

红外光谱法研究 XeF_2 表面 氟化丁腈橡胶动力学

曾 斌 党海军^① 李 辉 刘志超 陈广宇

(西北核技术研究所 西安市 69 信箱 14 分箱 710024)

摘 要 丁腈橡胶表面氟化可以在橡胶表面生成类似氟橡胶结构的保护膜, 在保留基体高弹性、耐寒性等优良性能的基础上, 可以使丁腈橡胶的抗摩擦、耐介质和抗老化性能得到增强, 使用范围增大。用红外光谱法进行了丁腈橡胶氟化反应动力学探索, 得到了实验反应速率方程, 丁腈橡胶表面氟化反应表观上为 1.5 级反应。由于反应生成的氟化层对后续反应的影响, 实验反应级数存在随氟化时间增加而减小的趋势, 速率常数则随着反应温度升高而减小。

关键词 丁腈橡胶, 表面氟化, 傅里叶变换红外光谱, 动力学。

中图分类号: O643. 12; O657. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)02-0255-07

1 引言

橡胶在人们的生产生活中使用广泛, 表面氟化改性使橡胶表面产生一层含氟高分子薄膜, 能够显著提高橡胶耐介质性能、抗老化性能, 降低橡胶表面摩擦系数, 获得更广的使用温度范围。目前报道的高分子表面氟化改性的方法很多, 主要的方式有: 辐射接枝法、等离子体活化法^[1,2]、静电喷涂法、离子注入法及氟化剂表面化学反应法^[3-7]等。西北核技术研究所橡胶表面氟化改性研究方面开展过不少工作: 邓继勇、徐前永^[5]等利用扫描电镜(SEM)和能量色散 X 光谱(EDS)初步研究了 XeF_2 作为氟化剂的氟化丁腈橡胶表层结构和氟化效果, 对其耐介质性能进行了初步表征; 王斌^[3,6,7]等对比研究了 XeF_2 表面氟化丁腈橡胶氟化前后的机械性能、耐介质性能和静摩擦系数, 利用 X 射线光电子能谱(XPS)对氟化过程橡胶分子链段结构变化进行了探索。

但是, 在表面氟化反应动力学方面还没有利用实验过程中成系列的完整的数据来进行较深入的研究。本文采用具有恒温功能的红外样品池, 通过实时的红外光谱扫描监测样品池内反应物 XeF_2 的浓度变化来反映橡胶表面氟化过程, 取得比较完整的以反应物 XeF_2 消耗速率表示的实验反应速率, 并将其用于表面氟化反应动力学探索。

2 实验部分

2.1 实验材料与设备

实验使用的丁腈橡胶硫化胶(牌号: P275)片状试样由西北橡胶塑料研究设计院提供, 厚度为 $1.0 \pm 0.1 \text{ mm}$, 切割成 $25 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 长方形试样; XeF_2 晶体由本实验室利用 F_2 和 Xe 作原料在热催化合成装置中制备, 经重结晶纯化得到。光谱测量是在美国 Nicolet 公司的 Magana-IRT M750 型

① 联系人, 电话: (029) 84765260; 手机: (0) 13572812182; E-mail: harryhjdang@tom.com

作者简介: 曾斌(1981—), 男, 重庆市潼南县人, 研究实习员, 硕士, 主要从事无机氟化物应用相关工作。

党海军(1966—), 男, 西安市杨凌区人, 副研究员, 博士, 硕士生导师, 主要从事无机氟化物和放射化学相关研究。

傅里叶变换红外光谱仪上进行。

2.2 红外光谱测量

橡胶氟化过程监测用红外样品池采用铝做主体材料,两端安装具有良好红外透过性能的 AgCl 晶体窗片。池体外壁采用电热丝作为加热源,利用温度传感器及控制器调整控制红外池温度。红外样品池充分钝化后,将清洁干燥后的丁腈橡胶试样在高纯氮气保护的手套箱内置入充分钝化的红外样品池。抽真空后连接温控设备使其在橡胶氟化温度均匀受热后作本底扫描。在实验温度下 XeF₂ 作为蒸汽进样,利用红外光谱仪定时扫描样品池内气体样品的谱图。

