

X-射线光电子能谱 (ESCA) 研究聚氯乙烯固体表面的紫外光分解反应*

陈柳生 师如光**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文用 X-射线光电子能谱 (ESCA) 方法探讨了聚氯乙烯 (PVC) 在不同环境下紫外光辐照所引起表面组成的变化。从所得结果推断: 常温下 PVC 在大气环境中的光分解主要是光氧化反应, 而在惰性气氛中主要是碳-氯键断裂释出氯化氢。由此可见, PVC 的光分解反应, 实际上与样品所处气氛是密切相关的。

关于聚氯乙烯 (PVC) 光分解方面的研究, 一直是使人感兴趣的课题。对于用各种手段如红外光谱、紫外-可见吸收光谱、顺磁共振、凝胶渗透色谱、核磁共振、质谱及元素分析等研究光分解反应机理^[1-7]、各种因素对光解反应的影响^[8-12]、氧和单线态氧及氯化氢 (HCl) 对光解反应的作用^[13-15]等方面都已有很多报道。

固体材料的光解反应首先发生在表面, 因此, 选择一种对表面组成变化比较敏感的实验方法, 对阐明光解反应是十分有意义的。近年, 随着 X-射线光电子能谱 (ESCA) 技术和应用研究迅速发展, 已充分表明它能直接并快速获得固态表面结构和价态等方面许多重要的信息。因此, 也为研究固体高分子光解提供有力的工具^[14, 12]。本文用 ESCA 方法研究了 PVC 在不同环境下辐照所引起表面组成的变化。从所得结果可以推断: 常温下 PVC 在大气中的光分解主要是光氧化反应, 而在惰性气氛中主要是碳-氯键断裂释出 HCl。

实 验 部 分

1. 样品制备

PVC: 北京化工二厂出品(悬浮聚合); 配成 1% 四氢呋喃(经纯化)溶液, 用浸涂法在银片上成膜, 室温真空干燥两天。

2. 紫外光照实验

光源: 10 W 低压汞灯, 辐照距离为 7 cm, 室温。

辐照条件: (1) 样品置于石英器皿内, 通氩气半小时, 简单驱氧, 然后密闭, 光照 5 分钟。(2) 样品置于石英器皿内减压至 10^{-5} 托, 平衡 15 分钟左右, 充进氩气, 如此重复三次, 充分除氧后, 再光照 1 小时。(3) 在大气中光照 1 小时。

* 曾在中国科学院“光化学报告会”(1980年12月, 北京)上宣读, 1980年9月5日收到。

** 现在江苏省化工研究所。吉林化工公司研究院陈传正、李少羽和康秉杰参加电子能谱实验。

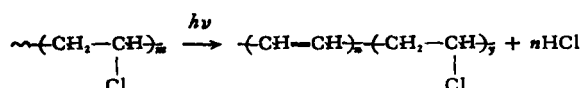
3. ESCA 实验

仪器为岛津 ESCA-650B 电子能谱仪, 将制好的银片试样粘于双面胶带上进行实验。以 MgK_α X-射线 ($E_x = 1253.6\text{eV}$) 为激发源, 功率恒定 ($7\text{KV} \times 36\text{mA}$), 操作压力为 8×10^{-8} 托, 以 $\text{Au } 4f_{7/2}$ (84.0eV) 作为结合能校准, 其分辨率为 1.2eV , 在计算中率表量程一致, 每次实验的时间坐标相同。

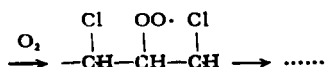
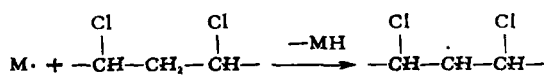
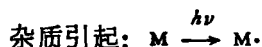
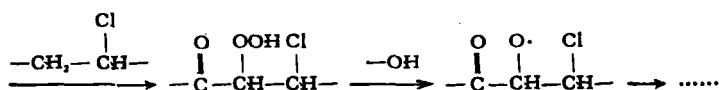
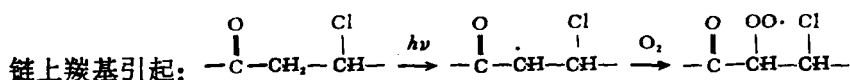
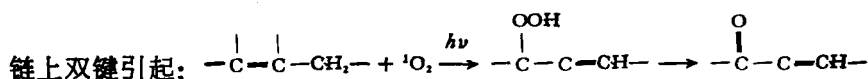
结 果 与 讨 论

