

辐照聚甲苯硫醚的研究*

周建略 冯文** 黄光琳 陈泽芳 左长明

(四川大学化学系 成都 610064)

摘 要 用电子束在室温空气中对聚甲苯硫醚(PMPS)进行了辐照,用 XPS、IR、DSC 和 TG 对辐射交联及伴随的化学变化进行了表征.结果表明,PMPS 的辐射交联发生在苯环上,XPS 能用于高聚物交联的表征.

关键词 聚甲苯硫醚,辐射交联,X 射线光电子能谱,红外光谱

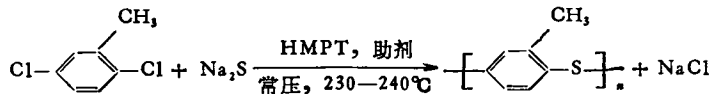
聚苯硫醚(PPS)是一种综合性能良好的高分子材料,不少研究报道也提到它具有耐辐射的性能.黄光琳等曾对 PPS 的辐射效应进行了较深入的研究^[1-3],但深感由于 PPS 的难溶性而使得用萃取法测定凝胶分数的繁难.于是,我们在 PPS 苯环上引入甲基,合成了能在常温下溶于多种有机溶剂(如苯、甲苯、二甲苯、氯苯、氯仿、二氯甲烷、环己酮及四氢呋喃等)的聚甲苯硫醚(PMPS).这样,就能方便地选用有机溶剂以测定凝胶分数,并考察甲基引入对辐射交联的影响.

近几年来,XPS 已被用于高聚物辐射交联的研究^[4].本文用电子束在室温空气中对 PMPS 进行了辐照,用 XPS 并结合 IR、DSC 和 TG 对 PMPS 的辐射交联及其可能伴随的化学变化进行表征,以期得到一些重要的相关信息.

1 实验部分

1.1 聚甲苯硫醚的合成

用无水 Na_2S (A,R) 和 2,5-二氯甲苯(C,P)为原料,以 1:1 摩尔比配料按反应式



合成 PMPS. 提纯后的 PMPS 为白色粉末.以甲苯为溶剂,用 KMX-6 型激光小角散射仪测得 PMPS 的重均分子量 $\bar{M}_w = 3.07 \times 10^4$. PMPS 的结构为 IR 分析所证实(见后).

1.2 辐照

用 Van de Graff 型电子静电加速器为辐照源,在室温空气中对 PMPS 进行辐照.电子能量为 1.5MeV,束流为 60 μA .

* 1992-05-25 收稿; ** 现在成都有机硅中心工作

1.3 凝胶分数测定

称取 0.1g 辐照样品,用四氢呋喃为溶剂,回流提取 48h, 333K 真空干燥至恒重,按下式计算凝胶分数 g

$$g = \frac{\text{回流后样品重量}}{\text{回流前样品重量}} \times 100\%$$

1.4 XPS 测定

用 XSAM800 电子能谱仪进行。激发的 X 射线源为 $\text{MgK}\alpha(1253.6 \text{ eV})$, 加速电压为 13kV, 发射电流为 18mA。样品分析室真空为 $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。数据采集和处理由配有 DS800 软件的 Micro PDP-11/23+ 计算机控制进行。

1.5 IR 测定

用 Nicolet 170SX 型傅里叶变换红外光谱仪及 KBr 压片法进行。

1.6 DSC 和 TG 测定

用 Dupont 1090 差示扫描热分析仪在通 N_2 下进行。升温范围为室温至 873K, 升温速率为 10K/min。

2 结果与讨论

2.1 PMPS 的辐射交联

用萃取法测得 PMPS 在室温空气中经不同剂量电子束辐照后的凝胶分数列于表 1 中。由表 1 可见,辐照剂量增加,凝胶分数增大;当剂量增至 $4.30 \times 10^4 \text{ kGy}$ 时,凝胶分数高达 47.8%。这就清楚地表明,PMPS 在电子束辐照下产生交联反应,且交联度随辐照剂量增加而增大。

