

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАДИАЦИОННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

А.М. Кувшинов, Л.А. Песин, М.В. Кузнецов, И.В. Грибов,
Н.А. Москвина, В.Л. Кузнецов, С.Е. Евсюков

Проведены 4 серии экспериментов по карбонизации пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) мягким рентгеновским излучением и бомбардировкой потоком вторичных электронов. На основе математических моделей, описанных в литературе, впервые предложена модель кинетики первой стадии процесса карбонизации, позволяющая отделить друг от друга влияние на ход процесса излучения и электронов. Определены параметры модели, при которых она показывает наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: ПВДФ, карбин, карбонизация, РФЭС.

Введение

Поливинилиденфторид $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ обладает сочетанием ценных свойств: относительно высокая температура плавления, высокая механическая прочность, стойкость к воздействию умеренно агрессивных сред, хорошая биосовместимость. Одна из фаз ПВДФ обладает пьезоэлектрическими свойствами. Материал достаточно широко используется в качестве антикоррозионных покрытий как конструкционный в пищевой промышленности. Уникальное сочетание физико-химических свойств ПВДФ позволило данному материалу войти в так называемый «Список NASA», где представлены материалы, перспективные для использования в космосе.

Научный интерес к материалу обусловлен возможностью синтеза на его поверхности путем карбонизации различных форм углерода [1]. В литературе представлены данные о синтезе карбина - одномерной модификации углерода sp -гибридизацией, а также различных структур с sp^2 -гибридизацией [1]. На основе ПВДФ получен термокатод с рекордно низкой работой выхода [2]. В настоящее время ведутся работы по созданию на основе частично и полностью карбонизованного ПВДФ функциональных наноматериалов, в частности - молекулярных магнетиков.

Радиационный метод карбонизации является одним из наиболее перспективных, поскольку позволяет регулировать режим процесса карбонизации за счет управления дозой и интенсивностью воздействия, а также осуществлять в реальном времени контроль химического состава и структуры продуктов при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [1, 3, 4, 5]. При разнообразных карбонизирующих радиационных воздействиях у ПВДФ не обнаружено удаления атомов углеродного остова из материала [6], что указывает на перспективность данного материала как основы для синтеза углеродных структур.

Выявление микроскопических механизмов процесса карбонизации и способов воздействия на них позволило бы достичь управляемого синтеза различных углеродных структур, в том числе наноразмерных, на поверхности ПВДФ. Ранее предложен ряд моделей процесса РК [4, 5, 7], однако некоторые их результаты противоречат друг другу, что приводит к необходимости проверки и обобщения этих результатов.

Эксперимент

Проведены три независимые серии экспериментов по карбонизации ПВДФ мягким рентгеновским излучением Al K_α и Mg K_α в сверхвысоковакуумных камерах двух фотоэлектронных спектрометров. При использовании того же рентгеновского излучения получены фотоэлектронные спектры образца в процессе карбонизации для различных диапазонов энергий связи. Для исследования использовалась пленка ПВДФ марки KYNAR (тип 720), предоставленная фирмой ATOFINA (Франция). Пленка имеет среднюю толщину 50 мкм и обладает частично кристаллической структурой. Перед помещением в высоковакуумную камеру пленка подвергалась механической очистке. Помимо специально проведенных измерений использовались данные, полученные

в работе [7] на аналогичном оборудовании. Данные об оборудовании и режимах проведения эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры оборудования и режимов эксперимента			
Серия	1 [7]	2	3, 4
Спектрометр	ESCALAB Mk II		ИФМ-4
Излучение	Mg K _α ; немонохроматическое		Al K _α ; немонохроматическое
Ток и напряжение на рентгеновском источнике	12 кВ, 20 мА		12 кВ, 24 мА
Продолжительность облучения, мин	800	6000	4800
Энергия пропускания анализатора, эВ	20		70/320
Потенциал на образце	0 (образец заземлен)		Положительный

