

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОКАХ**

Харитонов А. П., Москвин Ю. Л., Колпаков Г. А.

Предложено использовать метод интерференционной спектроскопии для изучения кинетики ряда процессов модификации поверхности слоя оптически прозрачных полимерных пленок. Проведено математическое обоснование методики, предложенная схема экспериментальной установки. Показана возможность применения предлагаемой методики для изучения прямого фторирования газообразным фтором пленок ПЭ, ПЭТФ, ПС, ПММА, ПВС.

Методы интерференционной спектроскопии находят применение для изучения процессов модификации поверхности полимеров при их фторировании [1, 2], диффузии жидкостей в глубь полимеров [3, 4], для измерения толщины тонких пленок [5].

Для изучения кинетики химических реакций полимеров (например, фторирования) применяли следующие методики: интерференционную спектроскопию в видимой и ближней УФ-области спектра [1–5], фотоэлектронную спектроскопию (ESCA) [6, 7], отделение модифицированной части полимера от немодифицированной посредством растворения последней [8], ИК-спектроскопию многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [2, 8], облучение пленки протонами с последующей регистрацией γ -излучения ядерной реакции $^{19}\text{F}(p, \alpha\gamma)$ [9]. При измерении толщины модифицированного слоя с помощью любой из вышеуказанных методик необходимо прерывать процесс фторирования и вынимать образец из реактора для его изучения. Кроме того, методика ESCA [6, 7] не позволяет зондировать слой толщиной $\geq 0,005$ мкм, а методики МНПВО [2, 8] и облучения пленки протонами [9] неприменимы при изучении слоев толщиной более 2–3 мкм и более ~ 1 мкм соответственно.

Предлагаемый нами метод интерференционной спектроскопии был использован для исследования зависимости от времени толщин модифицированного слоя прозрачных полимерных пленок ПЭТФ, ПЭ, ПС, ПВС и ПММА в пределах 0,1–10 мкм непосредственно в ходе процесса прямого фторирования (т. е. при воздействии газообразного фтора F_2 на полимер). Кроме того, указанный метод позволил получить оценку толщины границы раздела исходного и модифицированного полимера (см. формулы (7) и (9) работы [10]).

В исследованных процессах показатели преломления исходных и модифицированных (фторированных) пленок лежали в диапазонах 1,49–1,66 и 1,35–1,40 соответственно. Без существенных затруднений данный метод может быть применен и в том случае, когда показатели преломления исходного и модифицированного слоев прозрачных полимерных пленок с резкой границей раздела между ними отличаются на 0,03–0,05.

Рассмотрим сначала прохождение монохроматического светового пучка с волновым числом $v(v=1/\lambda)$ через пленку с показателем преломления n , пренебрегая многократными ($m > 2$) отражениями от поверхности раздела пленка – воздух. Локальная амплитуда дважды отраженного светового луча B_1 связана с амплитудой основного луча B_0 соотношением

$$B_1 = r^2 B_0 \exp [i\phi(x)], \quad (1)$$

где $r = \frac{n-1}{n+1}$ – амплитудный коэффициент отражения на границе воздух – пленка;

$\phi(x) = 4\pi nv\delta(x)$ – локальный сдвиг фазы между лучами; $\delta(x)$ – толщина пленки (ось x направлена параллельно поверхности пленки и щели монохроматора).

Для интенсивности света I_v , падающего на щель монохроматора, ориентированную по оси x , имеем

$$I_v \sim |B_0|^2 \langle |1 - r^2 \exp [i\phi(x)]| \rangle, \quad (2)$$

где символ $\langle \rangle$ означает усреднение по высоте щели спектрографа.

Сохраняя лишь члены с точностью до r^2 , из выражения (2) получаем

$$\begin{aligned} I_v &\sim |B_0|^2 \{1 - 2r^2 \langle \cos \phi(x) \rangle\} = \\ &= |B_0|^2 \{1 - 2r^2 K_v \cos \langle \phi(x) \rangle - 2r^2 G_v \sin \langle \phi(x) \rangle\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $K_v = \langle \cos(\phi - \langle \phi \rangle) \rangle$, $G_v = \langle \sin(\phi - \langle \phi \rangle) \rangle$.