用 DSC 和 TG 测得辐照前后 PMPS 的熔点和分解温度也列于表 1 中。PMPS 辐照后的熔点和分解温度都比辐照前提高,辐照剂量越大,提高得越多。此结果表明,尽管高聚物在高能辐照下一般都会同时发生交联和裂解反应,但对 PMPS 而言,产生辐射交联是主要的,因为裂解反应占优势将会导致相反的结果。

Tab. 1 The dependencies of gel fraction, melting point and decomposition temperature of PMPS on irradiation dose

Dose (10^4 kGy)	0	1.23	1.58	1.67	1.94	2.37	3.25	4.30
Gel fraction (%)	—	4.87	18.36	—	24.15	34.50	44.60	47.80
Melting point(K)	378.2	—	—	386.6	—	—	393.6	—
Decomposition temp. (K)	680.2	—	—	695.3	—	—	709.0	—

PMPS 分子主链上有大量的苯环结构,在 X 射线作用下发生 $\pi-\pi^*$ 跃迁,因而在 C_{1s} 的 XPS 谱上产生一明显的振起伴峰。如图 1 及表 2 所示,此振起峰的位置为 $291.2 \pm 0.1 \text{ eV}$, 且不受辐照剂量的影响,但强度却随辐照剂量增加而减弱。由于凝胶分数、熔点和分解温度的测定结果已表明辐照引起的交联反应占优势,因此,振起峰的这种减弱应归结为辐射交联所致。这种归属的正确性还为本文后面由振起峰强度变化求得的凝胶化剂量 D_g 与凝胶分数法测得的 D_g 很好相符这一事实而得以进一步证实。

因此, C_{1s} 振起峰强度随辐照剂量增加而减弱这一结果进一步表明:

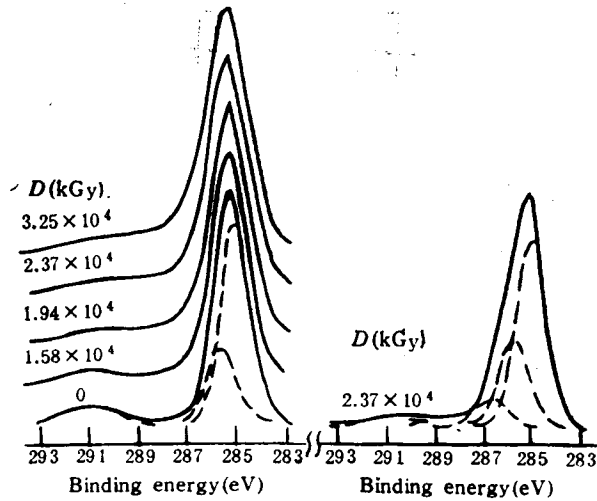


Fig. 1 Cl_{1s} XPS spectra of PMPS before and after the irradiation at R.T. in air

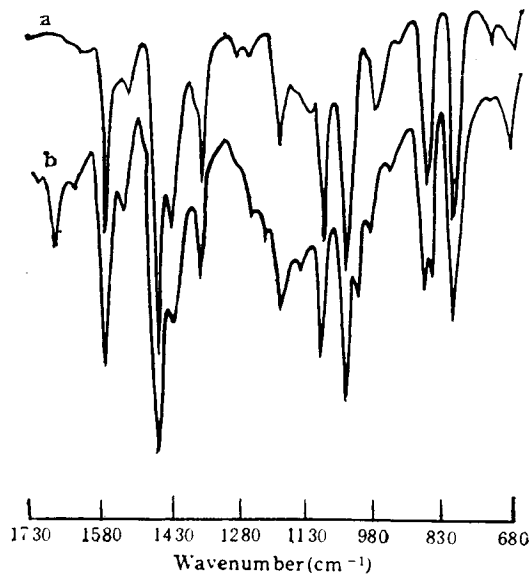
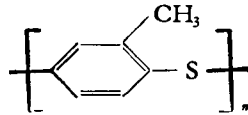


Fig. 2 IR spectra of PMPS before (a) and after (b) the irradiation at R. T. in air

