

一种水溶性涂料的化学成分分析

江山¹, 李硕凡²

(1. 华南理工大学 分析测试中心, 广东 广州 510640;
2. 华南理工大学 南校区化学教学实验中心, 广东 广州 510006)

摘要:采用傅里叶变换红外光谱、电镜/X射线能谱和原子吸收光谱等现代仪器测试方法对一种水溶性涂料的化学成分进行检测分析,对材料的红外光谱特征进行解析,综合定性和定量分析结果,确定出该涂料的各种组份及其配比。

关键词:涂料;红外光谱;电镜;原子吸收光谱

中图分类号: TQ630.7+2

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2010)02-0100-04

水溶性涂料由于不添加挥发性有机溶剂、无异味、不燃烧且毒性低,具有环保特性,近年来得到了广泛应用^[1]。水溶性涂料产品通常含有各种不同的成分,包括高分子成膜材料、溶剂、各种有机或无机添加剂以及无机填料等,要对其成分进行剖析,需要对样品进行分离和纯化,然后通过不同的仪器测试和分析^[2-4]。然而不同仪器分析检测的范围不同,比如对其中的高分子和有机添加剂的定性分析,需要用波谱(红外、核磁、紫外吸收等)检测方法;对其中的无机元素,可通过电镜/X射线能谱、X荧光光谱仪、等离子发射光谱等行测试;对无机化合物的定性分析,可采用红外、拉曼或X射线衍射等的方法;而对样品的定量分析,可通过化学分析法或原子吸收光谱和等离子发射光谱的方法来完成。总之,对水溶性涂料这种多成份体系的剖析,需要通过各种分析方法互相补充、印证和综合分析,才能准确地鉴定出产品材料中所含各种组份及其比例,完成对其配方的分析工作。

在对水溶性涂料成分检测分析的国内相关文献方面,除了对涂料中某部分成分的检测分析^[5-6]外,还很少有对涂料成分全面剖析的实例报道。本文利用红外吸收光谱、电镜/X射线能谱和原子吸收光谱和化学分析等方法对一种水溶性涂料产品进行分析测试,并根据检测结果综合分析,确定该种涂料中的化学成分及其含量,提供了一种涂料成分剖析的

实例。

1 实验部分

1.1 实验仪器、设备及溶剂

VECTOR 33 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司);S-3700N 扫描电镜(日本日立公司)/能谱仪(德国布鲁克公司);Z-2000 塞曼原子吸收分光光度计(日本日立公司);马弗炉;丙酮(分析纯);甲醇(分析纯)。

样品:进口水溶性涂料(来源于委托厂家)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

取干净空烧杯,样品摇匀后倒入烧杯中,样品倒入前后分别称重并计算提取的样品重量。在定性分析过程中采用烘干、萃取、高温灼烧等方法对样品进行分离处理,对分离后的试样分别进行红外光谱和扫描电镜/能谱测试。

1.2.2 定性分析

首先加热烘干去除样品中的水分,称重计算挥发的水含量。烘干后的样品成片状,剪成碎片后放入索式萃取器,用丙酮连续萃取3 h。萃取完成后倒出萃取物(并用丙酮反复洗涤瓶壁后倒出),待溶剂挥发后称重计算丙酮溶出物含量。对丙酮萃取物用丙酮溶解涂于KBr晶片上,烘除溶剂成膜后通过傅里叶变换红外光谱仪进行测试(测试结果见图1)。红

外谱图在1 510、830 cm^{-1} 处的谱带属于对位取代苯环的吸收,1 247 cm^{-1} 处的强吸收带对应芳香醚键的反对称伸缩振动,1 040 cm^{-1} 谱带属于脂肪族醚的吸收,1 608、1 583 cm^{-1} 处的吸收为芳烃的环振动吸收.经检索比较谱图与双酚 A 型环氧树脂的红外光谱相符^[7].

