

УДК 541.64:543.422.8

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИФОСАЗЕНА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

© 2002 г. А. В. Наумкин, И. О. Волков, Д. Р. Тур, А. И. Перцин

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской Академии наук
119991, Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.08.2001 г.
Принята в печать 06.12.2001 г.

Определены основные параметры фотоэлектронных спектров поли-бис-(трифторметокси)фосфазена. На основании полученных данных установлена преимущественная ориентация боковых цепей полимера по направлению к поверхности образца. Выявлены отличия в поверхностном составе гомополимера и областей полифосфазена на поверхности его смесей с ПС. Сделан вывод о предпочтительном использовании уровня N1s для определения поверхностного содержания полифосфазена в многокомпонентных системах на его основе.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследованию поверхности полимеров уделяют значительное внимание. Это связано с тем обстоятельством, что состав и структура приповерхностных слоев полимера определяют такие важные свойства, как смачиваемость, адсорбция, адгезия, биосовместимость, фрикционные характеристики и т.д. В большинстве случаев состав поверхности полимера заметно отличается от его состава в объеме. В сополимерах и смесях это отличие возникает вследствие сегрегации одного из компонентов к поверхности [1–3]. В гомополимерах поверхностный состав может отличаться от объемного из-за преимущественной ориентации боковых групп, сегрегации примесей и окисления приповерхностных слоев. В силу этих обстоятельств знание состава поверхности является совершенно необходимым условием для понимания и направленной модификации поверхностно чувствительных свойств полимера.

В настоящей работе мы используем метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для анализа поверхности поли-бис-(трифторметокси)фосфазена (ПТЭФ). Ценным по-

верхностно чувствительным свойством ПТЭФ является его высокая био- [4] и гемсовместимость [5], что делает его перспективным для биомедицинских применений в качестве самостоятельного материала или поверхностного модификатора других полимеров. Полученные в настоящей работе спектральные параметры ПТЭФ можно в дальнейшем использовать для определения степени модификации в поверхностно модифицированных системах, а также для анализа изменений поверхности ПТЭФ при контакте с живым организмом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали линейный сверхвысокомолекулярный ($M = 12.5 \times 10^6$) ПТЭФ медицинской чистоты с высокой химической однородностью (содержание остаточного хлора менее 0.01 мас. %). ПТЭФ получали путем конденсации полидихлорфосфазена с трифторметоксилатом натрия по ранее описанной методике [6]. Исследуемые образцы представляли собой пленки, отлитые из 1%-ного раствора в этилацетате на гладкую подложку.

Состав поверхности образцов определяли методом РФЭС на спектрометре XSAM-800 фирмы “Kratos” (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения 1253.6 эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт (15 кВ,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33420).

E-mail: naumkin@ineos.ac.ru (Наумкин Александр Васильевич).

Результаты анализа РФЭ-спектров чистого ПТЭФ и его смеси с ПС

| Уровень (группа) | $E_{\text{cb}} - E_{\text{ca}}^{\text{N}1s}$, эВ | Δ , эВ | КЭЧ ¹ | $n/n^{\text{N}1s}$ | $\frac{(n/n^{\text{N}1s})_{\text{эксперим}}}{(n/n^{\text{N}1s})_{\text{теорет}}}$ | E_{cb} , эВ | $E_{\text{ca}} - E_{\text{ca}}^{\text{N}1s}$, эВ | Δ , эВ | $n/n^{\text{N}1s}$ | $\frac{(n/n^{\text{N}1s})_{\text{эксперим}}}{(n/n^{\text{N}1s})_{\text{теорет}}}$ |
|------------------------|---|---------------|------------------|--------------------|---|----------------------|---|---------------|--------------------|---|
| | ПТЭФ | | | | | ПС + ПТЭФ | | | | |
| C1s (CF_3) | -105.3 | 2.21 | 1.0 | 2.16 | 1.08 | 294.9 | -105.2 | 2.33 | 1.8 | 0.9 |
| C1s (OCH_2) | -110.4 | 2.21 | 1.0 | 2.08 | 1.04 | 289.7 | -110.4 | 2.41 | 1.6 | 0.8 |
| C1s (CH) | - | - | - | - | - | 285.0 | - | 2.33 | 7.6 | 0.05 |
| O1s | 135.4 | 2.32 | 1.60 | 2.04 | 1.02 | 535.6 | 135.5 | 2.40* | 1.7 | 0.85 |
| N1s | 0 | 2.30 | 1.38 | 1.0 | 1.0 | 400.1 | 0 | 2.67 | 1.0 | 1.0 |
| F1s | 290.0 | 2.45 | 1.49 | 6.88 | 1.15 | 690.2 | 290.1 | 2.86 | 7.4 | 1.23 |
| P2p | -263.9 | 2.61 | 1.51 | 1.45 | 1.45 | 136.4 | -263.7 | 2.79 | 1.2 | 1.2 |

* Основной пик линии (без "примесной" компоненты).