3 结果与讨论

3.1 红外光谱法进行 XeF₂ 定量分析

红外光谱分析是定性鉴定有机物的常用方法,由于其吸收强度与样品中被测组分含量存在定量关系,故也常用吸收峰面积或峰高来进行定量分析。本文选用厚度为 1mm 的 AgCl 晶体窗片,对被测物 XeF₂ 比较稳定,在中红外区域没有红外吸收并且透过率大于 80%。在动力学研究测试前,先考察了 XeF₂ 的红外吸收情况和定量分析的可行性。

与文献报道不同^[8,9],本文利用红外光谱仪扫描加载了 XeF₂ 蒸汽的红外样品池时观察到 591、580.5、567cm⁻¹和 551cm⁻¹处不能完全分离的四个吸收峰(如图 1 所示),吸收峰强度都随着 XeF₂ 蒸汽压力变化而变化,而且在恒定温度下红外吸收峰强度不随时间变化,说明 XeF₂ 没有与包括池体壁在内的其他物质发生化学反应或者在池体内冷凝导致 XeF₂ 压力降低。但当进样的 XeF₂ 蒸汽压力远低于测试温度平衡压力时,591cm⁻¹和 580.5cm⁻¹波数的吸收峰消失,只剩下 567cm⁻¹和 551cm⁻¹波数的吸收峰(如图 2 所示)。因此,这两个高波数的吸收峰可能与红外样品池内 XeF₂ 蒸汽的冷凝有关,但具体归属需要进一步研究。

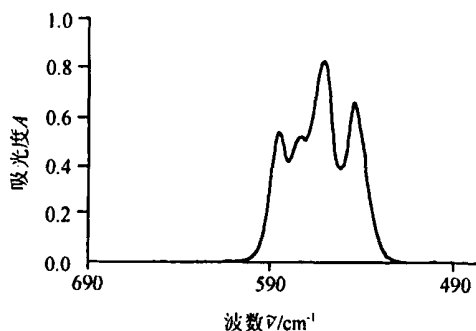


图 1 存在固态吸收的 XeF₂ 蒸汽的红外谱图

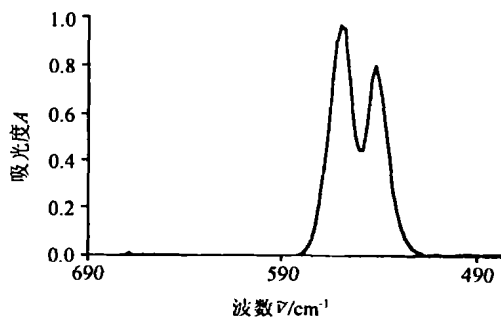


图 2 不存在固态吸收的 XeF₂ 蒸汽的红外谱图

3.2 利用吸收峰面积表示 XeF₂ 浓度

利用红外光谱仪进行定量分析的基础理论是朗白-比耳(Lambert-Beer)定律,即物质的吸光度与透过液体或气体组分中的物质浓度成正比:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = abc \quad (1)$$

式中: A ——吸光度; I_0 和 I ——入射光和透射光强度; T ——透过率; a ——吸光系数; b ——红外池光程; c ——液体或气体浓度。在测试样品和红外池固定时,通常利用比例系数 k 来表示 a 、 b 两个常数的乘积,它只与透过物质本身属性、吸收峰的选择和红外池光程等有关。

利用 60℃ 下橡胶氟化过程中 XeF₂ 吸收峰面积和 551、567、591cm⁻¹ 波数的峰高分别对时间作

图(图 3), 可以看出: a 、 b 、 c 、 d 四条曲线变化规律基本相同。相同扫描时间的 XeF₂ 吸收峰面积和 551cm^{-1} 、 567cm^{-1} 、 591cm^{-1} 波数的峰高的数值之间通过比例系数可以进行互相转化, 这说明在窗片中心冷凝的少量 XeF₂ 固体(591cm^{-1} 波数的峰高代表) 物质的量的变化与气态 XeF₂(567cm^{-1} 和 551cm^{-1} 波数的峰高代表) 浓度变化基本同步, 利用峰面积或三个峰高数值中的任意一个均可以表示 XeF₂ 的浓度, 其选择只对速率方程的反应速率常数产生影响, 不会改变反应级数和速率方程的具体形式。但是, 吸收峰面积代表了 XeF₂ 不对称伸缩振动所引起的全部吸收能量^[8], 具有物理意义, 能够得出更准确的测量数据, 故本实验选用吸收峰面积变化来表示 XeF₂ 浓度的变化。