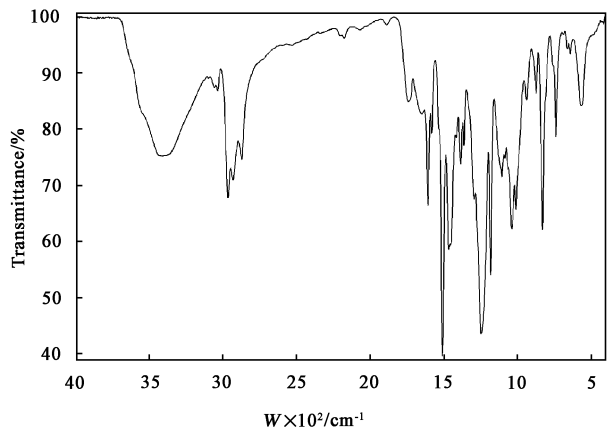


图1 丙酮萃取物的红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of extract of propanone

丙酮不溶部分烘除溶剂后称重并放入索式萃取器中,用甲醇连续萃取 3 h. 萃取完成后倒出萃取物(并用甲醇反复洗涤瓶壁后倒出),待溶剂挥发后称重计算甲醇溶出物含量. 甲醇萃取物挥发溶剂后呈白色粉末状,提取约 1 mg 样品与 KBr 混合后压片,通过傅里叶变换红外光谱仪进行测试(测试结果见图 2). 红外光谱分析,谱图在 1 410 cm^{-1} 和 1 560 cm^{-1} 处呈现的 2 条强特征吸收峰为有机羧酸离子中 COO 的对称和反对称伸缩振动引起的红外吸收特征^[8-9],结合 1 021、807、643、524 cm^{-1} 等处的吸收特征,对照标准谱图可确定其成

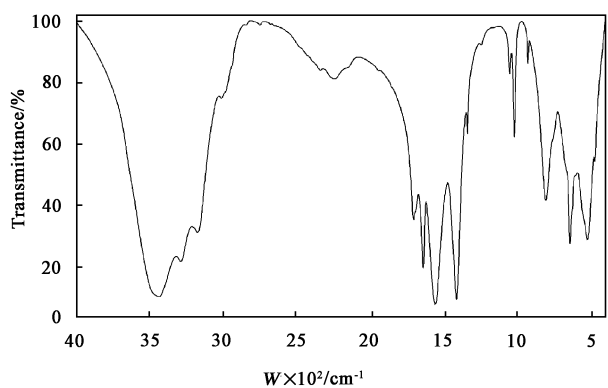


图2 甲醇萃取物的红外光谱

Fig.2 Infrared spectrum of extract of methanol

份为乙酸钠.

丙酮和甲醇不溶部分的烘干物为膜状样品,称重计算萃取物含量,经红外(ATR)方法测试(结果见图 3). 谱图分析,在 1 052 cm^{-1} 附近存在 C—O 的强宽吸收峰是醚和缩醛引起的吸收,结合 945、1373、1 455 cm^{-1} 等处的红外吸收峰,经谱图检索与甲基羟乙基纤维素的红外光谱相符^[10].

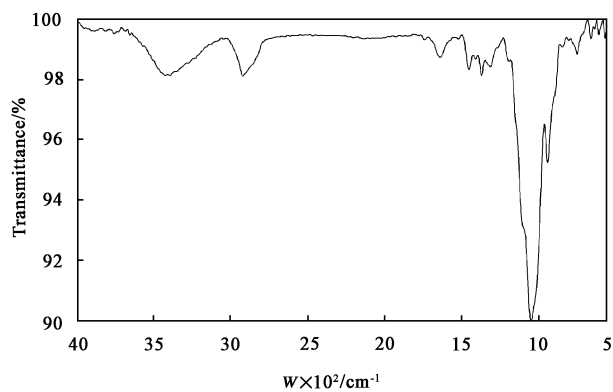


图3 膜状样品的红外光谱

Fig.3 Infrared spectrum of film sample

由于烘干后的样品为乳白色,需要对其中可能含有的无机填料进行分离后分析. 将样品放入马弗炉中经 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温灼烧,灼烧残渣为白色粉末状物质. 通过扫描电镜/能谱进行元素测试(仪器测试条件:加速电压 20 kV,工作距离 10 mm). 测试结果表明含 O、Na、S、Mg、Si、Ca 元素. 进行红外光谱测试(结果见图 4),测试结果分析,谱图在 1 130 cm^{-1} 和 620 cm^{-1} 附近的红外吸收峰,与硫酸钠中 SO_4^{2-} 的红外吸收特征相符^[11];而 1 025、940、888、585、535、515 cm^{-1} 和 410 cm^{-1} 附近的红外吸收峰,与镁硅钙