6 мА), а вакуум поддерживали не хуже 10^{-8} Па. Полимерные пленки закрепляли на титановом держателе с помощью двусторонней липкой ленты. Для обработки фотоэлектронных спектров использовали пакет прикладных программ DS-800. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой, а фон вторичных электронов и фотоэлектронов, испытавших потери энергии – прямой линией. Для определения абсолютного положения линий готовили смеси ПС ($M = 2 \times 10^5$) с 10 мас. % ПТЭФ. Смесь ПС + ПТЭФ является практически идеальной с точки зрения исследования методом РФЭС, так как каждый из компонентов имеет функциональные группы, отсутствующие в другом, а разложение спектра C1s на отдельные составляющие не представляет трудностей ввиду больших интервалов между различными состояниями. В спектрах смеси учет поверхности зарядки образцов проводили установкой линии C1s от ПС на энергию связи $E_{\text{cb}} = 285.0$ эВ.

Количественный анализ проводили на основе формулы

$$I \sim A(E) \sigma f n \lambda(E),$$

где $A(E)$ – аппаратная функция спектрометра, зависящая от кинетической энергии фотоэлектрона E ; σ – сечение фотоионизации данной внутренней оболочки; f – параметр асимметрии; n – атомная концентрация элемента (число атомов в единице объема); λ – длина свободного пробега,

фотоэлектронов без неупругих потерь. Произведение $A \sigma f \lambda$ называют коэффициентом элементной чувствительности (КЭЧ). Для области энергий, характерных для ПТЭФ и ПС, функции $A(E)$ и $\lambda(E)$ пропорциональны $E^{3/2}$ и $E^{1/2}$, соответственно. Величины σ и f , необходимые для расчета КЭЧ, были взяты из работы [7]. Полученные значения КЭЧ, отнесенные к КЭЧ уровня C1s, приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорные спектры ПТЭФ, ПС и их смеси (рис. 1) не выявили наличия каких-либо элементов, отсутствующих в чистых ПТЭФ и ПС. Линии, наблюдавшиеся в спектрах высокого разрешения, соответствовали отдельным функциональным группам обоих полимеров. Исключение составила линия O1s смеси ПС + ПТЭФ, где наблюдалась небольшая "примесная" составляющая со стороны более низких E_{cb} . Оба компонента смеси ПС + ПТЭФ наглядно проявлялись в спектре C1s (рис. 2), где отчетливо разрешались три пика: пик с наименьшей E_{cb} (компоненты CH) был обусловлен фотоионизацией атомов углерода в ПС, в то время как два других пика отвечали атомам углерода в ПТЭФ (компоненты CF_3 и OCH_2).

Основные спектральные характеристики чистого ПТЭФ и его смеси с ПС приведены в таблице. Анализ величин E_{cb} в смеси ПС + ПТЭФ пока-