许多报道指出: PVC 在紫外光作用下其主要反应过程有

1. 碳-氯键断裂:

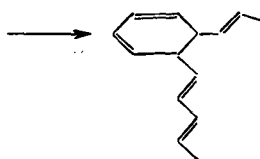
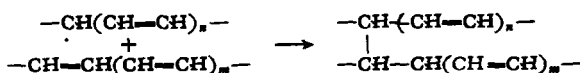


2. 光氧化反应:



及其它因素引起。

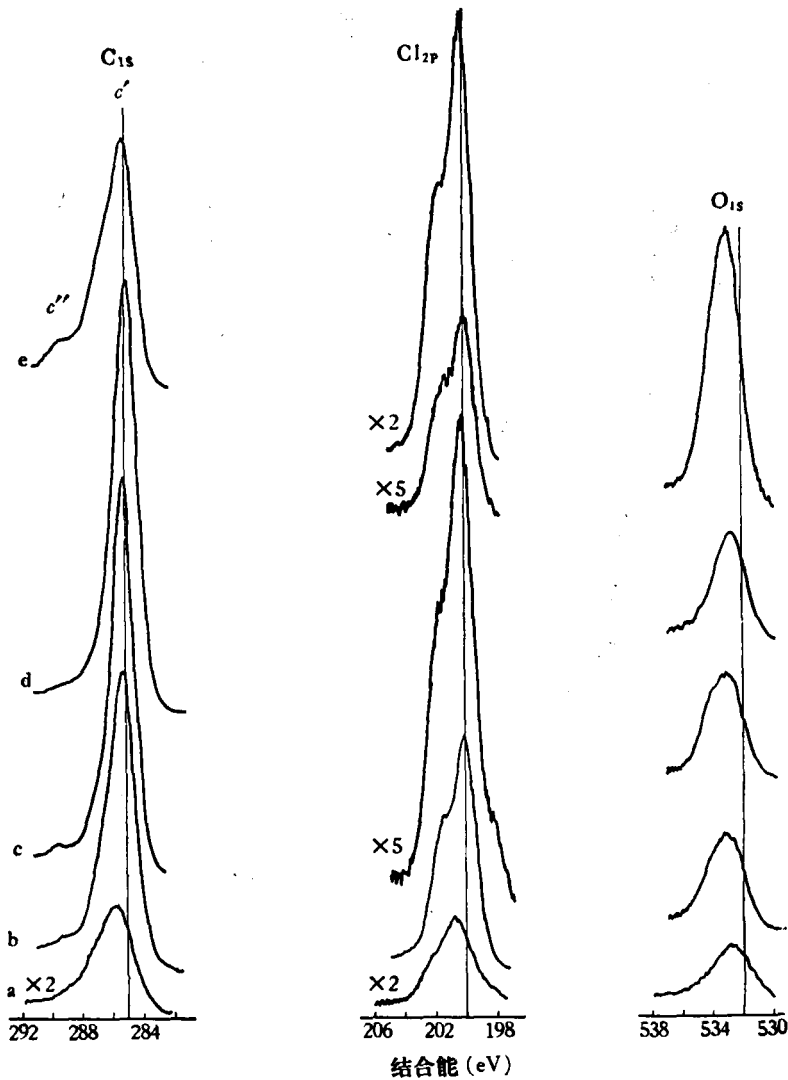
3. 交联及环化反应等



等

从上述所有反应过程可以看出, 光解前后, 分子链上可能有 >C-Cl 、 $-\text{CH}_2-$ 、 CH= 及光氧化碳 (包括 >C-O 、 >C-OH 、 >C-OOH 等) 这些结构的变化, 而这些结构的变化可以从比较 ESCA 谱图予以推断。

PVC 光照前后的 C_{1s} 、 Cl_{2p} 和 O_{1s} 窄扫描谱峰如图所示, 其中 a 和 b 分别为光照前固体粉末和溶剂成膜的谱峰, c、d 和 e 分别为薄膜在惰性气氛和大气环境中光照后的谱峰,