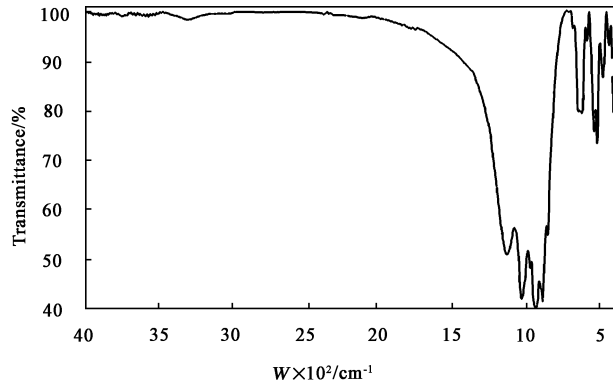


图4 灼烧残渣的红外光谱

Fig.4 Infrared spectrum of burning residuum

石的红外吸收特征相符^[12]. 电镜/能谱测试结果结合红外光谱分析,说明 800℃ 的灼烧后的残渣中同时含有硫酸钠和镁硅钙石.

1.2.3 定量分析

样品在烘干过程通过重量法计算出水含量,在有机溶剂萃取过程中通过重量法计算出环氧树脂含量,通过常规化学分析方法及原子吸收光谱方法,分别对硫酸钠、乙酸钠和镁硅钙石含量进行定量分析.

总 Na 含量的测定:准确称取 5 g(±0.000 1 g)于 100 mL 烧杯中,滴加入 2 mL 1: 1(V/V)硝酸,加热至微沸,并煮沸 5 min,冷却. 过滤,滤液定容 100 mL. 用日本日立 Z-2000 塞曼原子吸收分光光度计测定样品中的总 Na 含量.

硫酸钠的测定:准确称取 20 g(±0.000 1 g)于 400 mL 烧杯中,加水约 100 mL,滴加 2 滴甲基橙指示剂,用 1: 1(V/V)盐酸调节酸度至溶液刚呈红色,再过量 2 mL 盐酸,过滤. 滤液用另一干净烧杯收集,用热水约 100 mL 分数次洗涤不溶物,滤液体积控制在 250 mL 左右. 将烧杯置于电炉上加热沸腾 5 min 后,趁热边搅拌边滴加入 10% 氯化钡溶液 10 mL,此时生成白色硫酸钡沉淀,低温电炉上保温 1 h 后取下静置. 沉淀陈化 24 h 后,用慢速定量滤纸过滤,将全部沉淀完全无误地转移到滤纸上,用热水少量多次洗涤烧杯及沉淀至无 Cl⁻ 离子反应为止(用硝酸银检查),将沉淀及滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,烘干、灰化,然后于 780 ± 5 °C 马弗炉灼烧 40 min,将坩埚取出于干燥器中冷却至室温后称量,由硫酸钡 BaSO₄ 沉淀计算出 SO₄²⁻ 的含量,从而换算出样品中硫酸钠的含量(同时作平行实验 2~3 次).

乙酸钠含量的测定:由总钠含量减去硫酸钠中的钠含量,余量即为乙酸钠的钠含量,从而计算出乙酸钠的含量.

镁硅钙石含量的测定:准确称取 10 g(±0.000 1 g)样品 3 份分别置于 3 个 30 mL 镍坩埚中,于烘箱(110 ± 1 °C)中蒸发至近干,取出冷却. 上层复盖 4 g 氢氧化钠固体,盖上坩埚盖,于 550 ± 5 °C 马弗炉中熔融 40 min. 其间,摇动坩埚 1~2 次,以保证样品熔融完全. 取出坩埚冷却后,将坩埚分别置于 3 个已编好号的 400 mL 烧杯中,用 40~50 mL 热水浸取熔块,并用热水洗净镍坩埚后取出. 然后加入 20 mL 1:1(V/V)盐酸溶解熔融物至溶液透亮,加热至沸,并于低温电炉上,蒸发至"湿盐"状态,取下. 冷却至 60~70 °C 后,加入 10 mL 1% 动物胶溶液,搅拌

