

表面清洁度对含氟聚合物X射线光电子能谱(XPS)研究的影响

许观藩 罗云霞

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文对聚偏氟乙烯, 聚三氟氯乙烯, 聚四氟乙烯及四氟乙烯-六氟丙烯共聚物的XPS谱进行了研究。通过对试样表面的不同清洁处理, 得到了不同的谱图, 表明试样表面污染物对XPS测定的干扰, 特别是辐照样品。

关键词 含氟聚合物, 表面清洁度, X-射线光电子能谱

近年来XPS的应用日趋广泛, 在辐射交联和接枝反应的研究中也有所报道。由于XPS是一种研究表面结构灵敏的方法, 因此试样表面的清洁度对测定结果影响甚大。特别是经过辐照后, 试样表面污染物更难除去。这样就容易干扰测定结果, 造成一些假像, 可能导致错误结论。

本文对各种含氟高聚物进行了不同的表面处理, 考察其表面污染物对XPS谱的影响, 这对XPS在辐射化学研究中的应用, 会提供有益的帮助。

实 验

试样 聚偏氟乙烯: 上海曙光化工厂粉料, 在油压机上于170—175℃压制成厚约1mm的片样。

聚三氟氯乙烯: 上海有机氟树脂研究所粉料, 于225—230℃压制成厚约1mm的片样。

F-46: 上海有机氟树脂研究所粒料, 于315—320℃压制成片样, 厚约1mm。

聚四氟乙烯: 上海有机所实验厂的片样, 厚约1mm。

清洗溶剂: 乙醇、丙酮、苯、四氢呋喃, 均为分析纯试剂。

清洗方法: “擦拭”——用脱脂棉蘸溶剂擦洗试样表面。“涮洗”——将试样在溶剂中直接涮洗。“擦洗”——试样在溶剂中用滤纸擦洗。

XPS测定: 所用仪器为VG ESCALAB MK II电子能谱仪, 以 $MgK\alpha_{1,2}$ 1.33×10^{-6} Pa X-射线作激发源, 功率为14 kV $\times$ 20 mA, 分析室压力为约 1.33×10^{-6} Pa。用微机Apple II c-VGS 1000数据系统录谱并作数据处理。分析器通能为20 eV。以污染碳作为能量参考(285.0 eV)。

结 果 和 讨 论

图1—4为几种试样经不同表面处理后的 C_{1s} 谱。

图1为聚偏氟乙烯的 C_{1s} 谱。由于试样的化学结构为 $(CH_2-CF_2)_n$, 在一般情况下, 其 C_{1s} 谱应该是等强度的双峰(间距约为4.5 eV)^[1]。但当试样不经表面处理或仅用乙醇擦拭方法去清洁

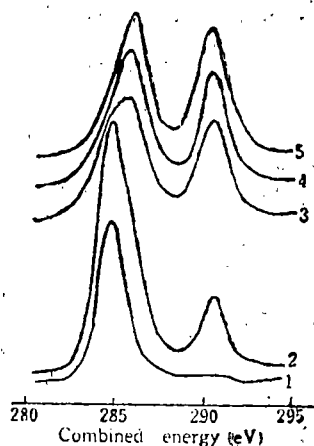


Fig 1. C_{1s} spectra of PVF_2 with different surface treatments

1. Scrubed with ethanol; 2. Rinsed in acetone; 3. Scrubed and rinsed in acetone; 4. Scrubed and rinsed in benzene; 5. Scrubed and rinsed in THF

