

УДК 541.64:543.422.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Повстугар В. И., Тюрин С. А., Кодолов В. И.

Обзор

В статье подробно изложены различные приложения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для исследования полимерных материалов. Обсуждены вопросы интерпретации спектральных данных, рассмотрены методические особенности эксперимента. Подчеркнуто, что метод наиболее эффективен при исследовании модификации полимерных материалов и различных процессов на их поверхности.

Среди нескольких десятков созданных за последние годы методов изучения поверхности твердого тела особое место занимает метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Основные принципы РФЭС достаточно полно изложены в ряде монографий и обзоров [1–7], поэтому в дальнейшем подробно рассматриваться не будут. В общих чертах метод РФЭС имеет следующие особенности [4]: 1) для большинства соединений он является неразрушающим, т. е. дает возможность исследовать самые различные материалы; 2) анализируемая глубина образца может меняться в определенных пределах без нарушения поверхности образца; 3) чувствительность метода составляет в среднем доли монослоя; 4) он дает возможность исследовать все элементы, начиная с лития; 5) подготовка образцов достаточно проста; 6) теоретическая база метода хорошо разработана.

Получение достоверной информации о химическом состоянии поверхности полимерных и других органических материалов возможно только с помощью РФЭС. Для методов анализа, в которых используется электронная бомбардировка или распыление вещества, поверхность полимеров сильно разрушается. При использовании же метода ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением бывает трудно отделить сигналы от поверхностных и внутренних слоев, поскольку толщина анализируемого слоя при этом довольно велика и достигает 1 мкм. Метод РФЭС гораздо более чувствителен к свойствам поверхностного слоя из-за сравнительно малой средней длины свободного пробега электронов в твердом теле: для металлов и окислов он составляет 5–25 Å [8], а для органических и полимерных материалов – 30–70 Å [9], для фотоэлектронов с кинетической энергией – ~1000 эВ. В работе [10] приводятся несколько иные значения. Авторы считают, что величина средней длины свободного пробега в полимерах того же порядка, что и в металлах, полупроводниках. По-видимому, эта величина в полимерных материалах обусловлена природой материала (его составом и структурой).

Благодаря этому РФЭС начинает широко использоваться для решения многих задач, связанных с анализом поверхности полимеров: определение элементного состава полимера и содержания мономерных звеньев в сополимере; исследование характера валентных зон; изучение возбужденных состояний и т. п.

Метод РФЭС позволяет также изучать динамику различных процессов на поверхности полимеров. Например, с его помощью удобно исследовать

модификацию поверхности материалов при воздействии газов, плазмы, кислот и т. п.; термические и фотохимические превращения; процессы образования и роста полимерных пленок.

Области применения метода настолько обширны, что представить результаты всех экспериментов в кратком обзоре практически невозможно. Поэтому будут рассмотрены лишь основные направления работ и проблемы, с которыми сталкивается исследователь при изучении поверхностных слоев полимерных материалов.

Методические особенности исследования поверхности полимеров. Зарядка поверхности образцов. Одной из задач, которую необходимо решать при анализе поверхности непроводящих твердых тел, является зарядка образца [11–15], обусловленная фотоэмиссией электронов из тонкого поверхностного слоя. Для образца с малой проводимостью фотоэмиссия приводит к появлению на поверхности изучаемого материала положительного заряда, который тормозит вылетающие электроны. На спектрах этот эффект проявляется в сдвиге рентгеноэлектронных линий в сторону больших энергий связи. Для гетерогенных образцов зарядка участков с различной структурой может быть различной, что приводит еще и к уширению фотоэлектронных линий. При неправильной интерпретации результатов эффект зарядки образца может стать источником дополнительных ошибок. С другой стороны, зарядка образца под действием рентгеновского облучения – это дополнительный источник информации о структуре и свойствах непроводящих образцов [10].

В общем случае на величину зарядки оказывают влияние следующие факторы: физико-химические характеристики исследуемых объектов (толщина образца, количество загрязнений на его поверхности); режимы работы источника рентгеновского излучения; конструктивные характеристики спектрометра (наличие монохроматора, материал окна источника) и т. д.

Существует несколько методов учета или устранения зарядки непроводящих образцов. Наиболее часто учет зарядки проводится по методике внешнего стандарта. При этом на поверхность изучаемого вещества искусственным или естественным путем наносится проводящее вещество. Обычно в качестве такого стандарта используются углеродные загрязнения [16] или пленки различных металлов [17, 18]. Главным требованием для применяемых стандартов является химическая инертность по отношению к образцу и хороший электрический контакт с ним. Так, авторы работы [15] предлагают для компенсации зарядки напылять на поверхность образца тонкую пленку золота толщиной около 0,6 нм. Однако для полимерных материалов напыление не всегда может быть рекомендовано [19] из-за возможной температурной деструкции образца. Кроме того, тонкие пленки металла имеют, как правило, островковую структуру [20], что может привести к неоднородной зарядке. В работе [21] изучался процесс напыления палладия на пленку полистилентерефталата. Обнаружено окисление палладия кислородом, выделяющимся при разложении полимера из-за бомбардировки атомами палладия. В ряде приборов компенсация зарядки производится контролируемым потоком медленных электронов из специальной пушки [22] или электронами, возникающими в результате дополнительного облучения камеры спектрометра ультрафиолетовой лампой [23]. В некоторых случаях при использовании в качестве образца пленок толщиной менее 100 нм можно полностью избавиться от зарядки за счет стекания заряда из поверхностного слоя [24]. Кроме того, авторы работы [25] экспериментально показали, что если применять металлический держатель образца определенной формы и расположать его частично под пучком рентгеновского излучения, то можно добиться исчезновения зарядки даже в том случае, когда проводимость образца будет меньше, чем $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Недостатком этого метода может быть присутствие в рентгеновском фотоэлектронном спектре сигнала от материала держателя образцов.

Методика приготовления полимерных образцов. Проведение исследований методом РФЭС в общем случае не накладывает

особых ограничений на размеры и форму образца, которые зависят лишь от конструкции держателя.

При экспериментах с массивными непроводящими образцами, как правило, наблюдается сильная зарядка, затрудняющая интерпретацию спектров, поэтому полимерные образцы обычно готовят в виде тонкой пленки. При этом используют следующие способы приготовления: прессование в форму, высаждение из раствора, полимеризация непосредственно в спектрометре.

В случае хорошей растворимости полимера необходимая для анализа пленка может быть получена выпариванием растворителя на подложке (сигнал от подложки может быть использован для калибровки спектра). При этом необходимо применять особо чистые растворители, а при анализе окисляющихся систем работать в атмосфере инертного газа.

Из-за проблем, связанных с получением особо чистых растворов, полимерные пленки часто пытаются получить прессованием. Обычно этот процесс проводят с использованием листов чистой алюминиевой фольги. Температуру и давление при этом выбирают такими, чтобы полимер не разрушался. Кроме того, необходимо предотвратить возможность протекания химических реакций на поверхности полимерной пленки при прессовании [26].

