

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов П. В. Пленки как особое состояние твердого тела.— В кн.: Полимерные пленочные материалы / Под ред. Гуля В. Е. М.: Химия, 1976, с. 19.
2. Козлов П. В., Коростылев Б. Н. Исследование макроструктуры эфироцеллюлозных пленок.— Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 3, с. 653.
3. Гуль В. Е., Роговая Э. М. Новый метод электронно-микроскопического исследования структуры пленочных материалов.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 2, с. 366.
4. Van Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 194.
5. Интегральная оптика / Под ред. Тамира Т. М.: Мир, 1978, с. 35.
6. Гончаренко А. М., Редько В. П. Введение в интегральную оптику. Минск: Наука и техника, 1975, с. 38.
7. Зленко А. А., Лындиг Н. М., Сычугов В. А., Тищенко А. В., Шипуло Г. П. Исследование параметров плоских оптических волноводов, полученных методом ионного обмена в стекле.— Квантовая электроника, 1979, т. 6, № 5, с. 1043.
8. White J. M., Heidrich P. F. Optical waveguide refractive index profiles determinated from measurement of mode indices: a simple analysis.— Appl. Opt., 1976, v. 15, № 1, p. 151.
9. Wei J. S., Westwood W. D. A new method for determining thin-film refractive index and thickness using guided optical waves.— Appl. Phys. Letters, 1978, v. 32, № 12, p. 819.
10. Stewart G., Millar C. A., Laybourn P. J. R., Wilkinson C. D. W., De la Rue R. M. Planar optical waveguides formed by silver-ion migration in glass.— IEEE, J. Quant. Electron., 1977, v. QE-13, № 4, p. 192.
11. Hocker G. B., Burns W. K. Modes in diffused optical waveguides of arbitrary index profile.— IEEE, J. Quant. Electron., 1975, v. QE-11, № 6, p. 270.

Могилевское отделение
Института физики АН БССР

Поступила в редакцию
30.VI.1980

WAVEGUIDE METHOD OF THE STUDY OF STRUCTURAL LAYER HETEROGENEITY IN POLYMER FILMS

Bortsov V. I., Sushkov V. I.

Summary

The waveguide technique for the study of structural layer heterogeneity in polymer film materials is proposed. This method permits to found the refraction index of isotropic and anisotropic polymer films with high accuracy and to determine the gradients of the refraction index and of anisotropy on the film section.

УДК 541.64 : 543.51

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИДЕЙТЕРОЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ВТОРИЧНО-ЭМИССИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Tанцырев Г. Д., Половоцкая М. И.

На примере образцов, приготовленных из обычного и полностью дейтерированного полистиленов, рассмотрены возможности определения состава полимерных смесей методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Показано, что в тех случаях, когда смесь не является гомогенной, т. е. образец имеет зернистую структуру, вторично-эмиссионный масс-спектр представляет собой суперпозицию масс-спектров чистых компонентов, линейную относительно их объемных концентраций в образце. Метод позволяет определять состав смеси с точностью 3—4 отн.%; для анализа требуется $\sim 10^{-6}$ г образца.

В настоящее время широкое применение получили композиционные материалы, представляющие собой смесь нескольких полимеров. В процессе получения этих материалов возникает задача контроля их состава. Цель настоящей работы — выяснение возможностей метода масс-спектрометрии вторичных ионов при решении таких аналитических задач.

Исследовали семь модельных смесей обычного и полностью дейтерированного ПЭ различных составов. Для приготовления смесей использовали ПЭ высокой плотности марки «Manolene 6002» и полидейтероэтилен (ПДЭ) фирмы «Изотоп» с содержанием дейтерия в образце 98,0 ат.%. Образцы приготавливали растворением обоих полимеров в кипящем *m*-ксилоле (концентрация полимеров в растворе не превышала 0,1 вес.%) в течение 10 мин с последующим высаживанием пленки смеси полимеров из раствора на никелевую подложку, находящуюся при комнатной температуре.

