

不同生产批号顺丁橡胶产品的 XPS 振起伴峰及其辐射损伤研究*

王 殿 勋 朱 丽 兰

(中国科学院化学研究所,北京)

摘 要

本文对不同生产批号顺丁橡胶产品做了 X-射线光电子能谱 (XPS) 研究, 用 XPS 振起伴峰表征体系中双键含量, 表明优质产品双键含量较高, 坏胶双键含量较少且有明显氧化作用, 而其 XPS 辐射损伤研究表明顺丁橡胶存放变质可归因于双键破坏所导致的交联作用和表面的氧化作用。同时本文也研究了它们的 XPS 价带谱, 结果与 XPS 振起伴峰结论相一致。

顺丁橡胶已在工业上大量生产, 但是定型配方及相同生产流程却得到品质十分悬殊的产品, 好品质的产品能顺利地加工成各种制品, 劣品质的产品则不能加工成型。为探求不同生产批号顺丁橡胶产品的品质, 以求得产品的质量控制, 本文对不同生产批号的顺丁橡胶产品做了 XPS 研究, 用 XPS 振起伴峰表征体系中的双键含量。

顺丁橡胶在存放过程中, 发现品质变坏, 在日光下存放, 更加速这种作用, 这往往被认为是顺丁橡胶老化作用的结果。本文也发现好品质的顺丁橡胶产品在 XPS 辐射下也有明显变坏胶作用, 为此又探讨了不同批号产品在 XPS 辐射下的行为, 同时给出了它们各自的 XPS 价带谱结果。

实 验

1. 试样制备

用两片清洁的透明玻璃纸夹住顺丁橡胶试样, 在大约 50° — 60°C , $150\text{kg}/\text{cm}^2$ 压力下加压两分钟, 制成胶膜, 其脱落的透明玻璃纸并未发现变形与表面粘污; 将制得的胶膜用双面胶纸分别粘在样品头上, 供做 XPS 测试。

2. XPS 测定

XPS 测定在 ESCA 650B 型 X-射线光电子能谱仪上进行, 测定条件见文献^[1,2]。分别测各样品的 C_{1s} 及其振起伴峰, O_{1s} 以及各自的价带谱, 以样品镀金的 $\text{Au}4f_{7/2}$ 为 83.8eV 作结合能校准值。

对日本 BRO1 胶, 国产 1#, 2#, 3#, 4#, 5# 以及 5A# 试样分别进行 XPS 辐射实验,

* 1984 年 7 月 12 日收到。

以相同测定条件, 分别测起始、辐射 40 分, 90 分钟后的 O_{1s} , C_{1s} 以及 C_{1s} 振起伴峰。

表 1 所列试样说明加工性能的差别: 1* 为优, 2* 次, 3* 和 4* 为劣, 5* 和 5A* 无法加工成型。

结果和讨论

1. 双键含量的表征——XPS 振起几率

Carlson^[3] 首先从理论上指出, 所谓振起伴峰是伴随着核心电子的电离作用, 其价电子的跃迁作用, 该过程遵守单极子选择规则。我们曾对一组稠环化合物做了 XPS 振起伴峰及其等价核心近似 HMO 理论计算研究^[4], 表明振起伴峰的几率主要反映为研究样品分子最高占有轨道 (HOMO) 到最低未占有轨道 (LUMO) 电子跃迁的结果。其振起几率表示为:

$$P_{i \rightarrow j} = |\langle \psi | \psi^{+*} \rangle|^2 \quad (1)$$

式中 ψ 为中性分子的波函数, ψ^{+*} 为单电离体系的波函数, 在实验上, 这种振起几率是以振起伴峰对其主峰的强度比来表征的。

Carlson^[5] 和 Clark^[6] 等曾对振起伴峰做过大量实验研究, 表明振起伴峰是有机不饱和体系和芳香共轭体系的特征, 即 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁作用, 从而有机样品中振起伴峰的出现又被用来判别不饱和体系存在的依据。因而本文用 XPS 振起伴峰来表征不同生产批号顺丁橡胶产品中的相对双键含量。

