科 学 通 报
第 42 卷 第 3 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 2 月

【研究简报】

用红外谱研究 PTFE/石墨共混时的相互作用

阎逢元 薛群基
(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室，兰州 730000)

关键词 红外谱 表面相互作用 固体溶剂效应

近年来，随着红外光谱技术的发展，利用红外技术对固体表面进行研究已成为可能[1]. 从某种意义上讲，该技术研究表面问题具有独特的优点，例如它能直接反应出表面分子的结构

样来理解，对苯酯 PBQ 为 α-β 不饱和酮，在室温下放置一段时间就溶于乙二醇中，所以有一定极性. 它增溶于 TX-100 胶束的聚氧乙烯外壳区域. TX-100 分子聚氧乙烯链通过氢键会束缚部分自由 H^+，因此在同样的 pH 值的溶液中，局部酸性较不含表面活性剂的溶液要弱，质子交换速率就要慢了. Barbaric 等人[11]的研究发现，胶束溶液中的结构水反映出的 pH 值要比本体溶液中自由水的 pH 值高，也证实了表面活性剂 TX-100 胶束具有捕获溶液中质子的作用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准：29373110)和中国科学院兰州 OSSO 国家重点实验室资助项目.

参 考 文 献

1 Wertz J E, Bolton J R. Electon Spin Resonace, Elementary Theory and Practical Application. New York: McGraw-Hill, 1972
2 Smith I C P, Carrington A. An electron spin resonance study of proton transfer equilibria involving the semiquinone radicals derived from hydroquinone and catechol. Mol Phys, 1967, 56: 439～448
3 McLauchlan K A. Continuous-wave transient electron spin resonance. In: Kevan L, Bowman M, eds. Modern Pulsed and Continous-wave Electron Spin Resonance. New York: John Wiley & Sons Inc, 1990. 285
4 陆同兴，何光龙. 光解苯半酯自由基的 CIDEP 谱的时间演化研究. 化学物理学报，1995, 8：410
5 张文敏，陆同兴，何光龙. 光解苯半酯和 2-羟基-2-丙基自由基的 CIDEP 谱. 物理化学学报，1996, 12：18
6 Mauchlan K A, Ritchie J A D. A flash-photolysis electron spin resonance study of radicals formed from carboxylic acids: exchange effects in spin-polarized radicals. Mol Phys, 1985, 56: 141～159
7 陆同兴，危启正，喻其山等. 0.2 微秒时间辨电子自旋共振波谱仪. 仪器仪表学报，1993, 14：263～268
8 叶锡麟，李玉书，胡秀杰. Triton X-100 在乙二醇中的胶体性质. 物理化学学报，1994, 10：456～460
9 Pedersen J B, Hansen C E M, Parbo H, et al. A CIDEP study of P-benzosemiquinone. J Chem Phys, 1975, 63: 2 398～2 405
10 Graw M T, Depew M C, Wan J K S. A CIDEP study of the photoxidation of benzoquinone in TFA. Can J Chem, 1986, 64: 1414
11 Barbaric S, Luisi P L. Micellar solubilization of biopolymers in organic solvents. J Am Chem Soc, 1981, 103

(1996-01-04 收稿，1996-05-15 收修改稿)

特征及吸附特性. 由于制样及仪器灵敏度等问题,红外技术尚未在摩擦学领域的研究中获得广泛的应用[2]. 文献[3]对现代表面红外分析技术进行了综述,认为对超微量样品、薄膜以及表面等进行红外分析研究的关键在于仪器自身性能. Mielczarski[4]指出,利用反射红外光谱研究非金属底材上的薄膜问题时,要解决两个基本问题. 首先要获得高质量的红外谱图,这对于表面或薄膜来讲通常是很困难的;其次要正确解析谱图,要考虑光学原理对谱峰的影响. 他认为巧妙地利用多种红外技术将会获得大量的表面相互作用信息. 文献[2,5,6]用红外反射技术成功地研究了流体膜的摩擦化学问题,但对固体表面摩擦问题的红外研究尚未广泛开展.

