

添加纳米 TiO₂ 的氯醚树脂的 XPS 分析

向斌¹, 李焰², 张胜涛¹, 侯保荣²

(1. 重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 在紫外线老化前后, 利用光电子能谱 (XPS) 研究了分别添加金红石型和锐钛型纳米 TiO₂ 的氯醚树脂。研究发现, 氯醚树脂中氯、氧元素具有表面富集现象——趋肤效应, 而钛和碳元素在内层聚集; 添加颜料粒子越小, 在表面含量越大; 金红石型纳米二氧化钛紫外屏蔽性好, 减缓树脂老化; 而锐钛型纳米二氧化钛具有显著的光催化活性, 加速树脂老化。因此, 金红石型纳米二氧化钛将是一种有前途的紫外线吸收剂。

关键词: 纳米 TiO₂; 氯醚树脂; 光电子能谱 (XPS); 紫外吸收

中图分类号: TQ317.6; TQ325.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2006)01-0063-05

氯醚树脂即氯乙烯和乙烯基异丁基醚的共聚物, 具有优异的涂料性能, 而且具有替代四氯化碳法生产的氯化橡胶的潜力。但所有的有机涂料均具有一个致命的弱点, 即在严酷的环境中, 如强烈的紫外线和湿热环境中, 容易老化。传统的改善方法是采用添加紫外线吸收剂和激发态猝灭剂以及抗氧化剂等延长涂料寿命, 但由于迁移、损耗、蒸发等缘故, 效果不理想^[1]。

金红石型 TiO₂ 吸收紫外线的的能力很强, 吸收作用不仅与波长和浓度有关, 而且与颜料粒径大小有关。纳米 TiO₂ 对入射可见光基本无散射作用, 具有很强的屏蔽紫外线能力和优异的透明性, 因此, 纳米 TiO₂ 在涂料中用以吸收紫外线从而增加涂膜的耐老化性具有极大的潜力。

光电子能谱分析是一种研究物质表层元素组成与离子状态的表面分析技术, 可确定未知样品表面层中原子或离子的组成和状态, 以及相对丰度等信息。因此采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对纳米 TiO₂ 对氯醚树脂的抗紫外线老化性进行研究, 对探讨纳米 TiO₂ 在涂料中的应用具有重要的意义。

1 实验

实验中采用德国 BASF 公司产的无色粉末状 MP-25 氯醚树脂(软化点 50~52, 压实密度约 1.24

g/cm³ (20), 微溶于水, 含氯 44%)。表 1 所列为实验用二氧化钛。

表 1 实验用二氧化钛

Tab. 1 Titanium dioxide for experiment

商品名	厂家	晶型	粒径 (nm)	比表面 (m ² /g)
P-25	Degussa	A/R, 70/30	21	50±15
R 930	ISK	R	200~400	
RM301 LP	Sachtleben	R	50×10	

按照国标制备涂料及样板, 其中 S₁ 为加入 5% 的 P-25 的样品, S₂ 为加入 5% 的 R930 的样品, S₃ 为加入 5% 的 RM301 LP 的样品。

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-20

基金项目: 青岛市重点实验室创新基金项目(JXM-0109)

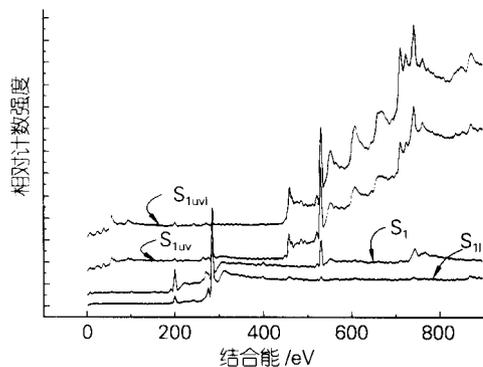
作者简介: 向斌(1976-), 男, 四川广元人, 博士, 主要从事腐蚀及防护措施研究, E-mail: bxian2001@yahoo.com.cn

取样板在人工紫外线加速老化实验箱中进行紫外线老化加速实验,实验条件为中心波长 254 nm 紫外灯和 365 nm 黑管灯联合照射,试样与光源距离在 15 ~ 20 cm 之间。

本研究中样品为紫外线老化前后的样板各一块,截取试样尺寸约为 1 cm × 1 cm。仪器为南京大学的 VG 公司生产的 ESCALB MK-II 型 XPS 仪,镁靶,功率 300 W,真空度 10^{13} Pa,入射角度为 45° ,溅射源为 Ar^+ 束,溅射速度为 130 Å/min,溅射深度为 100 nm。先进行表面扫描,包括全谱扫描和元素高分辨率窄区扫描,然后溅射 7' 50", 再进行表面扫描。

2 结果与讨论

图 1、图 2 和图 3 分别为 S_1 , S_2 和 S_3 的 XPS 全扫描谱,表 2 是各样品中 4 种元素在溅射前后的化学计量比。从图和表中可以看出,紫外线照射后的样品与未经紫外线照射的样品相比,表面层中,氯元素减少,氧和钛元素增加,这表明,紫外线照射对氯醚树脂的脱氯老化有明显促进作用,而且紫外线老化深度较大,因为溅射深度达到了 100 nm。



(S_{1i} , S_{1uvi})XPS 全扫描图谱

Fig. 1 XPS spectra of S_1 before & after UV aging

(S_1 , S_{1uv}) & ion etched (S_{1i} , S_{1uvi})

从溅射前后 XPS 全谱结果来看,经过紫外线照射的样品,表层与底层相比,含氧较多,氯较低,钛也较低;未经紫外线照射的样品,表层氧较底层高,氯也较高,但是钛较低。由此可以推断,氧和氯元素

有倾向于在表层分布的趋势,即氧和氯元素具有“趋肤”现象,而钛则更多地分布于底层,紫外线照射后 C - Cl 键发生断裂。Consolati^[2]利用射线多普勒增宽谱 (DBES) 研究了用于飞机蒙皮的含有 TiO_2 的聚氨酯涂料发现,含有 TiO_2 的涂料表面存在 10 nm 厚的树脂层,然后是约 1 μm 的含有大量 TiO_2 颗粒层,这与本研究中通过 XPS 半定量分析结果一致。

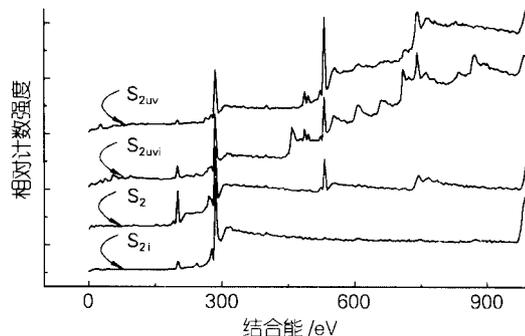


图 2 样品 S_2 紫外老化前后(S_2 , S_{2uv})以及溅射后(S_{2i} , S_{2uvi}) XPS 全扫描图谱

Fig. 2 XPS spectra of S_2 before & after UV aging (S_2 , S_{2uv}) and ion etched (S_{2i} , S_{2uvi})

图 4 为 3 种样品 S_1 , S_2 , S_3 在紫外线照射前后涂层中 C1s 计数。紫外线照射后样品碳元素含量明显减少,而且在结合能 288eV 以后有明显的峰出现,这代表羧基或类似基团存在导致 C1s 的结合能发生化学位移,这表明树脂发生降解,即碳链断裂,可能由于光催化以及热氧老化、臭氧老化等产生了挥发性低分子量物质,比如 CO_2 以及小分子有机物等。

一般认为波长 $\lambda = 310$ nm 的光辐照能量达到约为 37.68×10^4 J/mol 时,完全足以使氯化聚合物中的 C - Cl 键 (平均键能约为 33.07×10^4 J/mol) 和 C - C 键 (平均键能约为 34.75×10^4 J/mol) 以及 - 或 - 位不饱和的 C - H 键破坏。因此,波长 $\lambda = 310 \sim 270$ nm 的光可能引起含氯化合物脱氯化氢反应^[3]。实验所用紫外线光源的波长主要集中在 254 nm 左右,因此其能量足够使树脂降解。

表 2 6 种样品离子溅射前后 C, O, Cl 和 Ti 化学计量比

Tab. 2 Stoichiometric ratios of C, O, Cl and Ti in the 6 samples before & after ion etching

样品号	化学计量比			
	C1s	O1s	Cl2p	Ti2p
S ₁ (UV)	1.000	1.788	0.065	0.254
S ₁ (UV + IE)	1.000	7.165	0.651	1.698
S ₁	1.000	0.202	0.148	0.006
S ₁ (IE)	1.000	0.024	0.029	0.009
S ₂ (UV)	1.000	0.608	0.043	0.010
S ₂ (UV + IE)	1.000	0.333	0.088	0.112
S ₂	1.000	0.191	0.159	0.004
S ₂ (IE)	1.000	0.018	0.026	0.005
S ₃ (UV)	1.000	0.501	0.085	0.017
S ₃ (UV + IE)	1.000	0.321	0.145	0.193
S ₃	1.000	0.202	0.154	0.004
S ₃ (IE)	1.000	0.064	0.026	0.032