В обоих применявшихся спектрометрах используется немонахроматическое излучение, которое фильтруется алюминиевой фольгой, что приводит к испусканию потока вторичных электронов. Конструкция спектрометров такова, что в спектрометре ИФМ-4 (серии 3, 4) образец находится под положительным потенциалом, а в спектрометре ESCALAB Mk II - заземлен. В результате для спектрометра ИФМ-4 характерна бомбардировка образца притягивающимися к нему вторичными электронами с кинетической энергией от 0 до 1,5 кэВ. Хотя в спектрометре ESCALAB Mk II электронную бомбардировку также нельзя исключить, этот процесс должен быть значительно слабее, чем в спектрометре ИФМ-4, поскольку образец подвергается бомбардировке только теми электронами, которые случайно вылетели из фольги по направлению к нему. Электронная бомбардировка образца может быть дополнительным фактором, влияющим на ход процесса карбонизации.

Модели

Моделировалась зависимость содержания CF₂-групп от времени. Использовались три модели, полученные при модификации моделей, предложенных в [4, 5, 7]. При построении моделей сохранена основная гипотеза, что микроскопический механизм процесса радиационной карбонизации заключается в последовательном совместном отделении от полимерной цепи атомов Н и F с образованием галогензамещенной полиеновой структуры на первой стадии и полииновой структуры на второй стадии:



Суть первой модели заключалась в следующем. В уравнении распада CF₂-групп к изменяемым параметрам модели (коэффициент k , характеризующий вероятность ионизации CF₂-группы, и начальное содержание CF₂-групп N_0) добавлен также и порядок процесса n , характеризующий число вероятностных факторов в процессе. Кинетическое уравнение для содержания N_1 CF₂-групп в этом случае принимает вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -kN_1^n.
 \tag{2}$$

Решение (2) при начальном условии

$$N_1(0) = N_{10} = \text{const}
 \tag{3}$$

и $n > 1$:

$$N_1(t) = n^{-1} \sqrt[n-1]{\frac{(n-1)N_{10}^{n-1}}{n-1 + kN_{10}^{n-1}t}}.
 \tag{4}$$

Подбор параметров n , k и N_{10} методом наименьших квадратов позволяет достичь хорошего соответствия формы модельной кривой данным эксперимента. Анализ выражения (3) при параметрах, ставящих его в соответствие данным эксперимента, приводит к следующим выводам.

1. Если значение n близко к целому, оно является оценкой порядка процесса РК, т.е. показывает количество вероятностных факторов, определяющих ход процесса. Смысл параметров k и N_0 соответствует начальным условиям.

2. Если значение n значительно отличается от целого, результаты моделирования указывают на отсутствие единого микроскопического механизма процесса РК и требуют разработки предположений об альтернативных механизмах.

Вторая модель предполагает распад CF_2 -групп вследствие двух альтернативных и идущих одновременно процессов рентгеновского облучения и бомбардировки вторичными электронами. Скорость первого процесса считается пропорциональной кубу содержания CF_2 -групп (так как подобная зависимость показывает хорошее соответствие эксперименту в работе [7]), а второго - содержанию CF_2 -групп. В зависимости от степени влияния каждого из этих процессов на ход карбонизации, временная зависимость числа CF_2 -групп может принимать форму от полученной в [4] до полученной в [7] и, в частности, - полученную в [5]. Уравнение распада имеет вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{11}N_1 - k_{13}N_1^3, \tag{5}$$

где k_{11} , k_{13} - постоянные коэффициенты, характеризующие вероятность распада CF_2 -группы вследствие бомбардировки вторичными электронами и рентгеновского облучения соответственно.

Решение (5) при начальных условиях (3):

$$N_1(t) = \sqrt{\frac{k_{11}N_{10}^2 \exp(-2k_{11}t)}{k_{11} + k_{13}N_{10}^2 - k_{13}N_{10}^2 \exp(-2k_{11}t)}}. \tag{6}$$

Третья модель отличается от второй тем, что для рентгеновского излучения берется два вероятностных фактора. Уравнение распада имеет вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{11}N_1 - k_{12}N_1^2, \tag{7},$$

где k_{11} , k_{12} - постоянные коэффициенты, характеризующие вероятность распада CF_2 -группы вследствие бомбардировки вторичными электронами и рентгеновского облучения соответственно.

