

硝化纖維素塗料光劣化後之 表面化學性質變化分析

張 上 鎮

摘 要

硝化纖維素塗料為木器家具常用的塗料之一，雖然它具有許多優點，但是却很容易受環境因子影響而劣化。本試驗之目的係研究硝化纖維素塗料受光影響後表面化學性質之變化，以衰減全反射紅外線光譜分析 (ATR-IR) 與光電子光譜分析 (ESCA) 研究塗膜初期光劣化之化學變化。由試驗結果得知，ATR-IR與ESCA為優良的非破壞性表面分析工具，塗膜表面受光影響而產生之初期化學變化可以此二種分析方法很快地就得知，硝化纖維素塗料之主要光劣化反應為脫硝基反應與光氧化反應，硝化纖維素之硝酸酯被光分解而還原成纖維素，再進而產生光氧化反應成為羧酸類劣化衍生物，並產生含氮元素之劣化衍生物。有關塗膜表面之化學官能基之變化及可能之劣化反應機構亦於文中詳細討論。

關鍵詞：硝化纖維素塗料，光劣化，表面化學性質，衰減全反射紅外線光譜分析，光電子光譜分析，脫硝基反應，光氧化反應。

張上鎮·1989·硝化纖維素塗料光劣化之表面化學性質變化分析，林業試驗所研究報告季刊 4 (3) : 123—136。

Surface Chemical Analysis of Photodegradation of Nitrocellulose Lacquer by ATR-IR and ESCA

Shang-Tzen Chang

[Summary]

Surface chemical properties of nitrocellulose lacquer degraded by ultraviolet light ($\lambda > 275\text{nm}$) have been examined by employing attenuated total reflectance (ATR-IR) infrared spectroscopy and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). It is demonstrated that ATR-IR and ESCA are the powerful tools to monitor the changes of the chemical structure on coating surfaces. The results obtained from ATR-IR and ESCA reveals that denitration and photooxidation are the two main reactions causing the degradation of nitrocellulose lacquer when exposed to ultraviolet light. The details of the changes of functionalities on nitrocellulose coating surfaces and the possible mechanisms ascribed to the photodegradation of nitrocellulose lacquer are also discussed.

Key words : Nitrocellulose lacquer, photodegradation, surface chemical property, ATR-IR, ESCA, denitration, photooxidation.

Shang-Tzen Chang. 1989. Surface Chemical Analysis of Photodegradation of Nitrocellulose Lacquer by ATR-IR and ESCA. Bull. Taiwan For. Res. Inst. New Series 4 (3) : 123—136.

1989年 4 送審
1989年 6 通過

主審委員：唐 讓 雷
黃 彥 三

一、緒言

硝化纖維素 (Nitrocellulose, cellulosenitrate) 係將純纖維素置於硝酸與硫酸的混合溶液中經由硝化 (nitration) 反應而製得, 最初的生產專供製造火藥, 後來慢慢地被發現硝化纖維素依其硝化度 (degree of nitration) 之不同而可以供製作底片、影片、塗料、磁帶、膠料、油墨……等用途, 應用領域十分廣泛。硝化纖維素拉卡塗料為木器家具最常使用的透明塗料之一, 這是因為硝化纖維塗料具有下列優點: 1. 價格便宜, 2. 塗料容易使用與處理, 無可使用時間之限制, 3. 塗料作業容易, 4. 塗膜乾燥迅速, 5. 塗膜容易修補, 6. 塗膜之透明性好, 能顯現木材優雅的材質與紋理, 7. 塗膜之拭光性良好。但是硝化纖維素塗料亦有容易白化、塗膜耐溶劑及化學藥品性差……等缺點, 此外, 根據最近的研究 (張上鎮, 1987; Hon and Tang, 1988) 顯示硝化纖維素拉卡極易受光及空氣中氧氣等大氣因子的影響而產生劣化, 導致塗膜破壞而喪失其保護木材的功能。目前, 硝化纖維素拉卡仍被普遍而廣泛地用作木器家具塗料, 但是由於對其劣化之研究十分有限, 因此無法深入瞭解硝化纖維素拉卡之劣化反應, 當然更遑論劣化的防止及延長塗膜的耐久性了。

筆者 (1987) 曾對硝化纖維素塗料之耐久性進行比較, 研究塗膜經由耐光性試驗後塗膜之色變、塗膜物理性質及塗膜化學成分之變化。其中, 塗膜之化學成分變化是將塗膜刮成粉末後與溴化鉀 (KBr) 混合均勻製成薄片 (disc) 而予以分析, 如此得到的紅外線光譜實為塗膜的總體 (bulk) 化學成分, 因此由代表總體試樣的紅外線光譜分析所得到的結果, 僅發現輕微的化學變化。一般而言, 塗膜的劣化—尤其是初期—產生於塗膜的表面 (surface), 如能在劣化反應的初期了解其表面化學變化或反應機構, 則必有助於未來對塗膜劣化防止與塗膜耐久性改善等之研究。近年來, 表面化學成分分析的技術不斷地推陳出新, 如衰減全反射紅外線光譜分析 (Attenuated total reflectance IR analysis, ATR-IR), 光電子光譜儀 (Electron spectroscopy for chemical analysis, ESCA) ……等, 這些表面分析方法可以直接提供有關材料最外表的性質, 衰減全反射紅外線光譜分析 (ATR-

IR) 可以得知材料表面約 0.1—4 μ m 深之表層的化學成分, 許多材料塗裝後的塗膜化學成分之鑑定及變化均可利用此種方法予以分析 (Deley, etc 1963; Baxter & Puttnam, 1965; Iwamoto & Ohta, 1984; Nguyen & Byrd, 1987)。而光電子光譜儀 (ESCA) 則可分析約 10—100 \AA 深之最外層的化學結構。Clark 及其同僚利用 ESCA 對高分子材料的表面性質進行研究而獲得豐富的資訊 (Clark, 1978; 1981; 1982), Dilks (1981) 及 Clark 與 Munro (1982; 1984) 亦以 ESCA 分析高分子受光劣化後之表面化學成分變化。因此, 本試驗的主要目的即是以 ATR-IR 與 ESCA 表面分析技術分析硝化纖維素拉卡塗膜經光劣化後之化學成分變化, 冀了解其劣化反應機構。

二、ATR-IR 與 ESCA 之基本原理

雖然材料的總體性質十分重要, 一直為研究人員重視而熱衷地研究, 而材料的表面直接與其周圍的環境接觸, 因此其表面性質更是重要。近些年來, 隨著知識的累積與表面分析技術的精進, 材料的表面特性愈來愈受到重視, 而衰減全反射光譜分析 (ATR-IR) 及光電子光譜儀 (ESCA) 即為分析高分子材料表面化學性質極佳的二種方法。

塗膜的傳統式紅外線光譜分析係以穿透式的方法進行, 即將塗膜粉碎後與溴化鉀 (KBr) 混合均勻, 再以高壓壓製成透明的薄片 (disc) 予以分析; 或是製成透明的塗膜 (transparent film) 直接分析。但是這些分析方法的先決條件是試樣必需是透明, 方可使紅外光穿透而分析, 且得到的紅外線光譜為塗膜總體的化學結構, 對於非透明性之塗膜或塗裝於被塗物表面之塗膜就無法以上述的方法分析, 而 ATR 就可以用來分析非透明性之塗膜, 且由此分析出來的紅外線光譜即可提供有關塗膜表層約 0.1—4 μ m 深之表面化學結構。

