

聚烯烃纤维表面光接枝的 ESCA 表征*

冯震国

(南京化工学院化工系, 南京)

摘 要

以 320—440 nm UV 为光源, 二苯甲酮 (BP) 为光引发剂, 丙烯酸 (AA) 和丙烯酰胺 (AM) 为单体, 在高强度聚乙烯 (HSPE) 纤维上进行光引发接枝反应. 由于纤维表面接枝仅发生在小于 50 Å 的极薄层内, 这样的表面接枝率不可能用通常的称重法测定, 因而无法用通常意义的重量接枝率来表征. 本文对表面接枝纤维用 X 射线光电子能谱 (ESCA) 进行分析测试, 以谱中氮(或氧)原子 1s 内壳层电子和碳原子 1s 内壳层电子谱线的积分强度相对比值来表征接枝程度. 傅里叶红外 (FTIR) 内反射光谱的测试结果, 以及对接枝纤维进行的染色性和粘接性测试表明, 用 ESCA 的上述积分强度相对比值 (RI%) 来半定量表征接枝程度是合宜的.

关键词 表面光接枝聚合、ESCA、高强度聚乙烯纤维、丙烯酸、丙烯酰胺

近十几年来, 光电子能谱被越来越多地应用于均聚物、共聚物及高分子共混物的结构鉴定、聚合物价带和聚合物表面改性等研究^[1-5], 其中尤以聚合物表面测定的用途更为重要. 这是因为一方面光电子逸出深度 (电子平均自由程 δ) 在 X 射线激发下约为 10 个原子层, 这对一般有机高聚物来说仅 20—50 Å, 因而光电子能谱的取样深度很薄; 另一方面, 它的绝对灵敏度高, 极限可达 10^{-18} 克.

本文以紫外光 (320~440nm) 为辐照源, 二苯甲酮 (BP) 为光引发剂, 分别以丙烯酸 (AA) 和丙烯酰胺 (AM) 为单体, 在不同反应条件下对高强度聚乙烯 (HSPE) 纤维进行表面光接枝. 以 ESCA 测定的氧 1s 电子峰 (O_{1s} 表示之) (对 AA 接枝情况) 或氮 1s 电子峰 (N_{1s} 表示) (以 AM 接枝时) 对碳 1s 电子峰 (C_{1s} 表示) 两积分强度相对比值来表示表面接枝程度 (O_{1s}/C_{1s} 或 N_{1s}/C_{1s} 表示), 并与傅里叶红外反射光谱以及接枝纤维染色性和粘接性的测试结果进行了比较.

实 验 部 分

1. 材料与试剂

HSPE 纤维, “Spectra 900” 牌号, 美国 Allied 公司产品, 室温下抗拉大于 30 克/但尼尔. 使用前用丙酮/甲醇混合溶剂表面清洗.

AA, 聚合级, 市售. 使用前减压蒸馏精制.

* 1988 年 9 月 10 日收到.

AM, 聚合级, 用前在丙酮中经两次重结晶。

BP, 纯度 98%, 重结晶精制。

结晶紫 ($C_{25}H_{30}ClN_3$), 用作染色指示剂。

环氧树脂粘接剂, Araldite 牌号, 瑞士 Ciba Geigy 公司提供。

2. UV 光源

型号为 HPM 15 高压汞石英灯, 购自菲利普公司, 2 KW, 波长 320—440 nm。

3. 表面光接枝反应

由于纤维高长径比的特点, 反应是在一连续反应装置上进行。紫外光照面积由一移动快门控制, 整个反应过程为连续进出料。反应前先用氮气流缓慢吹扫反应箱至少 20 分钟除 O_2 , 保持箱内为 N_2 正压。纤维先经一预浸溶液, 进入反应箱经一定时间光照后, 再经丙酮、水、无离子水充分洗涤, 除去均聚物及残存单体, 置室温下自然干燥。

4. FTIR 内反射光谱测试

型号为 Perkin-Elmer 1710 傅里叶红外分光光度计。

5. 染色试验

将纤维染色后用洗涤剂 40℃ 搅拌漂洗 30 分钟, 再用清水和蒸馏水彻底清洗, 室温下干燥。用 UV 光谱在 582nm 处测定染色程度, 光谱仪为 Hewlett Packard 8451 A 型 (美国)。未接枝纤维样品经同样染色和测定后, 其 582nm 处的 ϵ_{max}^0 作为空白值, 以接枝纤维的 ϵ_{max} 对 ϵ_{max}^0 相对比表征染色程度改变。

