log(C_0/C)$ as a function of time of asphalt paint irradiated by SiC source at 138°C.

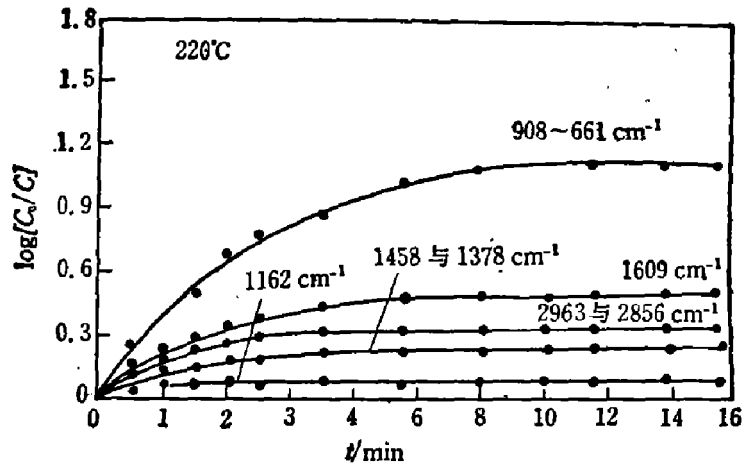


图4 在 220°C SiC 板辐照下沥青漆 $\log[C_0/C]$ 随时间变化曲线

Fig. 4 Plot of $\log(C_0/C)$ as a function of time of asphalt paint irradiated by SiC source at 220°C.

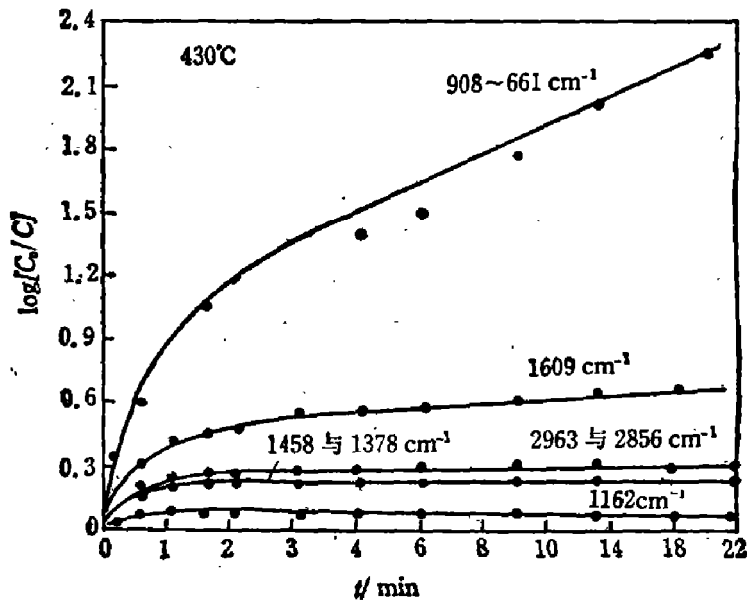


图5 在 430°C SiC 板辐照下沥青漆 $\log[C_0/C]$ 随时间变化曲线

Fig. 5 Plot of $\log(C_0/C)$ as a function of time of asphalt paint irradiated by SiC source at 430°C.

表1 沥青漆的反应级数 n 与动力学常数 k

Table 1 Reaction order n and kinetic constant k of asphalt paint.

波数/cm ⁻¹	138°C		220°C		430°C	
	n	k	n	k	n	k
3100.3~2813.5	2	7.5×10^{-4}	2	8.9×10^{-4}	2	4.4×10^{-3}
1607	3	1.1×10^{-2}	3	1.4×10^{-1}	3	2.9×10^{-1}
1458 和 1376	2.7	7.4×10^{-4}	3	2.6×10^{-3}	3	1.0×10^{-2}
1161	2	5.9×10^{-4}	2.6	6.4×10^{-4}	3	7.9×10^{-4}
908~661.3	1.6	6.8×10^{-2}	1.6	8.4×10^{-1}	1.6	4.2

点), 计算后再取平均。化学键性质相近的谱带, 被视为一个整体对待, 没有单独处理, 这对复杂体系来说已经足够了。

首先可以看出, 温度对固化速率影响极大, 固化速率随温度增加而加快。其次还可看出, 即使在相同温度的红外源辐照下, 各谱带的固化速率相差亦非常悬殊。由图 1 可知, 尽管在 2910 cm^{-1} 附近比 750 cm^{-1} 附近有更强的辐射能量, 但是 $908\sim 661\text{ cm}^{-1}$ 谱带仍有较 $3100\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 谱带快得多的固化速率。这说明固化速率不仅与辐射源能量有关, 而且更主要地取决于化学键本身的性质。 $3100\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 间的强吸收带是甲基和亚甲基的伸展振动吸收带, 它们的振动模式如图 6。

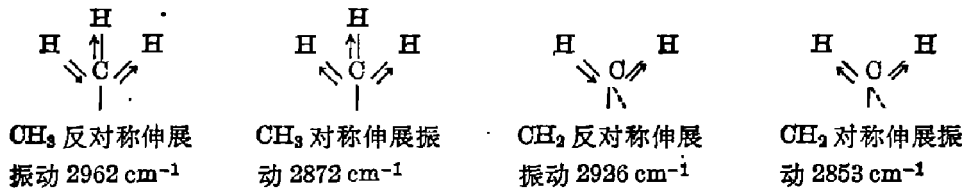


图 6 甲基和亚甲基的伸展振动模式

Fig. 6 Geometry of CH₃ and CH₂ stretching vibration.