ATR-IR 之分析可以分為一次反射或多次內反射 (multiple internal reflectance) 兩種方式, 目前均以多次內反射的方式進行分析, 其分析原理如圖 1 所示, 兩片試樣中間置放一片內反射晶片 (internal reflection element), 當紅外光進入晶片後即在晶片與試樣界面產生內反射, 試樣吸收部分的滲透輻射能, 當紅外光進入光譜偵測器後就產生類似傳統穿透式紅外線光譜分析之吸收光譜圖。

晶片的種類有KRS-5 (thallium bromide iodide)、Ge (germanium) ………等，由於其折射率的不同，再加上晶片的厚度、晶片的角度等因子的不同，光線滲透入試樣表層的深度亦有所不同，大體而言 ATR 分析所得的紅外線光譜代表試樣表面約 0.1 μ m—4 μ m 深表層的化學結構。ATR-IR 的分析屬於一種非破壞性分析方法，分析前試樣的準備與處理十分簡單，它實為一優良的表面化學分析方法。

ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) 亦稱為XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 最初是由Siegbahn及其同僚共同研究而發展出來一種分析固體材料表面化學特性的儀器，其基本原理可以圖 2 說明之，固體樣品在高度真空態下 (10⁻⁷—10⁻¹⁰torr)以X-ray光電子照射，常用之X射線光源為 Mgk α 1,2 (能量 1253.7eV) 或Alk α 1,2 (能量1486eV)，當X射線能量被試樣吸收後，試樣內原子內層的電子 (core-level electron) 受到光電子的碰撞而釋放出來，當釋放出來的電子離開原子時負載著特定的能量，此能量稱為動能 (kinetic energy, K.E.)，而原子內之電子原本就具有一定 的電子結合能 (electron binding energy, B.E.)，又X射線之能量 (h ν) 一定，因此釋放出來之電子的動能可以下列簡單的公式表示：

$$K.E. = h\nu - B.E. - \phi_s \dots \dots (1)$$

其中 ϕ_s 為ESCA的工作函數 (work function)，由此關係式得知釋放出來電子的動能與原子內電子的結合能有直接之關係，而周期表各不同元素中的各個電子層的電子結合能均不相同，故由 ESCA 光譜儀所偵測的電子動能即可直接提供有關固體樣品表面的元素組成成分 (surface elemental composition)，除了氬元素外其他各種元素均可由ESCA. 偵測。由於 ESCA 所偵測的電子受到逃逸深度 (escape depth) 的限制，對有機高分子材料而言，一般 ESCA 可偵測的訊息來自試樣表面約 10Å—100Å深的最表層。

ESCA 除了提供試樣表面的元素組成分外，還可以由化學位移 (chemical shift) 了解其鍵結與化學結構 (chemical structure) 的資訊，這是因為對某特定的原子，其內層的電子結合能會隨周圍電子環境的些微變化而產生改變，此類改變即會造

成化學位移，因此由ESCA 光譜中的特定元素的化學位移即可了解其化學結構特性。

ESCA 光譜圖中各吸收峯的強度與試樣表面各元素的含量有直接的關係，吸收峯的強度大表示該元素的含量較高，雖然在試樣表面各元素的絕對含量不易求得，但是其相對含量却可以由ESCA 光譜圖中各吸收峯面積或強度的相對比求得。對於任一均質的樣品，吸收峯的強度可以下列公式表示：

$$I_i = F k_i \alpha_i \lambda_i N_i \dots \dots (2)$$

I：吸收峯強度 (peak intensity)

F：X-ray流量 (X-ray flux)

k：光譜儀係數 (spectrometer factor)

α ：光電子截面積 (cross section)

λ ：光電子平均自由徑 (mean free path)

N：單位面積的原子數 (number of atoms per unit area)

公式(2)的 Fk α λ N_i 可以一常數S $_i$ 代表而簡化之即

$$I_i = S_i N_i \dots \dots (3)$$

S $_i$ ：原子感受係數 (atomic sensitivity factor)

若將光譜圖中二個不同元素的吸收峯強度加以比較計算，則可以求得此二元素的相對含量，即

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \dots \dots (4)$$

ESCA 除了分析試樣最表層的元素組成分、化學組態及相對含量外，亦可以對試樣作深向輪廓 (depth profile) 之分析。高分子材料之深向輪廓分析可以利用(1)以不同能量之X射線能源分析試樣，或(2)以不同的電子躍射角 (take-off angle) 分析試樣，或(3)以離子濺射 (ion-etching)來控制表示浸蝕的深度後予以分析試樣。經由深向輪廓分析不但有助於了解試樣表層下內部的化學組成分變化，亦可以區別試樣表層、次表層 (subsurface) 及總體性質之差異。

三、材料與方法

(一)試材裝備

測試之硝化纖維素 (NC) 透明塗料為木器家具業者常使用之一種，係由西德進口之塗料。此類塗料系統包括底漆及面漆，為了便於後續之性質分析，本試驗將塗料塗裝於市售之Xerox 影印紙上，

又爲了使塗膜厚度均勻，本試驗以Braive B-4000自動塗佈機進行塗佈，塗佈器之厚度定爲 35μ ，先以底漆塗佈一次，乾燥後再以面漆塗佈二次，待塗膜於恆溫恆濕之環境下完全乾燥後再作照光試驗。

(一)耐光性試驗

完全乾燥後之塗膜試樣置於美國 Atlas UVCON耐光性試驗機內進行照光試驗，所使用之燈源爲 FS-40 太陽燈 (Sunlamp)，此種燈源含有大量的紫外光，可加速耐光性試驗，FS-40 太陽燈之能量分佈曲線如圖 3。試樣經過一天、四天、八天、十二日照光試驗後即取出貯存於恆溫恆濕環境下，然後針對各項表面性質變化予以分析比較。

(二)ATR-IR光譜分析

ATR-IR 光譜分析係利用多次內反射 (multiple internal reflection, MIR) 的裝置，所使用的晶片爲 KRS-5 45° 角，先將試樣裁成 $1\text{cm} \times 4\text{cm}$ 大小試片兩片，分別置於 KRS-5 晶片的兩側 (圖 1)，再覆上兩片橡膠墊，以確保試片與晶片緊密地貼覆在一起，以一定的壓力固定後即置於多次內反射裝置架上，所選用之分析角度爲 45° 角。以此種條件進行試樣分析，紅外光在試樣表面的反射次數計爲 25 次。本試驗所使用的紅外線光譜儀爲 Perkin-Elmer Model-783，並配有電腦以處理光譜資料，光譜分析的範圍爲 4000cm^{-1} — 600cm^{-1} 。

(三)ESCA 之分析

本試驗所使用之 ESCA 爲 Perkin-Elmer Corp. PHI-1905 機型，它配有之能量解析器爲 PHI-15-255GAR 型兩次穿越 (double pass) 之圓柱鏡型分析儀 (cylindrical-mirror type analyzer)，它並具有 15KV 鋁及鎂陽極兩種 X-ray 光源，本試驗採用光能量較低的鎂陽極進行分析，其半高寬 (full line width at half maximum height, FWHM) 爲 0.7eV。分析時先將充分乾燥的試樣剪成約 1cm^2 大小，固定於 60° 角之試樣架上，直接送入樣品室即可分析，初步分析先以 100eV 穿越能 (pass energy) 對試樣作粗勘掃描 (survey scan)，然後再以 25eV 穿越能作細部掃描 (detail scan) 以便確定化學組態，並作定量分析及電腦曲線擬合處理 (curve fitting)。電腦曲線擬合處理利用 ESCA 本機配有之 PHI-MACS 電腦之軟體程式，依 Van Cittert's 方法進行處理。

(四)塗膜厚度與重量變化分析

爲了便於塗膜厚度與重量變化之測量，特將塗料以 Braive B-4000 自動塗佈機均勻塗佈於鋼片上。重量變化分析則以精密天平秤量照光前後之試樣重量而比較之，至於塗膜之厚度則以西德 Elektro-Physik Mikrotect IV 型電磁感應式之塗膜測厚器測量。

四、結果與討論

(一)ATR-IR光譜分析

ATR 紅外線光譜分析爲一非破壞性之分析方法，此方法可以避免傳統式分析受試樣間之變異性而產生誤差之困擾，且分析前試樣之準備工作十分簡單，只需要將塗膜置於 KRS-5 晶片之兩側，以固定的壓力使塗膜與晶片緊密地附著在一起即可，以此方法分析得到的化學結構資訊僅爲塗膜表層約 0.1 — $4\mu\text{m}$ 深之表面化學結構，而非塗膜總體的化學結構。而塗膜的光劣化，初期是發生於塗膜的表層，故以此法分析所得到的紅外線光譜可以具體地提供塗膜表面初期受光影響而產生之化學變化。

圖 4 爲硝化纖維素塗料製成 KBr 薄片以穿透式分析法所獲得之傳統式紅外線光譜圖，由

1730cm^{-1} 酯類官能基 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{matrix}$ 之特性吸收峯可以得知本試驗所測試之塗料中含有醇酸類樹脂。位於 1660cm^{-1} 、 1280cm^{-1} 及 840cm^{-1} 的三個吸收峯則爲硝化纖維素之特性吸收峯，分別爲硝酸酯中 NO_2 非對稱伸縮振動、 NO_2 對稱伸縮振動及 $-\text{O}-\text{NO}_2$ 伸縮振動，而位於 2920cm^{-1} 與 2860cm^{-1} 附近的吸收峯爲 $-\text{CH}$ 的伸縮振動，位於 1465cm^{-1} 的吸收峯則爲 $-\text{CH}$ 的彎曲振動。

圖 5 爲硝化纖維素塗料直接照光後之 ATR 紅外線光譜圖，圖 5A 爲未照光前之硝化纖維素塗料之 ATR 光譜曲線，與傳統式的光譜十分類似，僅在短波處 (光譜圖左邊) 之吸收峯強度較弱，故各吸收峯之相對強度便有所不同，又各吸收峯的位置僅產生些許的位移。經過短時間僅 1 天的照光後，代表硝酸酯的典型吸收峯，即 1660cm^{-1} 、 1280cm^{-1} 及 840cm^{-1} 的強度明顯地減弱 (圖 5 B)，這表示硝酸酯的含量減少，亦即硝化纖維素塗料受到光的影響而使得硝化纖維素劣化，經過 4 日照光後

，硝酸酯的二個代表性吸收峯強度更顯著地減弱（圖 5 C），經過 8 天照光後，此三個硝酸酯的吸收峯幾乎消失了（圖 5 D）。另外，位於 1730cm^{-1} 之 $\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{—C—O} \end{matrix}$ 特性吸收峯強度並未減弱，且隨著照光時間之增加而逐漸變寬，經過 8 天照光後 1730cm^{-1} 吸收峯加寬地十分顯著，而經過 12 天照光後， 1730cm^{-1} 吸收峯變得更寬，這顯示了硝化纖維素塗膜表面受光影響而產生羧酸類或羰基類的劣化衍生物。又位於 900cm^{-1} 與 1200cm^{-1} 間的吸收峯羣為 —C—O— 之伸縮振動，經過 1 天照光後， 1120cm^{-1} 及 1070cm^{-1} 兩個吸收峯之強度減弱，又經過 4 天照光後，此兩吸收峯已不可辨識，而成爲由 900cm^{-1} 至 1200cm^{-1} 間的寬廣吸收峯。比較硝化纖維素經過 8 天照光後之紅外線光譜與未照光的，顯然的硝化纖維素受光之影響而分解，還原成纖維素，並衍生出揮發性之劣化衍生物，或是塗膜劣化揮發後顯現出紙張的纖維，故紅外線圖譜中硝化纖維素之特性吸收峯消失，而顯現了纖維素之特性吸收，而且經由重量與膜度之測量得知，隨著照光時間之增加，塗膜之重量隨之減少，塗膜之厚度亦變薄（表 1）

(二) ESCA 分析

硝化纖維素塗膜充分乾燥後直接放入 ESCA 樣品分析室內，即可進行分析，試樣分析前的準備工作十分簡單。圖 6 爲硝化纖維素塗膜的 ESCA 粗勘圖譜 (survey spectrum)，一般含有碳、氧、氮的高分子樹脂，其 ESCA 圖譜將於 532eV (O_{1s})、 398eV (N_{1s}) 及 285eV (C_{1s}) 出現三個吸收峯，而圖 6 位於 534eV 、 408eV 及 286eV 處三個譜線即爲氧、氮、碳三個元素的吸收峯，此三個結合能與標準值之所以有偏差，主要是因爲受到其化學結構之影響而產生了化學位移，而位於 745eV 的譜線則爲氧元素的 Auger 吸收峯。此外，於 153eV 及 103eV 出現二個吸收峯，前者爲 Si 2S 的吸收而後者則爲 Si 2P 的吸收，由此得知本試驗所測試的塗料含有矽類添加物，且矽類添加物存在於塗膜的表層，即 ESCA 可偵測深度的表面。又 ESCA 圖譜中各元素譜線的強度即代表各元素的相對含量，由此得知本試驗所測試的硝化纖維素塗料所含的氮含量較少，這表示純硝化纖維素的含量很少或是硝化度 (degree of nitration) 很低。

