



УДК 543.428.3:678

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

А.И. Гуляев

*кандидат технических наук*

**Июль 2013**

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Статья подготовлена для опубликования в журнале «Труды ВИАМ»,  
№7, 2013 г.

*А.И. Гуляев*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

*Статья носит обзорно-ознакомительный характер. Рассмотрены области применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для анализа поверхностных и межфазных слоев в полимерных материалах. РФЭС является уникальным инструментом исследования граничных слоев в гетерогенных полимерных системах. Актуальность применения РФЭС при разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения обусловлена тем, что свойства и химическое строение межфазного слоя, образующегося на границе раздела армирующего наполнителя и связующего, во многом определяют эксплуатационные характеристики ПКМ. РФЭС является ценным методом исследования процессов, протекающих при модифицировании поверхности полимерных материалов. Другой важной задачей РФЭС полимерных материалов является детектирование нанослоев загрязняющих примесей на поверхности полимеров, которые могут оказать существенное влияние на адгезионные, электрические, фрикционные и другие свойства.*

**Ключевые слова:** *полимерный материал, поверхность, граничный слой, элементный состав, химическое строение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.*

*A.I. Gulyaev*

## **POLYMER MATERIAL RESEARCH BY X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY**

*Article is of review and fact-finding character. X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) scopes for polymeric material surface and interphase layer analysis are shown in the article. XPS is the unique research instrument of boundary layers in heterogeneous polymeric systems. Relevance of XPS application for developing polymeric composite materials of new generation is caused by the reason that properties and chemical structure of the interphase layer which is forming on border of the reinforcing filler and*

matrix define utilization properties of polymeric composite material. XPS is valuable method of research of the processes proceeding at surface modification of polymeric materials. Other important problem of XPS of polymeric materials is detecting of nanolayers of contaminating impurity on polymer surface which can influence on adhesive, electric, frictional, etc. properties.

**Key words:** polymeric material, surface, boundary layer, element composition, chemical structure, X-ray photoelectronic spectroscopy.

Конструкционные и функциональные полимерные материалы, армированные наполнителями различной природы и морфологии, находят все большее применение во многих отраслях промышленности. В связи с этим совершенствование методов определения их химического строения, макро- и микроструктуры и комплексное применение этих методов имеет большое научное и практическое значение. Важным инструментом исследования полимерных материалов являются методы анализа поверхности. Это обусловлено тем, что химическое строение межфазных и поверхностных слоев оказывает существенное влияние на физико-механические и эксплуатационные характеристики полимерных материалов.

Большинство спектральных методов исследования поверхности веществ основано на зондировании поверхности различными видами излучений или частиц и изучении отклика поверхности на воздействие этих факторов. Методы исследования поверхности веществ существенно различаются по глубине детектирования, пространственному разрешению и уровню получаемой информации. На рис. 1 схематически представлена глубина профилирования для наиболее широко используемых методов исследования поверхности полимеров.

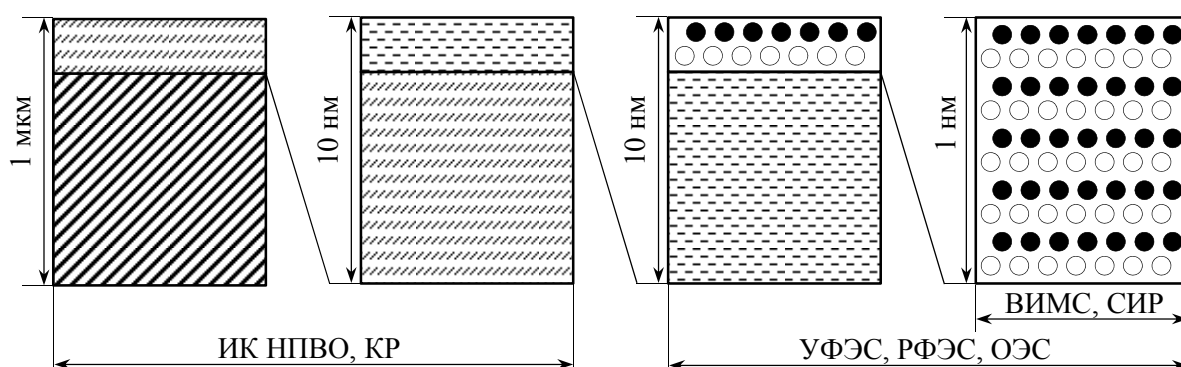


Рисунок 1. Характерные области анализа материалов при использовании различных методов:  
ИК НПВО – инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения;  
КР – спектроскопия комбинационного рассеяния; ВИМС – вторичная ионная масс-спектрометрия;  
СИР – спектроскопия ионного рассеяния; УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия;  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ОЭС – Оже-электронная спектроскопия

Для анализа поверхности металлов и неорганических систем в настоящее время наиболее широко применяется метод Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), обеспечивающий весьма высокое пространственное разрешение. В то же время изучение поверхности полимерных материалов принято проводить с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), так как при этом уменьшается вероятность радиационных повреждений материалов и появляется возможность получить информацию о природе химических связей [1, 2]. Анализируя кинетические энергии электронов, выбитых из поверхностного слоя исследуемого материала фотонами характеристического рентгеновского излучения, можно, согласно уравнению, при известной величине  $\phi$  определить энергию связи электронов изучаемого уровня с ядром:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \phi,$$

где  $h\nu$  – энергия фотона рентгеновского излучения;  $E_{\text{св}}$  – энергия связи электрона на атомной или молекулярной орбитали;  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия выбитого фотоэлектрона;  $\phi$  – константа прибора.