6. 粘接性测试

以单根纤维形式, 用一特殊设计的夹具在一型号为 Instron Universal Testing Instrument (Model 1122) (英国) 万能试验机上进行。每个样品测定三次取平均值。

7. ESCA 测试

谱仪型号 Leybold Heraeus ESCA/Auger LH 2000, 由联机微机接收、记录和处理信号及谱图。

结 果 与 讨 论

1. 表面接枝纤维及其电子能谱

接枝 HSPE 纤维的本体物理机械性能经测试 (20℃, 单根纤维形式), 与未接枝纤维相比基本不变 (表 1), 仍保持了高强高模量的优良性能, 由此也反映出接枝是发生在表

表 1 HSPE 接枝纤维的力学性能

接枝单体	辐照时间 (sec)	RI% (ESCA)	抗拉强度 (10^3 N/mm ²)	断裂伸长 (%)	模 量 (10^4 N/mm ²)
AM	17	5.9	2.71	4.5	5.9
AM	84	8.1	2.74	5.3	5.2
AM	126	11.5	2.79	5.0	5.6
空白	—	—	2.62	5.0	5.2
AA	14	16.8	2.68	5.4	5.5

* 20℃, 单根纤维测定

面极薄层。以 AM 为单体接枝的 HSPE 纤维,其电子能谱如图 1。图中 N_{1s} 谱峰对应于接枝 AM 链的 NH_2 基团。为克服或减小非导电性样品可能产生的荷电效应,导致光

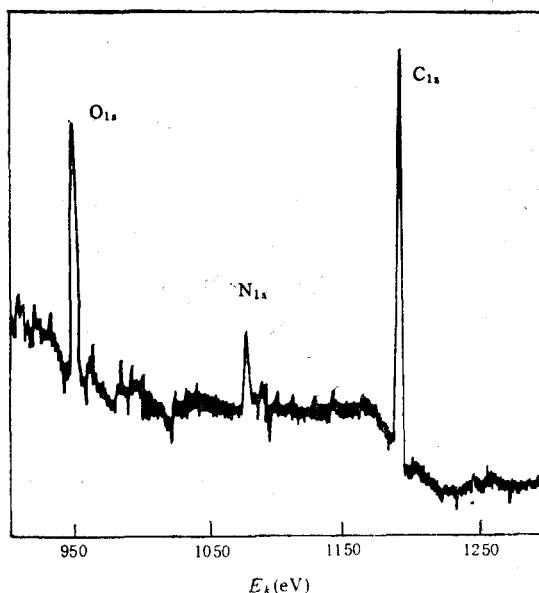


图 1 接枝 AM 的 HSPE 纤维的 ESCA 谱图

电子动能 E_k 降低, ESCA 测定时,固定扫描电压为 12KV,扫描电流 17mA。此外,工作残压应低于 6×10^{-8} 托(或 8×10^{-6} Pa),扫描时间 10min。表 2 给出了用 N_{1s}/C_{1s} 积分强度相对比值表征改变引发剂浓度 [BP] 对光接枝聚合的影响, [BP] 增大,同样光照时间的接枝程度呈现先增加后减少趋势。

表 2 改变引发剂浓度的 ESCA 测定值

引发剂浓度	辐照时间 (sec)	RI%(N_{1s}/C_{1s})
0.2M	9	3.6
	27	5.6
	59	5.9
0.4M	8	4.3
	27	6.8
	56	8.2
0.6M	9	5.7
	27	6.1
	60	6.5

2. C_{1s} 光电子谱峰的分离

聚烯烃基体上发生化学接枝上其它基团后,化学环境改变对碳原子的内壳层电子结合能发生影响,使其对应的光电子谱线发生化学位移。但由于仪器函数的影响以及样品本身性质,产生了未分离的重叠 C_{1s} 谱峰。用 Gaussian 曲线拟合法对 C_{1s} 峰在微机上进行谱峰分离,如图 2 所示。