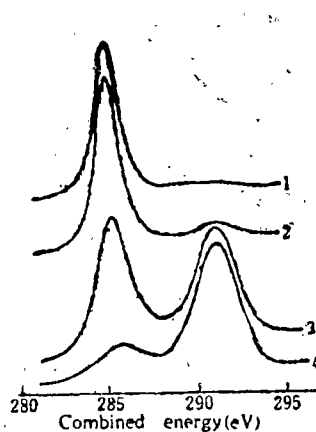


Fig 2. C_{1s} spectra of PTFCE with different surface treatments

1. Scrubed with ethanol; 2. Scrubed with filter paper; 3. Rinsed in acetone; 4. Scrubed and rinsed in acetone

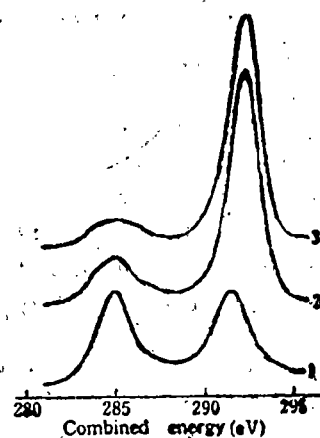


Fig 3. C_{1s} spectra of PTFE with different surface treatments

1. Scrubed with ethanol; 2. Rinsed in acetone; 3. Scrubed and rinsed in acetone

表面时, C_{1s} 谱基本为单峰, 仅在其高结合能侧有一小肩(曲线1), 这显然不是聚偏氟乙烯试样本身的 C_{1s} 谱, 而很可能是由于表面污染物干扰的结果。当对试样作较好的清洁处理后, 即用丙酮清洗后, C_{1s} 谱成为双峰(曲线2, 3), 虽然两峰强度还不相等。同时, 低结合能峰渐渐显示出是由两个峰迭加而成的: 其左侧来自污染碳, 右侧则来自试样的 CH_2 , 高结合能峰则来自试样的 CF_2 。用苯和四氢呋喃仔细擦洗过的试样, 其 C_{1s} 谱是强度接近相等的双峰(曲线4, 5), 此时污染碳峰已大为降低, 仅使 CH_2 峰的低结合能侧变宽, 而成为不对称的曲线。

从以上的结果可知, 在对试样表面作不完全清洁处理时, 表面污染物可能掩盖, 甚至完全掩盖试样本身的信息(图1之曲线1), 只有作较充分处理时, 才能使试样本身的信息显示出来(曲线5)。

另外, 我们注意到: 用乙醇擦拭表面的试样, 其 F_{1s} 峰强度很低, O_{1s} 峰强度则很高; 用四氢呋喃处理过的试样, F_{1s} 峰强度大大增强, 而 O_{1s} 峰强度大为降低。在其它情况下, F_{1s} 和 O_{1s} 峰强度处于两者之间, 这些结果可以从表1的数据清楚地看到。

聚三氟氯乙烯的化学结构为 $(CF_2-CFCl)_n$, 其中两类碳(CF_2 和 $CFCl$) 的结合能约相差 $1eV^{[2]}$, 这样小的结合能差, 不足以使试样的 C_{1s} 谱分裂为双峰, 而是一个宽峰。图2为该试样经不同表面处理后所得的 C_{1s} 谱, 曲线1是用乙醇擦拭过的试样, 该曲线的形状与聚偏氟乙烯相同处理时所得结果很相似, 显然也不是试样本身的谱, 而是表面污染物的 C_{1s} 谱。在丙酮中涮洗过的试样, 出现一个宽的高结合能峰, 其强度与污染碳峰相近, 而在丙酮中仔细擦洗过的试样, 污染碳峰强度较小(曲线4)。

图3和图4分别为聚四氟乙烯和 F_{46} 的 C_{1s} 谱。两种试样的 C_{1s} 谱都受不同表面处理影响, 其变化趋势都与聚偏氟乙烯相似, 均在用溶剂仔细擦洗表面后, 充分显示出试样本身的谱。

另外, 聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯和 F_{46} 三种试样的 F_{1s} 和 O_{1s} 峰强度也随表面清洁度而变化, 其变化趋势都与聚偏氟乙烯相似。在表2中给出聚三氟氯乙烯的有关数据。

Tab 1. Area ratios of C_{1s} , F_{1s} and O_{1s} peaks for PVF₂ with different surface treatments