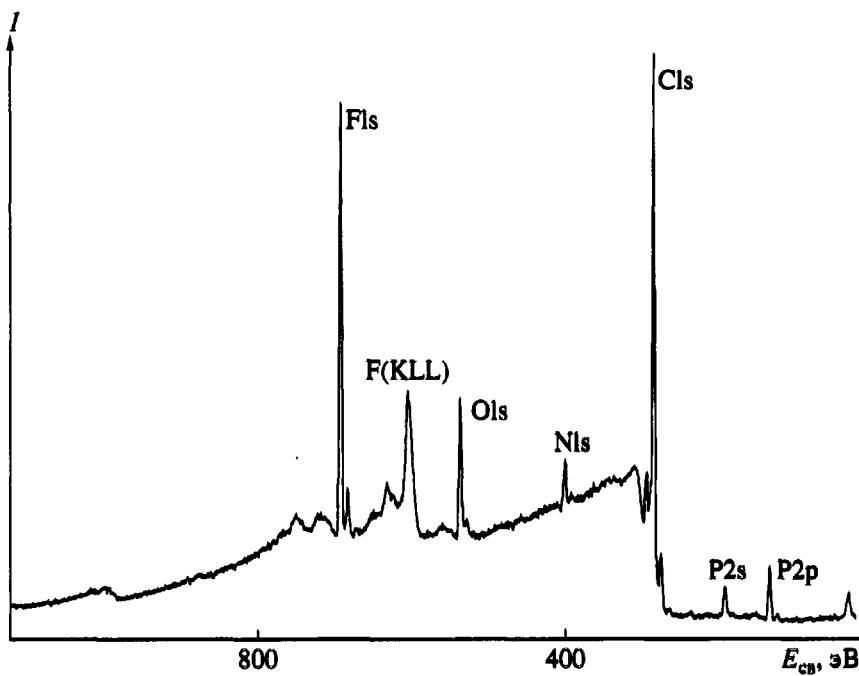


Рис. 1. Обзорный РФЭ-спектр смеси ПС + ПТЭФ.

зывает, что положение РФЭ-линий ПТЭФ смещено на ~ 2 эВ к более высоким значениям энергии по сравнению с соответствующими данными для полифеноксифосфазена (ПФФ) [8, 9], поли(4-феноксифенокси)fosфазена (ПФФФ) [10] и политрифторметилакрилата [8], в которых рассматриваемые атомы находятся в сходном химическом окружении. Наиболее вероятной причиной, вызывающей столь существенный сдвиг линий ПТЭФ в область высоких энергий связи, является дифференциальная зарядка, обусловленная неоднородностью поверхности образца. В силу термодинамической несовместимости компонентов поверхность смесей ПТЭФ + ПС представляет собой чередование отдельных областей ПТЭФ и ПС, топология и размеры которых зависят от соотношения компонентов. Поскольку среднее сечение фотоионизации атомов ПТЭФ превышает таковое для ПС, в результате фотоионизации области ПТЭФ должны заряжаться в большей степени. Избыточный положительный заряд на областях ПТЭФ, по сравнению с областями ПС, использованного для калибровки спектров смеси, может сохраняться в ходе съемки из-за плохой электропроводности компонентов. (Иная ситуация имеет место в ПФФ и ПФФФ, где атомы углерода фенильных групп, используемые для калибровки спектра, входят в состав макромолекулы полимера.) Наличие дифференциальной зарядки подтверждается и увеличением ширины линий ПС + ПТЭФ по сравнению с линиями чистого ПТЭФ. Это видно из

таблицы, где приведены значения полной ширины пиков на половине их высоты Δ . Наблюдаемое уширение линий может быть вполне связано с градиентом электрического потенциала в областях ПТЭФ вблизи межфазных границ ПТЭФ–ПС.

Из-за дифференциальной зарядки компонентов в смесях ПС + ПТЭФ определение точного положения уровней ПТЭФ относительно стандартной углеводородной линии CH при 285.0 эВ не представляется возможным. Поэтому для описания спектра ПТЭФ мы приводим в таблице значения E_{cb} по отношению к E_{cb} уровня N1s. Видно, что наблюдаемые величины $E_{\text{cb}} - E_{\text{cb}}^{\text{N1s}}$ в чистом

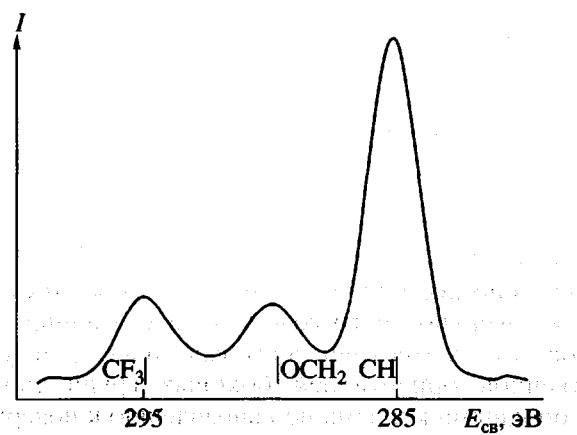


Рис. 2. РФЭ-спектр оставшегося уровня Cls смеси ПС + ПТЭФ.