В работе [27] описано образование пленки полимера путем полимеризации непосредственно в рабочем объеме спектрометра при воздействии плазмы на пары мономера. Процесс проводится в контролируемых условиях с измерением толщины получаемых пленок (методом эллипсометрии или кварцевым измерителем толщины). Пленки после полимеризации сразу же переносятся в сверхвысокий вакуум камеры анализатора, что исключает появление поверхностных загрязнений.

Разрабатываются также методики подготовки полимерных образцов для исследования, повышающие точность качественного и количественного анализа. Например, в работе [28] предлагается метод «химической метки», основанный на том, что существуют вещества, взаимодействующие только с определенной функциональной группой полимера. Этилат таллия, в частности, хорошо реагирует с карбоксильной группой, и после проведения реакции дает на рентгеноэлектронных спектрах линию таллия, интенсивность которой пропорциональна содержанию в образце карбоксильных групп. Для повышения точности количественного анализа акриловых сополимеров поверхность материала можно обработать трифтормукусным ангидридом для титрования эпоксифункциональных и OH-групп [29].

Некоторые проблемы методики обработки спектральных данных. Важная задача в РФЭС полимерных материалов — разделение вкладов в спектр от поверхностного (один-два моноатомных слоя) и подповерхностного (объемного) слоев [30]. Известно, что при использовании K_{α} -излучения алюминия ~10% общего числа наблюдаемых фотоэлектронов выходит из первого мономолекулярного слоя. Вклад в спектр от первых слоев может быть увеличен применением более мягкого рентгеновского излучения (такого, как M_{γ} -излучение Zr или Y) или же исследованием фотоэлектронной эмиссии при малых углах выхода [31, 32].

Уменьшить влияние поверхности, т. е. увеличить толщину анализируемого слоя, можно в том случае, если применить для возбуждения более жесткое излучение, например $Ti K_{\alpha}$ [33], при этом толщина анализируемого слоя составляет ~15 нм. Результаты исследований с переменным углом выхода фотоэлектронов тщательно проанализированы в работе [34] с учетом явлений рентгеновского преломления и отражения, иерархичности толщины поверхностного слоя и шероховатости поверхности. На рис. 1 изображены результаты вычислений вклада сигнала от поверхностного слоя по отношению к полному сигналу для плоской поверхности в случае пренебрежения преломлением и отражением рентгеновского излучения [32]. В целом использование угловых исследований можно считать ценным полукачественным методом для разделения вкладов в спектр от поверхностного и объемных слоев. Экспериментальные зависи-

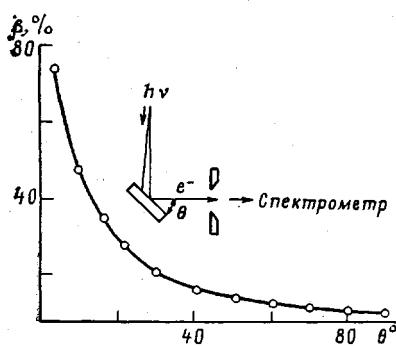


Рис. 1. Содержание сигнала β из первого моноатомного слоя в зависимости от угла выхода θ

ных методов и т. д. В случае исследования сложных соединений отдельные линии атомов одного сорта, находящихся в разных связях, как правило, не разрешаются, что вызывает большие трудности в разложении спектров на составляющие. В таких ситуациях можно применить методику нахождения компонентов сложного спектра после проведения математической обработки [37], которая заключается в вычислении частных производных второго и более высоких порядков спектра и дальнейшем восстановлении отдельных составляющих спектров. В работах [38, 39] предложена методика удаления рентгеновских сателлитов, присутствующих на фотоэлектронных спектрах в случае возбуждения немонохроматическим излучением. Спектр представляется в виде суммы лоренцевских линий после математической обработки, затем сателлиты вычитываются, а спектр восстанавливается. Такая методика позволяет уменьшить интенсивность сателлитов до 0,25%-ной амплитуды основной линии.

Применение метода для элементного и фазового анализа полимеров. Интенсивность рентгеноэлектронных линий. Метод РФЭС может быть использован для химического анализа поверхности образцов, при проведении которого необходимо в первую очередь рассматривать зависимость интенсивности рентгеноэлектронных линий от различных вкладов [40]. Интенсивность в самом общем случае можно представить в виде произведения трех факторов — аппаратурного A , процесса фотоионизации B и характеристики образца C : $I = A \cdot B \cdot C$. Для проведения качественного анализа достаточно сравнить интенсивность i -той линии нужного элемента с интенсивностью линии этого же элемента в эталонном образце. В этом случае в первом приближении отношение интенсивностей линий равно отношению концентраций для изучаемого элемента. Для проведения количественного анализа необходимо учесть еще целый ряд факторов: сечение фотоионизации, кинетическую энергию анализируемых электронов, среднюю длину свободного пробега электронов, угол выхода фотоэлектронов. С учетом ряда допущений, снижающих точность анализа не более чем на 20%, выражение для соотношения интенсивностей выглядит следующим образом:

$$I_i/I_k = n_i \sigma_i \sqrt{E_k} / n_k \sigma_k \sqrt{E_i}, \quad (1)$$

с учетом поверхностных загрязнений

$$I_i/I_k = (n_i \sigma_i \sqrt{E_k} / n_k \sigma_k \sqrt{E_k}) \exp [-(t/\lambda_i + t/\lambda_k)], \quad (2)$$

где I — интенсивность линии, n — концентрация атомов, σ — дифференциальное сечение фотоионизации изучаемого уровня, E — кинетическая энергия, i, k — сорт атома; t — толщина слоя загрязнений; λ — средняя длина свободного пробега электрона в слое загрязнений.

ности интенсивности фотоэлектронного спектра от угла выхода электронов при использовании алгоритма, предложенного в работе [35], можно применить для расчета профиля концентрации элементов по глубине образца.