PVC 光照前后的 C_{1s} 、 Cl_{2p} 和 O_{1s} 谱图
a, 粉末; b, 薄膜; c, d 和 e 各经辐照条件 1、2 和 3 处理。

从谱图上所得各项参数列于表内。

可以看出,粉末 PVC 的 C_{1s} 峰 (a) 为一宽峰,可视为 $-CH_2-$ 和 >C-Cl 两种等量结构 C_{1s} 峰相互交盖的结果,峰形也较对称,较高灵敏度时,可看出有两个峰,与 Clark^[4] 所报道的峰形相一致。 C'_{1s} 与 Cl_{2p} 的相对峰高比 (C'_{1s}/Cl_{2p} , 下同) 为 1.2, O_{1s} 的峰值 (a) 在 532.8 eV, 可视为粉末表面吸附氧所致。当 PVC 从四氢呋喃中成膜后, C_{1s} 主峰 (b) 形状基本上无多大改变,但半高宽变窄,这是表面状态不同造成的,在高结合能一侧 289 eV 附近出现一小峰 C'' , 可认为成膜过程中有少部分碳被氧化所致, O_{1s} 峰 (b) 也位移至 533 eV 附近, C'_{1s}/O_{1s} 为 3.3, 而 C'_{1s}/Cl_{2p} 基本不变。

当 PVC 薄膜在惰性气氛(无论简单驱氧还是真空除氧)中光照,其 C'_{1s} 峰 (c 和 d) 半

PVC 的 ESCA 参数

样 品	C _{1s} 主峰*	Cl _{2p} 主峰*	O _{1s} 主峰*	C _{1s} 半高宽*	C _{1s} /Cl _{2p} **	C _{1s} /O _{1s} **
a	285.6—286.2	200.8	532.8	3.0	1.2	1.0
b	285.0—285.4	200.1	533.2	2.3	1.2	3.3
c	285.1	200.2	533.1	1.6	4.1	3.8
d	284.8	200.0	532.6	1.8	5.2	4.2
e	285.2	200.2	533.0	2.6	1.1	0.9

* 单位 eV ** 峰高比

高宽都有较大变化,从原来的 2.3 eV 降至 1.6 eV,主峰也较尖锐,说明—CH₂—和 >C—Cl 两种结构的相对量变化较大, C_{1s}/Cl_{2p} 由原来的 1.2 升到 4.1,说明薄膜表面氯含量明显下降,而 C_{1s}/O_{1s} 与原始样品无多大差别。C_{1s} 谱峰上显示光氧化碳 C'' (289 eV 附近)的峰值往高结合能方向位移,可认为是由于 >C—Cl 结构减少, C' 往低结合能方向位移,对 C'' 影响减弱造成的。该两种光照条件,随光照时间延长, C' (d) 更往低结合能一侧位移, C_{1s}/Cl_{2p} 更为升高,表明 >C—Cl 结构更为减少,氯含量更为降低,而元素分析及衰减全反射红外光谱法 (ATR) 尚不能检出。由于 ESCA 对于高分子薄膜检测深度为 50—100 Å,从光照 5 分钟到光照 1 小时,ESCA 各类参数无很大差别,其表面的 C_{1s}/Cl_{2p} 变化已不太大,说明 PVC 薄膜在惰性气氛中光解时表面层碳-氯键断裂主要发生在光照初期阶段,达到一定程度后,随光照时间延长,碳-氯键进一步断裂则比较缓慢。然而, O_{1s} 主峰 (d) 随光照时间增长往低结合能一侧位移,可认为羟基、羰基结构的氧相对于其它结构的氧有所增加。但是,在 C_{1s} 谱峰上 (d) 光氧化碳结构的 C'' 峰反而不如 c 图的峰明显,这种现象是由于这类结构碳的峰值(288 eV 附近)相应于其它氧化环境的碳(如过氧基等)更位于低结合能一侧,而被 C_{1s} 交盖来解析。另一方面,当 PVC 薄膜在大气中光照 1 小时后, C_{1s} (e) 上出现一微小肩部,峰形也不对称,半高宽由原来的 2.3eV 升至 2.6eV, C_{1s}/Cl_{2p} 仅由原来的 1.2 降至 1.1,与原始样品的谱峰相比, C_{1s} 主峰变化尚不显著,在 289 eV 附近的 C_{1s} 峰明显升高, C_{1s}/O_{1s} 却由原来的 3.3 降至 0.9,与 Mori^[4] 结果基本一致,是多种氧化环境的碳造成的。从上述结果可以明显地看到,脱氯化氢反应并不显著。许多报道指出,聚氯乙烯分子链本身含有各种“弱点”如双键、羰基、支化及微量杂质等,这些“弱点”都是光化反应的敏感点。因此,如前各种反应过程所述,可以认为 PVC 在大气中的光解反应,以这些“弱点”的光氧化反应占优势。