图 1 绘出 1*, 2*, 3*, 4*, 5* 以及日本 BRO1 胶样的 C_{1s} 及其振起伴峰结构, 从中可见振起伴峰强度上的明显差别。

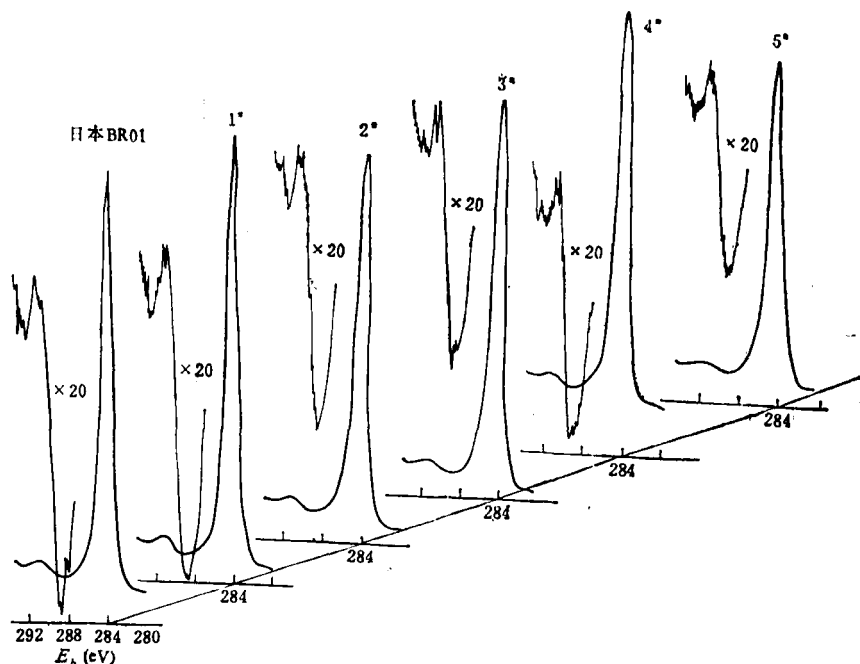


图 1 日本 BRO1、1*、2*、3*、4* 和 5* 等不同生产批号顺丁橡胶试样的 C_{1s} 及其振起伴峰

表 1 给出研究胶样的 XPS 结果。可见,作为标样的日本 BRO1 产品的 C_{1s} 振起几率最大,这反映出体系中具有较多的双键含量。在生产工艺上,1# 产品具有优良的加工性能,其 C_{1s} 振起几率较大,与日本 BRO1 胶样相近,而 5# 胶样是不能加工成型的坏胶,其振起几率最小,即 5# 胶样双键的相对含量最低。

表 1 不同生产批号顺丁橡胶产品的 XPS 结果

胶样	O_{1s}			C_{1s}		C_{1s} 振起伴峰	
	结合能 (eV)	相对 C_{1s} 的含量	半高宽 (eV)	结合能 (eV)	半高宽 (eV)	峰位 (eV)	振起几率
日本 BRO1	533.4	0.016	2.6	284.3	1.4	291.5	0.040
1#	533.7	0.021	2.4	284.3	1.4	291.4	0.039
2#	533.7	0.040	2.2	284.3	1.4	291.3	0.037
3#	533.5	0.057	2.2	284.3	1.5	291.3	0.033
4#	533.7	0.061	2.4	284.3	1.6	291.3	0.029
5#	533.5	0.077	2.4	284.3	1.7	291.3	0.027
5A#	533.6	0.080	2.4	284.3	1.8	291.5	0.029

由表 1 的 O_{1s} 光电子峰数据可知,随样品加工性能变坏,其 C_{1s} 光电子峰的强度逐渐增加,即胶样内氧含量增加,又注意到与其相应胶样的 O_{1s} 光电子峰半高宽也随之增宽,说明胶样中逐渐出现不同特性的碳基团,即坏胶表面氧化作用的结果,这不但导致氧相对含量的增加,又导致变质顺丁橡胶产品中多种特性碳的出现。

2. XPS 辐射损伤

优质顺丁橡胶在日光下存放后,品质变坏,这被认为是日光辐照所导致的光氧化及辐射交联等作用的结果,为此本文又研究了不同生产批号产品在 X-射线光电子能谱仪中受 X-射线辐射下的行为。图 2 分别示出日本 BRO1 和 5# 胶样在 X-射线照射下起

