

УДК 541.64:539.27

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА
РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ К ИЗУЧЕНИЮ РЯДА ПРОЦЕССОВ
С УЧАСТИЕМ ПОЛИМЕРОВ**

*Кодолов В. И., Ляхович А. М., Тюрин С. А.,
Шабанова И. Н., Липанов А. М., Трапезников В. А.*

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследованы термические превращения веществ и полимерных материалов, миграция веществ через пограничный слой в многослойных покрытиях, полимерные радикалы. Выявлены особенности исследования указанным методом модельных систем и полимерных материалов, проявляющиеся в эффектах зарядки, маскирования и появления линий-сателлитов.

В работах [1–3] были приведены результаты исследований термических превращений фосфорсодержащих веществ и спиртов полиалкилена-малеинатов методом рентгеноэлектронной спектроскопии [4].

Цель данной работы – определение возможности метода и особенностей исследований с его помощью процессов термолиза, диффузии и радиационно-химических превращений в полимерах.

Полимерные материалы обладают рядом особенностей.

Во-первых, они могут иметь сопряженные двойные связи, парамагнитные центры, химические дефекты (вырожденные цепи), что может привести к появлению в рентгеноэлектронном спектре линий-сателлитов помимо основных линий. Появление этих линий связано с тем, что первичный фотоэлектрон, выходя из атома, может возбудить его валентный электрон, заставляя последний перейти на более высокий незаполненный уровень. При этом фотоэлектрон теряет часть своей энергии и регистрируется на участке спектра, соответствующем большей энергии связи. Этот процесс называется эффектом «shake up». Если валентный электрон при возбуждении покидает атом, то появляется еще одна сателлитная линия, соответствующая эффекту «shake off». При поглощении экситона в спектрах полимеров появляются сателлиты, расположенные со стороны меньшей энергии связи по отношению к основному пику, соответствующие эффекту «shake down». Эти эффекты обусловлены ионизацией, поэтому их можно отнести к радиационно-химическим превращениям.

Во-вторых, полимерные материалы обладают значительным временем релаксации, связанным с заторможенностью поворотов в полимерах. Действие рентгеновского излучения может активировать процессы, медленно протекающие в полимерных материалах. В связи с заторможенностью поворотов фрагментов макромолекул возможны изменения в спектрах материала при съемке. Вместе с тем увеличивается вероятность взаимовлияния атомов включений и атомов макромолекул материалов и наоборот. Аналогичное влияние возможно и в смесях. Поскольку большинство процессов с участием полимеров не сопровождается резкими переходами одного состояния в другое, открывается возможность изучения методом рентгеноэлектронной спектроскопии кинетики и катализа процессов, протекающих на поверхности полимерных материалов.

В-третьих, большинство полимерных материалов является диэлектриками. В связи с этим наблюдается зарядка поверхности образца, возникающая из-за фотоэмиссии электронов. Обычно поверхностный заряд положителен и тормозит фотоэлектроны, что приводит к кажущемуся уве-

личению энергии связи и уширению пиков спектра. Степень зарядки оценивается как разница между кинетической энергией эмитированного с внутреннего уровня фотоэлектрона и кинетической энергией фотоэлектрона с этого же уровня при идеальном электрическом контакте со спектрометром. Величина поверхностного заряда зависит как от экспериментальных условий (конструкции спектрометра, режима работы рентгеновской трубки, возможности введения эталона), так и от природы исследуемого вещества, особенностей его электронного строения [5, 6].

Исследования проводили на отечественном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре конструкции ИФМ [7] при возбуждении излучением $Al K_{\alpha}$ в вакууме 10^{-6} Па. Режим работы рентгеновской трубы: $U=12$ кВ, $I=25$ мА. Образцы помещали на специальный образом подготовленную подложку. Подготовку образцов осуществляли следующим образом: 1) порошки веществ растирали в агатовой ступке, затем втирали в рифленую поверхность медной подложки; 2) образцы в виде пласти-