Особой задачей является получение возможно более полной и корректной информации из рентгеноэлектронных спектров, так как стандартные процедуры обработки, строго говоря, неоднозначны. Так, авторы работы [36] подробно обсуждают различные методы анализа спектральных данных: процедуру вычитания нелинейного фона неупруго рассеянных электронов, применение разностных и дифференциаль-

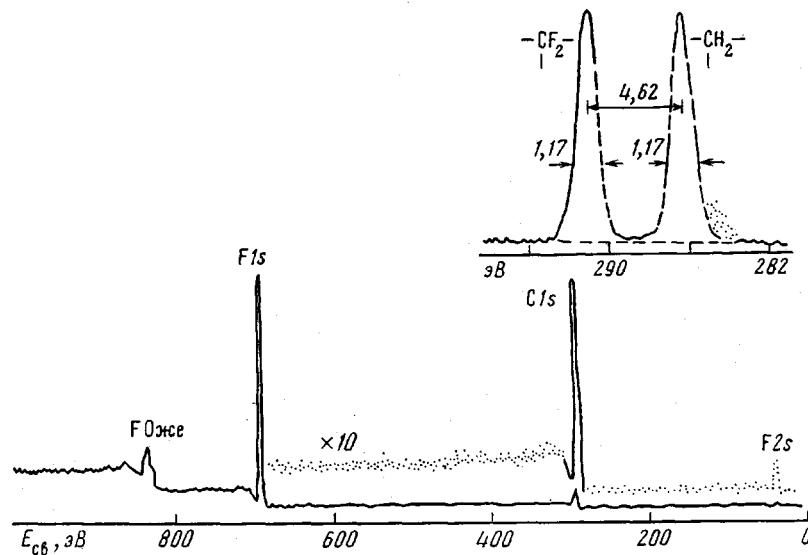


Рис. 2. Обзорный спектр сополимера этилена с тетрафторэтиленом

Если анализ проводится при $E_{\text{кин}}$ в диапазоне 500–1000 эВ, то выражение (2) можно упростить до вида

$$n_i/n_k = (I_i/\sigma_i)/(I_k/\sigma_k) \quad (3)$$

В общем случае на точность количественного анализа влияет также степень шероховатости поверхности [41], степень кристалличности, конформация, внутренние напряжения, потери летучих веществ в вакууме, неучтенные добавки, поверхностная сегрегация [42].

Элементный и фазовый анализ полимеров и сополимеров. Примеры элементного и фазового анализа составляют наиболее обширную группу работ по исследованию полимеров методом РФЭС. На первом этапе анализа снимают весь энергетический спектр в режиме обзорного сканирования. Получив обзорный спектр, определяют элементный состав (рис. 2) [43].

Информацию о степени взаимодействия атомов, влиянии какого-либо заместителя можно получить, снимая ту или иную интересующую исследователя энергетическую область. В качестве простого примера можно привести спектры ПВХ и поливинилакрилата [44] (рис. 3). На этих спектрах, полученных с высоким разрешением, легко идентифицировать пики, соответствующие элементу в какой-либо связи. На спектрах C1s поливинилхлорида зафиксированы два пика, характерные для углерода, связанного с водородом (левый пик) и с хлором (правый). Пик, соответ-

Энергия связи C1s и F1s фторсодержащих полимеров и хим. сдвиги линий по отношению к полиэтилену [47]

Формула	Группа	Энергия связи, эВ		Сдвиг, эВ	
		C1s	F1s	(C1s)	(F1s)
$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]^n$	—	285,0	—	—	—
$[-\text{CHF}-\text{CH}_2-]^n$	$-\text{CHF}-$	288,0	689,3	3,0	—
	$-\text{CH}_2-$	285,9	—	0,9	—
$[-\text{CFH}-\text{CFH}-]^n$	—	288,4	689,3	3,4	—
$[-\text{CF}_2-\text{CH}_2-]^n$	$-\text{CF}_2-$	290,8	689,6	5,8	0,3
	$-\text{CH}_2-$	286,3	—	1,3	—
$[-\text{CF}_2-\text{CFH}-]^n$	$-\text{CF}_2-$	291,6	690,1	6,6	0,8
	$-\text{CHF}-$	289,3	690,1	4,3	0,8
$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]^n$	—	292,2	690,2	7,2	0,9

Рис. 3. Спектры 1s-уровней углерода, кислорода, 2p-уровня хлора ПВХ (а) и полизопропилакрилата (б)

Рис. 4. Спектры 1s-уровня кислорода и углерода дублок-сополимеров ПС с ПЭДО, полученные при $\theta=0^\circ$ (а), 45° (б) и 80° (в)

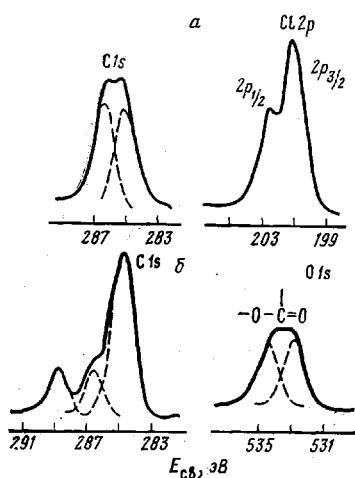


Рис. 3

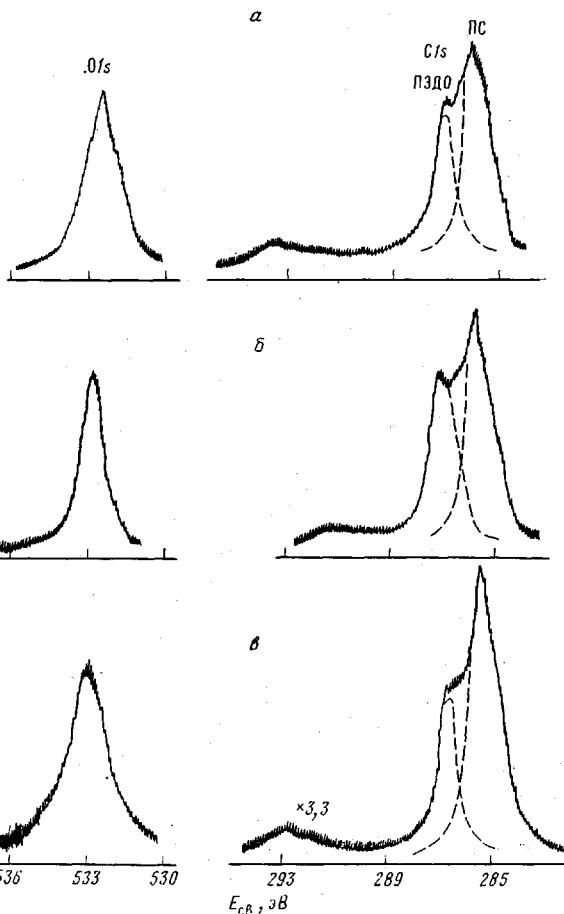


Рис. 4

ствующий углероду, связанному с более электроотрицательным элементом (хлором), сдвинут в высокозенергетическую область, что свидетельствует о перераспределении заряда при возникновении связи. В цепочке полизопропилакрилата есть три различных вида углеродных атомов, участвующих в связях, и на спектре его 1s-уровня наблюдается три пика с разными энергиями связи (в группах CH_2 , $\text{C}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}=\text{O}$).

Подробно изучены спектры фторсодержащих полимеров, так как анализ их спектров упрощается из-за большой электроотрицательности фтора и (как следствие) большого химического сдвига. В работах [45–48] исследовано влияние замещения водорода на фтор в ПЭ и его производных и установлено, что замещение фтором водорода приводит к росту энергии связи 1s-электронов в атоме углерода (таблица).