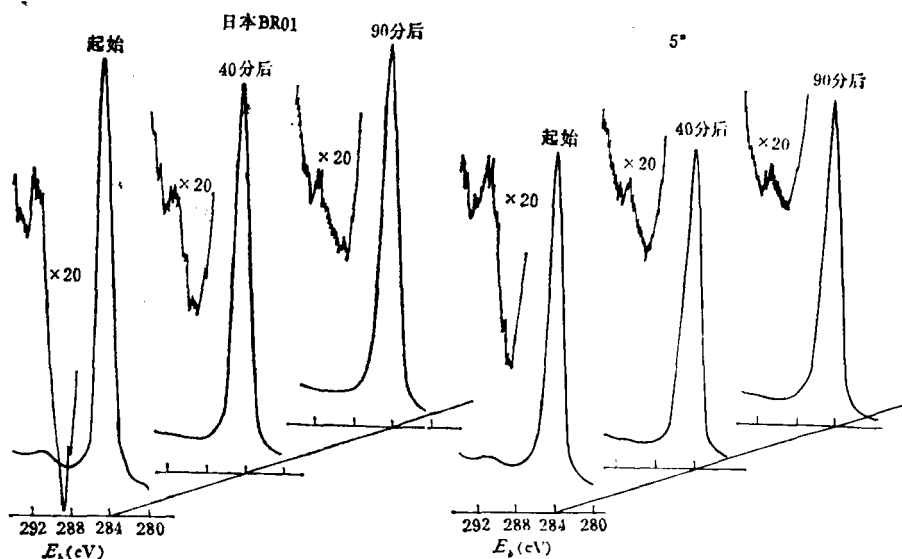


图 2 日本 BRO1 和 5# 胶样分别在起始、40 分钟和 90 分钟辐照后的 C_{1s} 及其 C_{1s} 振起伴峰

始、40 分钟和 90 分钟后的 C_{1s} 及其振起伴峰变化, 而图 3 给出日本 BRO1 和 1[#] 样品分别在起始、40 分钟和 90 分钟辐射后的 O_{1s} 光电子峰变化。

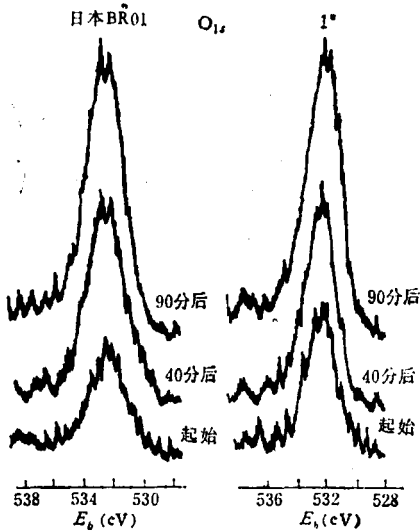


图 3 日本 BRO1 和 1[#] 胶样分别在起始、40 分钟和 90 分钟辐射后的 O_{1s} 光电子峰

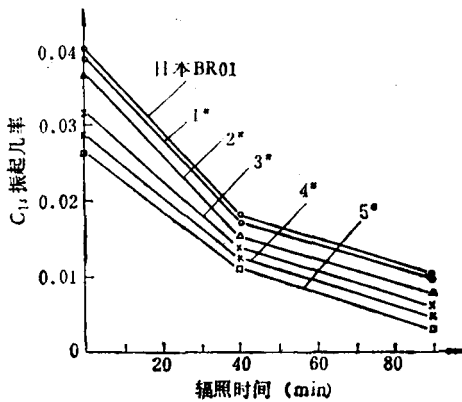


图 4 日本 BRO1, 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 和 5[#] 胶样 C_{1s} 振起比率与辐照时间的关系