Известно, что сдвиг энергии связи любого электронного уровня в атоме зависит от ближайшего окружения этого атома. Измерение величины сдвига энергии С 1s (энергия связи электронов с ядром на 1s подуровне атома углерода) является информативным методом определения природы химических связей в органических и элементоорганических полимерных материалах. Наряду с измерением химического сдвига С 1s ценную информацию о природе химических связей в полимерах получают из анализа структуры пиков ряда других элементов (О, N, S, Si и др.) [3].

Близкие по составу полимеры различают по фотоэлектронным спектрам валентных оболочек. На РФЭС-спектрах, приведенных на рис. 2 [2], видно четкое различие спектров различных углеводородных полимеров. Спектры валентных оболочек чувствительны к различным типам изомеризации, к наличию регулярности в молекулярной структуре [4].

Для детектирования функциональных групп, характеризующихся близкими величинами химических сдвигов, используют «химические метки», т. е. химическое модифицирование поверхностных групп селективными реагентами. Реагируя только с одной функциональной группой, конкретный селективный реагент помечает ее атомом элемента, легко идентифицируемым в РФЭС-спектрах.

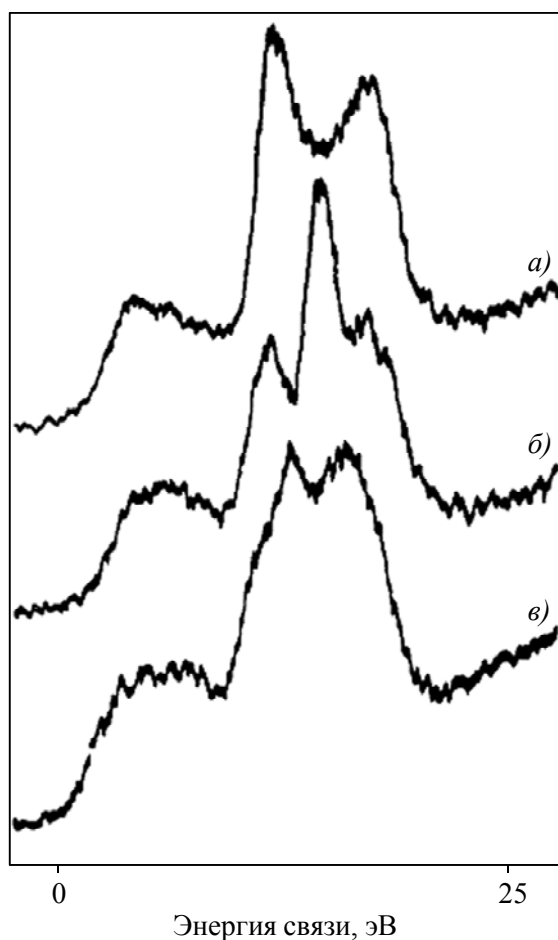


Рисунок 2. Спектры валентных оболочек углеводородных полимеров:  
*a* – полиэтилен низкой плотности; *б* – полипропилен; *в* – полибутен-1

В настоящее время метод РФЭС успешно применяют в полимерном материаловедении для следующих целей.

1. Исследование элементного состава и химического строения поверхности полимерных материалов:
  - при модифицировании поверхности полимерных материалов;
  - при воздействии внешних факторов в процессе эксплуатации.
2. Исследование элементного состава и химического строения межфазного слоя:
  - в многокомпонентных полимерных системах;
  - между наполнителем и полимерной матрицей в ПКМ.
3. Исследование миграции компонентов полимерной системы из объема к поверхности или в межфазный слой.
4. Исследование формирования поверхности полимерных материалов.
5. Исследование процессов, протекающих при адгезионном взаимодействии в полимерных системах.