Решение (7) при начальных условиях (3):

$$N_1(t) = \frac{k_{11}N_{10} \exp(-k_{11}t)}{k_{11} + k_{12}N_{10} [1 - \exp(-k_{11}t)]}. \tag{8}$$

Результаты и обсуждение

В каждой серии получена совокупность фотоэлектронных спектров образца при различной степени карбонизации в различных диапазонах энергий связи. Произведен компонентный анализ спектров Cls-электронов в соответствии с методикой, описанной в [7]. Данные компонентного анализа использованы для построения модельных зависимостей по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнениями (4), (6) и (8). Оптимальные параметры этих зависимостей приведены в табл. 2. На рис. 2-5 приведены для сравнения экспериментальные зависимости и модельные зависимости, полученные при помощи уравнения (6).

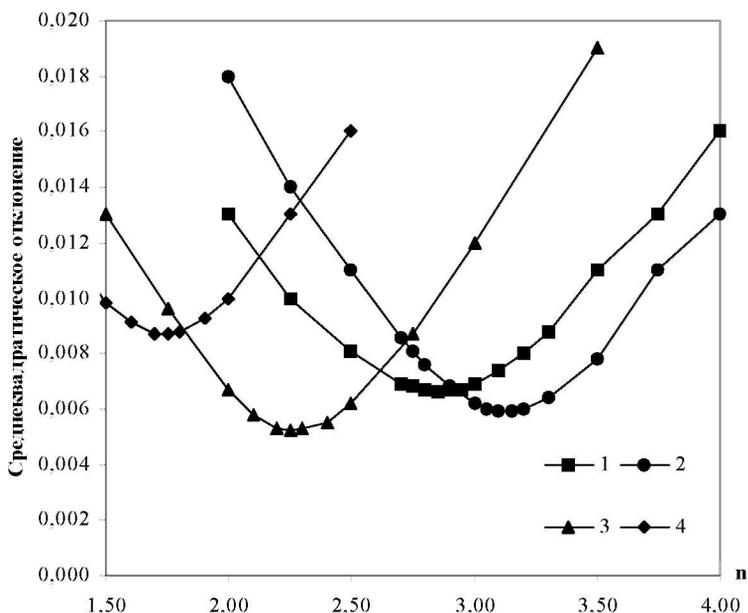


Рис. 1. Отклонение модельной кривой от данных эксперимента при варьировании параметра n

Таблица 2

Результаты моделирования распада CF₂-групп

Серия	1	2	3	4
Уравнение (4)				
<i>n</i>	2,85	3,13	2,27	1,73
<i>N</i> ₁₀	0,435	0,372	0,408	0,416
<i>k</i>	0,113	0,203	1,29·10 ⁻²	1,29·10 ⁻³
Среднеквадратическое отклонение, ×10 ⁻³	6,6	5,9	5,2	8,9
Уравнение (6)				
<i>N</i> ₁₀	0,439	0,368	0,475	0,423
<i>k</i> ₁₁	6,5·10 ⁻⁵	<10 ⁻¹⁰	2,1·10 ⁻⁴	4,3·10 ⁻⁴
<i>k</i> ₁₃	3,9·10 ⁻²	3,6·10 ⁻²	2,1·10 ⁻²	6,9·10 ⁻³
Среднеквадратическое отклонение, ×10 ⁻³	6,8	6,2	6,7	9,7
Уравнение (8)				
<i>N</i> ₁₀	0,389	0,331	0,379	0,416
<i>k</i> ₁₁	<10 ⁻¹⁰	<10 ⁻¹⁰	<10 ⁻¹⁰	1,8·10 ⁻⁴
<i>k</i> ₁₂	3,5·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³
Среднеквадратическое отклонение, ×10 ⁻³	13	18	6,7	8,9

Из табл. 2 видно, что существуют отклонения порядка процесса карбонизации *n* от целого, что приводит к выводу о возможности существования альтернативных механизмов с разными порядками. Предположение о карбонизирующем влиянии потока вторичных электронов подтверждается величинами отношений *k*₁₃/*k*₁₁ и небольшой величиной отклонения. В серии 2 более низкая начальная концентрация CF₂-групп может быть объяснена неполной очисткой поверхности от загрязнений, что сказывается также и на параметрах моделей. Тем не менее результаты, полученные в данной серии, подтверждают результаты,