3 min. 再于 60~70 °C 保温约 10 min,然后加入约 30 mL 热水,使析出的盐类全部溶解,加入少量滤纸浆,搅拌均匀,立即趁热用定量滤纸过滤,用热水洗涤沉淀至无 Cl⁻ 离子反应为止(用硝酸银检查),将沉淀及滤纸分别移入已恒重的 3 个瓷坩埚中,烘干、灰化,然后于 1 000 ± 5 °C 马弗炉灼烧至恒重,将坩埚取出于干燥器中冷却至室温后称量. 此白色沉淀物含量即为样品中二氧化硅的含量. 由二氧化硅的含量即可计算出镁硅钙石的含量.

2 结果与讨论

由以上测试结果及分析可知,该涂料产品由环氧树脂和甲基羟乙基纤维素为基料,添加乙酸钠以及硫酸钠和镁硅钙石无机填料,用水稀释而成. 各组分的质量和定量分析结果见表 1.

表 1 样品的组分及含量
Table 1 Compositions and contents of sample

成份	质量分数 w/%
水	76.0
环氧树脂	5.0
甲基羟乙基纤维素	15.0
乙酸钠	1.0
硫酸钠	0.4
镁硅钙石	2.6

本文通过采用红外吸收光谱、电镜/X 射线能谱和原子吸收光谱和化学分析等方法对一种水溶性涂料产品进行分析测试. 根据测试结果,分析出该产品中所含有的各种成分及含量. 其结果不仅解析了该产品的配方,对了解和掌握该种产品的性能,以及与国内同类产品进行比较提供了可靠的资料. 本实例进一步证明,通过利用现代大型分析仪器综合分析方法,可以有效地对涂料等化工产品进行剖析,从而为进一步分析国外先进产品的优越性能,提供有效的借鉴和帮助.

参考文献:

[1] 李慕英,刘国旭,荆旺,等. 水性工业涂料的发展现状和趋势[J]. 现代涂料与涂装,2010,1:35-37.
[2] 姜红. 法庭科学中涂料物证的检测方法[J]. 现代涂料与涂装,2009,10:46-47.
[3] 黎永津,王国,柯志烽,等. 水性聚合物及其涂料的现代分析测试技术[J]. 涂料工业,2009,10:61-65.

[4] 夏正斌,柯志烽,王国有,等. 水性聚合物的有关概念和基本特征[J]. 涂料工业,2009,9:66 – 71.

[5] 薛希妹,丁玉龙,刘心同,等. 水性涂料中挥发性有机化合物的气相色谱 – 质谱法测定[J]. 分析测试学报,2010,3:267 – 271.

[6] 叶曦雯,王卉卉,刘增元,等. 高效液相色谱法对水性涂料中 11 种邻苯二甲酸酯类的同时测定[J]. 分析测试学报,2009,5:550 – 554.

[7] 董炎明. 高分子材料实用剖析技术[M]. 北京:中国石化出版社,1997:165.

[8] 卢涌泉,邓振华. 实用红外光谱解析. 北京:电子工业出版社,1989: 148.

[9] 李润卿,范国梁,渠荣遴. 有机结构波谱分析. 天津:天津大学出版社,2002:104.

[10] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都:四川大学出版社,1989:232.

[11] V C 法默. 矿物的红外光谱. 北京:科学出版社,1982:339.

[12] 彭文世. 矿物红外光谱图集[M]. 北京:科学出版社,1982:301.

Chemical Composition Analysis of a Water Soluble Paint

JIANG Shan¹, LI Shuo – fan²

(1. Analytical & Testing Center, South China University of Technology,Guangzhou 510640,China;
2. Chemistry Teaching & Experiment Center,South Campus of SCUT,Guangzhou 510006, China)

Abstract: Using modern instrumental testing methods such as Fourier Transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy(SEM), and atomic absorption spectrometry (AAS), a water soluble paint has been tested, its IR characteristics are analysed and its chemical compositions are determined.

Key words: paint; infrared spectrum; scanning electron microscopy; atomic absorption spectrometry

Classifying number:TQ630. 7 + 2