Метод РФЭС играет все более важную роль в такой области материаловедения, как физика и химия ПКМ. Это обусловлено тем, что свойства и химическое строение межфазного слоя, образующегося на границе раздела армирующего наполнителя и связующего, во многом определяют эксплуатационные характеристики ПКМ. Химический состав граничных слоев в композитах зависит от природы наполнителя и связующего, но отличается от химического состава каждого из компонентов. В работе [5] для исследования механизма химического взаимодействия на границе раздела в ПКМ на поверхность углеродного волокна наносили тонкие слои мономеров, применяемых при синтезе эпоксидных смол. На основании РФЭС-данных было сделано предположение об образовании простых или сложных эфирных связей в граничном слое при реакции эпоксидных групп с карбоксильными и гидроксильными группами поверхностного слоя углеродных волокон. Значительное число работ по РФЭС композиционных материалов посвящено исследованию модификации поверхности углеродных волокон с целью повышения сопротивления сдвигу ПКМ [6, 7]. Ввиду все более широкого использования матриц на основе термопластичных полиариленов при разработке ПКМ актуальной является задача установления зависимости свойств и химического строения граничного слоя от химического строения компонентов ПКМ и технологии его изготовления [8]. Применение РФЭС для исследования химического строения граничных слоев, образующихся при интегрировании тензорезисторных сенсорных элементов [9] и актюаторных систем [10, 11] в полимерную матрицу, позволит получить важную для разработки интеллектуальных ПКМ информацию. Таким образом, применение РФЭС при разработке ПКМ нового поколения позволяет обеспечить оптимальный уровень физико-механических свойств, зависящих от химического строения граничного слоя (сопротивление сдвигу, упруго-прочностные характеристики в трансверсальном направлении и т. д.).

Наилучшей демонстрацией возможностей РФЭС является такая область анализа поверхности полимеров, как анализ модификаций поверхности. Наиболее часто используемым способом модифицирования поверхности полимеров являются обработка полимеров травильными растворами или парами реагентов, тепловая обработка, обработка плазмой, прививка мономеров и др. В работе [2] представлено изменение во времени характеристик пленки полиэтилентерефталата, модифицированной коронным разрядом. Применение метода РФЭС позволило установить причину ухудшения адгезионных характеристик пленки. В настоящее время

значительное число работ по применению методов анализа модификации поверхности посвящено исследованию поверхностно-модифицированных волокнистых материалов [12, 13]. Применение метода РФЭС в комплексе с другими методами исследования поверхностных слоев позволяет получить ценную информацию о миграции объемных модификаторов к поверхности или в межфазные слои. Обычно предполагается достаточно однородное распределение добавок в объеме материала, но при определенных обстоятельствах может происходить сегрегация у поверхности. Ряд технологий изготовления изделий из полимерных материалов предусматривает миграцию добавок в поверхностный слой во время эксплуатации или хранения изделия [14]. Это требуется при введении средств для понижения трения, для предотвращения слипания поверхностей, для защиты от озонного старения и др.

Не менее важной задачей, которую позволяет решить РФЭС полимерных материалов, является детектирование загрязняющих примесей на поверхности полимеров. Способность определять элементный и химический состав загрязнений, особенно на непосредственно полученных образцах, представляет особую ценность для контроля качества и изучения причин неисправностей, связанных со свойствами поверхности. Это обусловлено тем, что нанослои загрязняющих примесей могут оказать существенное негативное влияние на оптические, адгезионные, электрические и трибологические свойства полимерного материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Структура и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия. 1988. 192 с.
2. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии /Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир. 1987. 600 с.
3. Dilks A. Electron spectroscopy – theory, techniques and applications. London: Academic Press. 1981. V. 4. P. 277–359.
4. Pireaux J.J. et al. Electron and ion probes of polymer structure and properties /In: ACS Symposium Series. 1981. P. 162.
5. Waltersson K. //Composite science and technology. 1985. V. 22. №3. P. 223–239.
6. Lindsay B., Abel M.-L., Watts J.F. A study of electrochemically treated PAN based carbon fibres by IGC and XPS //Carbon. 2007. V. 45. P. 2433–2444.
7. Dai Z. et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion //Applied Surface Science. 2011. V. 257. P. 6980–6985.
8. Lee J., Drzal L.T. Surface characterization and adhesion of carbon fibers to epoxy and polycarbonate //International Journal of Adhesion & Adhesives. 2005. V. 25. P. 389–394.
9. Гуляев И.Н., Гуняев Г.М. Использование непрерывных армирующих волокон в качестве тензорезисторных сенсорных элементов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №2. С. 22–27.
10. Сиваков Д.В., Гуляев И.Н., Сорокин К.В., Федотов М.Ю., Гончаров В.А. Особенности создания полимерных композиционных материалов с интегрированной активной электромеханической актюаторной системой на основе пьезоэлектриков //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 31–34.
11. Каблов Е.Н., Сиваков Д.В., Гуляев И.Н., Сорокин К.В., Федотов М.Ю., Гончаров В.А. Методы исследования конструкционных композиционных материалов с интегрированной электромеханической системой //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 17–20.
12. Ma Z., Kotaki M., Ramakrishna S. Surface modified nonwoven polysulphone fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane //Journal of Membrane Science. 2006. V. 272. P. 179–187.

13. Robinette E.J., Palmese G.R. Synthesis of polymer–polymer nanocomposites using radiation grafting techniques //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. V. 236. P. 216–222.
14. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 309–314.