

УДК 540.145

УПРОЩЕННЫЙ СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПРОДУКТОВ ЕГО ЧАСТИЧНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Л.А. Песин (1), И.В. Воинкова (1), С.Е. Евсюков (2),
И.В. Грибов (3), В.Л. Кузнецов (3), Н.А. Москвина (3)
e-mail: pesin@cspi.urc.ac.ru

(1) Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск, Россия

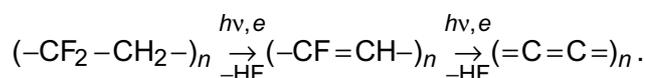
(2) instrAction GmbH, Donnersbergweg 1, D-67059 Ludwigshafen, Germany

(3) Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила 7 декабря 2004 г.

Введение

В работах [1, 2], посвященных исследованию электронной эмиссии поливинилиденфторида (ПВДФ), показана принципиальная возможность дегидрогалогенирования поверхности образца при воздействии на него рентгеновского излучения и потока электронов. Высокий вакуум, достигаемый в камере фотоэлектронного спектрометра, препятствует окислению карбонизируемой поверхности, которое неизбежно при химическом дегидрофторировании ПВДФ [3]. Обнаруженный эффект открывает перспективу разработки нового метода синтеза одномерного углерода (карбина). Этот метод уместно назвать радиационной карбонизацией, так как полное дегидрофторирование инициируется в результате двухстадийной ионизации атомов, формирующих структуру исходного полимера. По нашему мнению, этот процесс можно представить в виде последовательности следующих реакций:



На первом этапе образуются звенья с фторзамещенной полиеновой структурой. На втором — происходит ионизация атомов этих звеньев, которая способствует образованию фрагментов линейно упорядоченного углерода. Случайный характер попадания фотонов и электронов в некоторый участок длинной полимерной цепи усложняет реальный процесс карбонизации, что приводит к сосуществованию всех трех типов звеньев в пределах не только всего материала, но даже одной и той же цепи.

Для оценки общего уровня и динамики карбонизации поверхности полимера важное значение имеет измерение относительной концентрации фтора и углерода. Это достаточно сложная процедура. Во-первых, она требует непрерывной, последовательной регистрации фотоэлектронных спектров остовных электронов углерода и фтора. Во-вторых, поскольку кинетическая энергия C1s- и F1s-фотоэлектронов отличается приблизительно в 1,5 раза, необходим учет различной длины их свободного пробега в веществе мишени и, соответственно, различной толщины анализируемого слоя поверхности. В-третьих, сечения фотоионизации C1s- и F1s-атомных оболочек существенно различны, что также необходимо учитывать для правильного

определения химического состава [4]. Помимо этого следует знать функцию пропускания спектрометра, определение которой требует достаточно трудоемких специальных измерений [5]. Поиски более простых способов измерения относительной концентрации фтора актуальны для сокращения времени регистрации спектров и уменьшения продолжительности и сложности их обработки.

Мы предлагаем более простой способ, при котором непрерывно регистрируются лишь остовные спектры C1s-линии. Он основан на существовании сильного химического сдвига C1s-линии в сторону больших энергий связи для тех атомов углерода, которые химически связаны одновременно с двумя атомами фтора ($\approx 4,5$ эВ) [1, 2, 6]. Вследствие этого эффекта C1s-линия исходного полимера имеет ярко выраженный дублетный характер [1, 2, 7]. При дегидрофторировании относительная интенсивность пиков дублета изменяется, так как при уменьшении CF₂-комплексов увеличивается число атомов углерода, связанных только с атомами углерода или лишь с одним атомом фтора. Эти изменения должны отражать уменьшение концентрации фтора на поверхности образца и могут быть использованы для ее измерения.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методика эксперимента по радиационному дегидрофторированию и первичные данные, использованные для обработки, описаны в [2]. Концентрация фтора по отношению к углероду в различные промежутки времени эксперимента определялась традиционным способом из отношения интегральных интенсивностей остовных линий фтора и углерода с учетом функции пропускания, сечения фотоионизации C1s- и F1s-оболочек, различия кинетических энергий C1s- и F1s-фотоэлектронов и коррекции немонахроматичности возбуждающего рентгеновского излучения. Зависимость отношения интегральных интенсивностей F1s- и C1s-линий, пропорционального концентрации фтора, от времени радиационной карбонизации представлена на рис. 1 (экспериментальные значения обозначены крупными кружками).