Хорошо изучены такие широко использующиеся полимеры, как поликарилаты [49, 50], ПС [51], поликарбонаты [52], полиуретаны [53, 54] и некоторые резины [55]. Анализ спектров предполагает определение энергии связи и абсолютной и относительной интенсивностей линий. В работе [56] представлены результаты изучения 83 полимеров, определены энергии связи электронов в образцах, относительная и абсолютная интенсивность пиков. Результаты представлены авторами на графиках, позволяющих сравнить экспериментально найденные и рассчитанные параметры спектров.

Метод РФЭС позволяет эффективно исследовать состав и структуру сополимеров. При этом можно определить элементный состав, распределение мономерных звеньев и оценить стехиометрию [57].

Показано, что метод позволяет исследовать распределение элементов по глубине образца, что весьма важно при изучении поверхностной сегрегации в сополимерах [58].

Изменение анализируемой толщины достигается за счет варьирования угла выхода фотоэлектронов θ . Поскольку у большинства спектрометров угол между источником излучения и анализатором фиксирован, угол выхода фотоэлектронов можно изменить поворотом образца [59]. В качестве примера, демонстрирующего возможности такой методики, можно привести работы по ди- и триблок-сополимерам [60–62].

В работе [58] РФЭС использован как метод, позволяющий изучить распределение включений отдельных фракций в поверхностном слое ди-блок-сополимера ПС – полиэтилендиоксид (ПЭДО). Сначала авторы сняли спектры модельных соединений ПС и ПЭДО. Оказалось, что пик C_{1s} (286,5 эВ) для ПЭДО сдвинут на 1,5 эВ по отношению к такому же пику у ПС (285 эВ), что обусловлено наличием связи углерод – кислород. Зная химический сдвиг, авторы легко идентифицировали пики на спектрах дублок-сополимеров. Спектры снимали с различными углами θ выхода фотоэлектронов (рис. 4). На основе анализа отношения интенсивностей пиков C_{1s} ПС и ПЭДО с учетом содержания сополимеров в образцах был сделан вывод, что поверхность образцов обогащена ПС по сравнению с объемными слоями, причем степень обогащения зависит от типа растворителя, примененного при полимеризации. Кроме того, после рассмотрения ряда моделей топографии поверхности показано, что ПС и ПЭДО входят в состав образца в виде изолированных доменов, причем глобулы ПС могут «маскировать» фибриллы ПЭДО. Это подтверждается и данными электронной микроскопии. Работа [58] и подобные ей [63–66] демонстрируют возможности РФЭС для детального анализа структуры поверхности сополимеров.

Электронные спектры валентной полосы, дополненные квантовохимическими расчетами, позволяют получать информацию об изомерии исследуемых полимеров [67]. Возможности исследования конформаций методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для молекул, содержащих π -связи, подробно рассмотрены в обзоре [68]. Анализ конформации полимерного образца – изотактического полипропилена – методом рентгеноэлектронной спектроскопии представлен в работе [69]. Авторы показали, что при попытках теоретической интерпретации спектров валентной полосы моделями, не учитывающими конформаций, невозможно установить четкую корреляцию между экспериментальными пиками и теоретическими спектрами. Была рассчитана валентная полоса с учетом двух видов конформаций. Удовлетворительное совпадение с экспериментом найдено лишь для одного типа конформации. Авторы сделали вывод, что при теоретической интерпретации спектров учет конформации в большинстве случаев обязателен.

Исследование методом РФЭС добавок и включений в полимерах, процессов массопереноса. Работы по изучению добавок, наполнителей, покрытий полимерных образцов обычно проводятся в два этапа. На первом этапе снимают спектры модельных соединений (добавок и полимеров), а затем исследуемых композиций [70]. Сравнивая полученные результаты, можно сделать выводы о механизмах реакций, протекающих при введении наполнителей, а также о влиянии их на структуру исходного вещества. При исследовании полиацетилена с добавками AsF₅, авторы работ [71, 72] сняли спектры чистого полиацетилена [CH(AsF₅)_x]_n, AsF₅, Na⁺AsF₆ и выяснили, что добавки располагаются на поверхности фибриллы (–CH)_x и высокая электропроводность образцов объясняется неоднородным зарядом внутри них, индуцированным добавками. Высокоэлектропроводящие производные полиацетилена привлекли внимание еще ряда исследователей. В работах [73–75] проанализирована структура полимера при легировании его иодом. Авторы показали, что иод в образцах существует в виде I₃[–] и I₅[–], причем на поверхности преобладает I₅[–], и металлическая проводимость образцов объясняется изменением плотности состояний в полимере около уровня Ферми. Кроме того, при повышении концентрации иода он остается в несвязанном состоянии. По аналогичным методикам выполнены работы, посвященные исследованию полимеров, легированных соединениями хлора, брома, платины [76, 77].

Подробно изучены процессы миграции серосодержащих добавок (уротропин⁺-тиурам) через пограничный слой системы резина – термоэластопласт в работе [78]. Установлена корреляция между интенсивностью 2p-линий серы и количеством серосодержащих соединений на поверхности термоэластопласта. Отмечено, что при повышении температуры образцов миграция серосодержащих частиц из внутренних слоев на поверхность усиливается. Выяснена роль добавок красного фосфора и ванадиевой бронзы $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ в процессах образования графитоподобных слоев на поверхности полимеров [79]. Показано, что эти добавки играют роль катализаторов. Миграция аминогрупп в ПЭ рассмотрена в работе [80].

Использование метода РФЭС при исследовании адгезии заключается в определении веществ, которые содержатся на поверхности контактирующих материалов образцов после разрыва [81, 82].

Аналогичным образом изучают массоперенос. В работе [83] метод применен для исследований контактных поверхностей систем полимер – полимер и полимер – металл. Изучались пленки ПТФЭ, полиэтилентерефталата ПЭТФ, соединенные между собой и с металлами – золотом, платиной, серебром. Во всех системах обнаружен двойной массоперенос, причем перенос атомов металла на полимер много меньше, чем полимера на металл (оценивали по относительной интенсивности). Отмечено, что степень переноса должна зависеть от положения компонентов в трибоэлектрическом ряду. На рис. 5 приведены спектры пленок ПЭТФ и ПТФЭ до и после контакта. Из спектра 3 видно, что некоторое количество ПТФЭ перешло на пленку ПЭТФ, о чем свидетельствует появление линий фтора, причем, кроме основного пика, наблюдается дополнительный с меньшей энергией связи, приписываемый иону фтора. Авторы считают, что при массопереносе происходит разрушение связей с образованием ионов. В свою очередь на пленке ПТФЭ обнаружены следы ПЭТФ (характерный для ПЭТФ пик кислорода). При увеличении давления на контактные пары массоперенос интенсифицируется.

Исследование процессов в поверхностных слоях полимеров. По оценкам специалистов, в последнее время метод РФЭС наиболее успешно применяется в исследованиях модификации поверхностей полимеров и при изучении плазменного синтеза тонких полимерных пленок [84, 85].

