

· 研究简报 ·

## 聚四氟乙烯微粉辐照接枝苯乙烯的 XPS 研究\*

许观藩 罗云霞 杨 弘

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

**关键词** 聚四氟乙烯、苯乙烯、表面接枝、XPS

用辐照方法在疏水性高聚物材料表面接枝聚合亲水性单体, 可以达到改性的目的. 文献中所用的高聚物材料包括膜、纤维和微粒等. 对于聚四氟乙烯 (PTFE) 的表面接枝改性, 包括用辐照方法制备离子交换膜和反渗透膜<sup>[1-4]</sup>, 也见诸文献, PTFE 表面接枝苯乙烯的研究也已见报导<sup>[5, 6]</sup>. 本文用 PTFE 微粉进行苯乙烯的表面辐照接枝聚合, 用 XPS 对接枝物进行了初步研究, 得到一些有意义的结果.

材料: PTFE 微粉由上海原子核技术研究所提供, 粒子大小约为 30 $\mu$ m. 苯乙烯为天津试剂一厂的化学纯试剂, 未经精制, 甲醇等溶剂均为天津试剂二厂的化学纯试剂.

接枝聚合: 将 PTFE 微粉置于含有苯乙烯的甲醇溶液 (浓度为 40%) 玻璃管中, 用 N<sub>2</sub> 脱氧后密封, 在室温下用 Co<sup>60</sup> $\gamma$  射线 (剂量率为 7.0  $\times 10^3$  Gy/h) 进行共辐照接枝. 产物用苯抽提 48h 后, 再用乙醇抽提 24h, 真空干燥至恒重, 用下式计算接枝率  $g$  值:

$$g = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100\%$$

其中  $W_0$  和  $W_g$  分别为接枝前后的试样重量. 本文所用的试样 A-F 的接枝率及有关数据见表 1.

Tab.1 XPS data and grafting degrees of the samples

| Sample | Relative intensity of C <sub>1s</sub> peaks, (%) |       |          |            | F/C  | F/C <sub>PTFE</sub> | $I_{ps}/I_{PTFE}$ | $g$ (%) |
|--------|--------------------------------------------------|-------|----------|------------|------|---------------------|-------------------|---------|
|        | $I_1$                                            | $I_2$ | $I_{ps}$ | $I_{PTFE}$ |      |                     |                   |         |
| A      | 13.1                                             | 86.9  | 14.1     | 85.9       | 1.69 | 1.97                | 0.164             | 2.37    |
| B      | 20.9                                             | 79.1  | 22.5     | 77.5       | 1.54 | 1.99                | 0.290             | 4.56    |
| C      | 37.8                                             | 62.2  | 40.7     | 59.3       | 1.19 | 2.01                | 0.686             | 18.00   |
| D      | 38.7                                             | 61.3  | 41.7     | 58.3       | 1.25 | 2.14                | 0.715             | 25.46   |
| E      | 41.5                                             | 58.5  | 44.7     | 55.3       | 1.10 | 1.99                | 0.808             | 32.48   |
| F      | 42.2                                             | 57.8  | 45.5     | 54.5       | 1.17 | 2.15                | 0.835             | 54.60   |

XPS 测量: 用英国 VG 公司 ESCALAB MKII 型电子能谱仪进行, 以污染碳作为能量标准取作 285.0 eV.

\* 1992 年 4 月 17 日收到

## 1. XPS 测量结果与接枝率

图1 给出某些试样(参见表 1) 的  $C_{1s}$  谱, 从图可见, 原始 PTFE 的  $C_{1s}$  谱在约 293.0 eV 处有较宽的峰, 同时在低结合能侧(285.0 eV)有一弱的污染碳峰. 接枝试样的  $C_{1s}$  谱为双峰结构, 低结合能侧峰来自接枝物聚苯乙烯 (PS), 该峰的相对强度按 B、D、F 的次序增大, 这正是接枝率增大的次序, 见表 1. 在表 1 中  $I_1$  和  $I_2$  分别为  $C_{1s}$  谱中 285.0 和 293.0 eV 峰的相对强度, 考虑到 PS 的  $C_{1s}$  谱具有携上 (shake up) 伴峰, 其强度约为主峰的 7.8%<sup>[7]</sup>, 其位置约在 291.7 eV 处, 因而为 293.0 eV 处峰所掩盖, 对此作校正后即得到  $I_{ps}$  和  $I_{PTFE}$ , 分别表示来自 PS 和 PTFE 的  $C_{1s}$  谱强度. 令  $r \equiv I_{ps}/I_{PTFE}$  ( $\frac{r}{4}$  即表示试样表面的 PS/PTFE 摩尔比), 则可得到图 2 那样的关系.