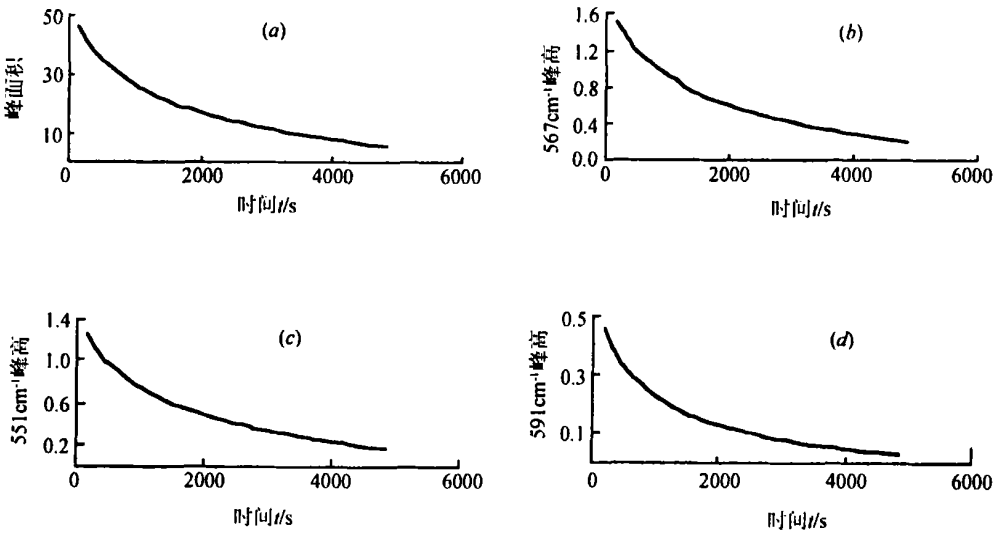


图 3 四种方式表示的吸光度与时间的关系图

3.3 实验数据处理过程

在用红外光谱法研究丁腈橡胶表面氟化过程时, 惟一可以被测定的物理量是各反应时刻的 XeF₂ 浓度对应的吸收峰面积。为了研究方便, 在保持每次填装丁腈橡胶试样表面积一致的情况下, 忽略此气固两相反应中固态反应物丁腈橡胶对反应速率的影响, 认为反应速率只与 XeF₂ 的浓度有关, 则速率方程可以用公式(2)来表示:

$$v_{\text{XeF}_2} = - \frac{dc_{\text{XeF}_2}}{dt} = kc_{\text{XeF}_2}^n \tag{2}$$

式中: c_{XeF_2} ——反应过程中的 XeF₂ 的浓度;
 k ——反应速率常数; n ——反应级数。由于此处仅使用一种反应物 XeF₂ 来讨论动力学过程而忽略了另一项丁腈橡胶的影响, 故 k 与 n 都是经验常数, 它们依靠具体假设和相关实验来测定, 其值与假设条件及实验过程和条件有关。

根据 3.2 节结果可知, XeF₂ 吸收峰面积可表示它的相对浓度, 即公式(2)可以化为:

$$v_A = - \frac{dA}{dt} = k_A c_A^n \tag{3}$$

式中: v_A 和 k_A 分别表示以吸收峰面积表征 XeF₂ 浓度得到的实验反应速率和速率常数; c_A 表示 t 时

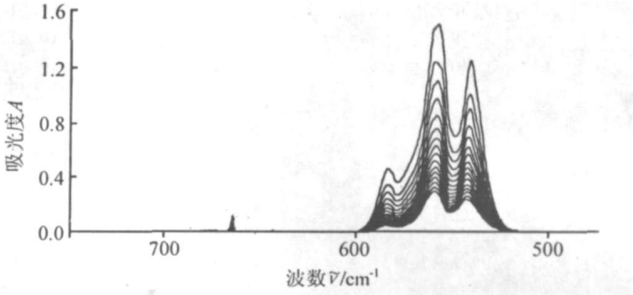


图 4 60℃丁腈橡胶氟化过程 XeF₂ 浓度变化监测结果

刻 XeF_2 吸收峰面积。

要得到速率方程的具体形式,关键在于确定公式(3)中的实验反应级数 n ,将公式(3)中各物理量分别除以各自量纲化为纯数,对两边分别取对数得到:

$$\ln\left\{-\frac{dc_A}{dt}\frac{[c]}{[t]}\right\}=\ln\frac{k_A}{[k]}+n\ln\frac{c_A}{[c]}$$

(4)

采用数据处理方法得到一系列 $-dc_A/dt$, 用作图法求取实验反应级数 n , 将 n 代入公式(3), 转换形式积分, 可得到以 c_A 和 t 表示的速率方程。

接下来具体讨论实验数据的处理方法。红外光谱法监测丁腈橡胶表面氟化过程得到的测试结果是一系列的红外谱图(如图4所示),通过对谱图中吸收峰的处理,获得反应的数据,求取需要的实验结果。下面以 60°C 丁腈橡胶氟化过程为例说明本实验的数据处理方法。

对谱图数据进行量化处理,选择 $610\text{--}523\text{cm}^{-1}$ 波数范围进行峰面积积分,以此面积表示相应的 XeF_2 浓度。利用峰面积 c_A 对氟化时间 t 作图就得到图3(a)中所示曲线,为了求取各时刻 dc_A/dt ,采用等面积法进行图解微分。此方法需要先计算各不同 Δt 区间内的 $-\Delta c_A/\Delta t$ (列于表1中第三列),利用 $-\Delta c_A/\Delta t$ 对氟化时间 t 内各 Δt 作柱状图,然后在图上画出一条平滑的曲线,使得曲线内包含的空白面积和曲线分割出的线外柱状面积大致相等,此曲线即为 $-dc_A/dt-t$ 的关系曲线(如图5),在此曲线上可以读出各不同氟化时间的氟化反应速率 $-dc_A/dt$,即表1中的第四列。

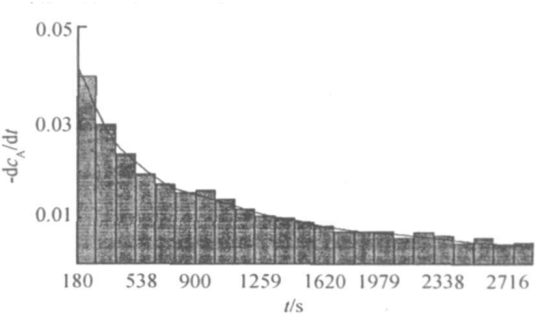


图5 等面积图解微分法求取橡胶氟化反应速率

表1 作图法求取橡胶氟化反应速率各数值列表

氟化时间 t/s	吸收峰面积 c_A	$-\Delta c_A/\Delta t$	$-dc_A/dt$	$\ln(-dc_A/dt)$
180	45.972		0.0415	-3.182
299	41.255	0.039639	0.0326	-3.423
438	37.136	0.029633	0.0253	-3.677
538	34.795	0.23410	0.0215	-3.840
659	32.462	0.019281	0.0183	-4.001
789	30.239	0.017100	0.0160	-4.135
900	28.523	0.015459	0.0149	-4.206
1019	26.633	0.015882	0.0137	-4.290
1139	24.949	0.013867	0.0125	-4.382
1259	23.544	0.011875	0.0112	-4.492
1380	22.278	0.010463	0.0103	-4.576
1498	21.101	0.009975	0.00965	-4.641
1620	19.968	0.009287	0.00883	-4.730
1742	18.947	0.008369	0.00798	-4.831
1860	18.091	0.007254	0.00745	-4.900
1979	17.239	0.007160	0.00716	-4.939
2098	16.380	0.007218	0.00669	-5.007
2215	15.719	0.005650	0.00638	-5.055
2338	14.865	0.006943	0.00596	-5.123
2483	13.974	0.006156	0.00551	-5.201
2595	13.464	0.004554	0.00513	-5.273
2716	12.776	0.005686	0.00476	-5.348
2834	12.250	0.004458	0.00453	-5.397
2962	11.656	0.004641	0.00439	-5.428