Таблица 1

Вторично-эмиссионные масс-спектры ПЭ, ПДЭ и смесей ПЭ и ПДЭ разных составов

<i>m/e</i>	ПЭ	ПДЭ	Содержание ПЭ, мол. %						
			5,0	9,9	25,0	49,2	75,2	89,9	95,0
			Образец, №						
			1	2	3	4	5	6	7
15	5	0,3	0,6	1,1	1,0	1,5	2,5	2,8	3,8
18	-	1,6	1,9	2,4	1,2	1,2	0,5	0,4	0,2
27	23	1,9	2,7	4,8	5,5	10,0	16,0	18,0	22,0
29	12	3,2	3,5	5,6	5,7	8,3	9,5	9,2	9,1
30	-	15,0	16,0	16,0	11,0	9,5	3,9	4,0	2,0
34	-	8,6	8,2	7,5	6,1	4,1	1,4	1,3	0,6
39	16	1,3	2,9	4,0	4,3	7,9	12,0	16,0	16,0
41	20	3,4	3,8	6,4	8,8	12,0	18,0	17,0	18,0
42	3	12,0	13,0	15,0	10,0	9,0	5,6	5,2	3,8
43	8	2,2	1,8	2,9	4,4	5,9	7,6	5,7	5,8
46	-	20,0	18,0	15,0	14,0	8,8	3,4	2,9	1,3
50	-	9,0	8,0	6,0	6,6	3,6	1,8	1,6	1,4
53	4	0,6	0,6	0,9	1,4	2,1	3,1	3,6	4,0
55	8	0,9	1,0	1,3	3,8	5,6	8,3	6,7	7,1
57	3	1,1	1,0	1,1	2,2	2,4	3,1	2,1	2,2
58	-	3,3	3,3	2,5	2,4	1,5	0,7	1,1	0,6
62	-	11,0	8,6	5,6	7,6	4,0	1,5	1,4	0,8
66	-	4,5	4,1	2,4	3,4	1,8	1,3	1,1	1,1

Таблица 2

Характеристика гомогенности смешения ПЭ и ПДЭ

Образец, №	(α_{xi}) _{ср}	$c_{ПЭ}/c_{ПДЭ}$	Образец, №	(α_{xi}) _{ср}	$c_{ПЭ}/c_{ПДЭ}$
1	$0,074 \pm 0,012$	0,05	5	$0,488 \pm 0,103$	3,00
2	$0,128 \pm 0,014$	0,11	6	$0,535 \pm 0,240$	8,80
3	$0,259 \pm 0,037$	0,34	7	$0,991 \pm 0,525$	19,00
4	$0,282 \pm 0,063$	0,98			

Масс-спектры вторичных ионов исследуемых образцов записывали на приборе, описанном в работе [1]. Мишень бомбардировали атомами аргона с энергией $4 \cdot 10^{-16}$ Дж и плотностью пучка 10^{14} атом/с·м², температура мишени $\sim 150^\circ$.

В табл. 1 приведены вторично-эмиссионные масс-спектры всех исследованных смесей и спектры исходных полимеров ПЭ и ПДЭ. Спектры нормированы по сумме интенсивностей всех линий, содержащихся в таблице. Воспроизводимость спектров составляла 5–7%.

В работе [2] было установлено, что вторичные ионы $C_nH_{2n+1}^+$ ($n=1, 2, 3$), эмитирующие из ПЭ, образуются в результате процесса типа $C_nH_{2n}^++H \rightarrow C_nH_{2n+1}^+$, в котором осколок $C_nH_{2n}^+$ и атом H могут образоваться как из одной и той же макромолекулы, так и из разных макромолекул.

На основании этого механизма образования вторичных ионов, для рассматриваемых смесей величины отношений интенсивностей линий, соответствующих ионам $C_nD_{2n+1}^+$ и $C_nD_{2n}H^+$, должны определяться следующими выражениями:

$$\chi_1 = \frac{I_{CD_2H^+}}{I_{CD_3^+}} = \frac{3c_H + \alpha}{1 - c_H} \quad \chi_2 = \frac{I_{C_2D_4H^+}}{I_{C_2D_5^+}} = \frac{5c_H + \alpha}{1 - c_H} \quad \chi_3 = \frac{I_{C_3D_6H^+}}{I_{C_3D_7^+}} = \frac{7c_H + \alpha}{1 - c_H}, \quad (1)$$

где c_H – концентрация атомов H в ПДЭ по отношению к общему количеству атомов H в нем; $\alpha = c_{ПЭ}/c_{ПДЭ}$; $c_{ПЭ}$ и $c_{ПДЭ}$ – мольные концентрации соответственно ПЭ и ПДЭ в смеси.