PTFE 及石墨都是化学惰性极强的固体润滑剂,石墨-PTFE 复合材料已在摩擦学领域中获得了广泛的应用[7]. 许多学者[8~11]发现在苛酷的摩擦条件下 PTFE 自身以及同活性填料之间会发生化学变化. 但对 PTFE/石墨常温惰性体系的相互作用问题的研究尚未见到报道.

1　实验

纯 PTFE 粉的粒度为 50 μm,分子量为 2.5×10^7[12];石墨粒度为 1～5 μm. 利用反复过筛的方法配料,制备出石墨体含量分别为 10%,20%,30%,40% 及 50% 的均匀混合料. 用冷压工艺成型出石墨-PTFE 复合材料块. 为避免抛光、机加工等引起污染,所制备的样品直接用于红外分析.

红外分析实验是在 Bio-Rad 公司生产的最新型 FTIR-FTS 165 红外谱仪上进行的,该仪器能进行透射、固定角(75°)反射、变角反射以及红外显微镜等红外分析测试,该仪器配置的 Win-IR 软件提供了自动采谱、图象处理等最先进的功能. 本研究所采用的仪器分辨率为 2 cm^{-1},扫描次数为 30 次,所有谱图均扣除了本底(环境)谱,并由仪器对谱图进行自动基线校正,因而谱图的采集及处理不存在任何的人为影响因素.

2　结果及讨论

但由于透射与反射的光学原理不同,对同一聚合物来讲,其透射红外谱与其反射谱有着一定的差别,通常反射红外谱的谱带波数要比透射谱的高. 在 PTFE 的透射红外谱中,1 212 及 1 154 cm^{-1}谱带分别对应于 C-F 键的反对称伸缩和对称伸缩振动,639,555,503 cm^{-1}谱带对应着 CF_2 基团的变形振动. 在其反射红外谱中,1 288,1 180,650,560,537 cm^{-1}谱带应与 PTFE 透射谱的 5 个特征谱带相对应. 实验表明,反射红外谱带的波数增量(同透射谱带相比)与该谱带的相对强度有关:强度越大波数增量也就越大. 反射谱同透射谱波数相差的原因,首先是光学原理不同,其次可能是采集的信息来源不同,反射能获得相对多的表面信息. 本文将 PTFE 的透射及反射这 2 种红外谱分别作为与测量方法相对应的基础谱来分析.

图 1 示出了不同石墨含量的石墨/PTFE 混合物的红外反射吸收谱. 随石墨含量的增加 CF 反对称伸缩振动谱带[ν_{as}(C-F)]明显向低波数位移,其强度也随之降低,石墨含量每增加 10%,波数降低约 5 cm^{-1}. 这表明石墨与 PTFE 在混料过程中有较强的相互作用发生. 而透射谱中,尽管也出现规则的波数降低,但位移量远小于 2 cm^{-1},因而认为透射谱随石墨含量的增加无明显变化. 综合反射谱及透射谱的实验结果,我们认为反射谱所表现的信息主要来自 PTFE 极浅表面,而透射谱主要反映的是体相信息,所以反射谱的位移反映了石墨同 PTFE 的表面相互作用状况. 对 PTFE 同石墨的化学特性及对其混合物进行 DSC 分析后发现,温度高达 350℃时都不会发生化学反应,因而石墨同 PTFE 的表面相互作用应归属于一种强物理作

用. 为进一步说明这一相互作用的本质,我们对纯 PTFE 块表面进行了石墨擦涂实验,图 2 示出了擦涂后 PTFE 的红外反射光谱. 发现,在 C-F 键的反对称及对称伸缩振动谱之间出现了新的谱带,且随擦涂次数的增加 ν_{as}(C-F)的强度降低,而新谱带的相对强度增加(上述峰的实际强度由于石墨的不透光性而呈整体降低趋势). 分析认为,新谱带应该对应于界面上受到石墨转移膜强吸引作用的 ν_{as}(C-F)振动.