将图解微分得到 $-dc_A/dt$ 的求对数列于表 1 中第五列, 利用 $\ln(-dc_A/dt)$ 对 $\ln c_A$ 作图, 拟合得到一条直线(如图 6), 方程为:

$$y = 1.57x - 9.4 \tag{5}$$

式中直线斜率, 即实验反应级数 $n = 1.57$, 根据一般反应级数取值习惯, 取实验反应级数 $n = 1.5$, 此反应为 1.5 级反应。

将 $n = 1.5$ 代入公式(3), 等式两边同时乘以 $dt/c_A^{1.5}$ 并积分:

$$\int \frac{dc_A}{c_A^{1.5}} = \int k_A dt \tag{6}$$

公式(6) 整理得到 XeF₂ 吸收峰面积 c_A 与氟化时间 t 的关系:

$$c_A^{-0.5} = k_A t / 2 + C \tag{7}$$

利用 $c_A^{-0.5}$ 对 t 作图, 拟合得到一条直线(如图 7):

$$c_A^{-0.5} = 5.085 \times 10^{-5} t + 0.1412 \tag{8}$$

$$k_A = 5.085 \times 10^{-5} \times 2 = 1.017 \times 10^{-4}$$

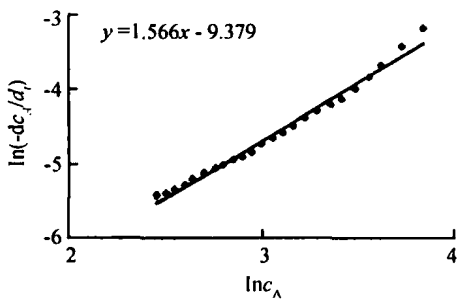


图 6 作图法求取实验反应级数

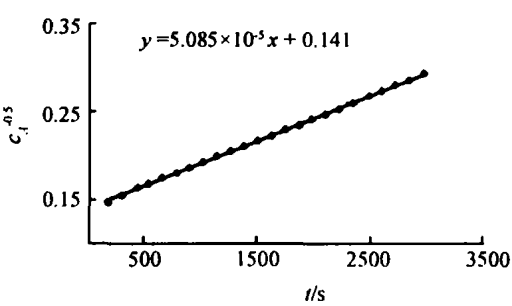


图 7 作图法求取实验反应速率常数

因为吸光度是无量纲的, 故以吸收峰面积表示的浓度 c_A 的单位为 cm^{-1} , 故实验反应速率常数的单位为:

$$[k_A] = \text{cm}^{0.5} \cdot \text{s}^{-1}$$

将 k_A 和 n 值代入公式(3)就得到以反应物 XeF₂ 红外吸收峰面积表示的 60℃丁腈橡胶表面氟化反应速率方程。

$$v_A = -dc_A/dt = 1.017 \times 10^{-4} c_A^{1.5} \tag{9}$$

3.4 结果分析

按同样方法分别对两次 70℃和一次 80℃丁腈橡胶表面氟化过程的实验测试结果进行了处理, 得到其实验反应级数分别为 1.47、1.52 和 1.53, 均接近于 1.5, 故认为这些反应均为 1.5 级反应, 实验反应速率常数分别为 6.64×10^{-5} 、 7.18×10^{-5} 和 4.07×10^{-5} 。

在动力学过程分析中, 反应物初始浓度是一个非常重要的物理量, 本工作要准确测定 XeF₂ 的初始浓度有较大困难。但通过两次 70℃丁腈橡胶表面氟化过程监测实验结果对比可以看出: 实验反应速率常数在 10% 的误差范围内基本一致。

