

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ИЗ АДсорБИРОВАННОГО СЛОЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Поздняков О.Ф., Куценко Э.Н., Пулатов А.А.,
Шалимов В.В.

Современное состояние физических методов изучения поверхности твердого тела [1–3], а среди них и метода электронно-стимулированной десорбции, позволяет расширить их применение с целью исследования новых объектов. Обычно метод электронно-стимулированной десорбции применяют для анализа состояний адсорбированного газа на поверхности металлов [4], хотя отдельные публикации посвящены исследованию адсорбции многоатомных молекул [5]. Однако работы по масс-спектрометрическому анализу ионов электронно-стимулированной десорбции из адсорби-

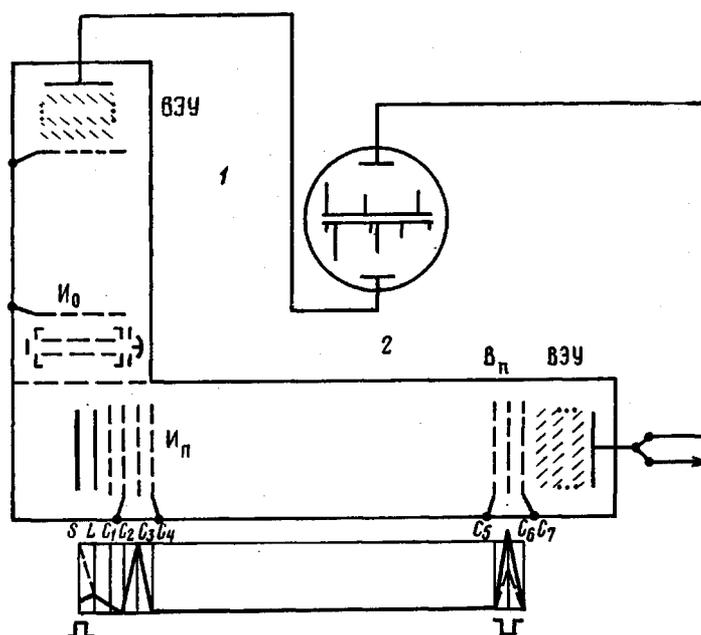


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – масс-спектрометр для анализа газовой фазы с источником U_0 ; 2 – масс-спектрометр для анализа ионов электронно-стимулированной десорбции с источником U_n ; S – подложка с полимерным слоем; L – источник электронов; B_n – вентиляющее устройство; C_1 – C_7 – электроды масс-спектрометра. ВЭУ – вторичные электронные умножители

рованного слоя полимерных молекул нам не известны. В то же время такие исследования представляются весьма информативными, поскольку они могут быть источником прямых экспериментальных данных об элементарных актах деструкции под действием электронной компоненты ионизирующих излучений, а также могут содержать сведения о характере взаимодействия адсорбированных макромолекул с подложкой, что важно, в частности, для понимания атомно-молекулярных механизмов, ответственных за адгезию полимера к твердому телу [6].

В данной работе приведены результаты изучения электронно-стимулированной десорбции ионных и нейтральных фрагментов из ультратонкого

слоя полимера, адсорбированного на естественно окисленную металлическую подложку.

Экспериментальная установка включала два импульсных масс-спектрометра с источниками ионов U_0 и U_n , предназначенных соответственно для независимой регистрации спектров масс нейтральной компоненты газовой фазы и положительных ионов, десорбируемых электронами из слоя полимера на подложке. Блок-схема установки и распределение потенциалов в масс-спектрометре, работающем с источником U_n , приведена на рис. 1. Источник U_n состоял из подложки S -поликристаллической ленты (тантал, никель) размером $40 \times 3 \times 0,2$ мм³, источника электронов L -вольфрамовой нити диаметром 0,03 мм, установленной вдоль ленты S , и двух сеток C_1 и C_2 . На ленту S подавались прямоугольные импульсы напряжения положительной полярности, которые одновременно создавали поток электронов с L на S и выталкивали образовавшиеся на подложке и в объеме между L и S ионы в ускоряющий промежуток между сетками C_1 и C_2 . Процесс формирования ионов в пакеты с определенным отношением массы к заряду m/e и их регистрацию проводили так же, как и при работе масс-спектрометра с источником U_0 . Амплитуда подаваемых на подложку импульсов составляла 100 В, частота их следования 10 кГц, длительность 0,3–1 мкс. Средняя за период плотность тока бомбардирующих электронов составляла $5 \cdot 10^{-6}$ А/см². Чтобы отделить поверхностные ионы от объемных, образованных в пространстве между L и S , последние «отсекались» подаваемым на C_3 потенциалом задержки.

Сигналы со вторичных электронных умножителей обоих масс-спектрометров поступали на входы двухлучевого осциллографа. Масс-спектры регистрировали путем кинематографирования с экрана осциллографа. Определение масс ионов в спектре электронно-стимулированной десорбции проводили по реперным линиям масс-спектра газовой фазы, для чего, подбирая потенциалы на электродах масс-спектрометров, выравнивали времена пролетов ионов одинаковых масс из источников U_0 и U_n , а также расчетным путем. Кинетику отдельных пиков масс-спектра, выделяемых вентиляльным устройством B_n , регистрировали с помощью электрометра.