在 C_{1s} 谱峰低动能一侧至少可以分离得到三个不同峰^[6]。聚乙烯的 CH_2 对应的 C_{1s} 峰在电子结合能 $E_B = 285.0$ eV 处; 286.5eV 处的峰则对应于一 $C-O-$ 基团, 化学位移值为 1.5eV; 287.8eV 处为羰基 $C=O$ 或酰胺基中 C_{1s} 谱线, 化学位移为 2.8 eV。从分离出的几条 C_{1s} 谱线中, 求出代表酰胺基的和代表聚乙烯基体 CH_2 的两条 C_{1s} 谱线积分强度的相对比值, 同对应样品的 N_{1s}/C_{1s} 值比较, 两者颇为接近(表 3)。

3. ESCA 与 FTIR 光谱数据的比较

在红外谱图中, $1725cm^{-1}$ 峰可被认为是属于羰基伸缩振动所致, $1465cm^{-1}$ 峰则属于亚甲基的剪式振动 δ_{sc} 。未接枝样品的对应峰强度作为空白值。以 $I_{C=O}/I_{CH_2}$ 积分强度相对比来测定 AA 单体接枝程度(表 4)。与对应的 ESCA 的 O_{1s}/C_{1s} 值比较后发现, 所获接枝聚合规律近于相符。

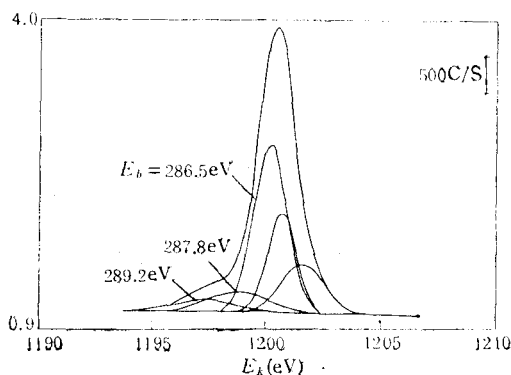


图2 C_{1s} 谱峰的分离

表3 C_{1s} 谱峰分离数据对比*

辐照时间 (sec)	N_{1s}/C_{1s}	$C_{1s}(CONH_2 \text{ 峰})/C_{1s}(CH_2 \text{ 峰})$
10	0.068	0.078
30	0.114	0.113
74	0.106	0.083

* 引发剂浓度 = 0.4M 单体 AM 浓度 = 2M

表4 AA 接枝 HSPE 纤维的红外数据

时间 (sec)	RI (红外)	时间 (sec)	RI% (ESCA)
10	0.029	11	5.1
12	0.050	17	5.9
19	0.055	33	8.1
40	0.017	83	4.3

[1] 红外 $RI = I_{1725cm^{-1}}/I_{1465cm^{-1}}$; [2] 未接枝样品的红外 $RI = 0$; [3] 引发剂浓度 = 0.2M; [4] 单体浓度 = 2M

4. 与染色性比较

接枝上的酰胺基或羧基都能提高聚乙烯纤维的亲水性, 从而增加它与碱性染料的亲和作用。除个别经长时间辐照的样品外, 接枝纤维染色性测试值与 ESCA 的 N_{1s}/C_{1s} 值基本近于线性关系。(图 3、图 4) RI% 增加, 染色性能也增强, 当 O_{1s}/C_{1s} 的 RI% 值从 4% 增加到 16.8% 时, 接枝 HSPE 纤维的染色性提高了两至七倍。

5. 与粘接性比较

如图 5 所示, 将单根纤维测得的粘接性能数据(牛顿/平方毫米)同 ESCA 测定的 RI% 值比较, 在 RI% 小于 3% 左右时, 与空白样品比较, 粘接性能改进并不明显, 但当