Treatment	$F_{1s}/C_{1s}(\text{总})$	O_{1s}/F_{1s}	$O_{1s}/C_{1s}(\text{总})$	F_{1s}/C_{1s}
Scrubbed with ethanol	0.204	1.63	0.332	2.04
Rinsed in acetone	1.31	0.300	0.390	3.71
Rinsed in benzene	2.87	0.100	0.288	4.12
Scrubbed and rinsed in benzene	3.13	0.078	0.244	4.24
Scrubbed and rinsed in acetone	2.91	0.052	0.151	4.39
Scrubbed and rinsed in THF	3.90	0.023	0.088	4.47

* 表中 $C_{1s}(\text{总})$ 是包括污染碳的 C_{1s} 总面积, C_{1s} 为扣除污染碳后的面积。

Tab 2. Area ratios of C_{1s} , F_{1s} , O_{1s} and Cl_{2p} peaks for PTFCE with different surface treatments

Treatment	$F_{1s}/C_{1s}(\text{总})$	O_{1s}/F_{1s}	$O_{1s}/C_{1s}(\text{总})$	F_{1s}/Cl_{2p}
Scrubbed with ethanol	0.235	1.64	0.385	2.14
Scrubbed with filter paper	0.534	0.800	0.427	2.91
Rinsed in acetone	2.65	0.165	0.436	4.30
Scrubbed and rinsed in acetone	5.16	0.023	0.121	5.46

* 表中 $C_{1s}(\text{总})$ 是包括污染碳的 C_{1s} 总面积

从图1—4的结果,我们得知:这些含氟高聚物表面有一层含碳污染物,在清除得不干净时(如用乙醇擦拭或溶剂涮洗时),污染碳峰强度较大,而试样本身的峰被抑制;反之,在清洁得较好时(即在溶剂中仔细擦洗时),试样本身信息充分显示出来,污染碳峰强度较低。另一方面,从表1和2的数据我们得知:在清洗较好时, O_{1s} 峰强度较小, F_{1s} 峰强度较大,在清洗得不好时,情况正好相反,从而可以得出两个结论:1. 表面污染物为一种含氧有机物,因为 O_{1s} 信号自然是来自污染层而不是试样本身。很可能这种污染物是在试样制备处理过程中,被皮肤上的油脂等物污染的结果,其氧和碳主光电子峰的面积比约为0.4(见表1和2)。2. F_{1s} 峰强度变化,或更确切地说, F_{1s}/C_{1s} 强度比(对于聚偏乙烯而言,见表1)和 F_{1s}/Cl_{2p} 强度比(对于聚三氟氯乙烯而言,见表2)的变化与表面污染程度有关,即随着污染程度的增加(用 O_{1s}/F_{1s} 强度比的增加来表示), F_{1s}/C_{1s} 或 F_{1s}/Cl_{2p} 要减少,这个情况可以从图5中清楚地看到。定性地说,发生这种变化是由于 F_{1s} 光电子的动能(约560 eV)要比 C_{1s} 光电子动能(约960 eV)和 Cl_{2p} 光电子动能(约1050 eV)小,故其光电子的非弹性平均自由程也短,因而受到表面污染层更大的衰减作用。上述的现象也可以半定量地解释如下。设试样表面有一层均匀的厚度为 d 的污染物,则来自试样本身的 F_{1s} 和 C_{1s} 光电子强度分别为^[3,4]:

$$F_{1s} = F^{\infty} \exp(-d/\lambda_F \sin \theta) \quad (1)$$

$$C_{1s} = C^{\infty} \exp(-d/\lambda_C \sin \theta) \quad (2)$$

其中 F^{∞} , C^{∞} 分别为 $d=0$ 时 F_{1s} , C_{1s} 光电子强度, λ_F , λ_C 分别为 F_{1s} , C_{1s} 光电子的非弹性平均自由程(设在试样和污染层中相同), θ 为电子出射方向与试样表面间的夹角。则