В цикле работ [86–89] представлены результаты исследования модификации ПЭ-пленки при воздействии на нее хромовой кислоты, нагревания, коронного разряда и пламени с целью улучшения адгезии пленки к металлам. Установлено, что улучшение адгезии пленок ПЭ происходит при росте на их поверхности слоя окисла. Глубина окисления определялась по угловым зависимостям отношений интенсивностей сигнала с различными атомными уровнями. На рис. 6 представлены спектры ПЭ до и после обработки пламенем. Изменение формы линии C1s и появление линии O1s на спектрах свидетельствует об окислении поверхности материала. Линия азота N1s появилась из-за того, что использовался природный газ в смеси с воздухом.

Результаты детального исследования сополимера этилен – тетрафторэтилен, обработанного в высокочастотном тлеющем разряде в аргоне, изложены в работе [90]. Показано, что основной вклад в модификацию поверхностного слоя полимера вносят процессы передачи энергии от ионов и метастабильных частиц плазмы.

Ряд работ в этой области посвящен изучению влияния различных режимов возбуждения плазмы (частоты, подводимой мощности), времени обработки и вида газа на степень окисления полимерных образцов [91–95]. Результаты модификации ПЭ, ПС, ПЭТФ, полиоксиметилена, ацетата целлюлозы, поликарилонитрила, полиамида, ПТФЭ в инертной (Ar) и активной (N_2) плазме приведены в работе [96]. Оказалось, что при обработке полимера в плазме Ar значительно повышается интенсивность линии кислорода, а при обработке в плазме N_2 – кислорода и азота. При этом наблюдаются химические сдвиги линий N1s и O1s (рис. 7). Отмеченное уширение объясняется возможным участием в модификации свободных радикалов.

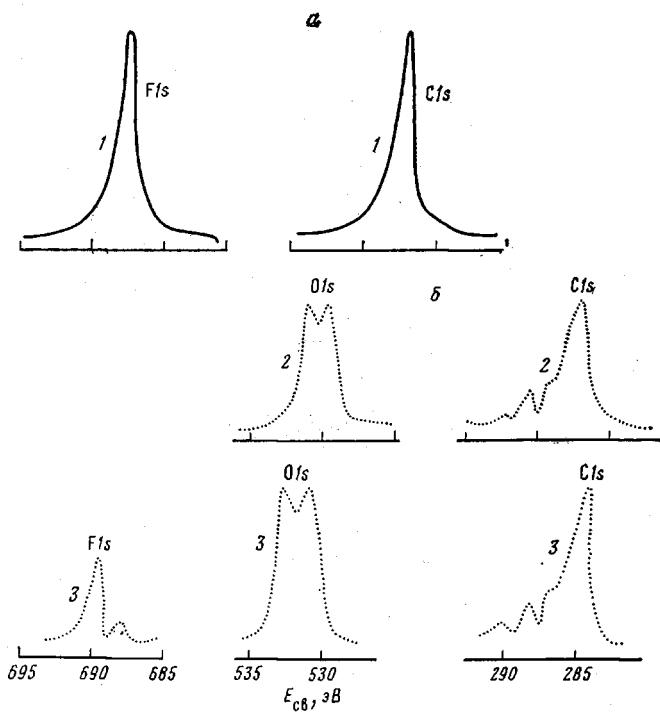


Рис. 5. Спектры 1s-уровней углерода, кислорода, фтора пленок ПТФЭ (а) и ПЭТФ (б) до контакта (1, 2) и пленки ПЭТФ после контакта с ПТФЭ (3)

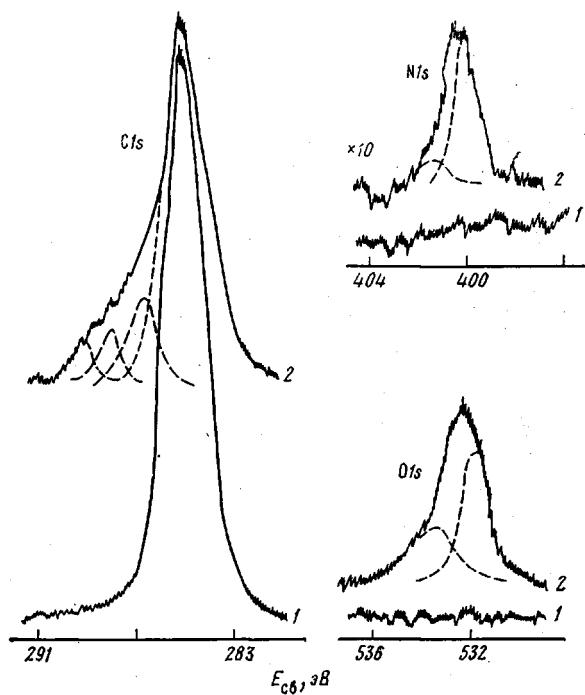


Рис. 6. Спектры 1s-уровней углерода, кислорода, азота пленки ПЭ до (1) и после обработки пламенем (2)

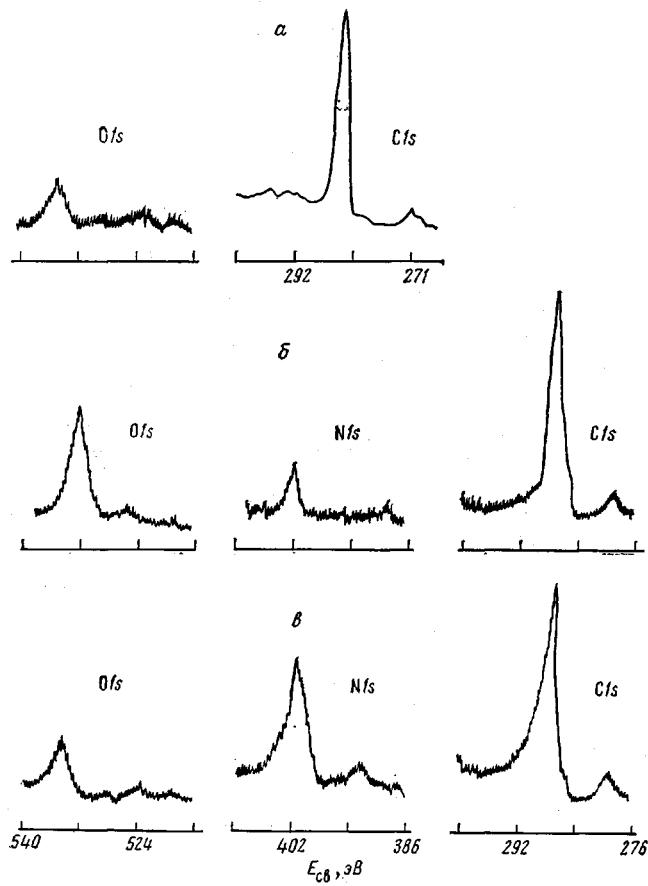


Рис. 7. Спектры 1s-уровней азота, кислорода, углерода пленки ПС: *а* – исходная, *б* – обработанная в плазме Ar, *в* – обработанная в плазме N₂

Спектры валентных полос полимеров при их полимеризации и деполимеризации изучались в работах [97–100]. Установлено влияние на эти процессы таких факторов, как γ -облучение и нагревание.