丁腈橡胶表面氟化反应实验反应级数为 1.5, 它表征了反应物 XeF₂ 浓度对反应速率的影响程度。本工作对丁腈橡胶表面氟化反应过程中的 XeF₂ 在橡胶表面的扩散、橡胶本体中加成和取代反应、XeF₂ 与橡胶其他填料和助剂的反应等均只能通过监测到的 XeF₂ 的浓度变化来考察, 故此处得到的反应级数只是一个表观的实验反应级数, 它反映出的是丁腈橡胶表面氟化过程中涉及到的所

有反应过程的综合效果。

从求取实验反应级数的 $\ln(-dc_A/dt) - \ln c_A$ 图(60℃表面氟化过程如图 6 所示, 70℃、80℃变化规律类似)中还可以发现, 随着氟化时间的增长, 实验反应级数有所减小。可以想像, 随着氟化反应的进行, 橡胶表面的氟化膜逐渐形成并增厚, XeF_2 渗透通过氟化膜与内层丁腈橡胶分子链段继续反应的难度加大, 反应阻力增加, 对外表现为反应物 XeF_2 浓度对反应速率的影响降低, 即实验反应级数减小。上述分析同时还表明: 丁腈橡胶表面氟化反应过程中, XeF_2 在固相反应物丁腈橡胶中的扩散是影响反应速率的一个重要因素。必须指出, 本实验取实验反应级数 1.5, 忽略了反应物 XeF_2 在丁腈橡胶表面的渗透能力随氟化时间变化等影响因素, 只是大致反映出了反应物 XeF_2 浓度对反应速率的影响能力。利用取定的实验反应级数 1.5 对微分式速率方程进行积分后, 计算 $c_A^{0.5} - t$ 的关系, 发现数据点线性匹配非常好(如图 7), 说明将丁腈橡胶表面氟化反应级数定为 1.5 是能够较准确的表征此反应的。但是, 实验数据采集是从 XeF_2 进样完成 180s 后开始, 由于表面氟化膜的生长和对后续氟化过程的影响, 实验得出的实验结论与反应最初始阶段可能会存在一些差异。

采用考察温度对反应速率影响的一般方法, 利用实验反应速率常数 k_A 的对数 $\ln k_A$ 对氟化温度 T 的倒数 $1/T$ 作图, 得到一条斜率为正的直线, 根据 Arrhenius 公式, 计算出的反应活化能 E_a 则为负值。同时, 从 60℃、70℃和 80℃的反应速率常数看, 实验反应速率常数 k_A 随温度的升高而降低, 这是不同氟化温度下 XeF_2 进入到氟化层以下与未氟化丁腈橡胶分子链段发生反应的渗透阻力, 以及在氟化层的与内分子链段继续反应的能力的差异两个因素的综合作用效果。温度较高时, 试样表面氟化程度较深, 表面物质结合较致密, 对 XeF_2 向丁腈橡胶内部渗透的能力影响较大, 对外表现出的规律即为高温时实验反应速率常数较小。其次, XeF_2 与丁腈橡胶表面发生氟化反应生成含氟分子链段后, 还可以在向橡胶内部渗透反应的同时可以继续与表面氟化层中的氟原子低取代分子链段反应, 生成含氟量更高的多取代分子链段, 但已取代的氟原子会降低同一碳原子和邻位碳原子上的氢原子被继续取代的速率, 而氟化层内分子链段继续反应的速率是实验反应速率的有机组成部分, 故高温氟化过程宏观上表现出的实验反应速率常数也可能会变小。当然, 由于 XeF_2 渗透能力和反应速率还受其浓度的影响, 较高氟化温度时选用的 XeF_2 进样的量大, 因而绝对的反应速率比低温实验还是要高很多。

4 结论

利用 XeF_2 的红外吸收光谱对不同氟化温度下丁腈橡胶表面氟化过程进行了监测, 使用等面积图解微分法处理实验数据, 得到了速率方程, 初步探索了丁腈橡胶表面氟化反应动力学方面的问题。研究表明, 反应生成的氟化层对反应的影响逐渐增大, 实验反应级数存在随氟化时间增加而减小的趋势, 但整体上丁腈橡胶表面氟化反应的表现反应级数为 1.5。另外, 实验发现丁腈橡胶表面氟化反应与一般化学反应不同, 反应温度提高, 实验反应速率常数反而较小, 这可能与不同氟化温度下表面氟化层结构差异影响有关。

致 谢 本工作中的红外光谱测量工作得到了卢嘉春研究员和张丽莉、黄萍两位同事的帮助, 在此表示诚挚的感谢!