Для пленок ПЭТФ промышленного производства, взятых нами для отработки методики, характерные особенности спектра пропускания сохраняются для всех образцов (рис. 1), что свидетельствует о малой ширине (по оси x) неоднородностей поверхности по сравнению с высотой щели спектрографа. Отсюда следует, что $G_v \ll K_v$ и

$$I_v \sim |B_0|^2 \{1 - 2K_v r^2 \cos \langle \phi \rangle\} \quad (4)$$

$T=100\%$

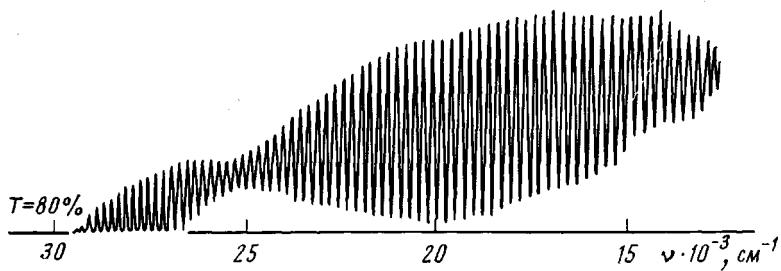


Рис. 1. Спектр пропускания пленки ПЭТФ в видимой и ближней УФ-областях спектра (T – коэффициент пропускания)

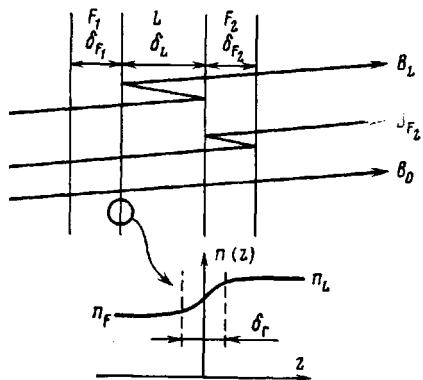


Рис. 2

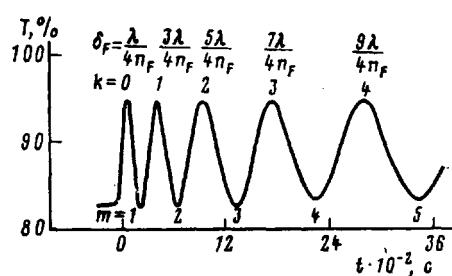


Рис. 3

Рис. 2. Схема прохождения монохроматического светового пучка через трехслойную пленку (вверху) и распределение показателя преломления по толщине образца (внизу): F_1 и F_2 – фторированные слои пленки толщиной δ_{F_1} и δ_{F_2} , соответственно; L – слой исходного полимера толщиной δ_L ; n_F и n_L показатели преломления фторированного и исходного полимера; B_0 – основной луч проходящего света, B_{F_1} и B_L – двукратно отраженные лучи (остальные лучи на рисунке не показаны); δ_r – ширина (размытость) границы раздела двух сред

Рис. 3. Зависимость интенсивности излучения зондирующего света от времени фотопрорицания t (пленка ПЭТФ, давление фтора $P_{F_2}=15$ мм рт. ст., длина волны зондирующего света $\lambda=0,4$ мкм, n_F 1,38). Напуск фтора произведен в момент времени $t=0$; T – коэффициент пропускания пленки

Для использованных нами пленок ПЭТФ абсолютная величина коэффициента корреляции K , зависела от волнового числа v и изменялась в пределах 0,05–0,35. Для полностью фторированной пленки ПЭТФ спектр пропускания по-прежнему имеет интерференционный характер. При этом коэффициент корреляции поверхностей в видимой области в 1,5–2 раза меньше, чем для исходной пленки.

В процессе газофазного фторирования пленок ПЭТФ образуются трехслойные пленки, схематически изображенные на рис. 2. Здесь F_1 и F_2 – фторированные слои ПЭТФ, L – слой исходного ПЭТФ. Соответствующие толщины слоев будем обозначать δ_{F_1} , δ_{F_2} , δ_L , а показатели преломления – n_F , n_L ¹. На рис. 2 изображены основной луч проходящего через пленку света с амплитудой B_0 и ряд двукратноотраженных лучей.

