

辐射交联聚砜的 XPS 研究

钟晓光 张万喜 张月芳 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

陈传正 孙 鹰

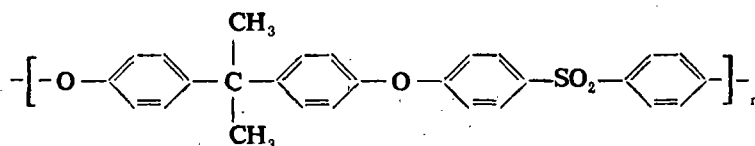
(吉林化学工业公司研究院)

摘要 利用X射线光电子能谱(XPS)研究了聚砜辐射交联前后结构的变化。结果表明,在较低温度下辐射交联的聚砜,其表征体系共轭程度强弱的振起峰(Shake up peak)相对强度降低,表明交联结构的形成破坏了聚砜分子的共轭体系。而高温下辐射交联的聚砜,其振起峰相对强度随辐射照射剂量的增大而增强,说明形成了与低温时所不同的交联键结构。利用聚砜XPS谱图中,振起峰相对强度与辐照剂量的关系。求得了聚砜的凝胶化剂量。

关键词 XPS, 振起峰, 聚砜的辐射交联, 辐射交联机理, 凝胶化剂量。

引 言

结构如:



的聚砜,分子主链中含有大量的苯环结构单元。根据 Clark⁽¹⁾的工作,象聚砜,聚苯乙烯这类分子主链或侧链带有苯环结构的聚合物体系,其XPS谱图中,除了碳的1S电子峰外,在它的左端即高结合能一端,常常出现一个强度比碳的1S电子峰弱得多的伴峰。我们称此峰为振起峰。它是苯环中共轭π电子由基态向激发态跃迁的结果。振起峰相对强度的高低,可以用来表征体系共轭程度的好坏。

在高能射线作用下,线型结构的聚砜分子可因分子链间交联键的形成,转为三维网状结构。在这一过程中,无论是苯环本身的结构还是其空间位置,都可能发生变化。本工作目的就是通过考查辐射交联对体系振起峰的影响,来研究这些变化,从而得到有关交联机理的信息。

实 验 部 分

聚砜系上海曙光化工厂出品,外观为白色絮状粉末。使用前,于150℃下真空干燥100小时。然后在240℃,100个大气压下压制成0.3毫米左右的薄片。压制好样品封于真空度为 4×10^{-2} 毫米汞柱的玻璃管中。辐照在自制加热炉中进行,辐照温度为室温、70℃、174℃,和203℃。辐照源为六万居里钴源。交联后样品,剪碎后置于镍网中,用二氯乙烷回流抽提24小时,然后烘干称重,求得凝胶含量。

XPS测试采用日产岛津ESCA-650型X-射线光电子能谱仪,室温下测试,分析室真空度为 1×10^{-8} 毫米汞柱。

结果与讨论

1. 辐照温度对振起峰变化规律的影响

图(1)所示是 70℃ 下辐射交联聚砜中 C_{1s} 电子的 XPS 谱。由图可见, 位于 C_{1s} 电子峰左侧的振起峰, 其峰位为 292 eV, 辐射交联, 对振起峰的峰位不产生影响。但是, 随着辐照剂量的增加, 聚砜振起峰的强度逐渐降低。室温下辐射交联聚砜, 其振起峰强度也呈类似的变化规律。这一结果表明, 在比较低的温度下, 聚砜分子间所发生的辐射交联反应, 部分破坏了分子主链中苯环的共轭结构, 因而, 导致振起峰相对强度下降。