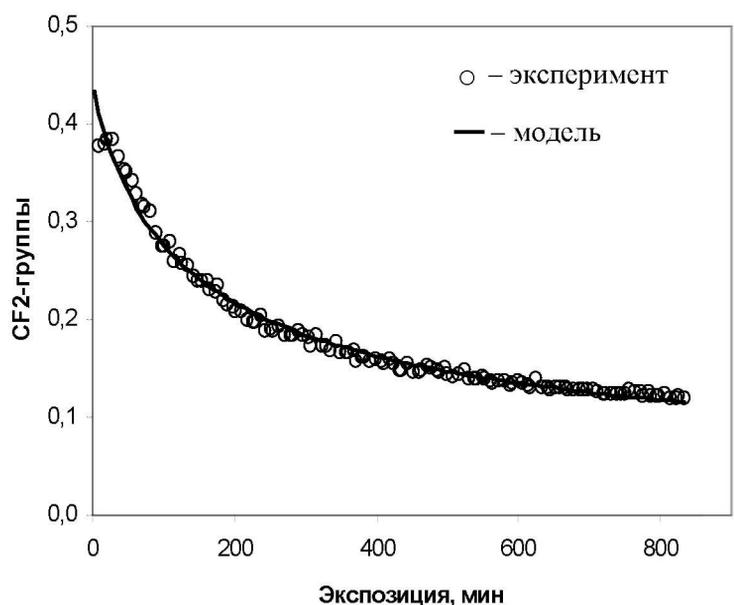


Рис. 2. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 1

полученные в серии 1. Большое влияние рентгеновского облучения по сравнению с бомбардировкой вторичными электронами в серии 1 ($k_{13}/k_{11} = 600$) по сравнению с серией 3 ($k_{13}/k_{11} = 100$) согласуется с тем, что в первом случае образец заземлен, а во втором - находится под положительным потенциалом.

Модельная зависимость вида (8) согласуется с экспериментом существенно хуже, чем зависимость вида (6), и не позволяет выделить влияние потока электронов, объясняющее существенные различия в ходе процессов для серий 1-2 и 3-4. Кроме того, для всех серий величины N_{10} оказываются ниже, чем измеренные по первым полученным спектрам, что из общих соображений не может соответствовать действительности.

На рис. 2 приведен график величины среднеквадратического отклонения модельной зависимости от данных эксперимента в зависимости от параметра n , подтверждающий закономерность получения приведенных в табл. 2 параметров n , N_0 и k .

Ход модельных зависимостей вида, полученных в [5] и [7] отличается от экспериментальных данных, что подтверждает сделанное предположение о наличии двух механизмов карбонизации - карбонизации вследствие воздействия рентгеновского излучения (процесс третьего порядка) и вследствие электронной бомбардировки, что отражается кривыми вида (6). Отличающийся от целого параметр n у кривых вида (4) при этом служит индикатором отсутствия единого механизма.

Первый порядок процесса карбонизации при бомбардировке электронами должен быть обусловлен определенностью распада CF_2 -групп единственным фактором - наличием CF_2 -группы в области, где с ней может взаимодействовать пролетающий электрон. Поскольку других вероятностных факторов нет, можно предположить наличие альтернативного (1) механизма карбонизации, в котором из образца удаляется лишь фтор.