Для интенсивности света I_v , падающего на щель монохроматора, в соответствии с приведенными выше рассуждениями получаем выражение

¹ Зависимость показателей преломления от волнового числа определяли по интерференционным спектрам полимерных пленок [11].

$$I_v = |B_0|^2 \left\{ 1 - 2r_{F_F L} [K_v^{F_1} \cos(\varphi_{F_1}) + K_v^{F_2} \cos(\varphi_{F_2})] + 2r_{F_F L} [K_v^{F_1 L} \cos(\varphi_{F_1 L}) + K_v^{F_2 L} \cos(\varphi_{F_2 L})] - 2r_F^2 K_v^{F_1 L F_2} \cos(\varphi_{F_1 L F_2}) - 2r_F^2 K_v^L \cos(\varphi_L) \right\} \quad (5)$$

Здесь индексы $F_1 L$ относятся к суммарному слою F_1 и L , $F_1 L F_2$ — к пленке в целом и т. д.; K_v по-прежнему имеет смысл коэффициента корреляции поверхностей слоя, а φ_i — разность фаз между основным лучом B_0 и двукратно отраженным лучом B_i ; $r_F = \frac{n_F - 1}{n_F + 1} = 0,16$ (величина n_F для фторированного ПЭТФ с точностью до 0,4% не зависит от волнового числа в диапазоне 15 000–30 000 см⁻¹: $n_F = 1,38$); $r_{F L} = \frac{n_L - n_F}{n_L + n_F} \Phi(\delta_r) \approx 0,09 \Phi(\delta_r)$, где множитель $\Phi(\delta_r)$ обусловлен «размытостью» указанной границы на величину δ_r (рис. 2).

Ввиду малых значений амплитуд отражения задача о прохождении света через «размытую» границу раздела двух сред может быть решена аналитически для произвольного профиля показателя преломления. В случае симметричного профиля (рис. 2) для фактора $\Phi(\delta_r)$ имеем выражение

$$\Phi(\delta_r) = 1 - 2\gamma \int_0^\infty \frac{n_L - n(z)}{n_L - n_F} \sin(\gamma z) dz, \quad (6)$$

где

$$\gamma \equiv \frac{2\pi(n_L + n_F)}{\lambda}.$$

Полагая $n_L - n(z) = \frac{n_L - n_F}{2} \exp\left(-2\frac{z}{\delta_r}\right)$, из выражения (6) получаем

$$\Phi(\delta_r) = \left[1 + \frac{\pi^2(n_L + n_F)^2}{\lambda^2} \delta_r^2 \right]^{-1} \quad (7)$$

Как следует из выражения (5), спектр пропускания фторированной пленки ПЭТФ содержит две дублетные (соответствующие слоям F_1 и F_2 , а также составным слоям $F_1 L$ и $F_2 L$) и две синглетные (L — слой и пленка в целом, т. е. $F_1 L F_2$ слой) интерференционные частоты, которые могут быть выделены посредством Фурье-преобразования.

В области длин волн $\lambda \approx 0,4$ мкм ($v \approx 25 000$ см⁻¹), соответствующих «перетяжке» интерференционного спектра (рис. 1) исходного ПЭТФ, можно пренебречь коэффициентами корреляции $K_v^{F_1 L}$, $K_v^{F_2 L}$, K_v^L и $K_v^{F_1 L F_2}$ и для интенсивности проходящего через трехслойную пленку света получить

$$I_v = |B_0|^2 \{1 - 2r_{F_F L} [K_v^{F_1} \cos(\varphi_{F_1}) + K_v^{F_2} \cos(\varphi_{F_2})]\} \quad (8)$$

или, пренебрегая «разбалансом» фторированных слоев

$$I_v \sim |B_0|^2 \{1 - 4r_{F_F L} K_v^F \cos(\varphi_F)\} \quad (9)$$

Таким образом, появляется возможность следить за изменением фазы φ_F , т. е. за толщиной фторированного слоя, непосредственно в процессе фторирования. При этом изменение интерференционной амплитуды характеризует суммарный эффект потери корреляции между исходной поверхностью пленки и границей раздела слоев из-за «размытия» указанной границы, асинхронностью фторирования пленки с двух сторон, процессами деструкции внешней поверхности.

