

X-射线光电子能谱研究偏二氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物的光解反应*

陈柳生 师如光**

(中国科学院化学研究所)

李少羽 康秉杰 陈传正

(吉林化工公司研究院)

摘 要

用X-射线光电子能谱(ESCA)方法研究了偏二氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(VDC-Co-MA)在大气及惰性气氛下的紫外光解反应,从ESCA信息随光照时间的变化规律探讨了几种可能存在的光化过程;结果还表明其碳-氯键断裂速度比聚偏二氯乙烯(PVDC)快;此外,由于同一碳上氯取代度的不同,使PVDC和PVC在大气环境中的光化反应有明显差别。

X-射线光电子能谱(ESCA)能直接并快速探测物质表面各种原子的不同电子能级,从而得到组成和结构等方面变化的许多重要信息。因此,它在高聚物研究如结构鉴定^[1,2]、高分子表面反应^[3,4]、共聚物的聚集态结构^[5,6]等方面的应用已引起越来越大的兴趣。

关于偏二氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(VDC-Co-MA)光解的研究目前还不多^[7]。本文用ESCA技术探讨了共聚物在大气及惰性气氛下的紫外光解,从所得ESCA谱图可以观察到 C_{1s} 电子结合能及其化学位移的变化规律,探讨了几种可能存在的光化反应。结果还表明,VDC-Co-MA碳-氯键断裂速度较聚偏二氯乙烯(PVDC)为快。此外,比较聚氯乙烯(PVC)和PVDC在大气中光照后的ESCA谱图变化还可看到,碳原子上不同的氯取代度对光化反应的影响。而这些变化在多次衰减全反射红外光谱及元素分析等方法中均未显示。这表明,对于研究某些高聚物的光化反应,ESCA是一种灵敏和有效的工具。

实 验 部 分

1. 样品合成和制备

(1) 材料的合成 VDC-Co-MA的合成是将精制的偏二氯乙烯(VDC, $n_D^{20} = 1.4248$)

* 1981年11月3日收到;

** 现在江苏省化工研究所。

和丙烯酸甲酯 (MA, $n_D^{20} = 1.4028$) 以 1:1 (克分子比) 混合, 偶氮二异丁腈 (AIBN, 经乙醇重结晶两次, mp. 102—104°C) 为引发剂 (用量为单体重量的 0.1%), 甲苯为溶剂, 在 N_2 气保护下于 $60 \pm 0.2^\circ C$ 水浴中聚合; 共聚物经甲苯-甲醇体系重沉淀两次, 室温真空干燥至恒重。测得共聚物含氯量约为 40%, 即其克分子组成约为 1:1。

聚丙烯酸甲酯 (PMA): 按上述方法聚合及纯化。

PVDC: 由 VDC 在氮气保护下室温自聚合得到。产物用乙醇洗涤, 真空干燥至恒重。

(2) 样品的制备 PMA 和 VDC-Co-MA 均配成 1% 的甲苯溶液, 用浸涂法在银片上成膜, 室温真空干燥两天。PVDC 粉末以约 $100 kg/cm^2$ 压力压成 0.1mm 左右的薄片。

2. 紫外光照

样品置于石英器皿内, 减压-充氩气循环三次后, 用 10 瓦低压汞灯 (主发射线波长为 253.7nm) 室温下辐照 (距高 7cm), 以及在大气气氛中光照。光照时间为 5 (t_1)、15 (t_2)、30 (t_3) 分钟和 1 小时 (t_4)。

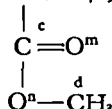
3. ESCA 实验

ESCA 谱在岛津 ESCA-650BX-光电子能谱仪上获得。将试样 (薄膜或压片) 沾于双面胶带上进行测试, 以 MgK_{α} X-射线 ($E_x = 1253.6 eV$) 为激发源, 功率 $7 kV \times 36 mA$, 操作压力 8×10^{-8} 托; 样品表面镀金 15 秒, 以 $Au4f_{7/2}$ (84.0eV) 作为基准, 校正样品的表面电荷, 分辨率 1.2eV; 计算中率表量程一致, 每次测试的时间坐标相同, 每个样品重复测 2—4 次。用 ESCA PAC-660 型计算机按高斯分布对谱峰直接进行解析。对电子结合能的测定误差在 $\pm 0.2 eV$ 以内。