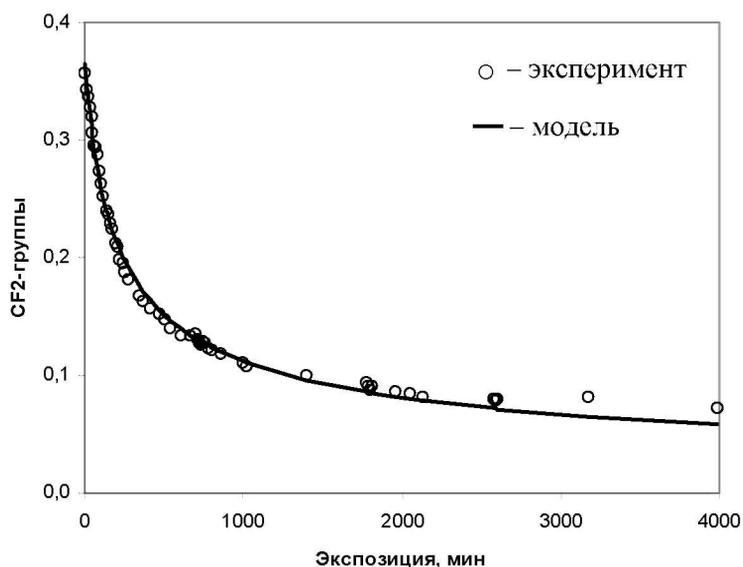


Рис. 3. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 2

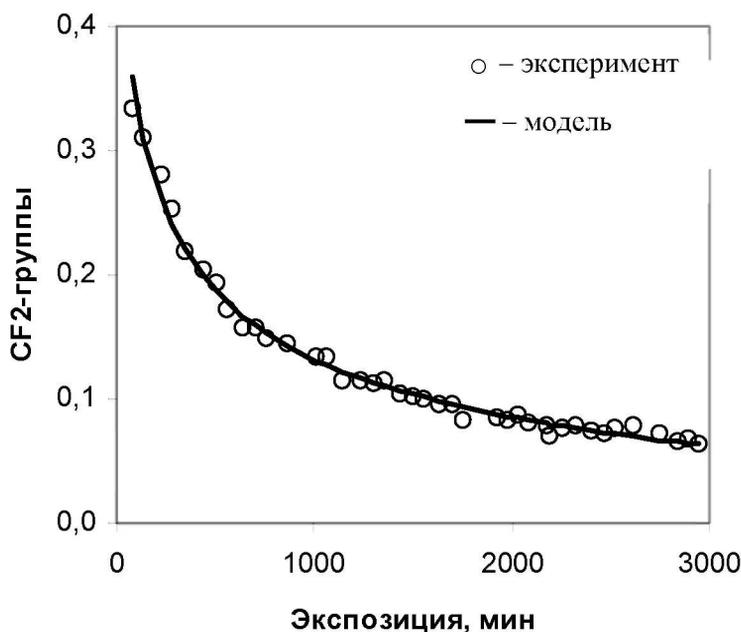


Рис. 4. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 3

Заключение

Проведенные исследования показали принципиальную роль электронной бомбардировки в процессе радиационной карбонизации ПВДФ. В отличие от рентгеновского излучения, приводящего к дегидрофторированию образца, электронная бомбардировка, скорее всего, вызывает на первой стадии лишь его дефторирование. Определено число вероятностных факторов на первой стадии процесса карбонизации: три - для рентгеновского излучения и один - для электронной бомбардировки.

Вместе с тем, кинетика второй стадии процесса остается неисследованной. Также не ясна природа третьего вероятностного фактора для карбонизации рентгеновским излучением.