圖 7 爲硝化纖維素塗膜經由 ESCA 細部掃描後

C、N 及 O 之吸收信號，位於約 286eV 的碳信號事實上爲一非對稱的寬廣吸收，經由電腦曲線擬合處理，可以將之解析成四個吸收峯（圖 8），即 285.6eV (C_1)、 287.0eV (C_2)、 288.2eV (C_3) 及 289.7eV (C_4)，此四個位於不同電子合能位置的吸收峯是由於碳元素處於不同的化學結合環境而造成，一般而言，陰電性元素 (electronegative elements) 的取代使得碳元素的吸收向高電子結合能方向產生化學位移。 285.6eV 低電子結合能的吸收信號實爲碳氫化合物中碳的吸收，一般碳氫化合物的碳元素吸收應該位於 285eV ，本試驗所測得出現於 285.6eV ，此 0.6eV 之差異實爲試樣的表面充電 (surface charge) 所造成；硝化纖維素分子結構中含有 C—OH 、 C—ONO_2 及 O—C—O (acetal) 的結構，以標準試樣分析其碳之電子結合能分別應較碳氫化合物的高約 1.5eV 、 2.4eV 及 2.8eV 。而由圖 8 的碳信號中 287.0eV 的譜線爲 C—O 的吸收， 288.2eV 的吸收則爲 O—C—O 與 C—ONO_2 中之碳元素的混合吸收，至於位於 289.7eV 的吸收峯則爲硝化纖維素塗料中醇酸樹脂分子內 O=C—O—R (酯結合鍵) 的碳元素吸收，表 2 爲硝化纖維素 C_{1s} 波峯經由電腦曲線擬合處理後所得到的分子結構結合能及相對強度，此四個不同結合環境之碳元素，其相對含量經由相對強度之計算得知爲 $65.8:24.5:8.4:1.3$ 。一般含有氮 (N) 元素化合物的 N_{2s} 吸收位於 $399—401\text{eV}$ 電子結合能位置，由圖 7 可見本試驗所測得之 N 元素信號位於約 409eV ，產生此向高電子結合能化學位移是因爲硝酸酯官能基 —ONO_2 含有氧元素所造成，根據 Clark & Harrison (1981) 的報告得知硝化纖維素的 N 元素吸收位於 408eV ，本試驗之 1eV 差異乃是由於試樣的表面充電所造成。至於氧 (O) 元素之吸收峯出現於 534eV ，不但其電子結合能較一般含氧化合物的氧元素高，且其半高寬 (FWHM) 約爲 3.2eV ，較一般 2eV 爲寬，這表示 O 元素之吸收是由數種不同化學結合構造之含氧的官能基所組成，例如 $\text{C—}\underline{\text{O}}$ 、 $\underline{\text{O}}=\text{C—}\underline{\text{O}}$ 與 $\text{C—}\underline{\text{O}}—\text{N}\underline{\text{O}}_2$ 等之氧的吸收。

硝化纖維素塗膜經過 4 天及 12 天照光後，以 ESCA 分析得到之粗勘及細部圖譜如圖 9 與 10 所示。其中，最顯著的改變爲 N 元素之線譜吸收，未照光試樣之 N 出現於 409eV ，經過 4 天照光後，位於 409eV N 元素之線譜消失了，而於 401eV 出現微弱的

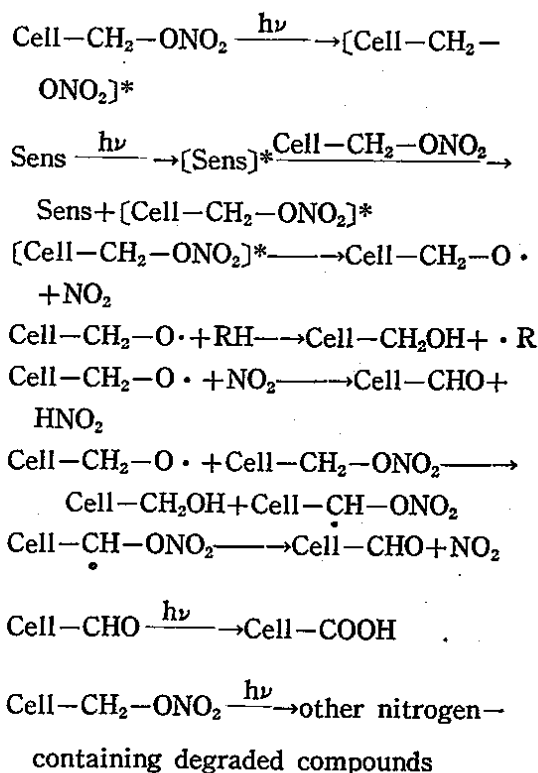
吸收，經過12天照光後，401eV的N元素線譜強度稍為增強，由此可以得知塗膜表面硝化纖維素的硝酸酯官能基受到光線之影響而破壞，而出現少量另一種含有N元素的劣化衍生物，此類含氮之劣化衍生物之正確化學結構尚有待進一步之證實。

比較硝化纖維素塗膜照光前與照光後 ESCA圖譜中C元素之線譜，很顯然地其形狀改變了，位於低電子結合能之C元素吸收強度減弱，而位於較高電子結合能之C元素吸收強度則明顯地增強。圖11為四個不同電子結合能之C元素相對含量之變化圖，硝化纖維素塗膜在照光前之C₁:C₂:C₃:C₄的含量比例為65.8:24.5:8.4:1.3，經過12天照光後則變為52.3:31.4:8.9:7.4，顯然地C₄的吸收強度隨著照光時間之增加而增強(圖12)，這表示硝化纖維素塗膜表面產生光氧化(photooxidation)反應而形成羧基(carboxylic, O=C—O)衍生物，此外C₂譜線的強度亦隨照光時間而增強，這可能是硝化纖維素塗料中之硝酸酯被還原成—C—OH及分子鏈中之acetal(O—C—O)結合鏈被氧化而形成C—O或O=C—O之產物，故C—O的含量增加，至於C₁譜線的強度經過4天的照光後並無明顯的改變，但經過長時間的照光後，即12天後，塗膜產生光氧化反應而使得C₁的強度減弱。比較氧元素之譜線變化，其強度隨照光時間增加而增強，但是寬度却變狹。

如果以波峰的高度來計量其強度，並將碳、氮及氧三元素之原子感受係數併入計量，則三元素相對含量之變化如表3所示。隨著照光時間之增長，碳元素之含量逐漸減少，而氧元素之含量則呈明顯的增加，很明顯地，硝化纖維素塗膜表面產生光氧化反應，至於氮元素之含量亦隨照光時間之增加而減少，經過4天照光後，其原來的3.5%降至1.1%，這是因為硝化纖維素之硝酸酯受到光氧化作用而產生改變，然而經過12天照光後，氮元素之含量稍為增加成爲2.0%，此乃因為塗膜表面產生了含氮的劣化衍生物，其電子結合能位於401eV(圖10)。

綜合以上ATR-IR與ESCA分析的結果得知，硝化纖維素塗料很容易受到波長大於275nm光線影響而產生劣化，其劣化反應主要為脫硝基反應(denitration)及光氧化反應(photooxidation)，硝化纖維素塗料吸收光之能量後，硝酸酯即產生光

分解(photochemical decomposition)，亦即將C—ONO₂還原成爲C—OH，甚至產生光氧化反應而產生羧酸類(carboxylic)衍生物及含氮元素的衍生物，同時分子鏈亦被分解。此外，硝化纖維素塗料內所含之醇酸樹脂，亦同樣地產生光氧化反應而劣化成羧酸類衍生物。



Sens : Sensitizers

[Sens]* : Excited sensitizers

Cell-CH₂-ONO₂ : Nitrocellulose

[Cell-CH₂-ONO₂]* : Excited nitrocellulose

五、結論

依據本研究之試驗結果得到下列二點結論：

1. ATR-IR與ESCA 為優良的非破壞性表面分析工具，使用十分方便，塗膜光劣化初期之表面化學變化可以很快地由此兩方法分析得知。
2. 硝化纖維素很容易受到光線之影響而劣化，由ATR-IR與ESCA的分析結果得知主要之劣化反應為脫硝基反應及光氧化反應，使得硝化纖維素之硝酸酯被分解，進而被氧化成羧酸類衍生物及含氮元素之劣化衍生物。

表 1. 硝化纖維素塗膜照光後之重量與厚度的變化

Table 1. Changes of weight and thickness of nitrocellulose lacquer after exposure to FS-40 sunlamp.