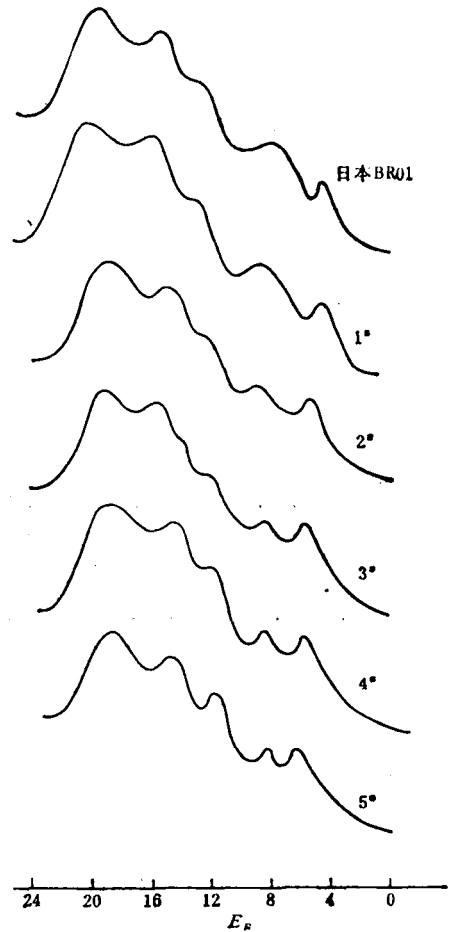


图 5 不同生产批号顺丁橡胶产品的 XPS 价带谱

图 4 给出日本 BRO1, 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] 和 5[#] 胶样 C_{1s} 振起比率与 X-射线辐照时间的关系, 可见随辐照时间增长, 体现双键含量的 C_{1s} 振起比率明显降低, 劣质产品变低的更快些。那么这种 C_{1s} 振起比率降低所表征的双键减少可归因于顺丁橡胶产品在 X-射线辐照下的交联作用。同时由图 3 不同辐照时间下 O_{1s} 光电子峰的变化, 表明又有辐照下顺丁橡胶的表面氧化作用, 这表现为胶样中氧含量的增加和辐照后 C_{1s} 光电子峰的增宽。因而顺丁橡胶存放变质被归因于双键破坏所导致的交联作用和表面的氧化作用, 而这些结果也与坏胶所具有的特性相一致。

3. XPS 价带谱

分子体系光电子峰的分离结构是其占有轨道能级量子化的反映; 当过渡到固体, 分子

中的占有轨道能级变成固体的能带结构^[7]。一般来说,分子的最高占有轨道(HOMO)能级变成固体的具电离能最低的能带,因而固体 XPS 价带谱的第一峰可认为是其电离势大小的量度。图 5 分别给出不同生产批号顺丁橡胶产品的 XPS 价带谱。

表 2 不同生产批号顺丁橡胶产品的 XPS 所测“电离势”

产品批号	日本 BRO1	1*	2*	3*	4*	5*	5A*
“电离势”* (eV)	3.8	3.6	4.8	5.4	5.8	6.0	6.5

* 以样品镀金 Au4f_{7/2} (83.8eV) 为费米能级 ($E_F = 0$) 作参考值。

表 2 给出研究胶样的“电离势”,可见优质产品的 XPS 所测“电离势”较小,而坏胶的“电离势”较大,这与由其 C_{1s} 振起伴峰几率所得结果相一致。

致谢 吉林化工研究院陈传正同志帮助测谱,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 王殿勋,周砚珠,江英彦,陈传正,李少羽,康炳杰,高分子通讯,1982,(1),78.
- [2] 王殿勋,邱家白,丁瑞松,陈传正,岳 进,科学通报,1984,29(22),1373.
- [3] a) Carlson, T. A., *Phys. Rev.*, 1967,156, 142.
b) Krause, M. O., Carlson, T. A., Dismukes, R. D., *Phys. Rev.*, 1968, 170, 37.
- [4] 王殿勋,李宗和,于麟等,未发表工作.
- [5] 卡尔森, T. A 著(美)“光电子和俄歇能谱学”,(王殿勋,都向荣译),科学出版社,1983.
- [6] a) Clark, D. T., Dilks, A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 533.
b) Clark, D. T., et al., *J. Electron Spectrosc.*, 1976, 8, 51.
- [7] 王殿勋,化学通报,1981,(7),29.

THE STUDY OF BUTADIENE RUBBER BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)

WANG Dianxun and ZHU Lilan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The samples of butadiene rubber from different batch number were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The double-bonding content of samples can be characterized by shake-up satellite peaks, it is shown that double-bonding content of high quality butadiene rubber is higher than those of waste rubber with obvious oxidation. From the XPS radiation study of different rubber samples, it is shown that the rubber deterioration during the course of deposit result from crosslinking and surface oxidation by X-ray radiation. Ionization potentials of butadiene rubber of different batch number were also given in this paper.