

聚乙烯接枝丙烯酸 XPS 表征

林 安 孙家珍 车吉泰*

(长春应用化学研究所)

陈 传 正 孙 鹰

(吉林化学公司研究院)

聚乙烯接枝丙烯酸是用作离子交换膜的共聚物,报道它的合成和应用文章很多,而有关它的表征工作则甚少^[1-2]。本工作用 XPS 研究共聚物,从 XPS 谱图上碳氧键引起 C_{1s} 峰位移变化,推证出这个共聚物接枝率低也存在氢键缔合现象,并通过不同环境碳的峰强之比表征辐射接枝率,因而 XPS 对接枝共聚物定性定量分析,尤其对不易作常规分析的样品更为适用,有关这方面的工作尚未见报道。

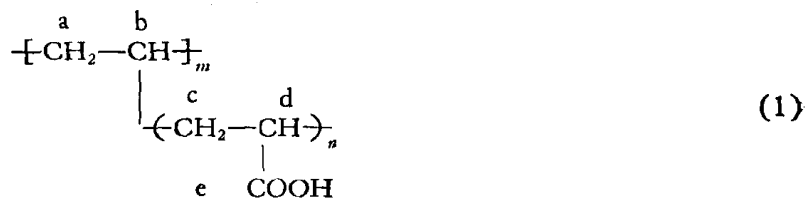
一、实 验

1. 样品的制取 将高密度聚乙烯粉末(120—200 目)浸入盛有甲醇的玻璃试管中,抽空($133.332 \times 10^{-3} \text{Pa}$)密封后在 60,000 CiCo⁶⁰ 辐射源中预辐照,然后在真空下(真空度 $133.332 \times 10^{-3} \text{Pa}$)于场外加入丙烯酸单体,在 50℃ 加热进行接枝反应,制得一系列的不同接枝率的共聚物。

2. XPS 的测试 用岛津 ESCA-650B 型 X 射线光电子能谱仪,配有 PAC-660 计算机和曲线解析器,以 $\text{MgK}_{\alpha,1,2}$ X 射线($E_x = 1253.6 \text{eV}$)作激发源,分析室压力为 $1066.656 \times 10^{-8} \text{Pa}$,对 $\text{Au}4f_{7/2}$ 峰的半高宽为 1.2eV,谱仪本身已对光电子能(E_x)做了校正,数字电压表上读数即为光电子能(E_b),以样品镀金的 $\text{Au}4f_{7/2}$ 为 83.8eV 做结合能校准。

二、结果与讨论

1. 聚乙烯接枝丙烯酸共聚物的表征 聚乙烯接枝丙烯酸的通式为



接枝共聚物的碳原子可分为三类,一类是 abc, 它的环境相似 C—C , C—H ; 另一类是 c

碳,它的环境 $\text{C}=\text{O}$ 和 C—O— ; 再一类是 d 碳, $\text{C}=\text{O}$ 和 C—C 。由于 d 碳与诱导效应非常强的羧基相连,所以它也会发生较大位移。这样接枝共聚物 XPS 谱图应有三个峰

本文 1985 年 5 月 15 日收到。

* 阎美兰同志参加部分工作。

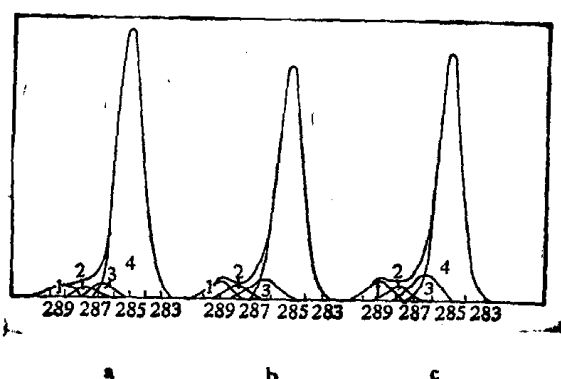


图 1

a. 丙烯酸接枝率 14%; b. 丙烯酸接枝率 83%; c. 丙烯酸接枝率 96%

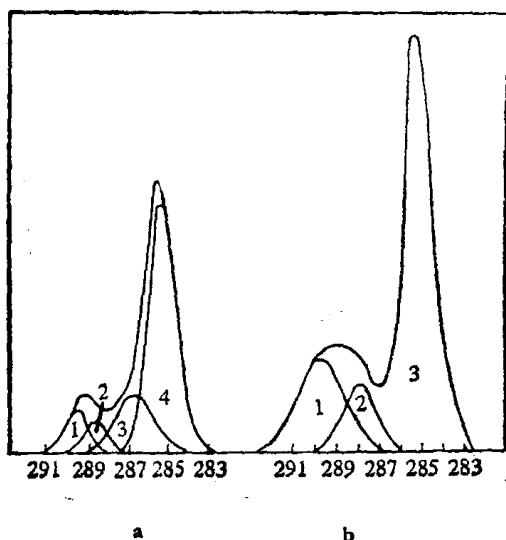


图 2

a. 聚丙烯酸; b. 聚丙烯酸盐

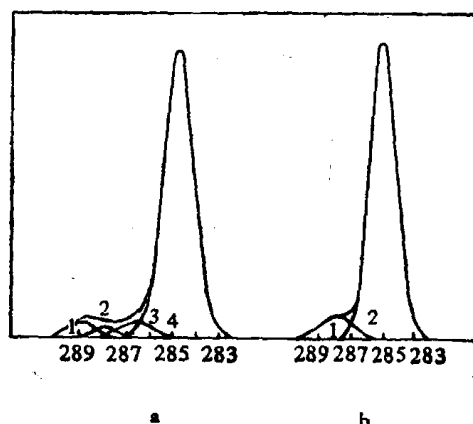


图 3

a. $C_{16}H_{33}COOH$; b. $(C_{17}H_{33}COO)_2Zn$

(C_{17}), 但测得接枝物的 C_{1s} 谱却有四个峰 (如图 1 所示)。聚丙烯酸和低分子酸 $C_{16}H_{33}COOH$ 的 C_{1s} 谱也有类似谱图 (见图 2a、3a)。文献报道 285eV 处的 4 号峰是 a、b、c 碳^[3], 我们认为 1、2 号峰与羧酸有关, 它们表征两种结构形式, 一种是自由羧基, 从图 1—3 中可以看到 289.3eV^[4] 都有此峰 (1 号峰), 另一种形式是缔合式羧酸, 也就是形成氢键的羧酸。



这种氢键缔合式的存在从共聚物和聚丙烯酸的红外光谱中可看出, 图 4、5 中 3500—3000 cm^{-1} 出现延续的峰, 2700 cm^{-1} 左右明显出现 Fermi 共振峰, 且 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰从 1760 cm^{-1} 移到 1705 cm^{-1} 左右, 这是氢键缔合的特征^[5]。

为了证明 2 号峰的归属, 可将聚丙烯酸转化为钠盐, 从图 2b 看出 289.3eV 峰略移到 289.9 eV, 出现了 288.2eV 的峰。此峰位与图 1 和图 2a、图 3a 的 2 号峰相近 (288eV), 而低分子羧酸盐 $[(C_{17}H_{33}COO)_2Zn]$ 的 C_{1s} 谱, 仅有 288.2eV 的峰 (图 3b)。

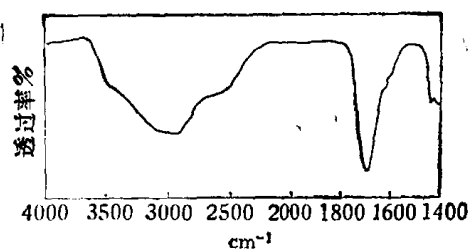


图4 聚丙烯酸

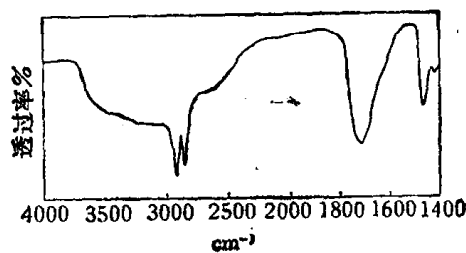


图5 丙烯酸接枝率 83%

低分子酸盐没有 289.3eV 的峰是正常的,因为它皂化完全,而聚丙烯酸不可能象低分子那样皂化完全,有残存—COOH, 所以出现羧基碳 289.9eV C_{1s} 峰。