	Irradiation		Time, (days)		
	0	1	4	8	12
Film Weight (mg)	91	89	83	81	72
Film Thickness (μm)	11.2	10.2	9.9	8.7	8.5

表 2. 硝化纖維素 C_{1s} 分子結構之結合能及相對強度

Table 2. Binding energy and relative ratio for deconvoluted C_{1s} peak in the ESCA spectrum of nitrocellulose lacquer

	C_1	C_2	C_3	C_4
Binding Energy, eV	285.6	287.0	288.2	289.7
Δ , eV	—	1.4	2.6	4.1
FWHM	1.6	1.5	1.5	1.5
Relative Ratio, %	65.8	24.5	8.4	1.3
C_{1s} Molecule	C—H	C—O	O—C—O C=O C—ONO ₂	O—C=O

表 3. 硝化纖維素照光後 C_{1s} , N與O三元素相對含量變化

Table 3. Variations in the relative intensities of C_{1s} , O_{1s} and N_{1s} peaks of nitrocellulose lacquer irradiated under FS-40 sunlamp (Calculated based on peak height)

	Relative Intensity, %		
	No	N_N	N_O
Control	30.9	3.5	65.5
$h\nu$, 1 day	32.6	2.2	65.1
$h\nu$, 4 days	39.1	1.1	59.7
$h\nu$, 12 days	41.3	2.0	56.6

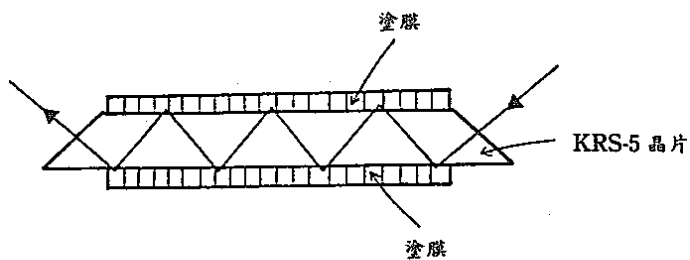


圖1. ATR-IR 的基本原理

Figure 1. Basic principle for attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-IR)

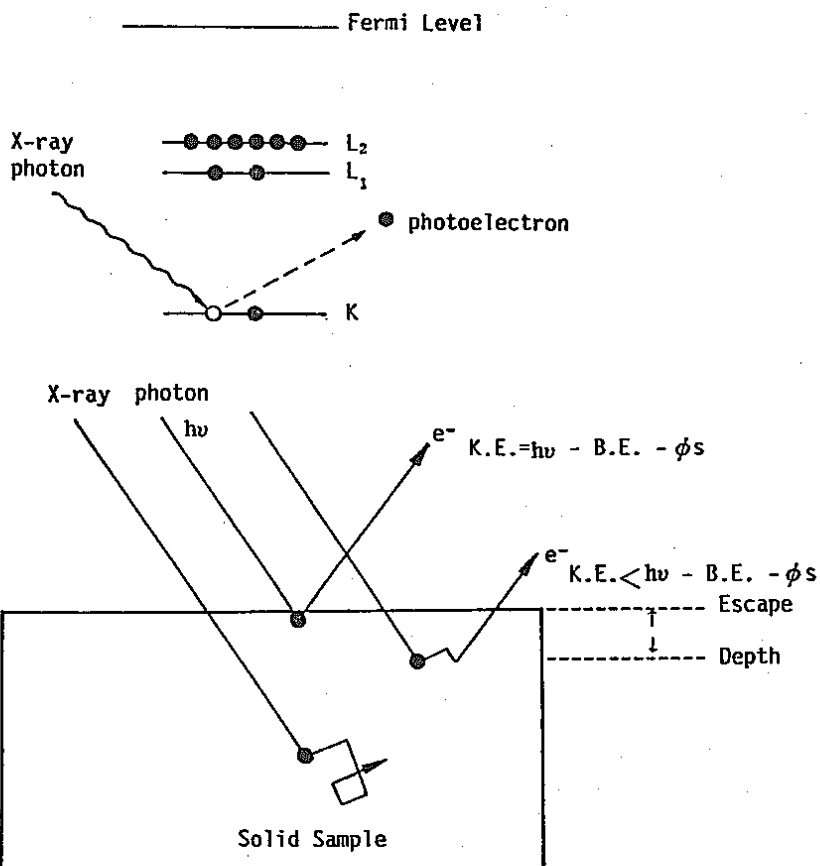


圖2. ESCA 的基本原理

Figure 2. Basic principle for electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA)