2.1.1 PMPS 的交联度随辐照剂量增加而增大;

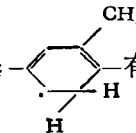
2.1.2 辐照交联结果,削弱了 PMPS 主链中苯环的 π 共轭结构,使共轭程度降低。

图 2 给出了 PMPS 在室温空气中辐照前后的 IR 谱。在未辐照的 IR 谱中,1578 和 1482 cm^{-1} 为苯环骨架振动带,1450 和 1372 cm^{-1} 分别为甲基的 δ_{as} 和 δ_s 振动带,1200 cm^{-1} 为芳香硫醚的振动带,872 cm^{-1} (孤 H) 和 812 cm^{-1} (邻接 2H) 为 1,2,5-三取代苯的 δ_{CH} (面外) 振动带。这表明 PMPS 的基本结构为



在辐照后的 IR 谱中, 出现了两个孤 H(873 和 869 cm^{-1}) 的 C—H 面外弯曲振动带, 873 cm^{-1} 可认为是原有的孤 H 振动带, 而 869 cm^{-1} 则是新的孤 H 振动带。这表明 PMPS 在辐照后苯环上发生了四取代。由 PMPS 基本结构式可知, 第 3、6 位有较大的空间阻滞效应, 且甲基又是一个邻对位取代基, 因此新取代基最可能在甲基的对位(第 4 位)上。由此可见, 苯环上的四取代应是 1、2、4、5-四取代。

由于辐射交联使 PMPS 的 π 共轭程度降低, 并且产生 1、2、4、5-四取代的苯环结构, 故可认为辐射交联是发生在苯环上, 并且在苯环第 4 位。

我们认为, PMPS 在室温空气中的辐射交换过程可能与自由基  有关。因为,

(1) 此自由基参与交联过程很好地解释了交联发生在苯环第 4 位及 π 共轭程度降低的结果; (2) Lyons 等^[5]曾用 ESR 证实了聚砜在高能辐照下会产生此种自由基, 而本文的 XPS 分析表明辐照后的 PMPS 是存在砜结构的(见图 3)。另外, 交联过程还可能与空间位阻更小的甲基有关。

2.2 PMPS 的辐照化学变化

用 XPS 对辐照前后的 PMPS 进行了研究。在辐照前的 XPS 谱上只观察到了 C 和 S 的特征峰, 而辐照后增加了 O 的特征峰 (O_{1s} 峰为一包络峰), 表明辐照后 PMPS 中有含 O 原子团产生。图 1 和图 3 分别是辐照前后 C_{1s} 和 S_{2p} 的 XPS 谱及其曲线拟合结果, 表 2 列出了 C_{1s} 的结合能。

由图 1 和表 2 可知, 辐照前 PMPS 的 C_{1s} 只有三个峰, 位置分别为 285.0、285.7 和 291.3eV。285.0eV 为 PMPS 中苯环上的 CH 及支链 CH_3 的 C_{1s} 结合能。我们将此值作为结合能的参考, 以校正荷电效应。285.7eV 为 C—S 键的 C_{1s} 峰, 291.3eV 为振起伴峰^[6]。辐照后的 PMPS 除有上述三个峰外, 还出现了结合能为 $286.9 \pm 0.1\text{eV}$ 和 $288.7 \pm 0.1\text{eV}$ 的两个新峰, 前者可指定为 C—O—C 的 C_{1s} 峰, 后者为 C=O 的 C_{1s} 峰^[6]。

Tab. 2 C_{1s} binding energies of PMPS

Dose(kGy)	C_{1s} BE (eV)				
	1#	2#	3#	4#	5#
0(unirradiated)	285.0	285.7			291.3
1.94×10^4	285.0	285.9	287.0	288.6	291.1
2.37×10^4	285.0	285.8	286.9	288.8	291.2
Group	CH_n	C—S	C—O—C	C=O	π conjugation