这些带因强度和位置均相近, 故较难分辨。但随着辐照时间的增加, 谱带形状发生显著变化。CH₂ 的反对称伸展带和对称伸展带开始变得尖锐且明显, 这是由于漆膜在红外源的辐照下, 分子链的堆砌更加密集, 更加有序化, 相同频率简正模式间的振动偶合导致 CH₂ 和 CH₃ 的分裂。此外, 还发现 CH₃ 和 CH₂ 两个反对称伸展振动带分别向高频位移 7 cm^{-1} 和 5 cm^{-1} , 参看图 7。这说明在固化交联网络中, 这些原子间的化学键增强了。

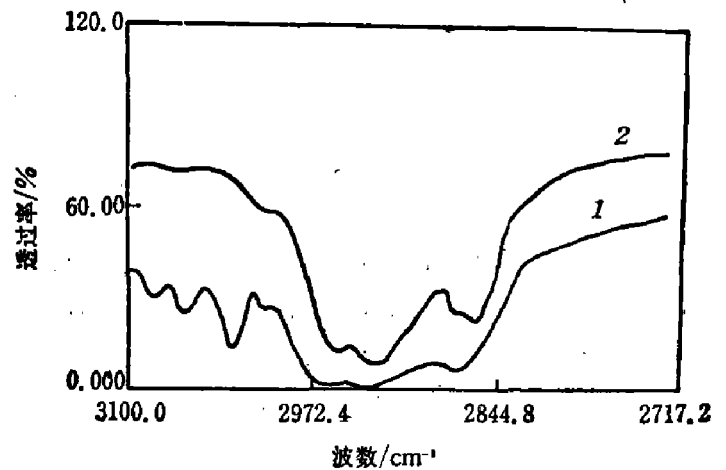


图 7 甲基和亚甲基伸展振动带的透射光谱

1——辐照前; 2——辐照后

Fig. 7 Transmittance spectra of stretching vibration bands of CH₃ and CH₂.

通常 1387 cm^{-1} 的甲基对称变形振动带被用来表征甲基的支化度。实验发现, 经红外源辐照后, 这条谱带强度减小, 表明甲基支链长度随辐照时间增加。Baker^[4] 曾对不同长度支链的甲基吸收率作过准确测量, 指出随甲基支链长度增加, 吸收率逐渐减小, 我们观察到的现象与这一结论是一致的。

$908\sim 661\text{ cm}^{-1}$ 谱带组主要反映了 $\text{>C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $\text{>C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{>CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ ($n=1, 2, 3$) 等烯烃类各聚乙烯链的支化状态和摇摆振动状态。从实验结果可知, 在红外源辐照下, 这部分谱带变化最为显著, 直至最后完全消失。因此可以断定是固化过程中形成的横向(与主链方向垂直)交联网络阻止了此类振动的发生。

在某一特定的红外辐射源的辐照下, 漆膜各谱带所起的变化是不同的。由图 5 可知, 用 430°C 红外源辐照大约 2 min, 各谱带即已处于零级反应状态, 但 $908\sim 661\text{ cm}^{-1}$ 带组却仍处在剧烈变化之中。这说明在沥清清烘漆的固化中, 这个带组起重要作用。细川秀克^[5] 曾

提出漆膜固化过程中辐射源能量分布与被辐照物的吸收带相匹配的理论。但这一理论仅对漆膜一类薄层物质有效,不能解释较厚物质在红外辐照下的固化、干燥现象。

通过对沥清清烘漆在红外辐照下的固化动力学的研究,我们认为,在考虑红外辐射能量分布、设计红外源光谱能量分配比例时,除了注意辐射带和吸收带间的相互匹配之外,还要对 $908\sim 661\text{ cm}^{-1}$ 之类的谱带给予重点考虑。当然,这必须建立在对化学键与红外辐射场相互作用的进一步研究的基础上。

参 考 文 献

- [1] 吉林大学等编,物理化学,高等教育出版社,1979,170~208.
- [2] 汤大新,窦方亮、董玺娟,红外研究,5 (1986), 3: 181~187.
- [3] Charles F. F. and Edgar A. V., *Journal of Polymer Science*, 25 (1957), 351~353.
- [4] Baker C., et al., *Makromol. Chem.*, 165 (1973), 321.
- [5] 细川秀克,涂装と涂料, (1974), 244: 131~143.

KINETICS OF SOLIDIFICATION OF ASPHALT PAINT IRRADIATED BY INFRARED RADIATION

TANG DAXIN, LIN JIAQI

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

ABSTRACT

The real-time FT-IR spectra of asphalt paint irradiated by SiC infrared source are measured. Its kinetic mechanism of solidification is studied. The reaction orders and kinetic constants of main spectra bands are calculated. It is found that the reaction speed is very different among these bands.