По оценкам работы [3] размер «горячего пятна», в котором происходит образование вторичных ионов, составляет несколько нм. Если компоненты смеси не образуют зерен, размеры которых заметно превышают размер горячего пятна, то по измеренным значениям χ с помощью выражений (1) могут быть определены величины α для каждого образца, а значит и составы смесей. Если же смесь ПЭ и ПДЭ имеет зернистую структуру, то образование ионов типа $C_nD_{2n}H^+$ может происходить только на границах зерен, и величины α должны быть меньше $c_{ПЭ}/c_{ПДЭ}$.

В табл. 2 приведены значения α , рассчитанные по формулам (1), и величины отношений $c_{ПЭ}/c_{ПДЭ}$. Видно, что удовлетворительное согласие между значениями α и величинами отношений $c_{ПЭ}/c_{ПДЭ}$ наблюдается лишь для образцов, содержащих

небольшие (до 10 мол.%) количества ПЭ. Этот факт свидетельствует о том, что при увеличении концентрации ПЭ в смесях становится заметной раздельная выкристаллизация компонентов и смесь приобретает зернистую структуру.

Следует отметить, что степень различия в значениях α и $\beta_{\text{ПЭ}}/\beta_{\text{ПДЭ}}$ позволяет качественно судить о размере зерен: чем больше значение α отличается от $\beta_{\text{ПЭ}}/\beta_{\text{ПДЭ}}$, тем крупнее зерна.

Полученный вывод согласуется с результатами работы [4], в которой при исследовании сокристаллизации ПЭ и ПДЭ из растворов полимеров в *m*-ксилоле на примере смесей трех различных составов (ПЭ : ПДЭ = 10 : 90; 50 : 50; 90 : 10) было показано, что вследствие различия в температурах плавления ПЭ и ПДЭ скорость кристаллизации ПЭ превышает скорость кристаллизации ПДЭ, результатом чего является сегрегация компонентов.

Посмотрим теперь, каким образом может быть определен состав смесей, имеющих зернистую структуру, когда размеры зерен во много раз превосходят размеры горячего пятна. Будем считать, что все зерна имеют приблизительно один и тот же размер, плотно упакованы и имеют форму, близкую к кубической. Рассмотрим тонкий приповерхностный слой толщиной δ , из которого эмиттируют вторичные ионы. Толщина этого слоя, как уже говорилось, не превышает нескольких нм. В этом случае на поверхности образца будет два типа включений (рисунок): I – зерно, образованное молекулами одного компонента, не пронизывает рассматриваемый слой насквозь, II – зерно проходит через всю толщину слоя. При $a \gg \delta$, где a – характерный размер зерна, первый тип включений будет преобладать, так как при случайному рассечении зерна на ломтики толщиной δ вероятность отрезать ломтик толщиной δ пропорциональна $(a-2\delta)$, а вероятность получить ломтик меньшей толщины пропорциональна 2δ ; так как в нашем случае величина δ очень мала, включениями второго типа можно пренебречь.

Очевидно, состав образца будет охарактеризован правильно только в том случае, если мы обследуем достаточно большой участок поверхности, т. е. должно выполняться условие $S \gg a^2$, где S – площадь участка мишени, который облучается бомбардирующими частицами.