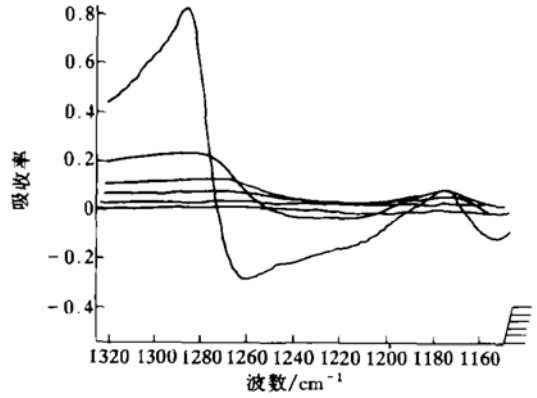


图 1 不同含量的石墨与 PTFE 共混物压块的红外反射谱(75°)

从上至下依次为:PTFE、10%石墨/PTFE,…,50%石墨/PTFE

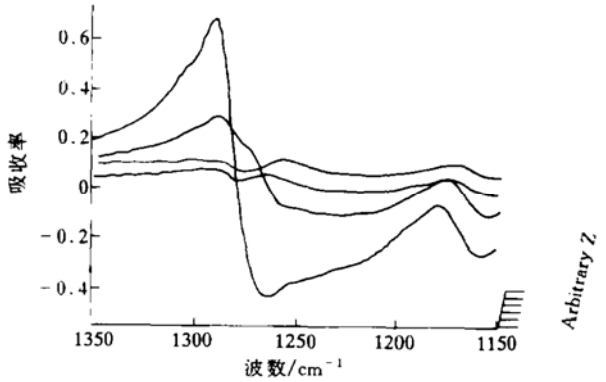


图 2 表面擦涂石墨后的 PTFE 的反射红外谱(75°)

从下至下为:纯 PTFE、擦涂 1 次、擦涂 5 次、擦涂 20 次

这一现象类似于"溶剂效应",我们称之为"固体溶剂效应". 用显微镜分析石墨/PTFE 的粉末混合料时,用肉眼无法分辨出 PTFE 及石墨,这与金属粉或碳黑粉填充的混合料截然不同,说明在混料过程中石墨优先向 PTFE 表面转移,形成了一层石墨转移膜. 混料过程中石墨含量越高越有利于较厚转移膜的形成. 而转移膜的形成使得 PTFE 表面上的化学环境发生变化,类似于溶剂对溶质的作用,因而出现了 CF 反对称伸缩振动向低波数方向发生位移的现象.

从擦涂实验判断,混合料的 ν_{as}(C-F)峰实际上是 1 260 cm^{-1}与 1 288 cm^{-1}的叠加峰,叠加峰随石墨含量的增加向低波数位移则是由于 1 260 cm^{-1}峰的强度逐渐增加的原因. 这一分析由变角红外反射实验所证实,图 3 示出了擦涂后的 PTFE 反射红外光谱随入射角(入射线与法线夹角)增加的变化过程. 当入射角低于 45°时,ν_{as}(C-F)为一单峰,大于 45°时开始发生分裂而成为双峰. 这是因为小角度入射时的体相信息相对较强,并与表面信息相叠加,且所有的叠加峰均处于 1 260~1 288 cm^{-1}两峰之间;而在大入射角的情况下,表面信息与体相信息相当,所以出现了 1 260 峰与 1 288 峰的分离. 由此看来,反射谱反映的表面信息在透射谱中将很少甚至观测不到. 新峰的出现也说明了表面信息与