Для изучения кинетики фторирования полимерных пленок методом кинетической интерференционной спектроскопии была использована описанная ниже экспериментальная установка. Зондирующий луч света от источника излучения со стабилизированным питанием через сапфировые окна проходит перпендикулярно поверхности полимерной пленки, расположенной в реакторе, и попадает на входную щель монохроматора. Расположенный на выходной щели монохроматора фотоэлектронный умножитель регистрирует интенсивность излучения зондирующего света на фиксированной длине волны λ в области «перетяжки» интерференционного спектра (рис. 1) (λ можно изменять в пределах от коротковолновой границы спектра поглощения полимерной пленки до длинноволновой границы чувствительности фотоэлектронного умножителя). Сигнал с фотоэлектронным умножителем через усилитель постоянного тока И37Т с компенсацией входного сигнала подается на самописец Н391.

Толщина фторированного слоя растет со временем и при достижении толщин δ_F , удовлетворяющих условию

$$\delta_F = \frac{\lambda}{2n_F^\lambda} \left(k + \frac{1}{2} \right), \quad k=0, 1, 2, \dots, \quad (10)$$

фторированный слой становится просветляющим, т. е. коэффициент пропускания максимален (рис. 3). Минимумы пропускания наблюдаются при условии

$$\delta_F = \frac{\lambda}{2n_F^\lambda} \cdot s, \quad s=1, 2, 3 \dots \quad (11)$$

Здесь n_F^λ – показатель преломления фторированного полимера на длине волны λ .

Толщина фторированного слоя δ_F определяется по формулам (10) или (11), где k и s – число максимумов или минимумов соответственно на ленте самописца. Точность измерения толщины δ_F – порядка $(3-5) \cdot 10^{-2} \cdot \lambda$ и при $\lambda \approx 0,4$ мкм (400 нм) не хуже 0,01–0,02 мкм.

В заключение отметим, что метод кинетической интерференционной спектроскопии применим для изучения целого ряда процессов, при которых происходит диффузионно-контролируемая модификация поверхностного слоя полимерной пленки (фторирование, хлорирование и т. д.), а также для изучения процессов диффузии растворителей в полимер и модификации поверхности полимеров посредством прививки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shimada J., Hoshino M. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 5, p. 1439.
2. Blackwell C. S., Degen P. J., Osterholtz F. D. Appl. Spectroscopy, 1978, v. 32, № 5, p. 480.
3. Crank J., Park G. S. Diffusion in Polymers. L.: Acad. Press, 1968.
4. Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2603.
5. Технология тонких пленок / Под ред. Майссела Л., Глюнга Р. М.: Сов. радио, 1977, т. 2, с. 176.
6. Corbin G. A., Cohen R. E., Baddour R. F. Polymer, 1982, v. 23, № 10, p. 1546.
7. Clark D. T., Feast W. J., Musgrave J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 3, p. 857.
8. Schonhorn H., Hansen R. H. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 5, p. 1231.
9. Graham C. L., Fing T. L., Macdonald A. M. G., Hinshaw B. G., Earwaker L. G. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, № 23, p. 1011.
10. Харитонов А. П., Москвин Ю. Л., Колпаков Г. А. Хим. физика, 1985, т. 4, № 3.
11. Иоффе В. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Госхимиздат, 1960, с. 246.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
13.X.1983

APPLICATION OF INTERFERENCE SPECTROSCOPY METHOD TO STUDY OF KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS IN OPTICALLY TRANSPARENT FILMS

Kharitonov A. P., Moskvin Yu. L., Kolpakov G. A.

Summary

The interference spectroscopy method is proposed to be applied to study the kinetics of some processes of modification of the surface layer of optically transparent polymer films. The technique is mathematically grounded and the scheme of the experimental installation is presented. The possibility to use this technique for the study of direct fluorination (i. e. by gaseous fluorine) of PE, PETP, PS, PMMA, PVA films is shown.