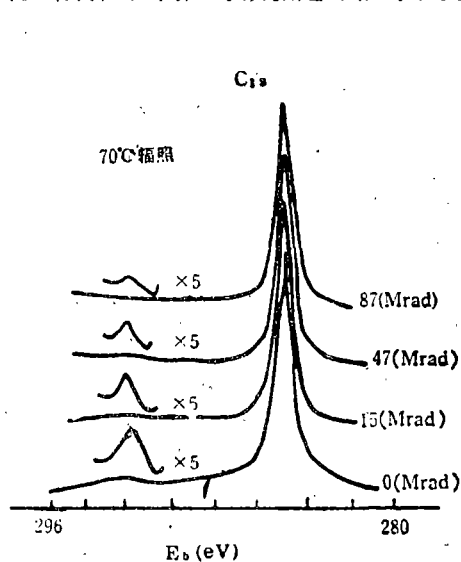


图 1 70℃ 下辐射交联聚砜的 XPS 谱

Fig. 1 The XPS spectra of polysulfone irradiated at 70℃

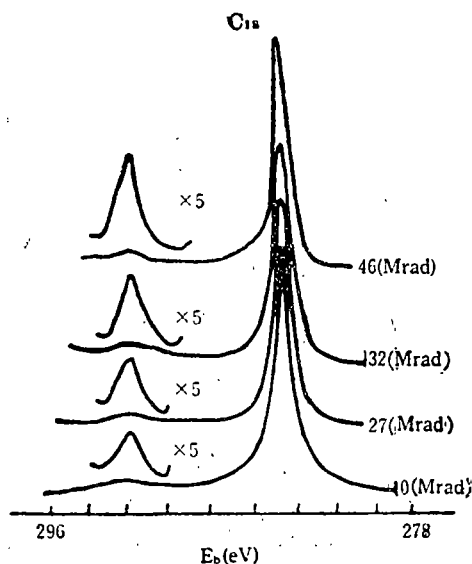


图 2 203℃ 下辐射交联聚砜的 XPS 谱

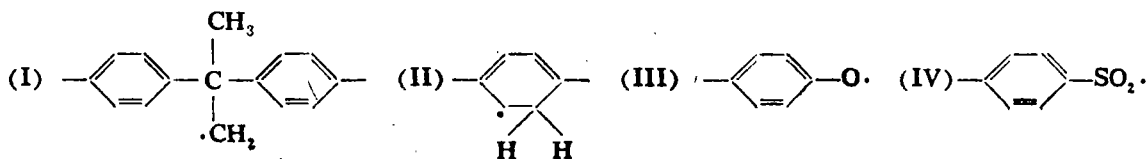
Fig. 2 The XPS spectra of polysulfone irradiated at 203℃

图(2)给出的是 203℃ 下辐射交联聚砜 C_{1s} 电子的 XPS 谱。显然, 与 70℃ 下辐射交联的聚砜不同, 在较高的温度下辐射交联的聚砜, 随着辐照剂量的增加, 振起峰的强度也同时增加, 170℃ 下辐射交联的聚砜也表现出相同的振起峰变化规律。由此可见, 在高温下所发生的辐射交联反应, 使聚砜分子结构产生了改善苯环共轭程度的变化, 这与张万喜^[2]所报导过的聚苯乙烯振起峰与辐射剂量的变化规律正相反。

2. 辐射交联机理

同样是辐射交联的聚砜, 只是由于辐照温度的不同, 产生了截然相反的振起峰随辐照剂量的变化规律, 这说明两种条件下交联的聚砜具有不同的交联键结构或者说, 聚砜在两种条件下按不同的机理进行交联反应。

Lyons^[3]对聚砜的 ESR 研究结果证实了聚砜在 γ-射线作用下, 可产生下面四种自由基:



显然,假如上面几种自由基都对聚砜的三维网状结构的形成有贡献的话,则应有三种H型交联和四种T型交联。从 π 电子云密度角度看,自由基(II)无论参与哪种方式的交联,都会削弱体系的共轭程度,显然,低温下辐射交联聚砜的振起峰程度的降低,应与自由基(II)参与交联反应有关。

在高温下辐射交联的聚砜,振据XPS结果,似乎是按不同于低温时机理进行的。图(3)所示是 γ -射线辐照后所记录的聚砜ESR谱中归属于自基(III)、(VI)的吸收谱线随温度的变化规律。显然,这两种自由基在95℃以前是稳定的,95℃以后,迅速衰减,表明,这两种自由基在95℃以后具有比95℃以前高得多的活性。因此,高温下聚砜的辐射交联,应与自由基(III)(VI)的参与有关。Brown⁽⁴⁾的研究报告中所反映出的在80—120℃温度区间,聚砜凝胶化剂量迅速下降五倍的实验结果,也可证实上述结论。关于高温下辐射交联改善聚砜体系共轭程度的机理,有待于深入探讨。

3. 凝胶化剂量的XPS法确定

实验中,我们注意到,对高温下辐射交联的聚砜,其振起峰相对强度与辐照剂量之间很有规律。我们对一系列辐照了不同剂量的聚砜,分别进行了XPS测试。为讨论方便起见,这里,我们以XPS谱图中碳1s电子峰的面积与振起峰面积之比P作为衡量振起峰相对强度的指标。P愈大,振起峰相对强度愈小,P愈小,振起峰相对强度愈大。图(4)所示是不同温度下辐射交联聚砜的P值与辐照剂量的关系。由图可见,不同温度下辐射交联的聚砜,其振起峰相对强度在不同的剂量值分别有一明显的增加,而且,辐照温度愈高,该剂量值愈低。振起峰相对强度发生转折时的剂量,与我们对同一样品,采用Charlesby-Pinner方程⁽⁵⁾所求得的凝胶化剂量值十分接