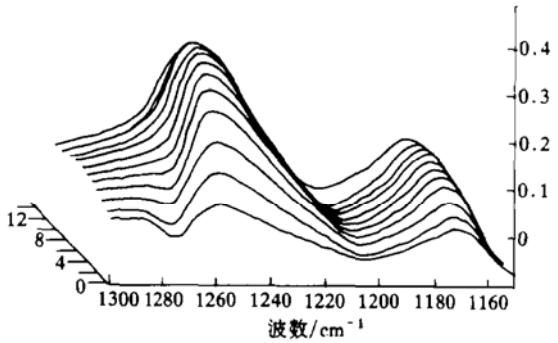


图 3 不同入射角度时石墨擦涂(5 次)PTFE 压块的红外反射光谱

入射角从上向下:15°,20°,25°,30°,…,70°

科 学 通 报
第 42 卷 第 3 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 2 月

【研究简报】

正二十面体十二聚钨多酸的合成与晶体结构

鲁晓明① 刘顺诚① Melvyn Churchill②
(①首都师范大学化学系，北京 100037；②Department of Chemistry, State University of New York, Buffalo, NY14260, USA)

关键词 二十面体 同钨多酸 晶体结构

多酸(盐)因在医学和工业催化等方面的应用价值以及其本身所具有的丰富多变的聚合度

体相信息的不连续性，这或许是“固体溶剂效应”的一个特性.

3 结论

用红外技术研究石墨-PTFE 共混料的结果表明，石墨优先向 PTFE 表面转移，石墨转移膜对 PTFE 表面具有很强的物理吸附作用，它造成 PTFE 颗粒表面环境发生变化，这种变化可由反射红外谱反映出. 这种现象类似于溶剂效应，可看做“固体溶剂效应”. 作者认为，反射红外谱能够探测出固体接触表面的摩擦转移现象.

致谢 江天赐，刘省明为红外谱的解析工作给予了热情的指导，余爱华，张平余为红外分析测试提供了必要的帮助；此外，在国家科委的资助下购置了本套先进的红外分析测试设备，在此一并致谢. 本工作为国家自然科学基金(批准号：59375199)资助项目.

参 考 文 献

1 Chabal Y J. Surface infrared spectroscopy. Surf Sci Rep, 1988, 8: 211～357
2 Westerfield C, Agnew S. IR study of the chemistry of boundary lubrication with high temperature and high pressure shear. Wear, 1995, 181～183: 805～809
3 Dumas P. Recent aspects of surface infrared spectroscopy. Surf Inte Analys, 1994, 22: 561～567
4 Mielczarski J A. Ex situ and In situ characterization of surfactant monolayers adsorbed on nonmetallic substrate by infrared reflection spectroscopy. Surf Inte Analys, 1994, 22: 162～166
5 Lauer J L, Peterkin M E. Infrared emission spectra of elastohydrodynamic contants. J Lubr Technol, 1976, 98: 230～235
6 King V W, Lauer J L. Temperature gradients through EHD films and molecular alignment evidenced by infrared spectroscopy. J Lubr Technol, 1981, 103: 65～73
7 Bely V A, Sviridenok A I, Petrokovets M I, et al. Friction and Wear in Polymer-Based Materials. Great Britain: A Wheaton Co Ltd, 1982
8 Cadman P, Gossedge G M. The chemical nature of metal-PTFE tribological interactions as studied by XPS. Wear, 1979, 54: 211～215
9 Cadman P, Gossedge G M. Studies of PTFE transfer layers produced by rubbing in ultrahigh vacuume using a relatively simple apparauts. Wear, 1978, 51: 57～65
10 Cadman P, Gossedge G M. The chemical interaction of metals with PTFE. J Mater Sci, 1979, 14: 2 672～2 678
11 Gong D L, Zhang B, Xue Q J, et al. Effect of tribochemical reaction of PTFE transferred film with substrates on its wear behaviour. Wear, 1990, 137: 267～273
12 Suwa T, Takehisa M, Machi S. Melting and crystallization behavior of PTFE-new method for molcular weight mesurement of PTFE using a differential scanning calorimeter. J Appl Polym, 1973, 3 253～3 257

(1996-01-10 收稿)