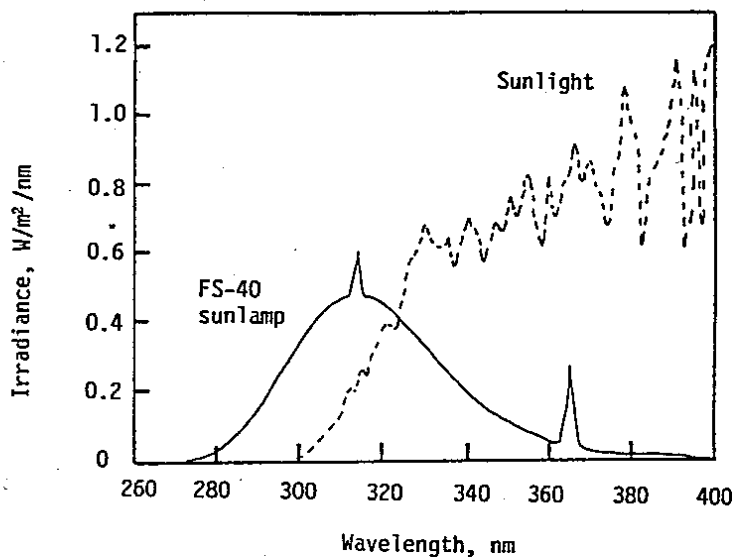


圖3. FS-40 太陽燈之能量分佈曲線

Figure 3. Spectral energy distribution of irradiation energy from FS-40 sunlamp

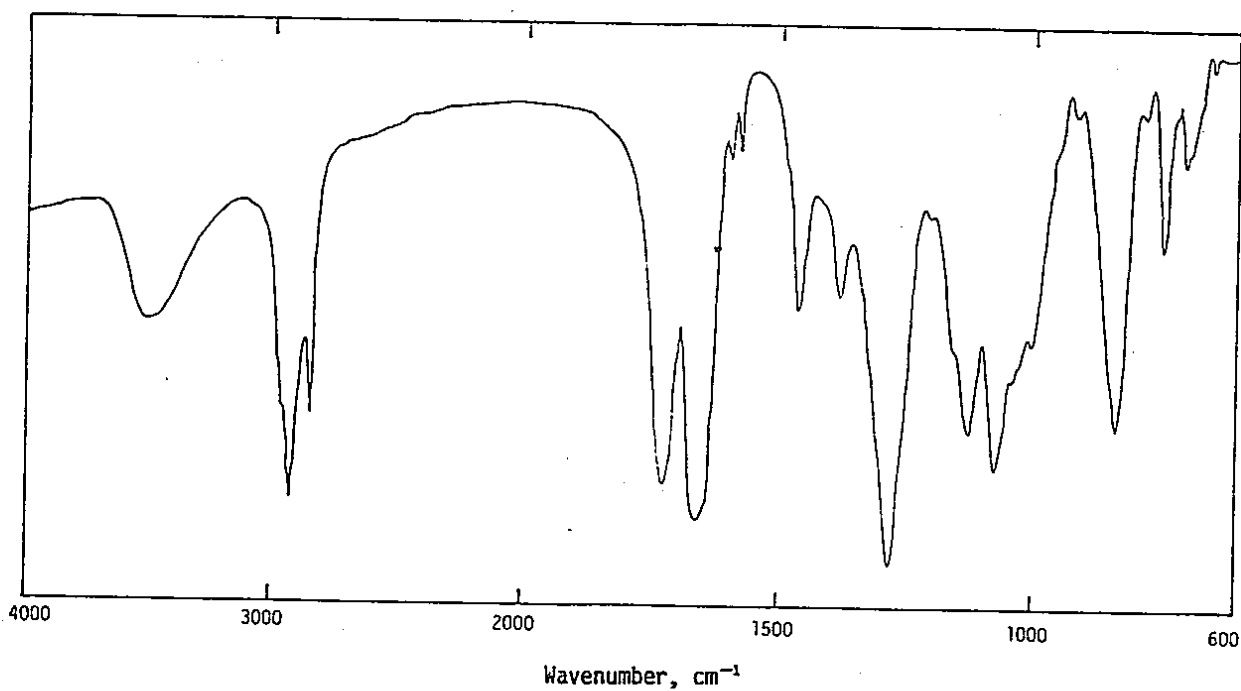


圖4. 硝化纖維素塗料的穿透式紅外線光譜

Figure 4. Transmission IR spectrum of nitrocellulose lacquer obtained by KBr disc.

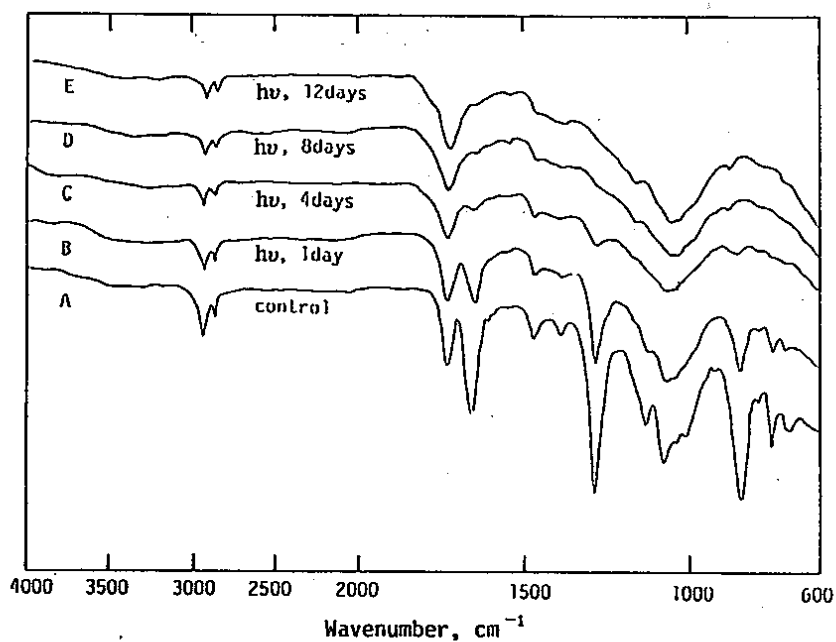


圖5. 硝化纖維素塗膜照光後之ATR紅外線光譜
Figure 5. ATR-IR spectra of nitrocellulose lacquer after exposure to FS-40 sunlamp