结果与讨论

1. 均聚物的光解

图 1 为光照前 PMA 的 C_{1s} 和 O_{1s} 窄扫描图。经峰解析后的 C_{1s} 和 O_{1s} 谱峰如虚线所示。 C_{1s} 由三个峰组成, 分别代表 $-CH_2-\overset{b}{C}-$ 单元中的 $C^{a,b}$ ($C_{1s}^a \approx C_{1s}^b$) C^d 和 C^c 三种



结构, 其峰值为 284.8、286.1 和 288.6eV, $C_{1s}^a:b:C_{1s}^d \approx 2:0.9:0.8$ (峰高比, 下同), C_{1s}^a 偏高, 可能有污染碳所致, C_{1s}^a 和 C_{1s}^d 的峰间距 1.3eV, C_{1s}^a 和 C_{1s}^d 的峰间距 2.5eV。 O_{1s} 谱峰是由两个基本上等量的酯羰基氧 (O^m) 和酯基氧 (O^n) 组成, 它们的峰值分别为 532.4 和 533.9eV, 与 Clark^[8] 和 Yamamoto^[4] 结果基本一致。

PMA 在大气和惰性气氛下紫外光照 5 分至 1 小时后, 各 ESCA 参数均无明显改变 (表 1), 即在上述条件下还观察不到其表面结构和组成的变化。

图 2- t_0 为未经紫外光照的 PVDC 的 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Cl_{2p} 窄扫描图。 C_{1s} 是由两个基本等高的峰组成, 分别代表 $-C^eH_2-C^fCl_2-$ 单元中的 C^e 和 C^f 两种结构, 峰值分别为 286.1 和 288.2eV, 峰间距为 2.1eV, 即两个氯取代了碳上的两个氢 $-CH_2-\overset{a}{C}H_2- \longrightarrow -\overset{c}{C}H_2-$

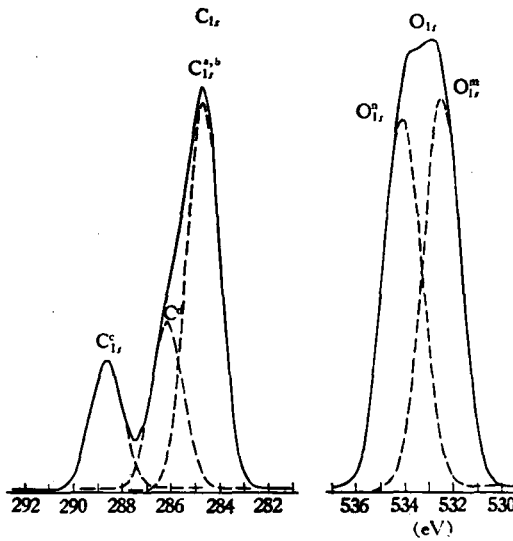


图 1 PMA 的 C_{1s} 和 O_{1s} 窄扫描图(虚线为计算机分峰结果)