На основании высказанного, для интенсивности какой-либо линии i во вторично-эмиссионном масс-спектре зернистого образца можно записать следующее выражение:

$$I_i^{\text{см}} = S_{\text{ПЭ}} R_{\text{ПЭ}} \beta_i^{\text{ПЭ}} + S_{\text{ПДЭ}} R_{\text{ПДЭ}} \beta_i^{\text{ПДЭ}},$$

где $I_i^{\text{см}}$ – интенсивность i -й линии в спектре смеси, $S_{\text{ПЭ}}$ и $S_{\text{ПДЭ}}$ – доля поверхности, занятая соответственно ПЭ и ПДЭ, j – плотность бомбардирующего пучка; $R_{\text{ПЭ}}$ и $R_{\text{ПДЭ}}$ – коэффициенты вторичной ионной эмиссии из ПЭ и ПДЭ; $\beta_i^{\text{ПЭ}}$ и $\beta_i^{\text{ПДЭ}}$ – относительные интенсивности i -й линии во вторично-эмиссионных масс-спектрах ПЭ и ПДЭ соответственно. Можно считать, что глубина проникновения бомбардирующих частиц в ПЭ и ПДЭ одинакова, тогда $v_{\text{ПЭ}} = \delta S_{\text{ПЭ}}$

$$v_{\text{ПДЭ}} = \delta S_{\text{ПДЭ}} \text{ и } v_{\text{ПЭ}}/v_{\text{ПДЭ}} = S_{\text{ПЭ}}/S_{\text{ПДЭ}},$$

где $v_{\text{ПЭ}}$ и $v_{\text{ПДЭ}}$ – объемные доли ПЭ и ПДЭ в рассматриваемом слое. Если облучается достаточно большой участок поверхности образца, т. е. выполняется условие $S \gg a^2$, то $v_{\text{ПЭ}}/v_{\text{ПДЭ}} = V_{\text{ПЭ}}/V_{\text{ПДЭ}}$, где $V_{\text{ПЭ}}$ и $V_{\text{ПДЭ}}$ – объемные доли или объемные концентрации ПЭ и ПДЭ в образце в целом.

Следовательно, можно записать

$$I_i^{\text{см}} \sim V_{\text{ПЭ}} R_{\text{ПЭ}} \gamma_i^{\text{ПЭ}} + V_{\text{ПДЭ}} R_{\text{ПДЭ}} \gamma_i^{\text{ПДЭ}}$$

Для интенсивностей линий, нормированных по полному току, в масс-спектре смеси будем иметь

$$\beta_i^{\text{см}} = V_{\text{ПЭ}} R_{\text{ПЭ}} \beta_i^{\text{ПЭ}} + V_{\text{ПДЭ}} R_{\text{ПДЭ}} \beta_i^{\text{ПДЭ}} \quad (2)$$

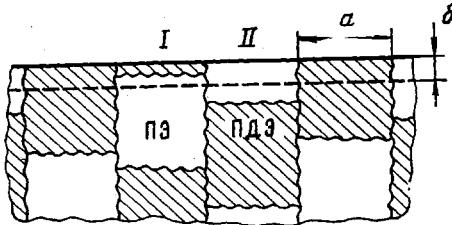
Таким образом, вторично-эмиссионный масс-спектр смеси, имеющей зернистую структуру, представляет собой суперпозицию масс-спектров индивидуальных веществ, линейную относительно их объемных концентраций.

Зная объемные концентрации, нетрудно рассчитать весовые и мольные концентрации компонентов по формулам

$$c_{\text{ПЭвес}} = \frac{V_{\text{ПЭ}} \rho_{\text{ПЭ}}}{V_{\text{ПЭ}} \rho_{\text{ПЭ}} + V_{\text{ПДЭ}} \rho_{\text{ПДЭ}}}; \quad c_{\text{ПДЭвес}} = 1 - c_{\text{ПЭвес}}$$

$$c_{\text{ПЭмол}} = \frac{V_{\text{ПЭ}} \rho_{\text{ПЭ}}}{V_{\text{ПЭ}} \rho_{\text{ПЭ}} + (M_{\text{ПДЭ}}/M_{\text{ПЭ}}) V_{\text{ПДЭ}} \rho_{\text{ПДЭ}}}$$

$$c_{\text{ПДЭмол}} = 1 - c_{\text{ПЭмол}},$$



Расчет состава зернистого образца

Таблица 3
Результаты определения состава смесей ПЭ и ПДЭ

Образец, №	$c_{\text{ПЭ}_{\text{и}}}$, мол. %	$c_{\text{ПДЭ}_{\text{р}}}$, мол. %	$\Delta = \frac{ c_{\text{ПЭ}_{\text{и}}} - c_{\text{ПДЭ}_{\text{р}}} }{c_{\text{ПЭ}_{\text{и}}}}$
1	5,0	2,6	0,48
2	9,9	10,2	0,03
3	25,0	25,3	0,01
4	49,2	50,2	0,02
5	75,2	78,2	0,04
6	89,9	86,0	0,04
7	95,0	97,0	0,02

где $\rho_{\text{ПЭ}}$ и $\rho_{\text{ПДЭ}}$ — плотности, а $M_{\text{ПЭ}}$ и $M_{\text{ПДЭ}}$ — молекулярные массы ПЭ и ПДЭ соответственно.