也就是说, 288.2eV 峰是羧酸盐中碳 C_{1s} 峰



而羧基盐缔合式与式(3)有相同结构,因而也在 288eV 附近出现峰(见图 1—3), 即接枝共聚物 C_{1s} 图中 2 号峰为氢键缔合式峰。

我们还发现随着接枝率的不同 C_{1s} 谱中 1、2 号峰强也发生相应的变化, 见图 1、2, 这也可通过红外光谱的 3500—3000 cm^{-1} 峰强及 1705 cm^{-1} 处峰位的变化而看出(见图 4、5)。

图 1 中 3 号峰可能是 d 碳峰, 从表 1 中看出, 表征 1、2 号峰强即 c 碳峰, 与 3 号峰强几乎相等, 那么根据式(1), 说明是合理的。

2. 接枝共聚物接枝率的表征 聚乙烯接枝丙烯酸, 除去均聚物后, 得到接枝共聚物, 过去接枝物的表征, 沿用重量法和元素分析法, 我们测定了一组不同接枝率的接枝共聚物, 结果见表 1。

表 1 不同方法测得接枝率

编 号	$s_1 + s_2$	s_3	$s_1 + s_2 + s_3$	XPS 法	重量法	元素分析
1	2.54	2.26	4.80	16.8	15	14.2
2	3.36	3.23	6.59	24.6	20	22.9
3	7.59	4.89	12.48	59.6	57.5	59.16
4	7.78	7.29	15.07	82.5	—	83.7
5	8.12	8.23	16.35	96.3	—	96.5

XPS 谱中 1、2、3 号峰强分别以 s_1 、 s_2 、 s_3 表示, 以我们推导的公式计算接枝率 X

$$X = \frac{3(s_1 + s_2 + s_3)}{100 - 3(s_1 + s_2 + s_3)}$$

从表 1 看出这三种方法所测得结果是比较符合的。

附注:

公式推导

$$X(\text{相对接枝率}) = \frac{\text{接枝的聚丙烯酸 XPS 峰强}}{\text{总峰强} - \text{接枝的聚丙烯酸 XPS 峰强}}$$

接枝的聚丙烯酸 XPS 峰强为

c、d、e 碳峰和氧峰、氢峰,而碳与氧之间比值为 36:32,所以

$$\text{氧峰强} = \frac{32}{36} \times (\text{c、d、e 碳峰强}).$$

碳与氢之间比值为 36:4,所以

$$\text{氢峰强} = \frac{4}{36} \times (\text{c、d、e 碳峰强}).$$

(这两种比值是根据丙烯酸结构而定)

c、d、e 碳峰强应相等.

由以上叙述便知 d 碳峰强 s_3 , c 碳峰强 $s_1 + s_2$, e 碳峰强 $s_3 = s_1 + s_2$, 则 c、d、e 碳峰强总和为 $s_1 + s_2 + s_3 + s_3$.

$$\text{氧的峰强} = \frac{32}{36} \times (s_1 + s_2 + s_3 + s_3),$$

$$\text{氢的峰强} = \frac{4}{36} \times (s_1 + s_2 + s_3 + s_3).$$

$$\begin{aligned} X &= \frac{(\text{c、d、e 碳峰强} + \text{氧峰强} + \text{氢峰强})}{\text{总峰强} - [(\text{c、d、e 碳峰强} + \text{氧峰强} + \text{氢峰强})]} \\ &= \frac{s_1 + s_2 + s_3 + s_3 + \frac{32+4}{36}(s_1 + s_2 + s_3 + s_3)}{\text{总峰强} - [(\text{c、d、e 碳峰强} + \text{氧峰强} + \text{氢峰强})]} \\ &= \frac{2(s_1 + s_2) + 4s_3}{\text{总峰强} - [2(s_1 + s_2) + 4s_3]}, \end{aligned}$$

因为 $(s_1 + s_2) = s_3$, 又总峰强为 100.

$$X = \frac{3(s_1 + s_2 + s_3)}{100 - [3(s_1 + s_2 + s_3)]}.$$

完毕.

参 考 文 献

- [1] Kaji Kanako, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**(1983), 12: 3767.
- [2] Krul, L. P., *Dokl. Akad. Nauk. BSSR*, **27**(1983), 9: 817.
- [3] T. A. 卡尔森著,王殿勋等译,光电子和俄歇能谱学,科学出版社,1983, 339.
- [4] Clark, D. J., Thomas, H. R., *J. Polym. Sci.*, **14**(1976), 1671.
- [5] 洪山海,光谱解析法在有机化学中的应用,科学出版社,1981, 36, 67.