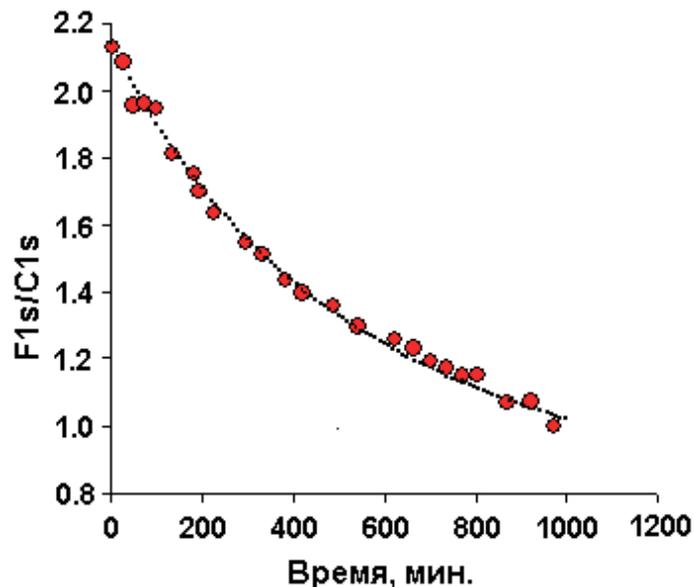


Рис. 1. Зависимость отношения интегральных интенсивностей F1s- и C1s-линий от времени радиационной карбонизации

На рис. 2 приведена временная зависимость отношения h_2/h_1 пиковых интенсивностей линий дублета C1s-линии (совокупность точек 1). Интенсивность дублета h_2 и h_1 пропорциональна концентрации, соответственно CF₂-групп и атомов углерода, связанных только с углеродом и водородом в исследуемом слое поверхности. Обращает внимание очень близкое подобие формы монотонно спадающих кривых на рис. 1 и 2. На рис. 3 показана зависимость отношения пиков дублета от относительной концентрации фтора. Из рисунка следует, что эта зависимость близка к линейной. Использование ее для последующих исследований позволит существенно упростить процедуру измерения относительной концентрации фтора.

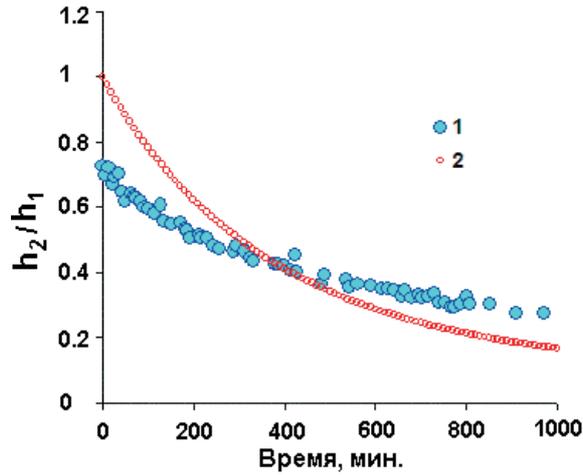


Рис. 2. Отношение интенсивностей пиков дублета C1s-линии и результат модельного расчета по формуле 5 (соответственно 1 и 2)

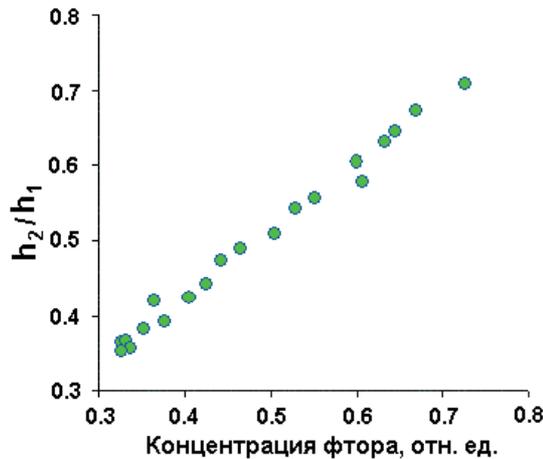


Рис. 3. Зависимость отношений пиков дублета от относительной концентрации фтора

Тем не менее, причина такого близкого подобия формы кривых на рис. 1 и 2 не ясна. Решение дифференциальных уравнений, подобных тем, которые описывают явление двухстадийного радиоактивного распада, приводят к следующим результатам. Число CF₂- групп N₁ убывает со временем по закону:

$$N_1 = N_0 \cdot \exp(-\lambda t), \tag{1}$$

где N₀ — первоначальное количество CF₂-групп, причем N₀ = N_c/2 (N_c — постоянное количество атомов углерода в исследуемом слое образца); λ — вероятность превращения CF₂ → CF.

Число CF-групп N₂ зависит от времени по закону:

$$N_2 = \frac{\lambda N_0}{\lambda_1 - \lambda} (e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_1 t}), \tag{2}$$

где λ₁ — вероятность превращения CF → C.

Тогда число атомов фтора N_F зависит от времени следующим образом:

$$N_F = 2N_1 + N_2,$$

где N₁ и N₂ определяются в любой момент времени из уравнений (1) и (2), т. е.:

$$N_F = N_0 \left[2e^{-\lambda t} + \frac{\lambda}{\lambda_1 - \lambda} e^{-\lambda t} - \frac{\lambda}{\lambda_1 - \lambda} e^{-\lambda_1 t} \right].$$

Следовательно, зависимость относительной концентрации фтора от времени имеет вид:

$$\frac{N_F}{N_C} = \frac{1}{2} \left[\left(2 + \frac{\lambda}{\lambda_1 - \lambda} \right) e^{-\lambda t} - \frac{\lambda}{\lambda_1 - \lambda} e^{-\lambda_1 t} \right]. \quad (3)$$

Очевидно, что при $t=0$, $N_F/N_C=1$, что и следует из химической формулы ПВДФ.