ПТЭФ и его смесях с ПС практически совпадают. Кроме того, они хорошо согласуются с литературными данными [8–11].

Переходя к обсуждению результатов количественного анализа, представленных в таблице, следует сформулировать два отдельных вопроса, возникающих при анализе состава поверхности ПТЭФ и его смеси с ПС. Первый – насколько состав поверхности гомополимера и областей ПТЭФ на поверхности смеси отличен от стехиометрического состава ПТЭФ; второй – насколько соотношение компонентов смеси ПС + ПТЭФ на поверхности отлично от соотношения этих же компонентов в объеме (10 мас. % ПТЭФ)?

Для определения состава поверхности ПТЭФ и его смеси с ПС удобно использовать отношение атомной концентрации данного элемента в данном химическом состоянии к концентрации элемента, выбранного в качестве реперного. В таблице в качестве репера использован уровень N1s, т.е. тот же уровень, который применяли для определения положения фотоэлектронных линий ПТЭФ. Помимо экспериментальных значений $n/n^{\text{N}1s}$, мы также приводим их отношения к соответствующим теоретическим величинам, рассчитанным из стехиометрического соотношения C(CF₃) : C(OCH₂) : O : F : P : N = 2 : 2 : 2 : 6 : 1 : 1 и, в случае смеси, ее исходного состава.

Из отношений экспериментальных и теоретических значений $n/n^{\text{N}1s}$ в таблице следует, что поверхностный состав чистого ПТЭФ заметно отличен от его стехиометрического состава, причем по отношению к содержанию атомов N поверхностное содержание всех остальных атомов и их отдельных состояний является завышенным. Поскольку метод синтеза ПТЭФ обеспечивал почти идеальную стехиометрию полимера [6], можно предположить, что наблюдаемые отклонения от стехиометрического состава связаны с поверхностными эффектами. Для атомов, входящих в состав боковых цепей ПТЭФ, степень отклонения их поверхностного содержания от стехиометрического образует последовательность F > C(CF₃) > C(OCH₂) > O (>N), что в точности совпадает с последовательностью расположения этих атомов в боковых цепях F₃C–CH₂–O–. Отсюда можно заключить, что наблюдаемые отклонения поверхностного содержания указанных атомов от стехиометрического связаны с преимущественной ориентацией боковых групп своими свободными концами по направлению к поверхности образца. Подобная ориентация вполне понятна, если учесть, что концевые группы F₃C– обладают низкой поверхностной энергией и, следовательно,

могут играть роль “поплавка”, вытягивающего боковые цепи по направлению к поверхности.

В свете вполне логичных результатов для атомов боковых цепей весьма неожиданным явилось значительное завышение отношения P : N в поверхностных слоях гомо-ПТЭФ (1.45 : 1 вместо стехиометрического 1 : 1). Этот результат нельзя объяснить приповерхностными ориентационными эффектами в силу чередующегося расположения атомов P и N в основной цепи. Так как уровень P2p является наиболее удаленным от уровней C1s, N1s, O1s и F1s по энергии, можно предположить, что наблюдаемые отклонения от стехиометрического отношения P : N связаны с неточностью расчетной величины КЭЧ для уровня P2p, что в свою очередь может быть вызвано отклонениями зависимостей A(E) и λ(E) от степенных функций E^{3/2} и E^{1/2} соответственно. Заметим, что значительное завышение отношения P : N по данным количественного РФЭС-анализа полифосфазена наблюдалось и в исследованиях ПФФ и ПФФФ [9, 10], где величина этого отношения для гомополимеров ПФФ и ПФФФ составляла 1.3 : 1. В цитированных работах [9, 10] проблема с отношением P : N была решена простым уменьшением КЭЧ уровня P2p в 1.3 раза.