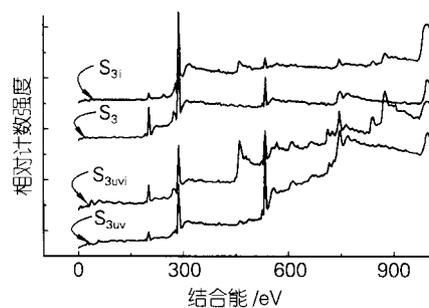


图 3 样品 S₃ 紫外老化前后(S₃, S_{3uv})以及溅射后(S_{3i}, S_{3uvi}) XPS 全扫描图谱

Fig. 3 XPS spectra of S₃ before & after UV aging (S₃, S_{3uv}) and ion etched (S_{3i}, S_{3uvi})

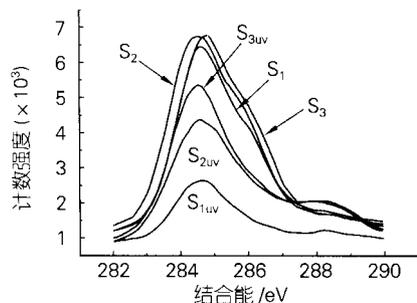


图 4 紫外老化样品的 C1s 计数对比

Fig. 4 C1s counter comparison of samples before & after UV aging

图 5 为样品 S₁ 紫外线老化 200 h 后 C1s 的 XPS 曲线及其拟合曲线,其中粗黑实线为实验曲线,细黑虚线为拟合曲线,可见拟合效果很好。图上的 3 个峰分别位于 284.5、285.7 和 288.3 eV,根据资料^[4],这 3 个峰分别归属于 C-H 环境中的 C1s、C-O 和 C-Cl 中的 C1s 以及 O=C-O 中的 C1s,但是与图 6 未经紫外线照射的样品的 C1s 曲线相比,285.7 eV 的峰位置向低结合能方向移动了 0.5 eV (紫外线照射前的值为 286.2 eV)。峰值向低结合能方向移动是由于与之相连的基团或原子的电负性减小,负电荷密度增加,在这个结合能位置的特征基团为 C-O 和 C-Cl,由于 O 的电负性小于 Cl,以及计数结果可知 O 含量增加,氯含量减少,所以这里的变化来自于 C-Cl 键的断裂导致 C-Cl 键相对数目减少, C-O 相对含量增加。根据前面关于氯化聚合物的脱氯化氢机理,进一步证实了氯醚树脂在紫外线照射下脱氯化氢的机理。

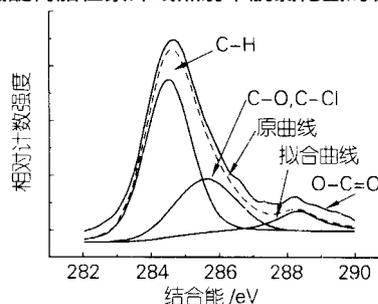


图 5 样品 S₁ 紫外老化后 C1s 的 XPS 曲线拟合

Fig. 5 XPS fitting curve for C1s of S₁ after UV aging

图 6 和图 7 分别代表样品 S₁ 在紫外线照射前表层与里层 C1s 的结合能峰位置拟合曲线。由上述两图可知,表层样品中,尽管没有经受紫外线加速老化实验,但仍然存在 O-C=O 这类基团,这与红外谱图上 1730 cm⁻¹ 附近出现的 C=O 结果一致^[5];里层样品中几乎没有 O-C=O 的峰出现。

通过对 S₂ 和 S₃ 的 C1s 进行多峰拟合,求得 O-C=O 中 C1s 在整个 C1s 谱中的相对含量,结果详见表 3。由表 3 可知,添加 3 种钛白粉材料的样品在紫外线老化后表层中 O-C=O 的相对含量变化差异较