Число атомов углерода N_3 , химически связанных только с углеродом и водородом зависит от времени радиационной карбонизации по закону:

$$N_3 = N_0 \left[2 - \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_1 - \lambda} \right) e^{-\lambda t} + \frac{\lambda}{\lambda_1 - \lambda} e^{-\lambda_1 t} \right]. \quad (4)$$

Естественно предположить, что интенсивность первого пика дублета h_1 пропорциональна N_3 .

Проведенные вариации параметров λ и λ_1 позволили произвести подгонку уравнения (3) к экспериментально наблюдаемой зависимости отношения интегральных интенсивностей пиков C1s и F1s, пропорционального относительной поверхностной концентрации фтора (рис. 1, маленькие точки). При реализованной в эксперименте постоянной интенсивности фотонов и вторичных электронов $\lambda=0,0025 \text{ мин}^{-1}$, а $\lambda_1=0,00022 \text{ мин}^{-1}$. Это означает, что вероятность $\text{CF}_2 \rightarrow \text{CF}$ превращения более чем на порядок превышает таковую $\text{CF} \rightarrow \text{C}$ трансформации. Поскольку, согласно уравнению (2), в процессе дегидрофторирования количество CF-групп увеличивается, растет и интенсивность соответствующего C1s-пика, который должен быть расположен посередине между главным пиком и его CF₂-дублетом [6]. Экспериментально этот пик нами не наблюдался, т. к. спектры снимались при большой энергии пропускания спектрометра, которая необходима вследствие высокой скорости модификации формы спектра [2]. Этот «виртуальный» пик увеличивает ширину и пиковую интенсивность двух наблюдаемых пиков [2]. Последний параметр должен увеличиваться на одинаковую величину, соответствующую интенсивности C1s-пика при энергии $\sim 2,3 \text{ эВ}$ от максимума. Считая пик в данном энергетическом интервале симметричным, мы определили эту величину. Она пропорциональна максимальной пиковой интенсивности, причем коэффициент пропорциональности составляет $k=0,16 \pm 0,03$. Отношение пиковых интенсивностей двух наблюдаемых пиков h_2^*/h_1^* может быть выражено уравнением:

$$\frac{h_2^*}{h_1^*} = \frac{N_1 + kN_2}{N_3 + kN_2}. \quad (5)$$

На основании формулы 5 была рассчитана модельная зависимость, которая для удобства сравнения с экспериментальными данными также помещена на рис. 2 (кривая 2). Из рис. 2 видно, что сходство совокупности точек 1 и расчетной кривой 2 лишь качественное, что не позволяет объяснить практически линейную зависимость на рис. 3. Это несоответствие демонстрирует необходимость уточнения предложенной модели радиационной карбонизации, но не препятствует практическому использованию выявленных экспериментальных закономерностей для упрощения химического анализа продуктов дефторирования ПВДФ.

Заключение

1. Предложен упрощенный способ измерения поверхностной концентрации фтора в ПВДФ и продуктах его карбонизации, основанный на измерениях РФЭС C1s-линии углерода.
2. Предложена математическая модель радиационной карбонизации ПВДФ, позволяющая определить кинетические параметра процесса, но требующая уточнения.
3. Вероятность отщепления одного атома фтора от группы CF₂ более чем на порядок превышает таковую для группы CF.

Список литературы

1. Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T. Effect of X-rays on Poly(vinylidene fluoride) in X-ray Photoelectron Spectroscopy // *Applied Polymer Science*, 1998. Vol. 67. P. 2125—2129.
2. Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L., Evsyukov S.E., Moskvina N.A., and Margamov I.G. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly(vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements // *Chem. Phys. Lett.*, 2003. Vol. 372, № 5—6. P.825—830.
3. Маргамов И.Г., Евсюков С.Е., Песин Л.А., Байтингер Е.М., Семочкин П.С., Грибов И.В., Москвина Н.А., Кузнецов В.Л. Инфракрасные спектры карбиноидных пленок, получаемых химическим путем // *Журнал прикладной химии*, 2003. Т. 76, № 1. С.128—132.
4. Elliott I., Doyle C., Andrade F.D. Calculated core-level sensitivity factors for quantitative XPS using an HP5950B spectrometer // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1983. Vol. 28. P. 303—316.
5. Соколов О.Б., Кузнецов В.Л. Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора // *Челябинск. ЧПИ*, 1990. 60 с.
6. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.Сиха. М.: Мир, 1987.
7. Kudryavtsev Yu.P., Evsyukov S.E., Babaev V.G., Guseva M.B., Khvostov V.V., Krechko L.M. Oriented carbyne layers // *Carbon*, 1992. Vol. 30, № 2. P. 213—221.