В отдельную группу можно выделить работы, посвященные исследованию полимерных пленок, полученных при плазменной полимеризации. Авторы подробно обсуждают механизмы реакций при образовании пленок и влияние режимов обработки на их свойства [101–104].

В работе [105] представлены результаты исследований процессов в поверхностных слоях полимерных материалов с участием замедлителей горения, содержащих фосфор. Исследование механизма действия замедлителей горения в поверхностных слоях материалов, подвергнутых воздействию пламени, включало сопоставление горючести этих материалов с изменением параметров их рентгеноэлектронных спектров после пиролиза или горения. При проведении пиролиза непосредственно в камере спектрометра зафиксировано увеличение интенсивности 1s-линий углерода и уменьшение интенсивности остальных линий, на основании чего сделан вывод о коксованиях в поверхностных слоях. Возникновению углеродного слоя способствует появившаяся в поверхностном слое полифосфорная кислота. Сопоставление характеристик горючести фосфорсодержащих материалов с соотношением интенсивностей линий C1s и P2p указывает на их антибатное изменение: потери веса при горении уменьшаются с ростом соотношения интенсивностей линий I_{C1s}/I_{P2p}. В работе [105] также зафиксировано появление линий-сателлитов, возникающих, возможно, при появлении активных частиц типа ионов и радикалов при термическом разложении некоторых полимерных материалов.

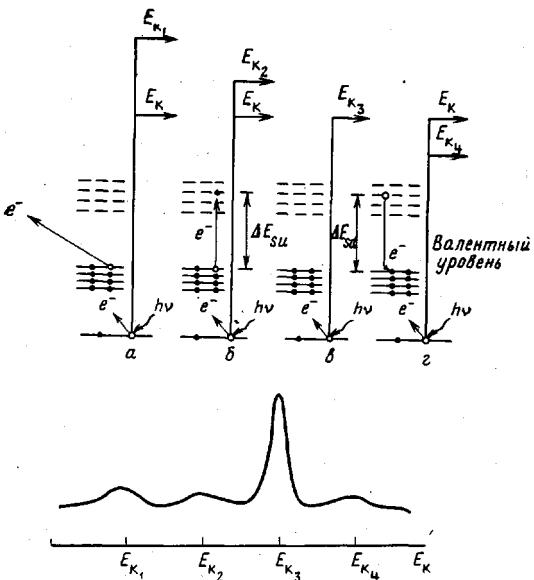


Рис. 8

Рис. 8. Схема образования сателлитов монопольного возбуждения: а – shake off; б – shake up, в – фотоионизация; г – shake down. $E_{K_1} = h\nu - E_{\text{св}} - \varphi - \Delta E_{so}$; $E_{K_2} = h\nu - E_{\text{св}} - \varphi - E_{su}$; $E_{K_3} = h\nu - E_{\text{св}} - \varphi$; $E_{K_4} = h\nu - E_{\text{св}} + \Delta E_{sd}$

Рис. 9. Спектр 1s-уровня углерода поливинилпирена. Слева – сателлит shake up, справа – shake down.

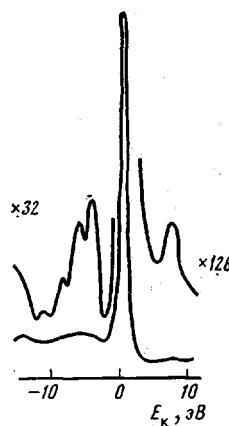


Рис. 9

Изучение возбужденных состояний на поверхности полимерных материалов. В ряде работ [106–108] рассмотрены особенности спектров полимерных материалов, содержащих π-связи. Как правило, в этих спектрах помимо основных линий появляются дополнительные, обусловленные процессами shake up и shake off. Возникновение сателлитов (рис. 8) связано с тем, что первичный фотоэлектрон, выходя из атома образца, возбуждает 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 (до 10 эВ от основного пика). Это – процесс shake up. В случае если фотоэлектрон, выходя из атома, увлекает за собой валентный электрон, происходит ионизация атома, и в спектре появляется сателлит, соответствующий процессу shake off на расстоянии до 20 эВ от основного пика.

Кроме указанных сателлитов в спектрах полимеров с ароматическими группами (поливинилпирена, поли(2-винилпирена)) зафиксированы сателлиты, названные сателлитами shake down сопутствующие процессам shake up. [109]. Сателлиты shake down расположены со стороны меньшей энергии связи по отношению к основной линии на расстоянии, примерно соответствующем расстоянию до сателлита shake up (рис. 9). Интенсивность сателлита shake down примерно на порядок меньше интенсивности сателлита shake up. Считается, что указанные сателлиты возникают в результате поглощения экситонов при фотоэлектронном процессе.

Особое внимание, уделяемое изучению сателлитов, объясняется тем, что химический сдвиг на спектрах полимерных материалов часто невелик. Для углерода в цепочках $-\text{C}-\text{H}$, $=\text{C}-\text{H}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$ энергия связи примерно одинакова, и отличить один материал от другого по химическому сдвигу уровня углерода иногда невозможно [110]. На помощь в таких случаях приходит изучение сателлитной структуры спектра. На рис. 10 изображены спектры 1s-уровня углерода ПЭ и ПС. Энергия связи основных фотоионизационных пиков этих полимеров практически равны (285 эВ) и различить спектры можно лишь по наличию сателлита на спектре ПС, возникающего благодаря возбуждению связи фенильного кольца [26]. В работах [111, 112] представлены результаты исследования этилен-

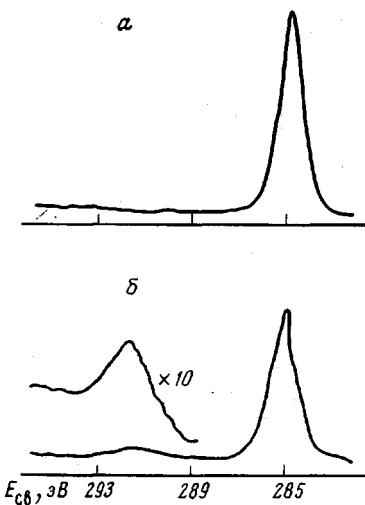


Рис. 10

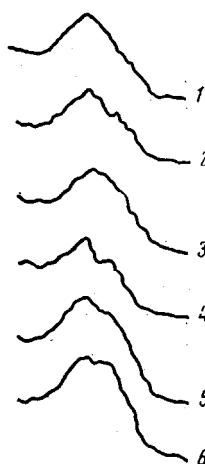


Рис. 11

Рис. 10. Спектр 1s-уровня углерода пленок ПЭ (а) и ПС (б)
Рис. 11. К-LL-Оже-спектры линии кислорода в различных органических соединениях: 1 – дициклогексил-18; 2 – ПЭС; 3 – 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон; 4 – ацетат натрия; 5 – циклонентетракарбоксильная кислота; 6 – нитрат целлюлозы

стирольных сополимеров *пара*-замещенных ПС, где отмечается влияние на интенсивность и положение сателлитов вида заместителя, длины полимерной цепочки.