从以上结果可以看出: PVC 薄膜在不同环境下光解,其主要反应过程是不同的。在有氧参与下,光氧化反应占优势,这和 Mori^[4] 光照 500 小时所得结果相同,此时,由于碳-氯键断裂不占主要地位,即使断裂,也随即伴随光氧化反应,因此,不能形成较长序列的共轭双键,外观上薄膜的颜色变化也不显著。然而,在惰性气氛下光解,碳-氯键断裂占优势,由于缺氧而光氧化反应居次要地位,所以就有可能形成较长序列的共轭双键。一般来说,当 —CH=CH— 中 $n > 8$ 时,可以观察到色变,我们发现在惰性气氛下光照 1 小时后,样品已由无色变成棕色,也说明光照时脱氯化氢形成共轭双键的反应。由此可见, PVC

在紫外光照下以氧化反应为主还是以脱氯化氢形成共轭双键为主, 实际上与样品所处气氛是密切相关的。这对研究光化反应和材料的老化具有实际意义。

致谢 本工作得到本所王殿勋和金焘高同志的帮助, 徐国璋同志协助高真空实验, 并承钱人元教授审阅初稿并提出宝贵意见, 谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Rånby, B. and Rabek, J. F., "Photodegradation, Photo-Oxidation and Photostabilization of Polymer", London, Willey (1975).
- [2] Rånby B., Rabek, J. F. and Canbäck, G., *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **A12**, 587(1978).
- [3] Tüdös, F., Kelen, T., Nagy, T. T. and Turesányi, B., *Pure. and Appl. Chem.*, **38**, 201(1974).
- [4] Mori, F., Koyama, M. and Oki, Y., *Angew. Makromol. Chem.*, **64**, 89(1977).
- [5] Owen, E. D. and Read, R. L., *Europ. Polym. J.*, **55**, 41(1979).
- [6] Mori, F., Koyama, M. and Oki, Y., *Angew. Makromol. Chem.*, **75**, 113(1979).
- [7] Kwei, K. -P. S., *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 237(1969).
- [8] Rabek, J. F., Shur, Y. J. and Rånby, B., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1285(1975).
- [9] Gibb, W. H. and MacCallum, J. R., *Europ. Polym. J.*, **10**, 529(1974).
- [10] Rabek, J. F., Canbäck, C., Lucky, J. and Rånby, B., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1447(1976).
- [11] Braun, D. and Kull, S., *Angew. Makromol. Chem.*, **85**, 79(1980).
- [12] Brion, D. and Mavel, G., *Europ. Polym. J.*, **16**, 159(1980).
- [13] Gibb, W. H. and MacCallum, J. R., *Europ. Polym. J.*, **10**, 533(1974).
- [14] Rabek, J. F., Rånby, B., Östensson, B. and Flodin, P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2407(1979).
- [15] Nagy, T. T., Kelen, T., Turesányi, B. and Tüdös, F., *Polym. Bull.*, **2**, 77(1980).
- [16] Clark, D. T. and Thomas, H. R., *J. Polym. Sci., Chem. Polym. Ed.*, **16**, 791(1978).

UV-PHOTOCHEMICAL REACTION ON THE SOLID SURFACE OF POLYVINYL CHLORIDE USING X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Chen Liusheng, Shi Ruguang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the present article, the changes of surface component induced by photodegradation in different environment have been examined by means of ESCA. It may be inferred from ESCA data, that the primary process in the photodegradation of PVC in atmosphere and at room temperature is the photooxidation, while in inert gas cleavage of C—Cl bond occurs accompanied with the elimination of HCl and the formation of polyene sequences of different lengths. Therefore, the photodegradation of PVC is dependent on the environment to which PVC is exposed.