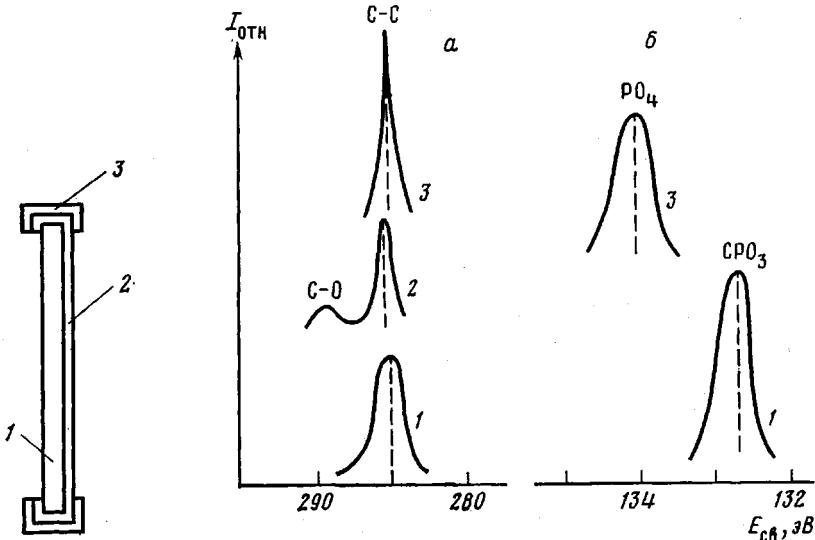


Рис. 1

Рис. 1. Узел крепления медной сетки к образцу: 1 – образец, 2 – медная сетка, 3 – держатель

Рис. 2. Изменение энергий уровней и интенсивностей линий в спектрах 1s-углерода (а) и 2p-фосфора (б) смеси метилфосфоновой кислоты и нафталина при 100 (1), 150 (2) и 350° (3)

пок или пленок плотно прижимали к подложке. Для компенсации поверхностного заряда перед образцом помещали медную сетку с размером ячейки 0,1 мм (рис. 1). Подогрев образцов при съемке проводили с помощью нагревателя (алундовая пластина с танталовой спиралью).

В работе [8] показано незначительное влияние электромагнитного поля нагревателя использованной конструкции. Можно считать, что изменения в электронных спектрах полимеров и органических веществ обусловлены их термическими превращениями под действием теплового потока от нагревателя.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии нами проведены исследования термических превращений полимерных материалов, а также модельных смесей веществ, которые могут образоваться при разложении полимеров или могут быть введены в полимерные материалы.

На рис. 2 приведены изменения в спектрах 1s-углерода и 2p-фосфора твердого раствора метилфосфоновой кислоты и нафталина при ступенчатом нагревании от 100 до 350°. При нагревании до 350° меняется окружение у фосфора с CPO_3 до PO_4 и углерода. Выше 350° при прогревании до 1000° спектр 1s-углерода изменяется мало, а интенсивность линии фосфора уменьшается и практически падает до нуля, что, возможно, свидетельствует об образовании на поверхности графитоподобных покрытий [9]. В таких экспериментах можно изучить кинетику процессов

(рис. 2, 1s-линии в спектре углерода). Аналогичные изменения в окружении фосфора и углерода происходят при высокотемпературном разрушении материалов на основе полиэфиров (спитые полиэтиленмалеинаты), содержащих метилфосфоновую кислоту.

Представляет интерес изучение миграции различных веществ через пограничный слой двух полимерных материалов. Исследовали миграцию серосодержащих частиц из резины в термопласт. Резина содержит серо- и азотсодержащие компоненты, в частности тиурам и уротропин, а термопласт не содержит этих веществ. Кроме того, в некоторых случаях на резину наносили слой тиурама. Подготовленные таким образом образцы резины и термопласта подвергали совместной вулканизации при 150°. В результате получали двухслойный материал, затем его расслаивали и

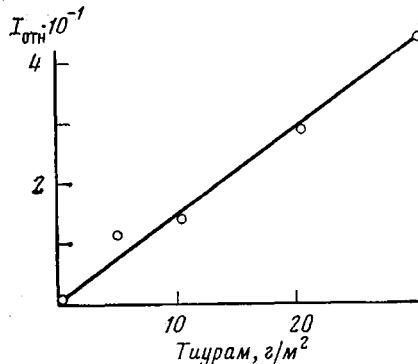


Рис. 3. Зависимость интенсивности 2p-линии серы в электронных спектрах от содержания тиурама между слоями полимерных материалов при прогревании до 250°

исследовали термопласт. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности 2p-линии серы в термопласте от величины слоя тиурама между резиной и термопластом. Зависимость практически линейная. На рис. 4 изображены рентгеновские спектры серы в термопласте при ступенчатом нагревании.

Интенсивность 2p-линии серы в спектре возрастает при увеличении температуры, что соответствует возрастанию скорости миграции веществ на поверхность материала. Диффузию одного вещества в другое можно

Энергии связи серы и азота в некоторых веществах и смесях

Вещество, смесь *	Энергия связи, эВ	
	N1s	S2p
<i>n</i> -Аминобензойная кислота	398,8	—
Уротропин	398,8	—
Тиурам	400,6	161,8
<i>n</i> -Аминобензойная кислота + тиурам (2:1)	398,6 401,0	159,7
<i>n</i> -Аминобензойная кислота + уротропин (2:1)	397,2 401,2	—
Уротропин + тиурам (2 : 1)	400,0	161,0

* В скобках указаны соотношения веществ в смесях.