Для идентификации химических состояний предлагается использовать наряду с сателлитами shake up линии, возникающие при Оже-переходах [113]. Оже-линии Al, Si, P, S, Cl регистрируются на спектрах при обычных условиях работы и немонохроматизированном источнике рентгеновского излучения [114]. В зависимости от химического состояния Оже-линия элемента будет иметь вполне определенный вид. На рис. 11 представлены результаты исследования KLL-линии кислорода в различных полимерах.

Рассмотренные примеры показывают, что, хотя число новых методов анализа растет [115, 116], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия благодаря универсальности и высокой чувствительности с большим успехом используется при исследовании полимерных материалов и процессов на их поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

- Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Иоганн Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
- Нефедов В. И. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНИТИ, 1973, т. 1. 181 с.
- Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности/Под ред. Ибаха Х. Рига: Зиннатне, 1980. 288 с.
- Методы анализа поверхностей/Под ред. Зандерны А. М.: Мир, 1979. 582 с.
- Карлсон Т. А. Фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981. 431 с.
- Электронная и ионная спектроскопия твердых тел/Под ред. Фримэнса Л., Вэнника Дж., Декейсера В. М.: Мир, 1981. 467 с.
- Clark D. T. Advances Polymer Sci., 1977, № 24, p. 125.
- Powell C. J. Surface Sci., 1974, v. 44, № 1, p. 29.
- Cadman P., Grossedge G., Scott J. D. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1978, v. 13, № 1, p. 1.
- Clark D. T., Thomas. H R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 12, p. 2843.
- Johansson G., Hedman I., Berndtsson A., Klasson M., Nilsson R. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 1973, v. 2, № 2, p. 295.

12. Ebel N. F., Ebel H. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1974, v. 3, № 3, p. 169.
13. Burger K. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1978, v. 14, № 4, p. 405.
14. Wagner C. D. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1980, v. 18, № 4, p. 345.
15. Uwamino Y., Ishizuka T., Yamatera H. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1981, v. 23, № 1, p. 55.
16. Brandt E. S., Vntereker D. F., Rejley C. N., Murray R. W. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1978, vi 14, № 2, p. 413.
17. Hnatowich D. J., Hudis I., Perlman M. D., Ragaini R. C. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 12, p. 4883.
18. Ginnard C. R., Riggs W. M. Anal. Chem., 1974, v. 6, № 44, p. 1306.
19. Clark D. T., Dilks A., Thomas H. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1461.
20. Технология тонких пленок/Под ред. Майссала Л., Глэнга Р. М.: Советское радио, 1977. 662 с.
21. Soeda F., Hayashi K., Ishitani A. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1982, v. 27, № 3, p. 205.
22. Huchital D. A., McKeon R. T. Appl. Phys. Letters, 1972, v. 20, № 4, p. 158.
23. Clark D. T., Dilks A., Thomas H. R., Shuttleworth D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 17, № 3, p. 627.
24. Clark D. T., Kilcast D., Musgrave W. K. R. J. Chem. Soc. D, 1971, p. 516.
25. Gonska H., Freund H. J., Hohneicher G. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1977, v. 12, № 4, p. 435.
26. Clark D. T., Feast W. J. J. Macromolec. Sci. C, 1975, v. 12, № 2, p. 191.
27. Clark D. T., Shuttleworth D. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 3, p. 265.
28. Hammond I. S. In: 179th Chem. Soc. Nat. Meet. Houston. Washington: D. C., 1980.
29. Hammond I. S. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 149.
30. Chadwick D., Karolewski M. A. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1981, v. 24, № 3, p. 181.
31. Fraser W. A., Florio J. V., Delgass M. N., Robertson W. D. Rev. Sci. Instrum., 1973, v. 44, № 10, p. 1490.
32. Brunner J., Zogg H. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1974, v. 5, № 4, p. 911.
33. Clark D. T., Abu-Shbak, Brennan W. J. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1982, v. 28, № 1, p. 11.
34. Faraday C. S., Baird R. J., Siekhaus W., Novakov T., Bergström S. A. L. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1974, v. 4, № 1, p. 93.
35. Iwasaki H., Nishitani R. J. Appl. Phys. Japan., 1978, v. 17, № 9, p. 1519.
36. Proctor A., Herwood P. M. A. Anal. Chem., 1982, v. 54, № 1, p. 13.
37. Pavlath A. E., Willard M. M. Appl. Spectrosc., 1979, v. 33, № 5, p. 502.
38. Attekum P. M. Th. M., Trooster J. M. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1977, v. 11, № 4, p. 363.
39. Attekum P. M. Th. M., Trooster J. M. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1980, v. 18, № 2, p. 135.
40. Небесов Б. И. Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 1, с. 4.
41. Wagner N., Brümmer O. Exp. Tech. Phys., 1981, v. 29, № 6, p. 571.
42. Batich C. D., Wendt R. C. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 135.
43. Verbist J. J. In: Proc. NATO Advanced Study Institute on Electronic Structure and Properties of Polymersheld at Namur. Dordrecht: D. Reidel Publ. Company, 1978, p. 31.
44. Clark D. T. Pure and Appl. Chem., 1978, v. 54, № 2, p. 415.
45. Ginnard C. K., Riggs W. M. Anal. Chem., 1972, v. 44, № 7, p. 1310.
46. Dwait D. W., Riggs W. M. J. Colloid and Interface Sci., 1974, v. 47, № 3, p. 650.
47. Clark D. T., Feast W. J., Kilcast D., Musgrave W. K. K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 389.
48. Clark D. T., Kilcast D., Feast W. J. 7th Internat. Symp. Fluorine Chem. Santa Cruz. Calif, 1973, p. 46.
49. Clark D. T., Thomas H. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1671.
50. Clark D. T., Thomas H. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1701.
51. Ausard B. J., Indian J. Phys., 1977, v. 51, № 3, p. 178.
52. Clark D. T., Feast W. J., Tweedale P. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 6, p. 1651.
53. Sung C. S., Hu C. E. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 783.
54. Hu C. B., Sung C. S. P. 179th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Houston, Washington: D. C., 1980.
55. Clark D. T., Kilcast D., Feast W. J., Musgrave W. K. R. J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 6, p. 1637.
56. Clark D. T., Thomas H. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 4, p. 791.
57. Clark D. T., Feast W. J., Richie J., Musgrave W., Modena M., Raggazzini M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 5, p. 1049.
58. Clark D. T. Electron Struct. Polymer and Molec Cryst. N. Y.-L.: Plenum Press, 1975, p. 259.
59. Thomas H. R., O'Malley J. J. Macromolecules, 1978, v. 12, № 2, p. 323.
60. O'Malley J. J., Thomas H. R., Lee G. M. Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 996.