$$F_{1s}/C_{1s} = F^{\infty}/C^{\infty} \exp\left[-d\left(\frac{1}{\lambda_F} - \frac{1}{\lambda_C}\right) / \sin \theta\right] \quad (3)$$

$$\text{或:} \quad \ln F_{1s}/C_{1s} = \ln K - \lambda d \quad (4)$$

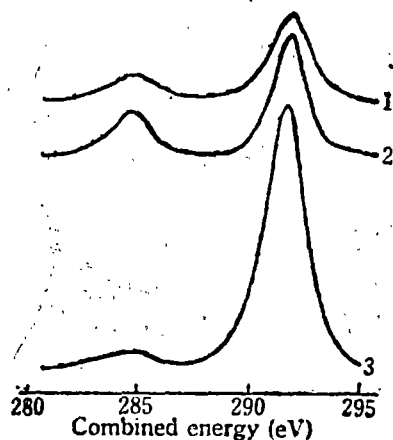


Fig 4. C_{1s} spectra of F_{46} with different surface treatments

1. Scrubbed with ethanol; 2. Rinsed in acetone; 3. Scrubbed and rinsed in acetone

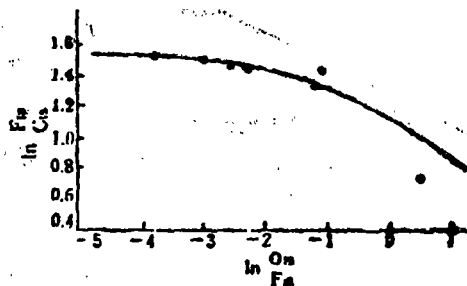


Fig 5. Dependence of F_{1s}/C_{1s} on O_{1s}/F_{1s} for PVF_2 samples

● Experimental data — Calculated from equation (4) and (7)

其中 $K = F^\infty/C^\infty$, 与 F_{1s} 和 C_{1s} 光电离的相对灵敏度及试样中 F 和 C 原子的密度有关, $\lambda = (1/\lambda_F - 1/\lambda_C)/\sin\theta$, 因 $\lambda_C > \lambda_F$, 故 $\lambda > 0$, 因而 $\ln F_{1s}/C_{1s}$ 与 d 有线性关系, 且有负的斜率。

d 值为未知数, 但我们可以用 O_{1s} 峰(它来自污染层)强度来表征这个厚度, 用 O_{1s}/F_{1s} 或 O_{1s}/C_{1s} 强度比表征均可, 我们现在用 O_{1s}/F_{1s} 表示之。

设 O 原子均匀地分布于污染层中, 则

$$O_{1s} = O^\infty [1 - \exp(-d/\lambda_0 \sin\theta)] \quad (5)$$

其中 O^∞ 为 $d \rightarrow \infty$ 时 O_{1s} 光电子强度, λ_0 为 O_{1s} 光电子平均自由程。因而有

$$O_{1s}/F_{1s} = O^\infty/F^\infty \cdot \exp(d/\lambda_F \sin\theta) [1 - \exp(-d/\lambda_0 \sin\theta)] \quad (6)$$

$$\ln O_{1s}/F_{1s} = \ln K' + d/\lambda_F \sin\theta + \ln[1 - \exp(-d/\lambda_0 \sin\theta)] \quad (7)$$

其中 $K' = O^\infty/F^\infty$, 与 O_{1s} , F_{1s} 光电离相对灵敏度和 O、F 原子密度有关。

把以上的结果应用于聚偏氟乙烯, 即得到图 5 中的曲线, 可以看到, 实验数据点的变化趋势与计算线相符。另外, 考虑到污染层较厚时, F_{1s} 等信号较弱, 实验测定会有较大的误差, 造成实验线与数据点的偏离。