определить в разных условиях, оценивая состав и структуру меняющегося поверхностного слоя. Однако при исследовании миграции возможно взаимодействие веществ, мигрирующих с близкими скоростями, поэтому по спектрам только одного вещества или только одного материала трудно сделать правильные выводы, необходимо исследование модельных систем.

В таблице приведены энергии связи серы и азота в тиураме, азота в уротропине и в *n*-аминобензойной кислоте и в их смесях. При сопоставлении с энергией связи уротропина видно, что окружение азота в уротропине в присутствии тиурама меняется. Изменение в окружении

азота наблюдали в смеси уротропина и *n*-аминобензойной кислоты. Таким образом, для правильной оценки миграции веществ из материала в материал, нужно учитывать возможные взаимодействия веществ с полимерной матрицей и с другими веществами, которые входят в состав материала.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии исследованы свободные стабильные радикалы и полимерные радикалы, в которых возможны радиационно-химические превращения под действием рентгеновского излучения, проявляющиеся в образовании линий-сателлитов в рентгеноэлектронных спектрах.

На рис. 5 приведен спектр углерода 1s-полимерного радикала ПС, образованного из раствора ПС в стироле в присутствии перекиси бензоила.

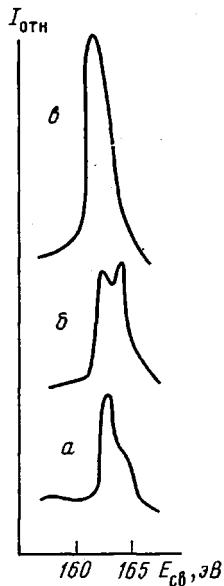


Рис. 4. Изменение интенсивности 2p-линии серы в спектрах термопласта при повышении температуры до 350° (*a* – 70, *б* – 250, *в* – 350°)

Рис. 5. Спектр 1s-углерода полимерного радикала ПС

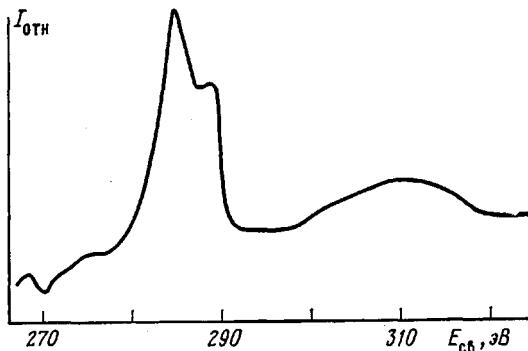


Рис. 4

Рис. 5

При нагревании до 80° образуются ПС-цепи, содержащие неспаренные электроны. В спектре отмечается повышение фона в высокоэнергетической области. Известно инициирование процессов возбуждения полимерных материалов с помощью УФ-облучения. Однако без привлечения дополнительных методов исследования отличить эффект рентгеновского излучения от предварительного УФ-облучения трудно.

Исследования полимерных материалов с помощью метода рентгеноэлектронной спектроскопии могут принести существенную пользу в сочетании с другими методами и исследованиями электронных спектров индивидуальных продуктов и модельных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алямовский С. И., Плетнев Р. Н. Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 1, с. 165.
2. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Жиллев В. А., Трапезникова В. А. Ж. структ. химии, 1977, т. 18, № 4, с. 701.
3. Kodolov V. I., Povstugar V. I., Aljamovskii S. I., Spasskii S. S., Trapeznikov V. A. In: Preprints Conference «Nonflammability of Polymeric Materials». Bratislava, 1976, p. 77.
4. Зиэбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линднер И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
5. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 3, p. 533.
6. Clark D. T., Dilks A., Thomas H. P. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1461.
7. Трапезников В. А., Сапожников В. П., Шабанова И. Н., Ефстафьев Л. С. Ж. физики металлов и металловедение, 1973, № 36, с. 1973.

8. Шабанова И. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Свердловск: 1974.
160 с.
9. Кодолов В. И., Повстугар В. И., Алямовский С. И., Трапезников В. А. Ж. физ.
химии, 1979, т. 53, № 4, с. 944.

Институт физики металлов
Уральского научного центра АН СССР
Ижевский механический институт

Поступила в редакцию
30.X.1980

FEATURES OF APPLICATION OF X-RAY ELECTRONIC SPECTROSCOPY
METHOD TO STUDY SOME PROCESSES IN POLYMERS

*Kodolov V. I., Lyakhovitch A. M., Tyurin S. A.,
Shabanova I. N., Litpanov A. M., Trapeznikov V. A.*

S u m m a r y

The thermal transformations of low-molecular compounds and polymeric materials, the migration of compounds through the interface in multilayer coatings, the behaviour of polymer radicals have been studied by X-ray electronic spectroscopy. The features of the study of model systems and polymeric materials by this method are discussed manifesting in charging and masking effects and in appearance of satellites lines.