Безмасляные средства откачки обеспечивали получение остаточного давления в системе масс-спектрометров менее 10^{-5} Па. Парциальные давления основных газов при этом составляли: $2 \cdot 10^{-6}$ (СО), 10^{-6} (СО₂), $4 \cdot 10^{-6}$ (Н₂О), $2 \cdot 10^{-6}$ Па (Н₂).

Были исследованы три полимера: ПММА анионной полимеризации ($M=300\,000$); ПВА технический ($M=25\,000$); нитроцеллюлоза ($M=75\,000$), степень замещения 12% N. Полимеры из разбавленного раствора (растворитель – хлороформ для ПММА и ПАА, ацетон – для нитроцеллюлозы; концентрация составляла 10^{-3} вес.%) наносили на подложку на воздухе с помощью микрошприца. Расчетная поверхностная концентрация полимера составляла $5 \cdot 10^{15}$ мономерных звеньев на 1 см² подложки и соответствовала средней толщине полимерного слоя ~ 10 нм. Процесс термической деструкции таких ультратонких ПММА, ПАА и нитроцеллюлозы, нанесенных на металлические ленты, изучали ранее в работе [7]. Было, в частности, показано, что эти полимеры не разлагаются ниже температур 400 К.

На рис. 2 приведены масс-спектры ионных фрагментов, регистрируемых при бомбардировке электронами адсорбированных макромолекул ПММА, ПАА и нитроцеллюлозы при 320 К. Масс-спектры ПММА и ПАА довольно близки по составу, они включают ионы с отношением массы иона к заряду, $m/e=1; 15; 27; 29; 39; 41; 43$. Главный пик в спектрах этих полимеров характеризуется массовым числом 15. Естественно считать, что это ион CH_3^+ из эфирной группы ПММА ($-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$) и ацетатной группы ПАА ($-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$). Эмпирические формулы других ионов в спектрах ПММА и ПАА можно составить, используя химическую формулу боковых групп. Так, например, для $m/e=27(\text{C}-\text{CH}_3^+)$, $29(\text{COH}^+)$, $41(\text{COCH}^+)$ и т. д.

Масс-спектрометр с источником U_0 при анализе нейтральных продуктов деструкции макромолекул ПММА и ПАА в процессе их электронной бомбардировки показал образование молекул СО₂. Наличие молекул СО₂ в нейтральных продуктах распада цепей указывает на возможную причину отсутствия в спектре электронно-стимулированной десорбции иона боковой группы, т. е. COOCH_3^+ . Вероятно, имеет место ее распад по реакции: $-\text{COOCH}_3^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3^+$. Количество СО₂ из ПАА в ~ 3 раза превышает выход СО₂ из ПММА.

Масс-спектр ионных фрагментов нитроцеллюлозы содержит ионы с $m/e=1; 15; 16; 28; 30; 41; 43; 44; 46$. Главный пик в масс-спектре ионных продуктов распада нитроцеллюлозы, как видно из рис. 2, соответствует массовому числу 30 (NO^+). Кроме того, в спектре электронно-стимулиро-

ванной десорбции присутствует характерный для нитроцеллюлозы ионный фрагмент с $m/e=46(\text{NO}_2^+)$, указывающий также на значительную вероятность его отрыва от макромолекулы. В этой связи интересно сравнить спектр электронно-стимулированной десорбции нитроцеллюлозы со стандартным масс-спектром газа NO_2 . Последний содержит следующие основные ионные осколки (в процентах): 100(NO^+), 37(NO_2^+), 22(O^+), которые

Рис. 2. Относительные интенсивности линий масс-спектра ионов электронно-стимулированной десорбции (линия максимальной интенсивности принята за 100%): а — чистая подложка Ni, б — ПММА, в — ПВА, г — нитроцеллюлоза; $\delta=10$ нм на Ni (б-г)

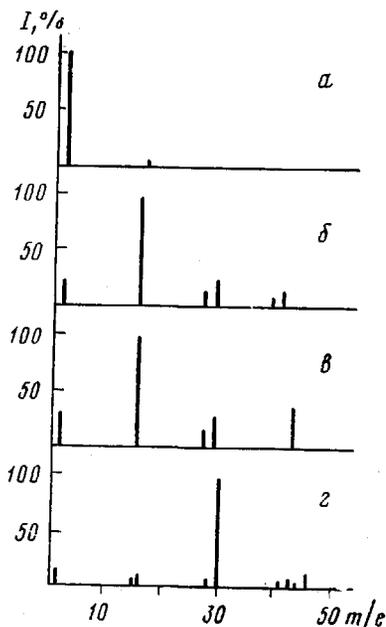


Рис. 3. Зависимость от времени интенсивности i_{15}^+ ионов CH_3^+ из ПММА в нормальных (а) и полулогарифмических координатах (б): а: 1 — на Ni, 2 — на Ta; $\delta=10$ нм, ток электронов $6 \cdot 10^{-8}$ А, энергия электронов 100 эВ, температура подложки 318 К; б: i_0^+ — начальная интенсивность сигнала электронно-стимулированной десорбции