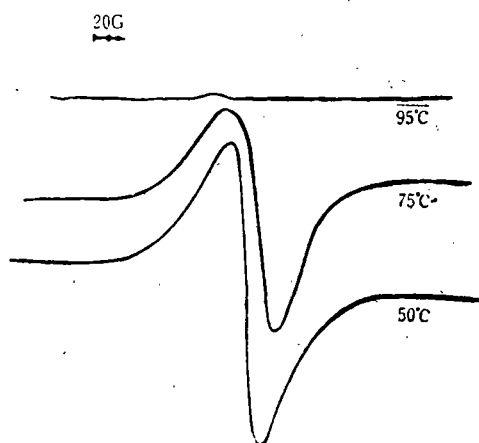


图3 不同温度下辐照聚砜的ESR谱
Fig. 3 The ESR spectra of polysulfone irradiated at different temperature.

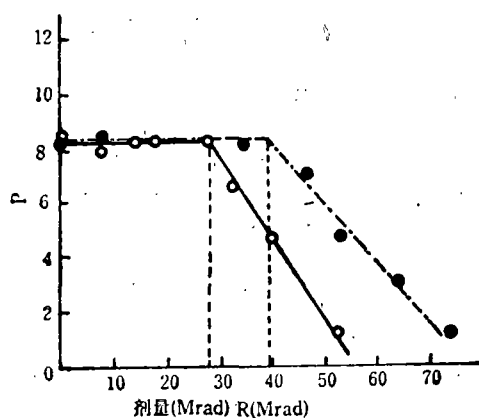


图4 不同温度下辐射交联聚砜的P值与辐照剂量的关系
○ 203℃辐射交联; ● 174℃辐射交联
Fig 4 Relationship between P value of radiation crosslinked polysulfone and irradiation dose

XPS_{R_g}值与(-P法R_g)值

辐照温度(℃) Irradiation temperature(℃)	XPS R _g (Mrad)	C-P法R _g (Mrad)
203	27	27.9
174	39.5	38.9

(下接封四)

(上接第 60 页)

近。因此, 可以认为, 该剂量就是聚砜的凝胶化剂量。

这样, 通过通过研究聚砜振起峰相对强度随辐照剂量的变化规律, 不仅可以帮助我们了解交联程度对体系共辐程度的影响, 而且还找到了一种确定聚砜凝胶化剂量的新方法。

参 考 文 献

- [1] D. T. Clark, J. Electron Spectrosc., 8, 51(1976).
- [2] 张万喜等, 科学通报, 3, 193 (1985).
- [3] A. R. Lyons, M. C. R. Symons, Makromol. Chem., 157, 103 (1972).
- [4] J. R. Brown and J. H. O'Donnell, J. Appl. Polym. Sci., 23, 2763 (1979).
- [5] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 376 (1959).

(稿件收到日期: 1986 年 2 月 7 日)

STUDIES ON RADIATION INDUCED CROSSLINKED POLYSULFONE BY XPS

Zhong Xiaoguang Zhang Wanxi Zhang Yunfang Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica)

Chen Chuangzheng Sun Ying

(JiLin Reseach Institute of Chemical Engineering)

ABSTRACT Radiation induced crosslinked polysulfone was studied by means of X-rays photoelectron Spectroscopy(XPS). It was found that the relative intensity of the shake up peak of polysulfone irradiated at lower temperature decreased with the increase of dose, while that of polysulfone irradiated at higher temperature increased. with it. This showed the different crosslinking bond formed in polysulfone irradiated at different temperature. By XPS method we obtained the gelation dose of polysulone which was quite consistent with the value obtained from other method.

KEY WORDS XPS. Shake up peak; The crosslinking of polysulfong; Dose of gelation.

辐射研究与辐射工艺学报 第 6 卷 第 1 期

JOURNAL OF RADIATION RESEARCH AND RADIATION PROCESSING

VOI.6, NO.1

上海市报刊登记证临时(SH)第 1032 号

编辑者	《辐射研究与辐射工艺学报》	(上海市 8204 信箱)
出版者	上海科学技术出版社	(上海瑞金二路 450 号)
印刷者	中国科学院上海分院印刷所	(上海漕溪路 150 弄 2 号)
发行者	上海市报刊发行处	
订阅处	全国各地邮局	国内代号: 4 ——— 403 国内外公开发刊

本期定价 1.50 元 1988 年 2 月出版