表 1 PMA、PVDC 和 VDC-Co-MA 共聚物在不同环境中光照前后的 ESCA 结果

时 间	环 境	PMA									
		大气	Ar	大气	Ar	大气	Ar	大气	Ar	大气	Ar
		C_{1s}^{b+d}/C_{1s}		C_{1s}^{b+d}/O_{1s}		O_{1s}'/O_{1s}		C _{1s} ^{b+d} 半高宽			
t_0		2.7	2.7	1.1	1.1	1.0	1.0	2.3	2.3		
t_1		2.5	2.7	1.1	1.1	1.0	1.0	2.2	2.3		
t_2		2.6		1.0		1.0		2.4			
t_4		2.5	2.7	0.9	1.0	1.0	1.0	2.4	2.3		
		PVDC									
		C_{1s}/C_{1s}		C_{1s}/Cl_{2P}		C_{1s}/O_{1s}					
t_0		1.2	1.2	0.4	0.4	9.0	6.0				
t_1		1.5	1.2	0.5	0.4	3.3	4.9				
t_2		1.6	1.3	0.6	0.4	1.6	3.5				
t_4		1.8	2.6	1.1	1.2	0.7					
		VDC-Co-MA									
		C_{1s}/C_{1s}'		C_{1s}/Cl_{2P}		C_{1s}/O_{1s}		C _{1s} 半高宽		O _{1s} 半高宽	
t_0		1.9	2.4	0.9	0.9	1.5	1.5	2.8	2.8	2.9	2.6
t_1		2.1	3.2	1.0	1.0	1.3	1.6	2.8	2.7	2.8	2.5
t_2		2.3		1.2		0.9		2.8		2.8	
t_3		3.2		4.1		0.8		2.7		2.8	
t_4		4.0	16	8.3	10	1.0	2.7	2.1	2.5	2.6	1.9

$t_0 = 0, t_1 = 5, t_2 = 15, t_3 = 30, t_4 = 60(\text{min.})$

CCl_2 使 C_{1s} 发生的位移,同时,由于 $-CCl_2-$ 结构的影响,与 PMA 中的 $C_{1s}^{b'}$ 相比, C_{1s} 的

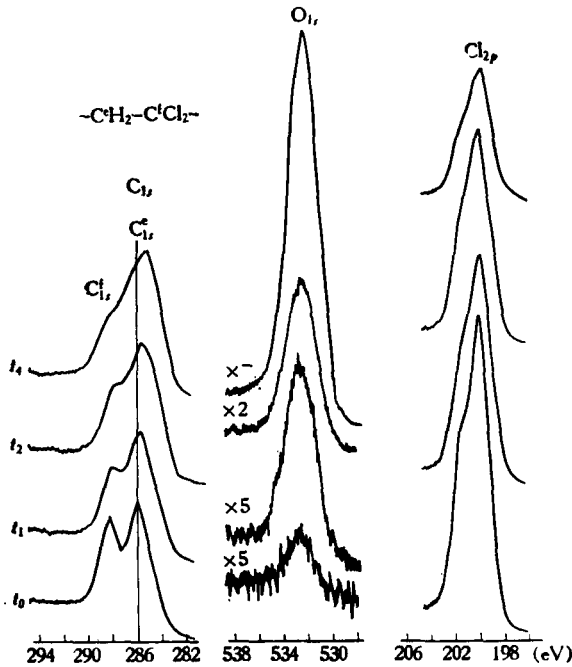


图 2 PVDC 的 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Cl_{2p} 窄扫描图

在大气中紫外光照时间: $t_0 = 0, t_1 = 5\text{min}, t_2 = 15\text{min}, t_4 = 1\text{h}$.

峰值稍往高结合能一侧位移。此外,在 532.4eV 附近还有很弱的 O_{1s} 峰,这可能是由于系统污染及样品表面有少量碳被氧化造成的。

从图 2 和表 1 可见,随光照时间增加, C_{1s}' 峰逐渐减弱,最后在高结合能一侧仅呈现弱的肩峰。 C_{1s} 与 Cl_{2p} 的相对峰高比 (C_{1s}/Cl_{2p} , 下同)由 t_0 的 0.4 增至 t_4 的 1.1, C_{1s}' 峰还随光照时间延长逐渐由 t_0 时的 286.1eV 往低结合能一侧位移至 t_4 时的 285.2eV,这反映了在紫外光作用下, $-CCl_2-$ 结构中的碳-氯键断裂,两个氯取代的碳结构减少,以及对 C_{1s} 的影响减弱。以光照时间为横坐标, C_{1s}'/Cl_{2p} 为纵坐标作图得图 3 曲线 1,可以看出,随光照时间增加, C_{1s}'/Cl_{2p} 平缓增大,即表面氯含量缓慢降低。而 C_{1s}/O_{1s} 由起始的 9.0 降至 0.7,表明光解的同时伴随光氧化反应。