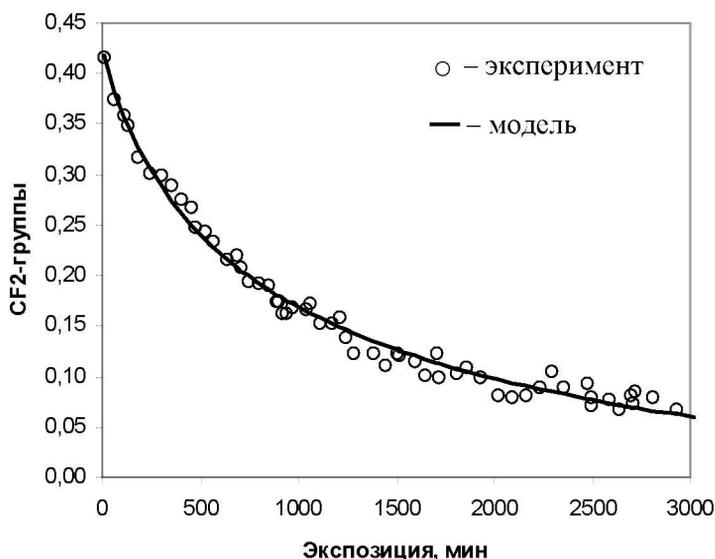


Рис. 5. Экспериментальные данные и модельная зависимость для серии 4

Литература

1. Carbyne and carbynoid structures / R.V. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan (eds.) - Dordrecht: Kluwer academic publishers, 1999. - 438 pp.
2. Эмиссионные характеристики волокон на основе линейно-цепочечного углерода./ Ю.Г. Коробова, В.Г. Бабаев, В.В. Хвостов, М.Б. Гусева // Вестник Московского университета. Серия 3. «Физика. Астрономия». - 2008. - № 1. - С. 33-39.
3. Le Moel, A. Modifications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) under high energy heavy ion, x-ray and electron irradiation studied by x-ray photoelectron spectroscopy. / A. Le Moel, J.P. Duraud, E. Balanzat // Nuclear Instruments and Methods Physical Research - 1986. - V. 18, № 1. - P. 59-63.
4. Упрощенный способ измерения концентрации фтора на поверхности поливинилиденфторида и продуктов его частичной карбонизации / ЛА. Песин, И.В. Воинкова, СЕ. Евсюков и др. // Известия Челябинского научного центра. Серия «Общая и техническая физика». - 2004. - Вып. 4 (26). - С. 21-25.
5. Voinkova, I.V. A model of radiation-induced degradation of poly(vinylidene fluoride) surface during XPS measurements / I.V. Voinkova, N.N. Ginchitskii, I.V. Gribov *et al.* // Polymer Degradation and Stability. - 2005. - V. 89. - P. 471-477.
6. Morikawa, E. Photoemission study of direct photomicro machining in poly(vinylidene fluoride) / E. Morikawa, J. Choi, H.M. Manohara *et al.* // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 87, № 8. - P.4010-4016.
7. Kuvshinov, A. Kinetics of radiation-induced carbonization of poly (vinylidene fluoride) film surface / A. Kuvshinov, L. Pesin, S. Chebotaryov *et al.* // Polymer Degradation and Stability. - 2008. - V. 93. - P. 1952-1955.

Поступила в редакцию 22 марта 2009 г.

**RESEARCH OF RADIATION CARBONISATION MECHANISMS
OF POLYVINYLIDENE FLUORIDE ON THE GROUND OF THE KINETIC PARAMETERS
ANALYSIS**

The authors carried out the sets of experiments on carbonization of the polyvinylidene fluoride films with the soft X-rays and flow of the secondary electrons bombarding. On the basis of the mathematical models written in literature, for the first time the authors offered the model of kinetics of the first stage of the carbonization process which allows separate the influence of the irradiation and electrons on the process. They specified the model parameters wherein it indicated the best fit with the experimental information.

Keywords: PVDF, carbine, carbonization, XPS.

Kuvshinov Alexey Mikhailovich - post-graduate student, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Кувшинов Алексей Михайлович - аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: leshak84@rambler.ru

Pesin Leonid Abramovich - Doctor of Physics and Mathematics, Professor, General and Theoretical Physics department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Песин Леонид Абрамович - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: pesin@cspu.ru

Kuznetsov Mikhail Vladimirovich - Doctor of Chemistry, main scientific associate, Quantum Chemistry and Spectroscopy Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Кузнецов Михаил Владимирович - доктор химических наук, главный научный сотрудник, лаборатория квантовой химии и спектроскопии, Институт химии твердого тела УрО РАН.

e-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

Gribov Igor Vasilievich - Candidate of Science (Physics and Mathematics), senior staff scientist, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Грибов Игорь Васильевич - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Moskvina Natalia Anatolievna - Candidate of Science (Physics and Mathematics), scientific associate, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Москвина Наталья Анатольевна - кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Kuznetsov Vadim Lvovich - Doctor of Engineering Science, Electric Phenomena Laboratory, Physics of Metals Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences.

Кузнецов Вадим Львович - доктор технических наук, лаборатория электрических явлений, институт физики металлов УрО РАН.

e-mail: gri@imp.uran.ru

Evsyukov Sergey Evgenievich - Candidate of Science (Chemistry), Synthesis Laboratory, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.

Евсюков Сергей Евгеньевич - кандидат химических наук, лаборатория синтеза, Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany.