

聚氯乙烯薄膜 X 射线致发降解 XPS 研究

冀克俭 张银生 张淑芳 段志远

(山东非金属材料研究所, 济南)

摘要 利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了聚氯乙烯(PVC)薄膜在超高真空下 X 射线辐照所引起的表面组成变化。研究表明:(1) PVC 在 X 射线辐照下发生分解并释放出 HCl, 生成了较长序列的共轭双键结构。(2) PVC 的降解反应存在着自加速作用, 并且自加速作用的程度与辐照功率有关。(3) 在辐照初期, PVC 的失氯量只与辐照时间有关, 而与深度无关; 当辐照一定时间后, PVC 分解加速, 生成的 HCl 不能及时地自表面逸出, 导致氯元素的表面富集。(4) X 射线辐照时间越长, PVC 的失氯量越大; X 射线辐照功率越大, 失氯量也越大。

关键词 XPS, 聚氯乙烯, X 射线

与二次离子质谱(SIMS)和俄歇电子谱(AES)等技术相比较, X 射线光电子能谱(XPS)被认为是一种非破坏性的表面分析技术。但事实上, X 射线对于某些固体表面还是存在着或多或少的辐射损害。最近, 有关 X 射线致发的聚合物表面降解已有一些报道^[1-5], 研究表明, X 射线光子是引起材料表面降解的主要因素。本文利用 XPS 研究了非单色化 X 射线致发的 PVC 薄膜表面的化学组成变化。

实 验 部 分

1. 样品制备

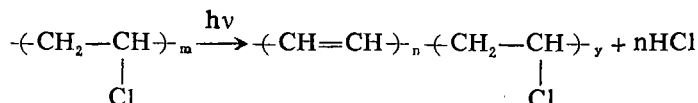
PVC: 北京化工二厂出品, XS-3 型; 配成 1 wt% 的四氢呋喃溶液, 用洁净的盖玻片(18 × 18 mm)上流延成膜, 干燥后备用。

2. XPS 测试

仪器: 美国 Perkin-Elmer 公司 PHI 5300 ESCA System; 非单色化 X 射线源(MgK α 1253.6 eV); 半球型能量分析器, 固定通能(FAT)工作方式, 通能 17.90 eV; 分析室压力优于 6×10^{-8} Pa。数据采集和处理均在与主机配套的 7500 型专用计算机上进行, 收集每一谱区约需 1.5 min。在实验条件下, 以脂肪碳的 Cl $_s$ (284.6 eV)为标准校正样品荷电。

结 果 与 讨 论

许多研究报道^[6,7]指出, 在真空(或无氧)条件下, PVC 在 X 射线作用下的主要反应过程为:



从上述反应过程可以看出, 辐照前后, 分子链上可能存在 $\equiv\text{C--Cl}$ 、 $\text{--CH}_2\text{--}$ 、 --CH= 基团, 这些基团可以根据 XPS 谱予以指认。

PVC 在不同的 X 射线辐照时间下的 XPS 谱如图 1 所示。辐照开始时, PVC 的 Cl $_s$ 峰为双峰,

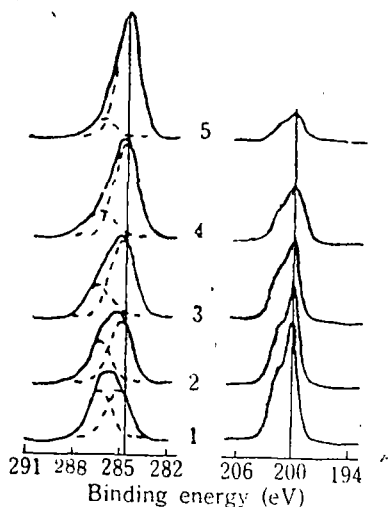


Fig 1. Cl_{2s} and Cl_{2p} spectra of PVC taken at different times of irradiation (150 W, 12.5 kV)

Irradiation time (min):

(1)0 (2)15 (3)30 (4)60 (5)120

可视为 $-\text{CH}_2-$ 和 $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ 两种等量基团 Cl_{2s} 峰相互交盖的结果, 峰形也较对称。随着辐照时间的延长, Cl_{2p} 信号强度逐渐减弱, 体系中 $\equiv\text{C}-\text{Cl}$ 基团逐渐减少, 氯原子所产生的二级位移效应逐渐变小, 因而, 未直接与氯相连的碳的 Cl_{2s} 峰逐渐向低结合能方向位移。

如果用 Y 表示 PVC 的失氯量, 那么

$$\text{失氯量 } Y = (1 - \text{Cl}_{2px}/\text{Cl}_{2p0}) \times 100\%$$

式中, Cl_{2px} 和 Cl_{2p0} 分别表示某一辐照时间和辐照开始的 Cl_{2p} 原子浓度。

不同辐照功率下的 $\text{Cl}_{2p}/\text{Cl}_{2s}$ 原子浓度比率和失氯量 (Y) 随辐照时间的变化 (见图 2、3)。从图中可以看出, 随着辐照时间的延长, $\text{Cl}_{2p}/\text{Cl}_{2s}$ 原子浓度比率逐渐降低, 失氯量逐渐增大。相同辐照时间下, 辐照功率越大, $\text{Cl}_{2p}/\text{Cl}_{2s}$ 原子浓度比率越低, 失氯量也越大。从图 3 还可看出, 在 150 W 的辐照功率下, 失氯量随着时间的延长呈现典型的 S 形变化,

表明, 此时 PVC 的 X 射线致发降解存在着自加速作用; 而在高辐照功率 (300 W) 下, PVC 分期诱导期很短, 自加速现象不很明显; 在较低的辐照功率 (100 W) 下, PVC 的分解反应则比较缓和, 自加速现象也不明显。这些结果说明 PVC 分解反应过程中的自加速作用程度与辐照功率有关。

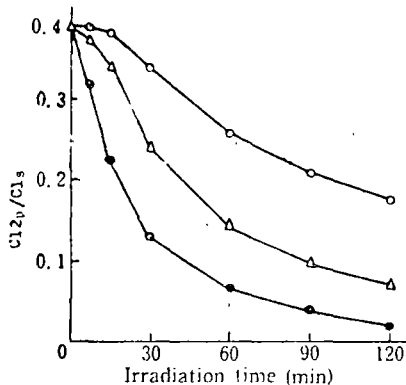


Fig 2. Time dependence of $\text{Cl}_{2p}/\text{Cl}_{2s}$ atomic concentration ratio

(○) 100 W, 10 kV (△) 150 W, 12.5 kV (●) 300 W, 15 kV

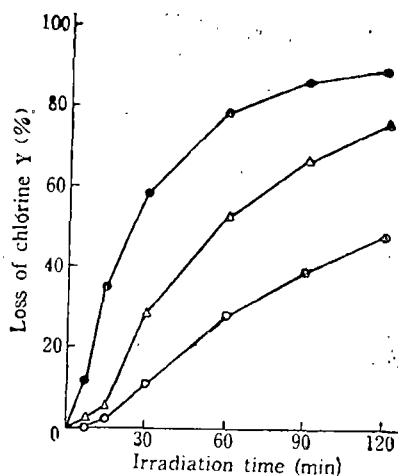


Fig 3. Time dependence of loss of chlorine (Y)

(○) 100 W, 10 kV (△) 150 W, 12.5 kV (●) 300 W, 15 kV

PVC 在不同的 X 射线辐照时间、不同的起飞角下的失氯量变化见表 1。可以看出, 在 XPS 的探测深度 (5—10 nm) 里, 辐照初期 (0—10 min), 尽管两个样品的起飞角顺序不同, 失氯量的变化几乎相同, 说明失氯量只与辐照时间有关, 而与深度无关; 同样, 当辐照 30 min 后, 失氯量就不只是与辐照时间有关, 与深度也有很大关系, 并且表相中的氯含量大于体相。这些结果说明, 在辐照初期, PVC 分解产生的 HCl 迅速地自表面逸出; 当辐照一定时间后, PVC 分解加速, 产生的 HCl 不能及时地自表面逸出, 从而导致了氯元素的表面富集。这一结果与陈柳生等人^[6]研