Полученные выражения справедливы и в том случае, когда зерна в образце различаются по своему размеру и имеют произвольную форму. В этом случае условие $a \gg b$ должно выполняться для самых мелких зерен, а условие $S \gg a^2$ — для самых крупных зерен. Если S велико, то среднестатистический состав слоя Sb будет таким же, как и состав образца в целом, вне зависимости от того, какую форму имеют отдельные зерна.

Для определения составов исследуемых образцов было использовано выражение (2), при этом полагали, что $R_{\text{ПЭ}}=R_{\text{ПДЭ}}$, $\rho_{\text{ПЭ}}=\rho_{\text{ПДЭ}}$, $M_{\text{ПДЭ}}/M_{\text{ПЭ}}=1,14$, а β_i рассчитывали из спектров чистых компонентов. Для каждого образца составляли систему линейных уравнений, причем число уравнений в системе соответствовало количеству линий в масс-спектрах, приведенных в табл. 1. Результаты решения таких систем уравнений методом наименьших квадратов приведены в табл. 3. Видно, что для всех образцов смесей, за исключением образца 1, содержащего наименьшее количество ПЭ, имеется хорошее согласие между истинными $c_{\text{и}}$ и рассчитанными $c_{\text{р}}$ составами образцов. Что же касается образца 1, в котором зернистость по ПЭ слабо выражена, то его состав, как было показано выше, хорошо определяется при использовании выражений (1). Ошибка в определении содержания ПЭ при использовании выражений (2) в этом случае обусловлена большим вкладом в спектр ионов, образующихся в результате протекания ионно-молекулярных реакций, приводящих к образованию ионов смешанного состава (содержащих Н и D).

Таким образом, на примере смесей обычного и полностью дейтерированного полистиленов показано, что метод вторично-эмиссионной масс-спектрометрии позволяет определять состав смеси в широком диапазоне концентраций. Для проведения анализа требуется небольшое количество образца.

В заключение следует отметить, что нет никаких принципиальных ограничений для использования метода масс-спектрометрии вторичных ионов при анализе смесей, приготовленных из полимеров другого типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А. Применение атомно-ионной эмиссии для масс-спектрального анализа фторполимеров.—Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 649.
2. Танцырев Г. Д., Половецкая М. И., Скурат В. Е. Определение относительной концентрации водорода и дейтерия в дейтерированных полистиленах методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии.—Ж. аналит. химии, 1979, т. 34, № 5, с. 964.
3. Chapman G. E., Farmery B. W., Thompson M. W., Wilson I. M. The energy distribution of sputtered atoms from gold.—Radiation Effects, 1972, v. 43, p. 121.
4. Stehling F. C., Ergos E., Mandelkern L. Phase separation in *n*-hexatriacontane-*n*-hexadecatriacontane-d and polyethylene — poly(ethylene-d)₇₄ systems.—Macromolecules 1971, v. 4, № 6, p. 672.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14.VII.1980

STUDY OF BLENDS OF POLYETHYLENE AND POLYDEUTEROETHYLENE BY SECONDARY-EMISSION MASS-SPECTROMETRY

Tantsyrev G. D., Povolotskaya M. I.

Summary

The possibility of the determination of the composition of polymer blends by mass-spectrometry of secondary ions is considered for samples prepared from usual and totally deuterated polyethylene. It is shown that for inhomogeneous blend (granular structure of the sample) the secondary-emission mass-spectrum is the superposition of mass-spectra of pure components being linear toward their volume concentrations in the sample. The method permits to determine the composition of the blend with 3-4% accuracy, and requires for analysis several mcg of the sample.