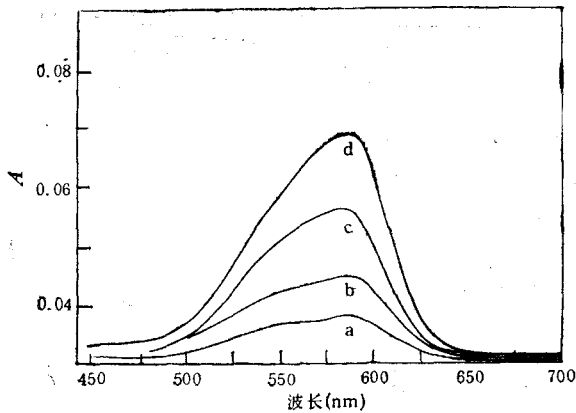


图3 染色 HSPE 纤维 nUV/VIS 谱

[BP] = 0.2M, [AA] = 2M

辐照时间: a) 0 秒 b) 6 秒 c) 10 秒 d) 17 秒

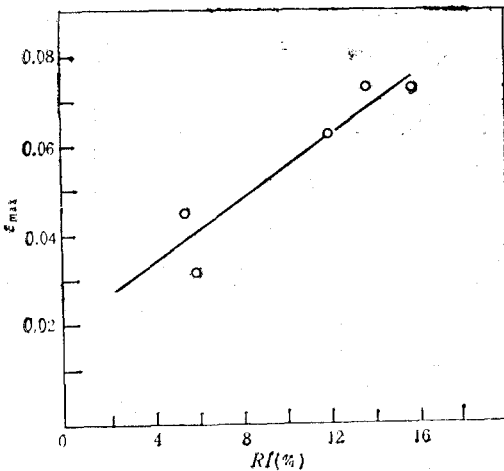


图4 染色性能与 RI% (ESCA) 关系

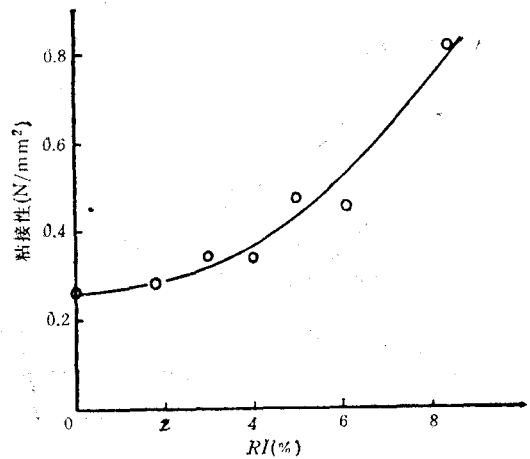


图5 粘接性能与 RI% (ESCA) 关系

RI% 值大于 3% 后, 粘接性能改善与对应的 ESCA 的 RI% 值变化成正比。这进一步表明了用光电子能谱的 N_{1s}/C_{1s} 或 O_{1s}/C_{1s} 积分强度相对比值来表征本文中 HSPE 表面接枝纤维的接枝程度是可行和成功的。数据表明, 对 AM 接枝的 HSPE 纤维, 其粘接性能在本文实验范围内可提高五倍。

参 考 文 献

- [1] Siegbahn, K., "Electron Spectroscopy Progress in Research and Applications", Elsevier, Amsterdam, 1974, 3.
- [2] Juin, K. J., "Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods", (Clark, D. T., ed.), Wiley, London, 1976, 111.
- [3] Clark, D. T., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 389.
- [4] Clark, D. T., *Pure. Appl. Chem.*, 1982, 54, 415.

- [5] Lee, L. H., "Characterization of Metal and Polymer Surfaces", ("Polymer Surface", Vol. 2, Clark, D. T. ed.), Academic Press, New York, 1977, p. 1.
- [6] Muilenber, G. E., Ed. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Physical electronic Division, Eden Prairie, U. S. A. 1979.

CHARACTERIZATION OF PHOTOGRAFTED SURFACE OF HSPE FIBER BY ESCA

FENG Zhenguo

(Department of Chemical Engineering, Nanjing)

ABSTRACT

Surface grafting of acrylic monomers onto High Strength Polyethylene (HSPE) fibre have been achieved by means of a photoinitiated continuous process, a UV lamp (320—440nm) used as a radiation source and benzophenone a photoinitiator. However it is difficult to measure such a thin layer of grafts by weighing usually used. The degree of surface grafts can be characterized by Electron Spectroscopy for Chemical Application (ESCA). The relative integral intensities of the ESCA core electron lines, oxygen and nitrogen to carbon, O_{1s}/C_{1s} and N_{1s}/C_{1s} , are used to indicate the relative degree of grafting of acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) as monomers, respectively.

The determinations of the grafting by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) (ATR method) and "dyeability" as well as adhesion to epoxy resin for the grafted HSPE fibre are compared with those by ESCA, indicating that the relative integral intensity of ESCA core electron lines, RI%, can be appropriate to characterize relatively the degree of surface grafts of HSPE fiber.

Key words surface photografting, ESCA, high strength polyethylene fiber, acrylic acid, acrylamide