从表 1 数据看出,在隋性气氛中,随光照时间延长,除 O_{1s} 谱峰变化较小外,其它谱峰变化趋势与大气气氛下光解是一致的。

2. 共聚物的光解

从 PMA 和 PVDC 的谱图可知, VDC—Co—MA 的 C_{1s} 至少应呈现 4 个峰,即 $C_{1s}^{a,b}$ 、 $C_{1s}^d + C_{1s}^c$ 、 C_{1s}^f 和 C_{1s}^g ,它们应分别位于约 284.8、286.1 (由于 PVDC 和共聚物样品形态不同,前者的 C_{1s}^c 和 C_{1s}^f 值可能会偏高), 288.2 和 288.6eV。其窄扫描图如图 4 t_0 所示,未经峰解析的 C_{1s} 只呈现两个主峰 C' 和 C'', 分别位

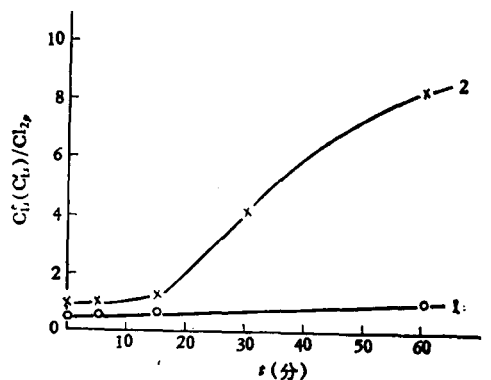


图 3 光照时间与 C_{1s}' (或 C_{1s})/ Cl_{2p} (峰高比)的关系
1-PVDC; 2-VDC-Co-MA.

于 285.3 和 288.2eV,这是由于这几种碳的 C_{1s} 化学位移比较小, ESCA 的分辨能力无法将其分成单一的光电子峰,结果 C_{1s}^b 、 C_{1s}^d 和 C_{1s}^e 相互交盖成 C_{1s} 峰及 C_{1s} 和 C_{1s}^f 相互交盖成 C_{1s}'' 峰。

O_{1s} 由两个相互交盖的 O^m 和 O^n 组成。与 PMA 的 O_{1s} 谱峰相比, O^m 与 O^n 两种结构已不相等, O^m 较强而 O^n 仅以肩峰出现,这可能是表面被部分氧化的结果。

如前所述, PMA 在相同条件下光照观察不到 C_{1s}^b 、 C_{1s} 和 C_{1s}^d 各个峰的变化,而在共聚物中,除了光解脱氯化氢、光氧化、交联等反应外,由于相邻的 VDC 与 MA 单元还可能发生成环反应^[10]

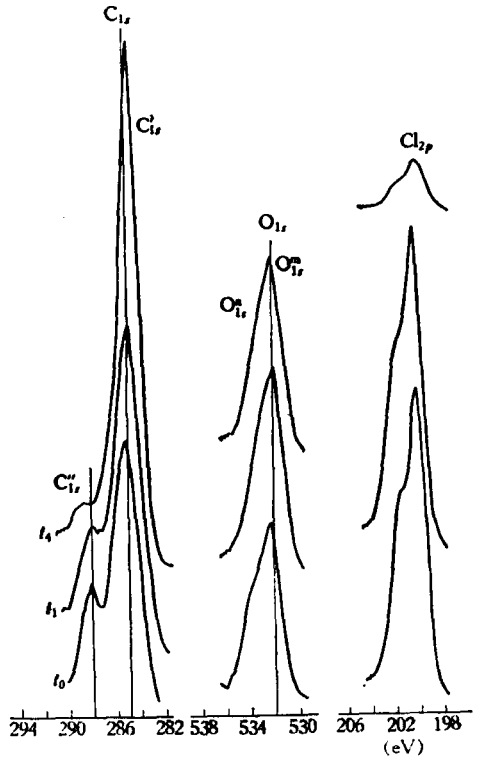
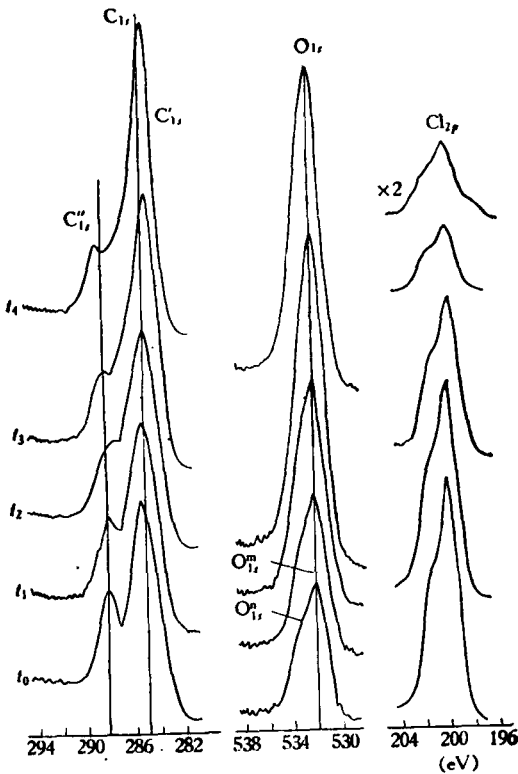
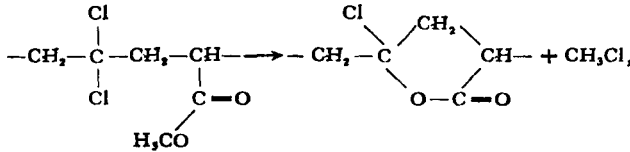