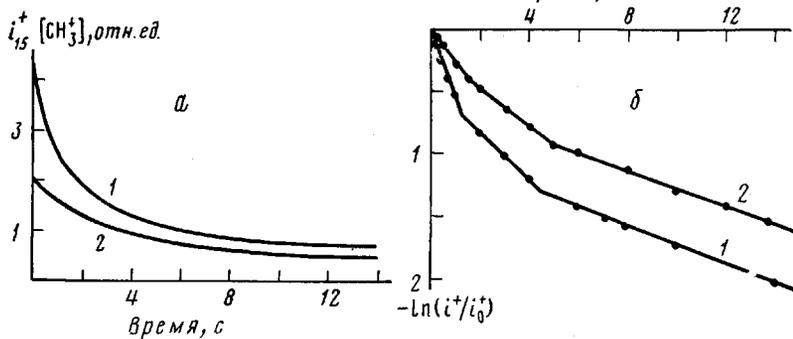


Рис. 3

качественно совпадают со спектром электронно-стимулированной десорбции нитроцеллюлозы.

В спектре электронно-стимулированной десорбции нейтральных продуктов макромолекул нитроцеллюлозы присутствуют главным образом молекулы NO . Отметим высокий выход молекул NO из слоя нитроцеллюлозы. Он составляет 1 молекулу NO на 10 бомбардирующих электронов.

На рис. 3, а приведена кинетическая кривая, иллюстрирующая спад интенсивности десорбированных ионных фрагментов на примере CH_3^+ , со временем бомбардирования электронами слоя макромолекул ПММА толщиной 10 нм, распределенного по площади в $\sim 1 \text{ см}^2$ для танталовой и никелевой подложек. Аналогичный вид имеют кинетические кривые десорбции для других ионных и нейтральных фрагментов макромолекул.

Для определения сечений электронно-стимулированной десорбции зависимость интенсивности сигнала от времени перестроена, как это принято делать [4, 5], в координатах $\ln \frac{i^+}{i_0^+} - t$ (рис. 3, б). Видно, что кинетика

характеризуется тремя сечениями процесса десорбции. Поперечное сечение на начальной стадии десорбции ионов CH_3^+ из ПММА для никелевой подложки в ~ 2 раза больше, чем с танталовой. Из графиков видно, что при $t > 20$ с поперечное сечение десорбции значительно уменьшается. Однако, как показывает проведенная после выключения электронной бомбардировки термодесорбция, на подложке остается еще значительная часть полимера, очевидно, мало чувствительного к действию электронов. Так как метод электронно-стимулированной десорбции эффективен для весьма малой толщины образца ($\sim 0,5$ нм), информация, получаемая с его помощью, относится к поверхностной структуре адсорбированного слоя полимера.

Таким образом, метод электронно-стимулированной десорбции ионных и нейтральных фрагментов из адсорбированных слоев полимера в соединении с масс-спектрометрическим анализом позволяет исследовать элементарные акты деструкции макромолекул под электронным ударом и может рассматриваться как прямое масс-спектрометрирование макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джайядевайя Т., Ванселов Р. Новое в исследовании поверхности твердых тел. М.: Мир, 1977, вып. 1 и 2.
2. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 438 с.
3. Menzel D. Surface Sci., 1975, v. 47, № 1, p. 370.
4. Агеев В. Н., Куценко Э. Н. Ж. техн. физики, 1969, т. 39, № 7, с. 1275.
5. Madey T. E., Yates J. T. Surface Sci., 1978, v. 76, № 2, p. 397.
6. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 391 с.
7. Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Редков Б. П., Шалимов В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2494.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1981

УДК 541.64 : 542.944.6

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ОЛИГОМЕРНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

Минскер К. С., Абдуллин М. И., Зуева Н. П.

Олигомерные сложные эфиры ароматических и алифатических дикарбоновых кислот наряду с мономерными применяют в качестве пластификаторов при получении некоторых жестких и мягких материалов со специфическими свойствами из ПВХ. Между тем закономерности деструкции ПВХ в присутствии полиэфиров изучены недостаточно.

Настоящая работа посвящена изучению деструктивных процессов, протекающих при термическом окислении ПВХ, содержащего олигомерные полиэфиры. В качестве полиэфиров использовали ППА-4, ППА-7 (продукты перэтерификации дибутиладипината 1,2-пропиленгликолем, различающиеся по ММ), ПДЭА-4 (продукт перэтерификации дибутиладипината диэтиленгликолем), ПАС-22 (продукт перэтерификации смеси дибутиладипината и дибутилсебадината диэтиленгликолем) (таблица).