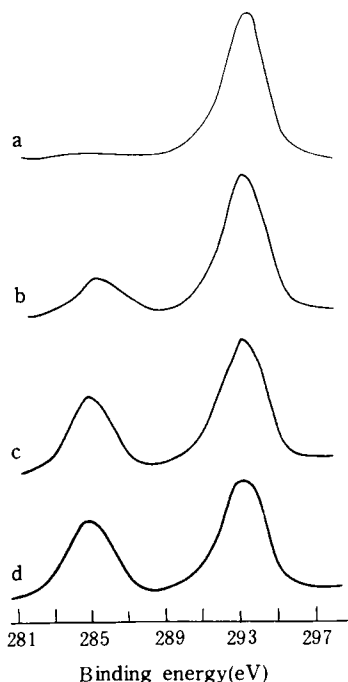


Fig.1  $C_{1s}$  spectra of the samples

a. Initial PTFE; b. Sample B; c. Sample D; d. Sample F

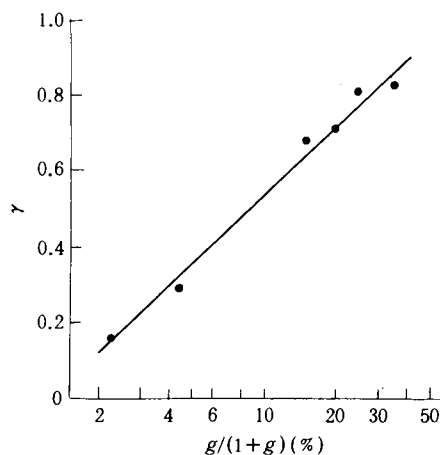


Fig.2 Dependence of  $\gamma$  on  $\lg \frac{g}{1+g}$

对于原始 PTFE 来说, F/C 原子比为 2.00, 而对于接枝试样, 从表 1 可知,  $F/C < 2.00$ , 而且基本上随着接枝率的增加而变小, 故用 F/C 值也可以反映接枝率.

## 2. 接枝物在 PTFE 微粉表面的分布

从表 1 可知,  $F/C_{PTFE}$  原子比 ( $C_{PTFE}$  表示来自 PTFE 部分的碳原子数) 不随接枝率变化, 这是耐人寻味的结果. 如果 PTFE 微粉表面完全为 PS 所覆盖, 且其厚度低于 10 nm 时, 所得到的  $F/C_{PTFE}$  值应该小于 2.00, 因为  $F_{1s}$  光电子动能低于  $C_{1s}$  光电子的, 因此在同一材料中  $F_{1s}$  光电子的非弹性平均自由程要小于  $C_{1s}$  光电子, 在通过接枝物 PS 时,  $F_{1s}$  光电子受到的衰减作用就大于  $C_{1s}$  光电子, 因而从这些光电子强度计算得到的  $F/C_{PTFE}$  就一定小于 2.00. 而现在的结果并不如此, 这就意味着有一些 PTFE 呈裸露状态, 所测得的  $F_{1s}$  和  $C_{1s}$  (PTFE) 信号, 基本上来自这部分未被 PS 覆盖的 PTFE 相. 这是一个很有意义的结果.

现在从另一角度探讨这一问题. 将微粉看成是边长为  $30\mu\text{m}$  的立方体, 取  $g = 2.37\%$ , 我们可以计算得到 PS 的平均厚度可达  $0.24\mu\text{m}$ , 即大大高于 XPS 测量所能达到的采样深度 ( $10\text{nm}$ ), 就是说, PS 若为 PTFE 微粉表面的均匀覆盖层, 即使在最低接枝率时, 也不可能检测到 PTFE 的信号, 即无  $F_{1s}$  光电子信号,  $C_{1s}$  谱与纯 PS 的一样, 但实验结果并不如此, 说明 PS 并不完全覆盖 PTFE, 而是只覆盖了部分表面, 这与从  $F/C_{\text{PTFE}}$  数据所得出的结论一致.

我们对于聚乙烯膜表面接枝丙烯酸试样, 也得到相似的结论<sup>[8]</sup>, 可能与聚乙烯的半结晶性有关. 对于 PTFE 微粉来说, 粒子间直接接触, 可能会影响 PS 在表面的完全覆盖, 但从现有的结果来看, 这种影响不可能如此之大, 对于试样 F ( $g = 54.6\%$ ), 经计算其 PS 面积也只占约  $1/4$ . 因此, 对于半结晶性高聚物, 这种接枝物分布的不均匀可能是共同的性质, 我们正就这一问题作进一步研究.

总之, PTFE 微粉表面接枝 PS 时, 只有部分表面被覆盖, 这个结果, 不论从理论角度还是从实用角度看, 都是重要的.

### 参 考 文 献

- [1] Chapiro, A., *Radiat. Phys. Chem.*, **1977**, 9, 55
- [2] Kabanov, V. Ya., *Radiat Phys. Chem.*, **1989**, 33, 51
- [3] Ishigari, I., Kamiya, N., Sugoad, T., Machi, S., *Polym. J.*, **1987** 10, 513
- [4] Bozzi A., Chapiro A., *Eur. Polym J.*, **1987**, 23, 255
- [5] Chapiro A., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 34, 481
- [6] Chapiro A. and Matsumoto A., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 57, 743
- [7] 许观藩、方天如、徐素贤 高分子学报, **1990**, (4), 406
- [8] 许观藩、罗云霞、杨 弘、高 林, 科学通报, **1992**, 37, 1674

## AN XPS STUDY OF RADIATION GRAFTING OF STYRENE ONTO POLY (TETRAFLUOROETHYLENE) POWDERS

XU Guanfan, LUO Yunxia, YANG Hong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

### ABSTRACT

Surface graft polymerization of styrene onto poly (tetrafluoroethylene (PTFE) powders by using  $\text{Co}^{60}\gamma$ -ray radiation under vacuum was studied by XPS. XPS results showed that the ratios of  $C_{1s}$  intensities from polystyrene (PS) to that from PTFE were related to the grafting degrees determined with gravimetric method, which is the basis of characterization of grafting with XPS technique. It is shown that the distribution of grafted PS on the powder surface was not uniform. It means that the surfaces of the PTFE powders were not fully covered with PS grafted.

**Key words** PTFE, Styrene, Surface grafting, XPS