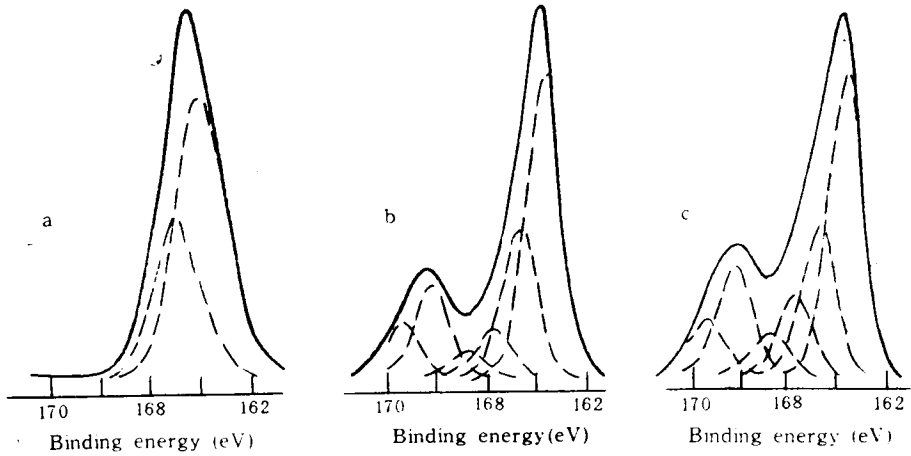


Fig. 3 S_{2p} XPS spectra of PMPS before and after the irradiation at R.T. in air
(a) unirradiated, (b) $D = 1.95 \times 10^4 \text{ kGy}$, (c) $D = 3.25 \times 10^4 \text{ kGy}$

由于自旋-轨道偶合, S_{2p} 分裂成 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 两个峰, 其强度比为 1:2, 能量间距为 $1\text{eV}^{[7]}$ 。未辐照 PMPS 的 S_{2p} 峰(见图 3-a)拟合为 163.8 和 164.8eV 两个峰, 强度为 2:1, 前者当为 $S_{2p_{3/2}}$, 后者为 $S_{2p_{1/2}}$ 。可见, 未辐照样品中只有一种化学态的 S 存在, 这就是 ph-S-ph 中的 S。由于 S 的电负性比 C 大, 故它的结合能比单质硫低。但在辐照后样品的 S_{2p} 谱上, 在高结合能侧出现了新峰(见图 3-b、c)。经拟合得三对峰: 163.7 和 164.7eV , 165.9 和 167.0eV , 以及 168.2 和 169.3eV , 每对峰的强度比均为 2:1。因此, 每对峰中的前者为 $S_{2p_{3/2}}$, 后者为 $S_{2p_{1/2}}$ 。显然, 辐照后样品中有三种化学态的 S, 它们分别被指定为 ph-S-ph 、 S=O 和 O=S=O 原子团的 $S^{[6,7]}$ 。这表明, PMPS 在室温空气中辐照时表面还发生了氧化反应, 部分硫醚被氧化成亚砷和砷, 且氧化程度随辐照剂量增加而增大。氧化反应的发生显然是由于空气中的 O_2 而引起的。为了进一步证实这一点, 我们曾将 PMPS 放在 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 的真空中进行辐照, 结果在约 168.4eV 处只观察到了很弱的峰。这也表明, 在辐照时, 硫醚对 O_2 是很敏感的。

在辐照后的 PMPS 的 IR 谱中, 除保持 PMPS 的基本振动带和新的孤 H 振动带 (869cm^{-1}) 外, 还出现了一些新的谱带; 1691cm^{-1} 为 $\gamma_{\text{C=O}}$ 振动带, 1223cm^{-1} 为 $\gamma_{\text{as}(\text{C-O-C})}$ 振动带; 在 $970-1300\text{cm}^{-1}$ 区间的谱带比辐照前有明显变化, 这可认为主要是由于砷和亚砷的产生而引起的。

以上的 XPS 和 IR 结果都表明, PMPS 在室温空气辐照时发生了复杂的化学反应, 产生 $\text{ph-SO}_2\text{-ph}$ 、 ph-SO-ph 、 $-\text{CO}-$ 和 C-O-C 原子团。

