

双酚A型聚砜X射线致发降解的 X射线光电子能谱研究

冀克俭 张银生

(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)研究了双酚A型聚砜薄膜在超高真空下X射线辐照所引起的表面化学组成变化。结果表明:(1)聚砜在X射线辐照下,部分砜基团变成了硫化物。(2)硫化物的生成量取决于辐照时间。(3)在XPS的取样深度里,同一辐照时间下,X射线致发降解的程度基本上是均匀的。

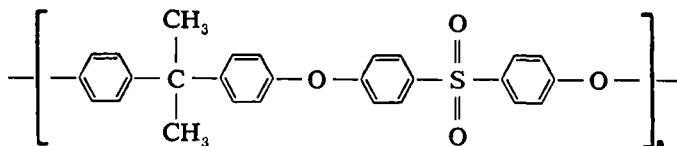
关键词 X射线光电子能谱, 聚砜, X射线辐照, 降解

Clark等人^[1-3]已经详细地研究了双酚A型聚砜的表面光氧化。样品表面上存在有C-O、C=O及O-C=O官能团; $\pi \rightarrow \pi^*$ 携上伴峰强度降低,证实芳环也受到了氧化; S_{2p}/C_{1s} 强度比率随时间略有增加,说明不含硫的低分子量碳组分的损失超过了含硫组分和二氧化硫的损失。当双酚A型聚砜在氮气氛或低真空条件下辐照(光源波长 $\lambda > 290\text{ nm}$)时,样品表面只有轻度氧化,部分砜基团生成了有机硫化物^[4]。作为对比,研究了双酚A型聚砜薄膜在超高真空下的X射线致发降解。

实 验 部 分

1. 样品制备

双酚A型聚砜:上海曙光化工厂产品,S-100型,其化学结构式如下



配成1 wt%的氯仿溶液,在洁净的盖玻片(18 mm×18 mm)上离心铸膜,干燥后备用。

2. XPS 测试

仪器:PHI 5300 ESCA System。非单色化X射线源(MgK α , 1253.6 eV);电压和功率设置分别为15 kV, 300 W;半球形能量分析器,固定通能(FAT)工作方式,通能35.75 eV;分析室压力优于 $6 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 。数据采集与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2 min。在实验条件下,以脂肪碳的C_{1s}(284.6 eV)为标准校正样品荷电。

结 果 与 讨 论

图1揭示了在超高真空下,聚砜的C_{1s},O_{1s}及S_{2p}峰随辐照时间的变化。从图中可以看出,最初

本文曾在第二届电子能谱与固体表面化学学术讨论会(1991年4月,北京)上宣读

的 C_{1s} 峰由三个峰组成,即未与氧键合的 C-H,与一个氧键合的 C-O 以及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 携上伴峰,位置分别在 284.6 eV、286.1 eV 以及 291.5 eV; O_{1s} 由 1:1 的双峰组成,对应于醚氧和砜氧,位置分别在 533.4 eV 和 531.6 eV; S_{2p} 为双峰,是由 S_{2p} 能级的自旋裂分所致,对应于砜硫,结合能位置在 168.0 eV。随着辐照时间的延长,一个明显的变化就是 S_{2p} 峰在 163.6 eV 处又出现了新峰,可被认为有机硫化物^[5], 并且其强度逐渐增大,而主峰强度则逐渐降低。由 O_{1s} 峰可看出,砜氧强度随辐射时间的延长而逐渐减小,表明体系中的砜含量逐渐减少。 C_{1s} 峰随着辐射时间的延长变化很小,说明聚砜材料的表面几乎未受到氧化。

从表 1 还可看出, S_{2p} 主峰 (~ 168 eV) 的半宽度(FWHM)随时间的延长而变大,说明体系中可能还有新的物种生成,根据材料本身的结构和其峰位,推测可能有 SO_2 生成,这一结果与文献[3]和[4]的结果是一致的。

O/C, S/C 及 S/O 原子浓度比率随时间的变化如图 2 所示。从图中可以看出,随辐照时间的延长, O/C 及 S/C 比率逐渐降低,说明体系中 SO_2 的损失量要大于低分子量碳组分;另外体系中 SO_2 的损失也导致了 S/O 比率的升高。这些结果与 Clark 等人^[4] 研究氮气氛或低真空条件下紫外光致降解结果有些不同,因为相对于超高真空来说,氮气氛或低真空中仍含有较多的氧,这些氧在辐照过程中参与了反应,使样品表面受到了一定程度的氧化,从而使得 O/C 比率升高, S/O 比率降低。

图 3 更加清楚地表示了 S_{2p} 谱中硫化物及砜的相对含量变化。当辐照 4 h 后,砜和硫化

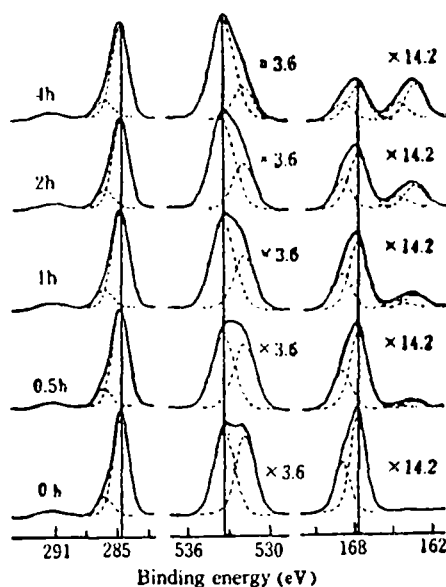


Fig 1 C_{1s} , O_{1s} and S_{2p} Core level spectra for polysulphone films irradiated in ultrahigh vacuum

Tab 1. The FWHM of S_{2p} (~ 168 eV) as function of time

Time(h)	0	0.5	1	2	4
FWHM (eV)	2.11	2.26	2.30	2.34	2.56

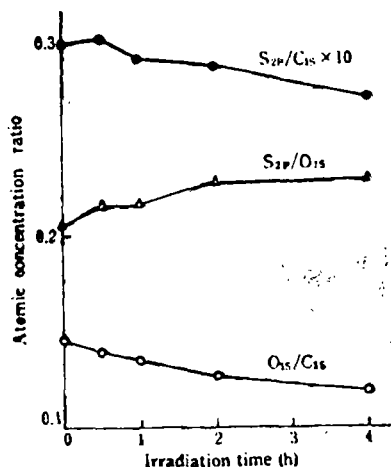


Fig 2. O/C, S/C and S/O atomic concentration ratios for polysulphone films irradiated in ultrahigh vacuum

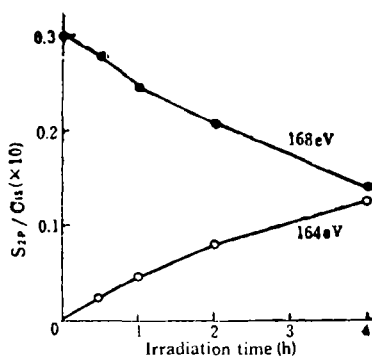


Fig 3. Sulphone (168 eV) and sulphide (164 eV) area ratios as a function of time

物的硫含量几乎相等, 而此时, 与初始材料相比, 总的含硫量(相对于碳)约降低 8%。这些结果表明, 聚砜的表面光致降解经历了部分砜基团变成硫化物的光致还原过程。

由表 2 的结果可看出, 同一辐射时间下, 不同深度的 S/O 原子浓度比率以及硫化物的相对含量非常接近, 这些结果表明, 在 XPS 的取样深度 (5—10 nm) 里, X 射线致发降解的程度基本上是均匀的。

Tab 2. The S/O atomic concentration ratios, $S_{2p}(164\text{ eV})/S_{2p}(168\text{ eV})$ area ratios for polysulphone as functions of take-off angle irradiation

Take-off angle (°)	S/O	$\frac{S_{2p}(164\text{ eV})}{S_{2p}(168\text{ eV})}$
45	0.23	0.39
70	0.23	0.42

结 论

1. 在超高真空下, 聚砜在 X 射线辐照下, 部分砜基团变成了硫化物和少量二氧化硫。
2. 硫化物的生成量取决于辐照时间。时间越长, 硫化物的生成量越多。
3. 在 XPS 的取样深度里, 同一辐照时间下, X 射线致发降解的程度基本上是均匀的。

参 考 文 献

- 1 Peeling J, Clark D. T. J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26, 3761
- 2 Dilks A, Clark D T. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, 19, 2847
- 3 Munro H S, Clark D T. Polym. Deg. Stab., 1985, 11, 211
- 4 Munro H S, Clark D T. Polym. Deg. Stab., 1987, 17, 319
- 5 Wagner C D, Riggs W M, Davis. L E. Moulder, J. F. Muilenberg. G E Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1978

(稿件收到日期: 1991 年 2 月 12 日)

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY ON X-RAY INDUCED DEGRADATION OF BISPHENOL A POLYSULPHONE FILMS

Ji Kejian Zhang Yinsheng

(Shandong Non-metallic Material Research Institute, Jinan)

ABSTRACT The changes of surface composition of bisphenol A polysulphone films induced by X ray in ultrahigh vacuum have been studied using X ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show: (1) The sulphone group is partially changed into sulphide. (2) The extent of sulphide formation is dependent on irradiation time. (3) The degree of X ray induced degradation is basically uniform at the same irradiation time within the sampling depth.

KEYWORDS X ray photoelectron spectroscopy, Polysulphone, X-ray radiation, Degradation