图 4 VDC-Co-MA 的 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Cl_{2p} 窄扫描图
在大气中紫外光照,时间: $t_0 = 0$, $t_1 = 5\text{min}$, $t_2 = 15\text{min}$, $t_3 = 30\text{min}$, $t_4 = 1\text{h}$ 。

图 5 VDC/MA 共聚物的 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Cl_{2p} 的窄扫描图
在 Ar 气中紫外光照,时间: $t_0 = 0$, $t_1 = 5\text{min}$, $t_2 = 15\text{min}$, $t_4 = 1\text{h}$ 。

其中除交联不易分辨外,其它反应则可从谱图变化得到解析。

共聚物在大气中紫外光照不同时间的 C_{1s} 、 O_{1s} 和 Cl_{2p} 谱峰如图 4 t_1-t_4 所示。从这些谱峰所得各参数列于表 1 内。首先, C_{1s}'' 峰和 Cl_{2p} 峰随光照时间增长趋于降低,光照 1 小时后, C_{1s}^b/C_{1s}^c 从 1.9 增大至 4.0, C_{1s}^d/Cl_{2p} 从 0.9 增至 8.3,这可以从 C-Cl 键断裂使 $-CCl_2-$ 结构即 C^f 减少得到解析。由于 $-CCl_2-$ 结构减少,对邻接单元影响减弱,则 C_{1s} 峰位往低

结合能一侧移动, 反映在 C_{1s} 峰从 285.3eV 位移到 284.8eV; 同时, 使 C_{1s} 成份变得明显, C_{1s}' 移向高位。所以, 光照 1 小时, 由于共聚物的一 CCl_2 —结构减少, 其表面结构以 PMA 为主, 使 λ 的 C_{1s} 谱类似图 1 PMA 的 C_{1s} 谱。其次, 共聚物谱图随光照时间的变化类似于 PVDC 不仅表现在 C_{1s} 、 Cl_{2p} 谱上, 还由于引入光氧化反应迭加在图 1 PMA 的 O_{1s} 谱上, 使 O_{1s} 谱的变化与 PVDC 相似。光照 1 小时, C_{1s}'/O_{1s} 从初始的 1.5 降至 1.0, 在惰性气氛下光照, C_{1s} 和 Cl_{2p} 谱变化规律与大气气氛下相似(图 5 和表 1), 由于缺氧, C_{1s}'/O_{1s} 却从 1.5 上升至 2.7。第三, 光照 1 小时后, C_{1s}' 峰变窄, 半高宽从 2.8eV 降至 2.1eV, 可能是由于上述邻接单元间的成环反应使 MA 单元上的 C^d 减少而引起的。此外, 我们试图用多次衰减全反射红外光谱和元素分析来观察上述过程, 但结果表明它们没有足够的灵敏度显示这些表面结构的变化。