Обращаясь к данным количественного анализа смесей ПС + ПТЭФ, сразу отметим, что смеси обнаруживает более, чем 20-кратное обогащение поверхностных слоев полифосфазенным компонентом. Это видно из отношения $n^{\text{CH}}/n^{\text{N}1s}$, которое более, чем в 20 раз отличается от теоретического. Что касается состава областей ПТЭФ на поверхности смесей, то он заметно отличен от состава поверхности гомополимера. Это прежде всего проявляется в том, что экспериментальные и теоретические соотношения $n/n^{\text{N}1s}$ (таблица) в смеси несколько понижаются по сравнению с гомополимером. (Или, что то же самое, относительное содержание азота в смеси несколько увеличивается в сравнении с гомополимером.) Исключение составляют лишь атомы F, для которых отношение $n/n^{\text{N}1s}$ в смеси несколько возрастает. Наблюдаемые отличия в поведении гомо-ПТЭФ и областей ПТЭФ на поверхности его смесей с ПС связаны, по-видимому, с переориентацией отдельных фрагментов макромолекул ПТЭФ из-за возможного влияния ПС в переходной межфазной области. Более определенный вывод требует детального исследования морфологии и надмолекулярной структуры поверхностных слоев данных смесей.

Остается открытym и вопрос о причинах отклонения отношения P : N от стехиометрическо-

го. Как видно из таблицы, в смесях ПС + ПТЭФ величина этого отклонения (1.2) заметно отличается от соответствующего значения для гомо-ПТЭФ (1.45). Таким образом, если КЭЧ уровня Р2р скорректировать по данным для гомо-ПТЭФ делением на 1.45, он окажется непригодным для смесей ПС + ПТЭФ. Похожая ситуация наблюдалась в смесях ПФФФ с поли-2,6-диметил-1,4-фениленэфиром (ПДФЭ) и ПС + ПДФЭ + ПФФФ [10], где использование КЭЧ, скорректированного по данным для гомо-ПФФФ, приводило к разбросу отношения Р : Н в диапазоне 1.25–1.50 для смесей ПДФЭ + ПФФФ и 0,8 – 2,25 для смесей ПС + ПДФЭ + ПФФФ.

Проведенные исследования поли-бис-(трифторметокси)fosфазена методом РФЭС позволили прийти к выводу о преимущественной ориентации боковых цепей по направлению к поверхности полимера. Обнаружены заметные различия в поверхностном составе гомо-ПТЭФ и областей ПТЭФ в его смесях с ПС, что связано, по-видимому, с изменением пространственного расположения фрагментов макромолекул ПТЭФ при формировании поверхности смесей. Наиболее пригодным для практического определения содержания ПТЭФ в поверхностных слоях многокомпонентных систем следует считать уровень N1s. Использование остальных уровней атомов боковых цепей может приводить к погрешности в 15–20% из-за возможности преимущественной ориентации боковых цепей к поверхности образца. Анализ поверхностного содержания ПТЭФ по уровню Р2р также может приводить к значительным ошибкам ввиду аномального поведения интенсивности этого уровня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koberstein J.T. // Mater. Res. Soc. Bull. 1996. V. 21. № 1. P. 19.
2. Mayes A.M., Kumar S.K. // Mater. Res. Soc. Bull. 1997. V. 22. № 1. P. 43.
3. Горелова М.М., Перцин А.И., Макарова Л.И., Филимонова Л.В., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 81.
4. Виноградова С.В., Тур Д.Р., Васнев В.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 573.
5. Welle A., Grunze M., Tur D. // J. Colloid Interface Sci. 1998. V. 197. P. 263.
6. Коршак В.В., Виноградова С.В., Тур Д.Р., Миносьянц И.И., Ширнина Т.А., Еспенбетова Д.А., Губанов В.А., Пономарев А.И., Соколов С.В., Иванова Г.А. А. с. 1024482 СССР // Б. И. 1983. № 23. С. 83.
7. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1979. V. 23. P. 443.
8. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. Chichester: Wiley, 1992.
9. Gleria M., Minto F., Braglia R., Garbassi F., Giannotta G., Meda L., Po R. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2000. V. 10. № 1. P. 23.
10. Gleria M., Minto F., Braglia R., Garbassi F., Giannotta G., Meda L., Po R. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2000. V. 10. № 2. P. 61.
11. Pemberton L., De Jaeger R., Gengembre L. // Polymer. 1998. V. 39. P. 1299.

X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of the Polyphosphazene Surface

A. V. Naumkin, I. O. Volkov, D. R. Tur, and A. I. Pertsin

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The basic parameters of photoelectron spectra of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] were determined. Based on the data obtained, the favorable orientation of polymer side chains toward the sample surface was established. Differences in the surface composition of the homopolymer and the polyphosphazene areas on the surface of its blends with PS were revealed. It was concluded that the N1s level should preferably be used to determine the surface content of the polyphosphazene in multicomponent blends on its basis.