在计算图 5 中曲线时, 使用了下列数据: $\lambda_F = 7 \times 10^{-10} \text{m}$, $\lambda_0 = 8 \times 10^{-10} \text{m}$, $\lambda_C = 10^{-9} \text{m}^{[6,9]}$, $\theta = 90^\circ$, K 值为我们实验室测定的结果: $4.6^{[7]}$, $K' = 0.33$ 。

从以上的讨论可知, 在试样表面有厚的污染层时, 测量的 F_{1s}/C_{1s} 面积比将会太小, 若用这个偏低的数据去计算试样中 F/C 原子比, 就会导致大的误差, 曾有文献^[8,9]报道了辐照交联聚偏氟乙烯的 XPS 结果, 认为可以用 F/C 原子比来表征辐照试样的交联度, 但是从他发表的 C_{1s} 谱的形状来看, 与本文图 1 中的曲线 2 或 3 很相似, 亦即属于有较厚的污染层的情况, 因而即使是未辐照试样, 他们得到 F/C 原子比为 0.62, 与理论值 1 相差甚远。另外, 按照他们的数据, 辐照试样的 F/C 原子比很快降低, 这意味着随着辐照, F 的损失量甚大, 这是颇出人意料的, 也是不合理的^[7]。我们认为: 他们的这个结果是由于表面污染物的影响所致, 按照我们的实验结果, 四氢呋喃对含氟高聚物表面的清洁作用很有效, 但是对于辐照试样就不太有效, 因此, 在一般情况下, 辐照试样表面有更厚的污染层, 这就会使 F/C 原子比值降低更多。

结 论

按照我们的实验结果,高聚物的 XPS 研究,防止污染物掩盖真相是很重要的,而这种污染物的存在往往是不可避免的,所以必须用适当的方法除去。

用溶剂清洗的方法是最方便的,对于含氟高聚物,四氧呋喃较有效,但也要在溶剂中仔细擦洗才能较为彻底地除去污染物。

考虑到试样在辐照后,污染物会更牢固地附在表面上,因此应该在辐照之前即要先把试样清洗干净,若可能,应使试样在尽可能高的真空度下辐照。

参 考 文 献

- [1] D. T. Clark, W. J. Feast, D. Kilcast and W. K. R. Musgrave, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Ed., 11, 389(1973).
- [2] D. Briggs, in "Practical Surface Analysis—by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" Eds. D. Briggs and M. P. Seah, Wiley, New York, P. 359, 1983.
- [3] M. P. Seah, in "Practical Surface Analysis—by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy" Eds. D. Briggs and M. P. Seah, Wiley, New York P. 181, 1983.
- [4] A. Dilks, in "Photon Electron, and Ion Probes of Polymer Structure and Properties" Eds. D. W. Dwight, J. Fabish and H. R. Thomas, Amer. Chem. Soc., Washington. D. C., P. 293. 1981.
- [5] D. T. Clark, in "Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods", Ed. K. J. Ivin, Wiley, London, Chapter 9, 1976.
- [6] D. T. Clark and A. Dilks, in "Characterization of Metal and Polymer Surfaces", Vol. 2, Ed. L.-H. Lee, Academic Press, New York, P. 101, 1977.
- [7] 许观藩, 罗云霞, (待发表)。
- [8] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 陈传正, 岳进, 科学通报, 1319(1985)。
- [9] 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 应用化学, 2, 52(1985)。

(稿件收到日期: 1988 年 4 月 5 日)

EFFECTS OF CLEANLINESS OF SPECIMEN SURFACES ON XPS STUDIES OF SOME FLUOROPOLYMERS

Xu Guanfan and Luo Yunxia

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT Our XPS studies of some fluoropolymers have shown that the cleanliness of specimen surfaces is very important for obtaining good results. Data will not be reliable if the specimen surfaces to be studied are contaminated. It is found that the contaminants can basically be removed with some organic solvents, in which tetrahydrofuran is most efficient.

KEY WORDS Fluoropolymer, Surface cleanliness, XPS