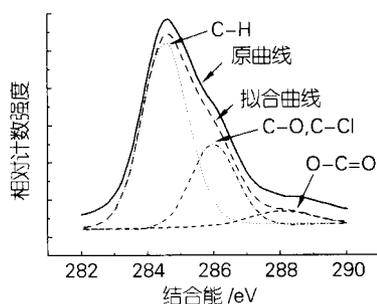


图6 未经紫外老化样品S₁表层C1s的XPS曲线拟合

Fig. 6 XPS fitting curve for C1s of S₁ surface before UV aging

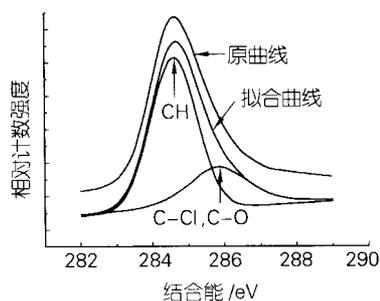


图7 未经紫外老化样品S₁里层C1s的XPS曲线拟合

Fig. 7 XPS fitting curve for C1s of S₁ inner part before UV aging

大,添加P-25的S₁中最少,而添加RM301 LP的S₃最多,由红外光谱知道,O-C=O可能主要来自氯醚树脂中的抗老化添加剂^[5]等,因此,紫外线照射后O-C=O含量越大表明添加的钛白粉材料对紫外线老化阻挡作用越强。

3组样品在紫外线照射前后碳元素减少幅度也有明显区别,这主要是由于添加材料不同,其中添加P-25的S₁减少最多,添加普通金红石型钛白R930的样品S₂其次,添加RM301 LP的样品S₃减少最少。由于P-25具有非常强的光催化作用^[6],因此加速漆膜的老化,漆膜中树脂,即氯醚树脂在紫外光催化下发生降解。再次证实了金红石型钛白粉材料能提高涂层抗紫外线能力,同时表明金红石型纳米钛白RM301 LP具有更加显著的阻止漆膜紫外线老化作用。

表3 实验样品中各种C1s分峰的面积

Tab. 3 Component of C1s in the experimental samples

样品号	C1s 各分峰的面积 (%)		
	C-H	C-O, C-Cl	O-C=O
S ₁ (UV)	72.24	28.74	0.02
S ₁ (UV + IE)	72.90	27.10	0.00
S ₁	63.90	25.99	10.11
S ₁ (IE)	66.66	33.34	0.00
S ₂ (UV)	63.08	36.56	0.36
S ₂ (UV + IE)	60.96	39.04	0.00
S ₂	57.42	22.70	19.88
S ₂ (IE)	83.42	16.58	0.00
S ₃ (UV)	65.88	29.49	4.63
S ₃ (UV + IE)	68.91	31.09	0.00
S ₃	61.86	21.71	16.33
S ₃ (IE)	72.86	27.14	0.00

3 结论

应用 XPS 研究纳米二氧化钛对氯醚树脂耐紫外线老化作用是一种行之有效的方法。

锐钛型纳米钛白 P-25 具有显著的光催化作用,具有加速漆膜老化的作用,因此不能用以提高漆膜耐紫外线老化能力。

金红石型纳米钛白 RM301 LP 具有较高的延缓漆膜紫外线老化作用,因此可以用于提高漆膜耐紫外线能力。

氯醚树脂中的氧元素和氯元素具有“趋肤”现象。

参考文献:

- [1] Zeno W, Frank N, Peter S. 经桴良, 江英涛译. 有机涂料科学技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.98.
- [2] Consolati G, Levi M, Turri S. Positron annihilation and phase separation phenomena in polyurethane crosslinked coatings with different polyether segments [J]. POLYMER, 2001,42: 9 723-9 728.

- [3] 丁振威, 齐平一译. 氯化聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 60.
- [4] 布里格斯 D. 聚合物表面分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 67.
- [5] 向斌. 纳米 TiO₂ 对氯醚树脂及其防腐蚀涂料性能的影响 [D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2004.
- [6] 高濂, 郑珊, 张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 279.

Investigation of poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) modified by Nano-TiO₂ with XPS

XIANG Bin¹, LI Yan², ZHANG Sheng - tao¹, HOU Bao - rong²

- (1. College of Chemistry & Chemical Engineering , Chongqing University , Chongqing 400044 , China ;
2. Institute of Oceanology , the Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China)

Received : Mar., 21, 2005

Key words: Nano- TiO₂; Poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether); X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); UV absorption

Abstract: Poly (Vinyl Chloride-Co-Isobutyl Vinyl Ether) (PVCCIVE) with rutile and anatase nano-TiO₂ was investigated with XPS before and after UV light exposure respectively. The results indicate that the elements such as Chlorine and Oxygen in the PVCCIVE resin are rich in the surface, namely skin effect, in contrast, Titanium and Carbon are rich in the inner. Meanwhile, the smaller the pigment particles, the higher the content in the surface. The results also show that the rutile nano-TiO₂ is excellent in UV screening and reduces the ageing of resin, while the anatase nano-TiO₂ is highly active in photo catalysis and accelerates the ageing of resin. Hence then, rutile nano-TiO₂ is a kind of promising UV absorber.

(本文编辑 : 刘珊珊)