究 PVC 在惰性气氛中紫外光致降解时所得到的结果不同。他们认为: 表层碳-氯键断裂主要发生在光照初期(0—5 min), 达到一定程度后, 随光照时间延长, 碳-氯键断裂则比较缓慢。

一般来说, 当 $-(CH=CH)_n-$ 中 $n \geq 7$ 时, 可以观察到色变^[7]。在本研究中发现, PVC 在超高真空下, X 射线辐照功率为 100 W 时辐照 30 min、150 W 时辐照 15 min、300 W 时辐照 7 min 就已明显观察到变色, 并且随着辐照时间的延长, 样品逐渐由黄色变成棕色, 说明 PVC 在 X 射线致发降解时脱去 HCl 形成了较长序列的共轭双键结构。

Tab 1. Loss of chlorine (Y) for PVC films irradiated with X ray as function of time and take-off angle θ (150 W, 12.5 kV).

Sample	Time(min)	θ (deg)	Y(%)
1	0	30	0
	5	45	1.8
	10	70	3.6
	30	30	23.8
	35	45	24.0
	40	70	32.5
2	0	70	0
	5	45	1.8
	10	30	3.9
	30	70	25.8
	35	45	24.1
	40	30	19.9

结 论

根据以上结果得出如下结论: (1) 在超高真空下, PVC 在 X 射线辐照下发生分解并释放出 HCl, 生成了较长序列的共轭双键结构; (2) PVC 的降解反应存在着自加速作用, 并且自加速作用的程度与辐照功率有关; (3) 在辐照初期, PVC 的失氯量只与辐照时间有关, 而与深度无关; 当辐照一定时间后, PVC 分解加速, 生成的 HCl 不能及时地自表面逸出, 导致氯元素的表面富集; (4) X 射线辐照时间越长, PVC 的失氯量越大; X 射线辐照功率越大, 失氯量也越大。

参 考 文 献

- [1] C. D. Wagner, Surf. Interface Anal., 6(2), 90(1984).
- [2] S. Storp, Spectrochim Acta, 40 B, 745(1985).
- [3] R. Chaney and G. Barth, Fresenius Z. Anal. Chem., 329(1987).
- [4] S. Akhter, K. Allan, D. Buchanan, J. A. Cook, A. Campion and J. M. White, Appl. Surf. Sci., 35, 241(1988).
- [5] D. Briggs, X射线与紫外光电子能谱, 桂琳琳, 黄惠忠, 郭国霖译, 北京, 北京大学出版社, 1984 年, 第 228 页。
- [6] 陈柳生, 师如光, 高分子通讯, 6, 409 (1981).
- [7] B. Ranby, J. F. Rabek, 聚合物的光降解、光氧化和光稳定, 崔孟元等译, 北京, 科学出版社, 1986 年, 第 201—205 页。

(稿件收到日期: 1989 年 11 月 27 日)

XPS STUDY OF X-RAY INDUCED DEGRADATION OF POLYVINYLCHLORIDE FILMS

Ji Kejian, Zhang Yinsheng, Zhang Shufang and Duan Zhiyuan

(Shandong Non-metallic Material Research Institute, Jinan)

ABSTRACT The changes of surface composition of polyvinylchloride (PVC) films induced by X ray in ultrahigh vacuum are studied using X ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show: (1) The degradation of PVC occurs accompanied with the elimination of HCl and the formation of polyene sequence of longer length. (2) Self-acceleration exists in the degradation of PVC, and it is concerned in the power of irradiation. (3) During initial periods irradiated, the loss of chlorine is only concerned in time, and not in depth; after a time, the degradation is accelerated, the surface enrichment of Cl is observed because HCl can not be in time eliminated from the surface. (4) The longer the irradiation time, the more the loss of chlorine; the more the power of irradiation, the more the loss of chlorine.

KEYWORDS XPS, Polyvinylchlorine, X ray