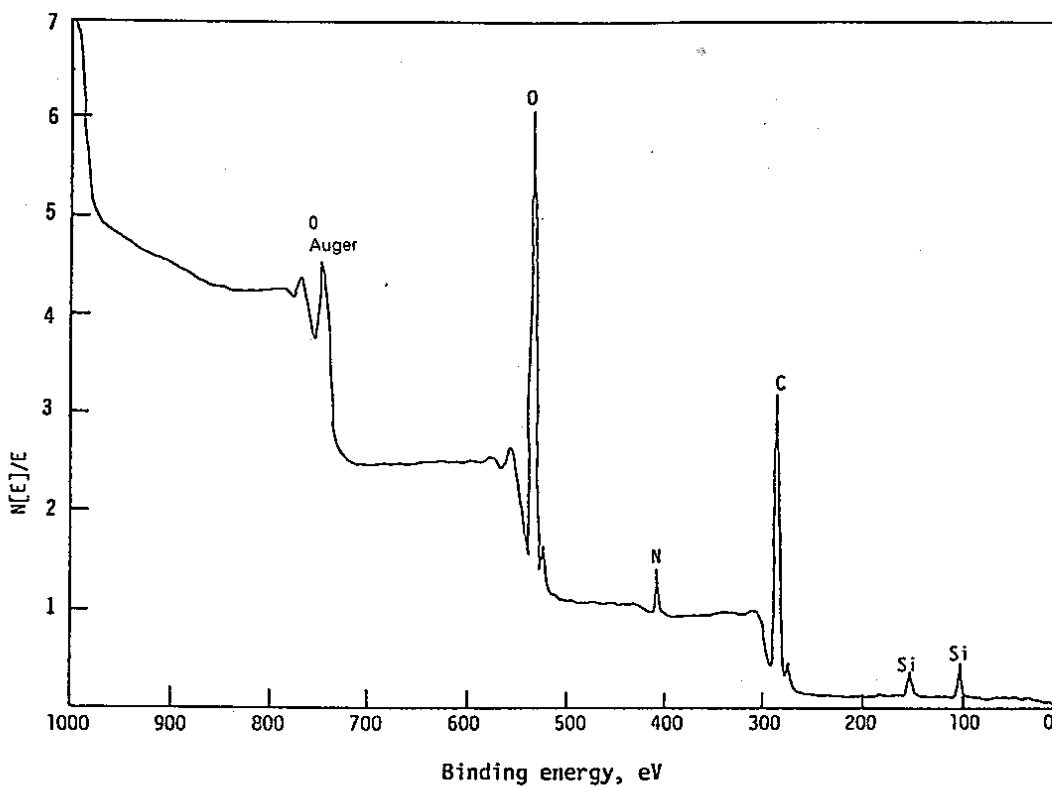


圖6. 硝化纖維素塗膜之ESCA粗勘圖譜
Figure 6. ESCA spectrum of nitrocellulose lacquer

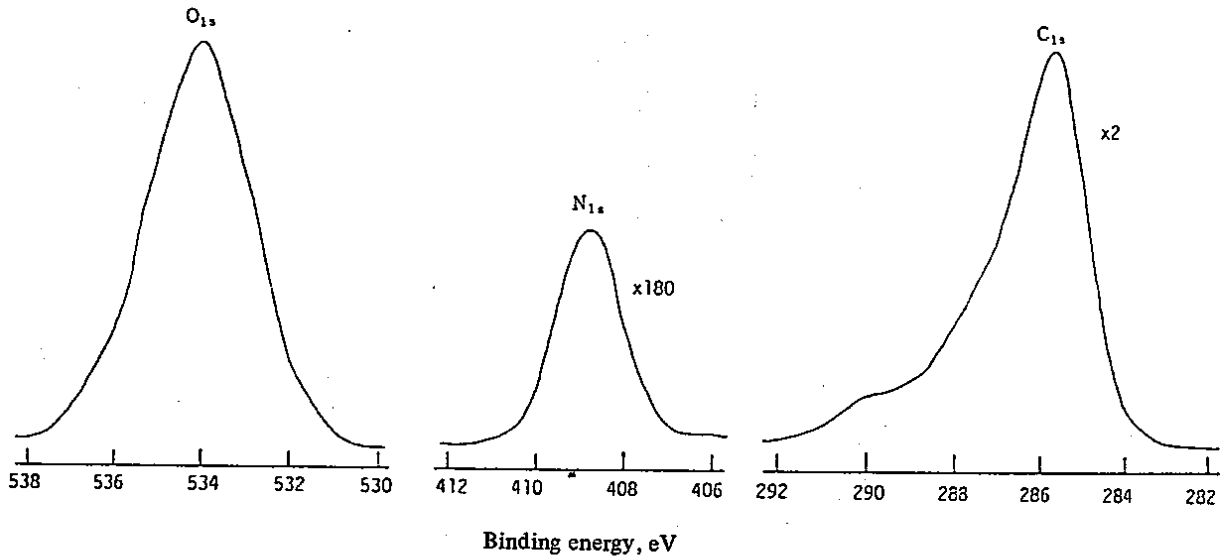


圖7.硝化纖維素塗料的ESCA細部圖譜

Figure 7. C_{1s} , N_{1s} and O_{1s} core-level spectra for nitrocellulose lacquer

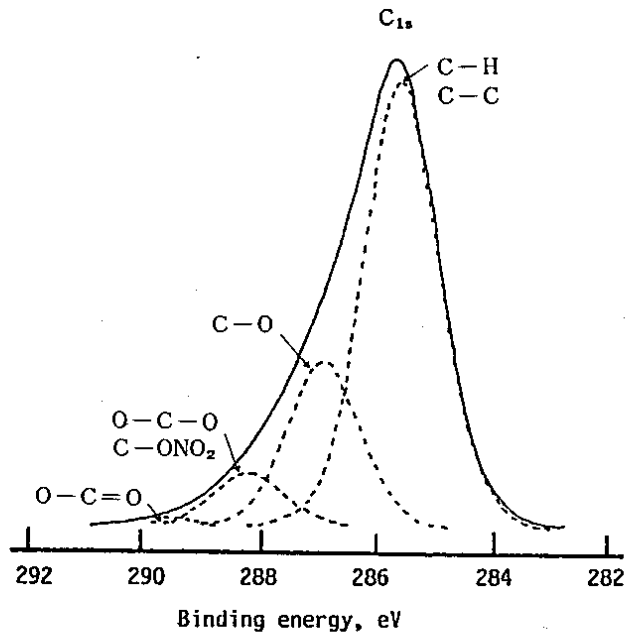


圖8.硝化纖維素 C_{1s} ESCA 譜線之電腦曲線擬合處理

Figure 8. Curve fitting of C_{1s} core level spectrum for nitrocellulose lacquer

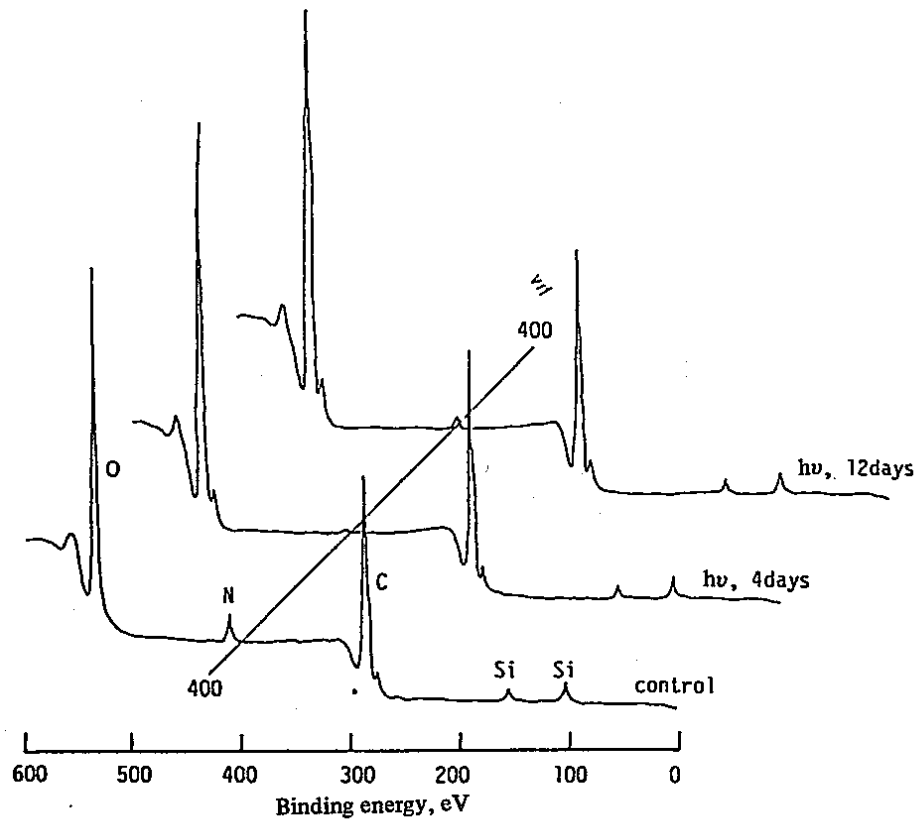


圖9.硝化纖維素照光後之ESCA粗勘圖譜
Figure 9. ESCA survey spectra of nitrocellulose lacquer irradiated under FS-sunlamp