2.3 PMPS 凝胶化剂量的测定

由测得的溶胶分数 $S(S = 1 - g)$ 对辐照剂量 D 在对数坐标上作图, 得一直线。此直线外推至溶胶分数 $S = 100\%$ (即凝胶分数 $g = 0$) 时的辐照剂量即为凝胶化剂量 D_g (见图 4)。由此求得 PMPS 的 D_g 为 $1.1 \times 10^4 \text{ kGy}$, PPS 的 D_g 为 $1.2 \times 10^4 \text{ kGy}$ 。由此可见, PPS 苯环上引入甲基后对其辐射交联活性无明显影响。

如前所述, 辐射交联使 PMPS C_{1s} 振起峰强度减弱, 故振起峰减弱程度与交联度有

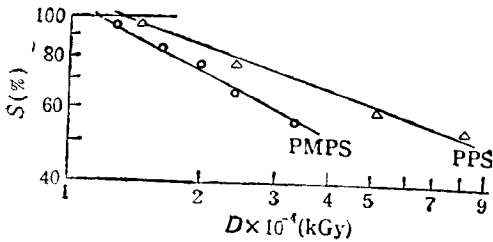


Fig. 4 The correlations of sol fraction (S) of PMPS and PPS with irradiation dose (D)

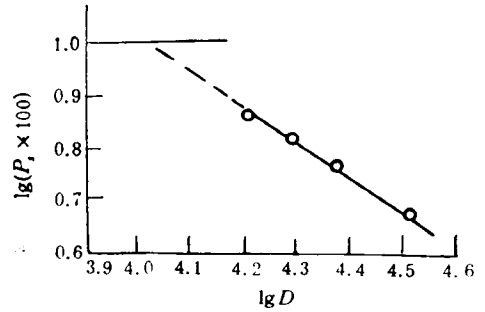


Fig. 5 The correlation of shake-up degree (P_s) of PMPS with irradiation dose (D)

关。我们将振起峰面积与 C_{1s} 峰面积之百分比定义为振起度,以 P_s 表示,并用以表征交联度。以 $\lg P_s$ 对 $\lg D$ 作图,得一直线;再以未辐照样品的 $\lg P_s^0$ 值在图上作一条平行于 $\lg D$ 轴的直线(见图 5)。可以认为,这两条直线交点所对应的剂量就是凝胶化剂量 D_g ,因为在凝胶点处振起度应发生明显转折。由此求得 PMPS 的 D_g 为 $1.04 \times 10^4 \text{ kGy}$,与凝胶分数法测得的值 $1.1 \times 10^4 \text{ kGy}$ 相符。这表明用 XPS 测定凝胶化剂量是可行的。

参 考 文 献

- [1] 黄光琳,陈泽芳,韩银仙. 四川大学学报(自然科学版),1982,2: 76
- [2] 黄光琳,韩银仙,陈泽芳等. 绝缘材料通讯,1985,6: 13
- [3] 黄光琳,陈泽芳,冯文. 四川大学学报(自然科学版),1989,1: 78
- [4] 钟晓光,张万喜,张月芳等. 辐射研究与辐射工艺学报,1988,6: 58
- [5] Lyons AR, Symos MCR. *Makromol Chem*, 1972, 157:103
- [6] Clark DT, Tomos HR. *J Polymer Sci, Polymer Chem Ed*, 1978, 16:791
- [7] Wagner CD, Riggs WM, Davis LE, et al. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, 1979

STUDY OF IRRADIATION POLYMETHYLPHENYLENE SULFIDE

ZHOU Jianlue, FENG Wen, HUANG Guanglin, CHEN Zefang, ZUO Changming
(Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The radiation-induced crosslinking and oxidation reaction when the polymethylphenylene sulfide (PMPS) is irradiated by the electron beam at R. T. in air are investigated by XPS, IR, DSC and TG. The radiation crosslinking take place on the benzene ring. The shake-up degree of the irradiated PMPS decreases due to the crosslinking. XPS can use to determine gelation dose of the polymer. The irradiated PMPS produces ph—SO—ph, ph—SO₂—ph, —CO— and C—O—C groups.

Key words Polymethylphenylene sulfide, Radiation-induced crosslinking, XPS, IR