以光照时间为横坐标, C_{1s}'/Cl_{2p} 为纵坐标作图, 所得关系如图 3 曲线 2, 与 PVDC 的光解(曲线 1) 相比较可看出, 共聚物中碳-氯键断裂速度要比相应的均聚物快。在惰性气氛中光解, 趋势相同。早期, Boyer^[7] 以不同组成的 VDC 共聚物薄膜经紫外光照一定时间, 其紫外区的透明度不同, 认为共聚单体缩短了聚偏二氯乙烯负增长反应形成共轭烯烃的链段长度, 从这一点出发, 他用统计方法推算出 VDC 共聚物比均聚物稳定; 而 Burnell 等从热分解动力学的研究指出^[9-11], 由于共聚物中 VDC 链段周围环境的改变(如邻近基团相互作用, 分子间作用力或结晶度改变等), 均能增加释放氯化氢的速度, 如 VDC 与苯乙烯(St) 或甲基丙烯酸甲酯(MMA) 共聚, 能使脱氯化氢的活化能降低 4—7Kcal/mol。从本文结果可以看出, VDC 均聚物和共聚物的光分解与热分解有类似的规律。我们从偏二溴乙烯与 MA、MMA 或 St 共聚物的序列分布对光解速度影响的研究也观察到, 共聚单体似乎起着分子链内“弱点”的作用^[12]。

此外, 我们曾报道聚氯乙烯(PVC)薄膜(溶剂成膜)在大气中光照 1 小时, C_{1s}/Cl_{2p} 变化不明显, 而 C_{1s}/O_{1s} 变化很大^[13], 即此时的反应以光氧化为主, 而 VDC 均聚物和共聚物在相同条件下光照后, C_{1s}'/Cl_{2p} 变化十分显著, 反映出碳-氯键的断裂。这可以从碳原子上氯取代度不同使碳-氯键键能有差别来给以解析。

致谢 本工作曾与金焘高、王殿勋两同志进行有益的讨论, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Clark, D. T. and Thomas, H. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 791(1978).
- [2] Dwight, D. W., McGrath, J. E. and Wightman, J. P., *Appl. Polym. Symposia*, **1978**(34), 35.
- [3] Clark, D. T., Dilks, A. and Thomas, H. R., *Dev. Polym. Degradation*, **1**, 87(1977).
- [4] Yamamoto, F. and Yamakawa, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1581(1979).
- [5] O'Malley, J. J., Thomas, H. B. and Lee, G. M., *Macromolecules*, **12**, 996(1979).
- [6] Thomas, H. R. and O'Malley, J. J., *Macromolecules*, **12**, 323(1979).
- [7] Boyer, R. F., *J. Phys. Coll. Chem.*, **51**, 80(1947).
- [8] Clark, D. T. and Thomas, H. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1671(1976).
- [9] Burnett, G. M. and Haldon, R. A., *Europ. Polym. J.*, **3**, 449(1967).
- [10] Burnett, G. M., Haldon, R. A. and Hay, J. N., *Europ. Polym. J.*, **4**, 83(1968).
- [11] Haldon, R. A. and Hay, J. N., *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 951(1968).
- [12] 陈柳生、师如光, 高分子通讯, **1982** (1), 136.
- [13] 陈柳生、师如光, 高分子通讯, **1981** (6), 409.

STUDIES OF UV-PHOTOLYSIS OF VINYLIDENE CHLORIDE/ METHYL ACRYLATE COPOLYMER BY USING X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Chen Liusheng, Shi Ruguang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Li Shaoyu, Kang Bingjie and Chen Chuanzheng

(Research Institute of Jilin Chemical Industry Corporation)

ABSTRACT

The UV-photolysis of vinylidene chloride/methyl acrylate copolymer (VDC-Co-MA) has been studied by using X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) under atmosphere and inert environment. Several possible photochemical reactions, such as cleavage of C-Cl bond and photo-oxidation etc, have been discussed from the variation of ESCA informations with different irradiative time.