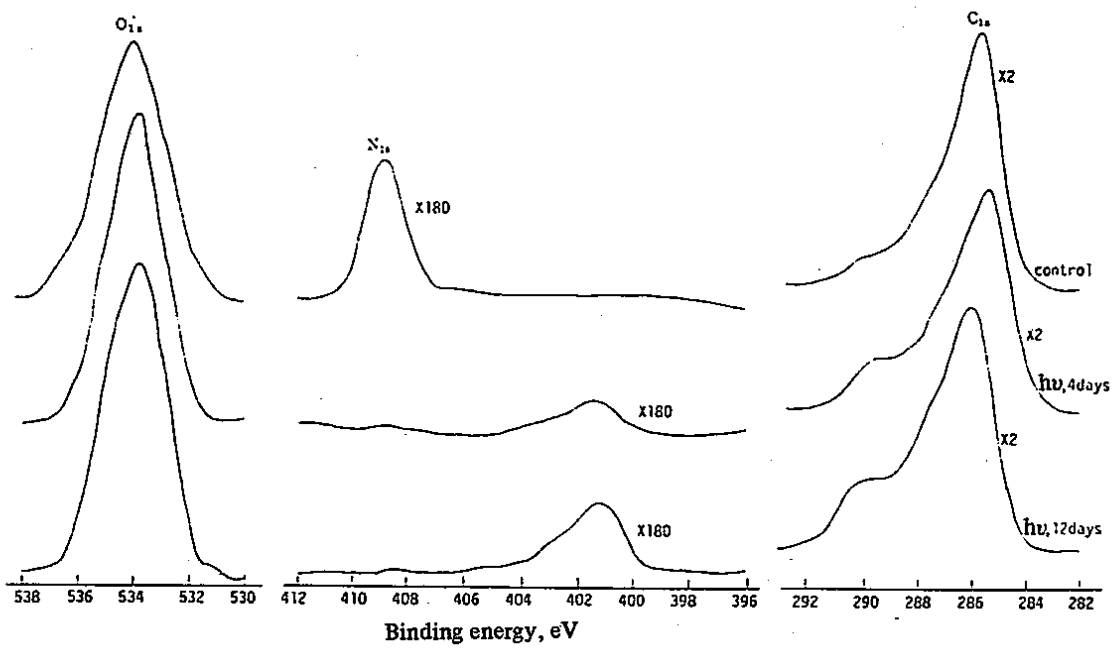


圖10.硝化纖維素照光後之ESCA細部圖譜
Figure 10. C_{1s}, N_{1s} and O_{1s} core levels for nitrocellulose lacquer irradiated under FS-40 sunlamp.

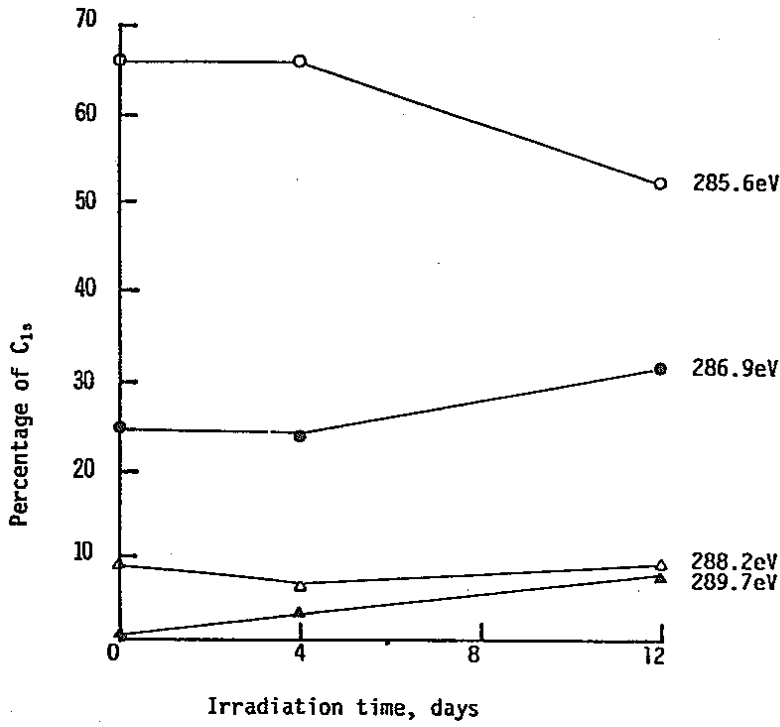


圖11.硝化纖維塗料照光後之 C_{1s} 波峯內分子結構含量之變化圖
Figure 11. Components of C_{1s} core level for nitrocellulose lacquer irradiated under FS-40 sunlamp.

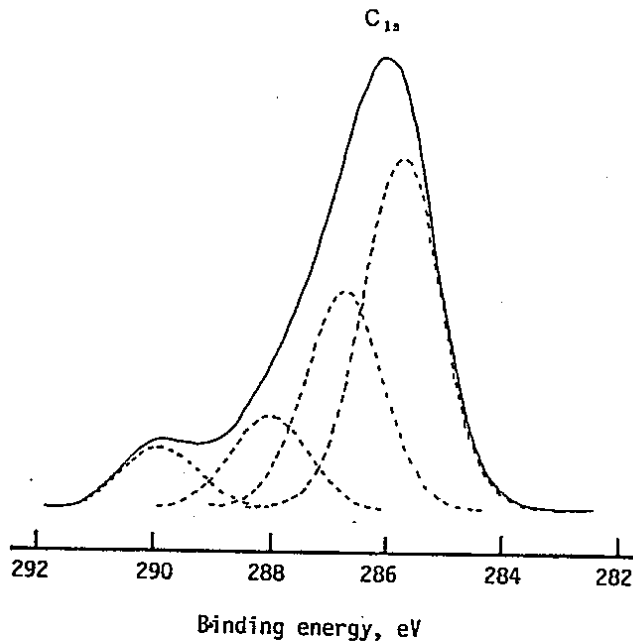


圖12.硝化纖維塗膜照光後之 C_{1s} 譜線的電腦曲線擬合處理

Figure 12. Curve fitting of C_{1s} core level of nitrocellulose lacquer irradiated under FS-40 sunlamp for 12 days.

引用文獻

- 張上鎮 1987. 木材用塗料耐久性之研究. 台灣省林業試驗所研究報告季刊. 2(4): 303~318。
- Baxter, B. H. and N. A. Puttnam. 1965. *Nature* 207: 288。
- Clark, D. T. 1978. in D. T. Clark & W. J. Feast eds' "Polymer Surface" Chapter 16. John Wiley & Sons, New York.
- Clark, D. T. 1981. in D. W. Dweight. etc. eds. "Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties." ACS Symposium Series No. 162, Chapter 17. Washington, D. C.
- Dilks, A. 1981. *J. of Polym. Sci: Polym. Chem. Ed. 19*: 2847~2860。
- Clark, D. T. and A. Harrison. 1981. *J. of Polym. Sci: Polym. Chem. Ed. 19*: 1945~1955
- Clark, D.T. 1982. *Pure & Appl. Chem.* 54(2): 415~438
- Clark, D. T. and H. S. Munro. 1982. *Polym. Degrad. Stab.* 4(6): 441~457
- Clark, D. T. and H. S. Munro. 1984. *Polym. Degrad. Stab.* 8(4): 195~221.
- Deley, J. P., R. J. Gigi, and A. J. Liotti. 1963. *Tappi.* 46(2): 188A~192A
- Hon, D. N.-S. and L. G. Tang. 1988 *J. Coating Techn.* 60(756): 73~76
- Iwamoto, R. and K. Ohta. 1984. *Applied Spectroscopy.* 38(3): 359~365
- Nguyen, T. and E. Byrd. 1987. *J. of Coating Techn.* 59(748): 39~44