参考文献

- [1] 张亮, 陈晓东, 王建祺. 碳氟等离子体处理聚合物的表面动力学——静态接触角法和变角 XPS 法研究表面动力学[J]. 北京理工大学学报, 1996, 16(2): 155—159.
- [2] 施来顺. 等离子体改性聚合物表面动力学的动态接触角法研究[J]. 应用科学学报, 1999, 17(4): 405—410.

- [3] 王斌. 用 XeF_2 对 腈橡胶进行表面氟化反应研究[D]. 西安: 西北核技术研究所, 1997.
- [4] 武山, 党海军, 陈广宇, 李辉. 聚合物光纤的表面氟化研究[R]. 西安: 西北核技术研究所, 1998.
- [5] 邓继勇, 徐前永, 王斌, 王德贵, 陆兆达. 橡胶材料表面氟化改性的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, **15**(2): 165—166.
- [6] 王斌, 王德贵, 陆兆达. 丁腈橡胶的 XeF_2 表面氟化改性研究[J]. 应用化学, 1997, **14**(5): 51—54.
- [7] 金山, 冯永海, 鲁选才, 林生义, 殷国华. 表面化学处理在丁腈硫化胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2000, **21**(6): 43—46.
- [8] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册第三分册: 光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [9] Bartlett N, Sladky F O. The Chemistry of Krypton, Xenon and Radon[A]. in: Bailar J C, Trotman-Dickenson A F, Emelius H J, Nyholm S R, eds. *Comprehensive Inorganic Chemistry (Volume I)*[C]. Oxford: Pergamon Press, 1973, 255.

A Preliminary Study on Surface Fluorination Reaction Kinetics of NBR with XeF_2

ZENG Bin DANG Hai-Jun LI Hui LIU Zhi-Chao CHEN Guang-Yu

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Box. P. O. 69- 14, Xi'an 710024, P. R. China)

Abstract The surface of butadiene-acrylonitrile rubber(NBR) can be modified by fluorination reaction to form a film with a similar structure as fluororubber, which helps to improve the agent and aging resistance of NBR while keeping the bulk's good elasticity and cold durability. In this paper, NBR was modified by fluorinating with XeF_2 and the reaction kinetics of fluorination was studied by FT-IR spectrometry. The apparent reaction order of 1.5 was suggested, which seemed to become less for long reaction time. However, the surface fluorination is different from the common kinetics in that the rate constant was smaller at higher temperature. This may be attributed to the effect of the fluorinated film on the diffusion of reactants, and the differences in the structure of the fluorinated film at different reaction temperature.

Key words NBR, Fluorination, FT-IR Spectra, Kinetics.

廉价光谱分析资料讯息

1. 光电光谱分析, 周开亿主编, 4 册, 16 开, 1236 页, 《光谱实验室》编辑部增刊, 每套 110 元。买 1 送 1。
2. 光谱实验室》2004 年 1—6 期, 16 开, 1248 页, 每套 75 元。
3. 数理统计在化学、光谱分析中的应用, 纳利莫夫著, 余生等译, 《光谱实验室》编辑部编, 16 开, 396 页, 每册 10 元。
4. 邮票上的光谱学和化学史, 周开亿等编, 《科学出版社》出版, 16 开, 158 页, 每册 10 元。
5. 空心阴极放电及其应用, 周开亿主编, 《真空科学与技术》杂志社出版, 32 开, 798 页, 上下册, 每套 10 元。
6. 邮票上的化学、光学和光谱学史, 周开亿主编, 《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 64 页, 每册 30 元。买 3 送 1。
7. 邮票上的科学家——佼佼者之路, 周开亿主编, 《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(收藏本), 16 开, 196 页, 每册 70 元。买 3 送 1。

以上各书售价中均含普通印刷品邮费。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095