61. Sputtleworth D., Van Dusen J. G., O'Malley J. J., Thomas H. R. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 499.
 62. Thomas H. R., O'Malley J. J. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 144.
 63. Clark D. T., Peeling J., O'Malley J. M. J. Polymer Sci. / Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 3, p. 543.
 64. Thomas H. R., O'Malley J. J. In: 179th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Houston. Washington: D. C., 1980.
 65. Thomas H. R., O'Malley J. J. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 144.
 66. Knutson K., Zyman D. J. In: 179th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Houston. Washington: D. C., 1980.
 67. Pireaux J. J. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 123.
 68. Klessinger M., Rademacker P. Angew. Chemie, 1979, B. 91, № 11, S. 885.
 69. Dellhall J., Montigny R., Demanet C., Andre J. M. Theor. Chim. Acta, 1979, v. 50, № 4, p. 343.
 70. Salaneck W. R., Paton A., Clark D. T. J. Appl. Phys., 1975, v. 47, № 1, p. 144.
 71. Salaneck W. R., Thomas H. R. J. Chem. Phys., 1977, v. 71, № 5, p. 2044.
 72. Salaneck W. R., Thomas H. R., Bigelow R. W., Duke C. B., Plummer E. W., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. J. Chem. Phys., 1980, № 6, p. 3674.
 73. Brant P., Moran J. M., Weber D. C. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 76, № 3, p. 529.
 74. Hsu S. L., Signorelli A. J., Pez G. P., Banyhtman R. H. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, № 1, p. 106.
 75. Ikemoto J., Sakairi M., Tsutsumi T., Kurorda H., Harada J., Tasumi M., Shirakawa H., Ikeda S. Chem. Phys. Letters, 1979, № 10, p. 1189.
 76. Thomas H. R., Salaneck W. R., Duke C. B., Plummer F. W. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1238.
 77. Sharma J., Iqbal Z. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 58, № 2, p. 373.
 78. Кодолов В. И., Ляхович А. М., Тюрик С. А., Шабанова И. Н., Липанов А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 768.
 79. Кодолов В. И., Ляхович А. М., Храмая Г. С., Садакова Г. П., Шабанова И. Н. Журн. физ. химии, 1980, т. 4, № 8, с. 2084.
 80. Everkert D. S., Pettley C. N. Surface and Interface Anal., 1981, v. 3, № 3, p. 126.
 81. Bush T., Kounts M. E., Wightman J. P. Adhesion Sci. and Technol. A, N. Y.-L, 1975, Discuss 437, p. 365.
 82. Bhujle V. V., Natiger G. S. Bombay Technol., 1979, v. 29, № 3, p. 15.
 83. Clark D. T. Proc. 6th Conf. Durham. Molec. Spectroscopy. L., 1977, p. 339.
 84. Dilks A. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 137.
 85. Clark D. T. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 148.
 86. Briggs D., Brewis D. M., Konieczko M. B. J. Mater. Sci., 1976, v. 11, № 7, p. 1270.
 87. Briggs D., Brewis D. M., Konieczko M. B. J. Mater. Sci., 1977, v. 12, № 3, p. 429.
 88. Briggs D., Brewis B. M., Komieczko M. B. J. Mater. Sci., 1979, v. 14, № 5, p. 1344.
 89. Briggs D., Rance D. G., Kendall C. R., Blythe A. R. Polymer, 1980, v. 21, № 8, p. 895.
 90. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 5, p. 911.
 91. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 5, p. 911.
 92. Clark D. T., Shuttleworth O. G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 5, p. 1093.
 93. Clark D. T., Shuttleworth O. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 3, p. 265.
 94. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 4, p. 957.
 95. Learn H. L., Campbell D. S. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 147.
 96. Yasuda H., March H. C., Brandt S., Reiley C. N. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1977, p. 15, № 4, p. 991.
 97. Knecht J., Bassler H. Chem. Phys., 1978, v. 33, № 2, p. 179.
 98. Betteridge D., Shoko N. R., Cudby M. E. A., Wood P. G. M. Polymer, 1980, v. 21, № 11, p. 1309.
 99. Hudson B. S., Riduarde I. N. A., Diamond J. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 5, p. 1126.
 100. Pennigs J. F. M., Bosman B. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, № 10, p. 1099.
 101. Clark D. T., Shuttleworth D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 5, p. 1317.
 102. Clark D. T., Shuttleworth D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 1, p. 27.
 103. Clark D. T., Shuttleworth D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 2, p. 407.
 104. Shuttleworth D. J. Polymer Chem., 1980, v. 84, № 12, p. 1629.
 105. Кодолов В. И., Ляхович А. М., Храмая Г. С., Тюрик С. А., Повстугар В. И., Трапезников В. А., Шабанова И. Н., Липанов А. М. Матер. VI Всес. симп. по горению и взрыву Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, с. 85.
 106. Salaneck W. R. Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 119.
 107. Dwight D. W., McGrath J. R., Wightman J. P. Polymer Preprints, 1977, v. 18, № 2, p. 123.
 108. Clark D. T., Adams P. B., Dilks A., Peeling J., Thomas H. R. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1976, v. 8, № 1, p. 51.
 109. Salaneck W. R., Thomas U. R. Solid State Commun., 1978, v. 27, № 7, p. 685.
 110. Clark D. T., Dilks A., Peeling J., Thomas U. E. Faraday Discuss., Chem. Soc., 1975, № 60, p. 183.
 111. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 15.
 112. Clark D. T., Dilks A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 3, p. 533.

113. *Wagner S. D.* Polymer Preprints, 1980, v. 21, № 1, p. 130.
114. *Kelber J. A., Rye R. R., Nelson G. C.* J. Vac. Sci. and Technol., 1981, v. 18, № 3, p. 712.
115. *Cobler J. G., Chow C. D.* Anal. Chem., 1977, v. 49, № 5, p. 159.
116. *Cobler J. G.; Chow C. D.* Anal. Chem., 1979, v. 51, № 5, p. 287.

Ижевский механический
институт

Поступила в редакцию
25.IV.1983

**STUDY OF POLYMERIC MATERIALS BY PHOTOELECTRONIC
SPECTROSCOPY METHOD**

Povstugar V. I., Tyurin S. A., Kodolov V. I.

S u m m a r y

Various applications of X-ray photoelectronic spectroscopy for the study of polymeric materials are described. The problems of interpretation of spectral data and technical features of the experiment are discussed. The method is the most effective for the study of modification of polymeric materials and for various processes on their surface.