

УДК 539.2.6:539.1.04

КИНЕТИКА ДЕФТОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2010 г. А. М. Кувшинов¹, С. С. Чеботарев¹, Л. А. Песин¹, И. В. Грибов², Н. А. Москвина²,
В. Л. Кузнецов³, С. Е. Евсюков⁴, Т. С. Сапожникова⁵, А. А. Мирзоев⁵

¹Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Evonik Technochemie GmbH, Dossenheim, Germany

⁵Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Поступила в редакцию 07.05.2009 г.

Исследовалась модификация РФЭС и C KVV-спектров в результате длительного воздействия на поверхность частично кристаллической пленки ПВДФ $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ мягкого рентгеновского излучения и потока вторичных электронов. Глубокая радиационная карбонизация приводит к формированию карбиноидных структур (цепочечного углерода) на поверхности ПВДФ, в результате чего форма РФЭС углерода в карбонизованном образце отличается от таковой для графита и ПВДФ. Анализ формы спектра остовных электронов углерода с помощью разложения на спектральные компоненты выявил наличие частично (CH, CF) и полностью ($=\text{C}=\text{}$, $-\text{C}\equiv$) карбонизованных звеньев полимерной цепи, что указывает на двухстадийный характер преобразования полимерной цепи из исходной в карбиноидную. Результаты проведенного математического моделирования первой стадии преобразования полимерной цепи свидетельствуют о том, что данная стадия является реакцией второго порядка.

ВВЕДЕНИЕ

Радиационная карбонизация галогенополимеров является перспективным способом получения одномерной модификации углерода – карбина [1]. При использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в качестве средства контроля данный метод позволяет осуществлять пошаговую модификацию приповерхностного слоя образца путем увеличения поглощенной дозы, а также одновременно контролировать *in situ* протекающие в образце процессы, входящие в процесс модификации, в частности, путем анализа валентных состояний углерода по различным областям фотоэлектронных спектров образца. Поливинилиденфторид (ПВДФ, $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$) является одним из наиболее перспективных исходных материалов для синтеза карбиноидных структур в силу того, что при облучении данного материала практически любым видом ионизирующего излучения ($40-10^6$ эВ), а также быстрыми (до 10^7 эВ/а.е.м.) ионами и электронами в вакууме среди остаточных газов обнаруживаются фтор- и водородсодержащие соединения, но не углеродсодержащие соединения [2], т.е. происходит карбонизация приповерхностного слоя образца без удаления атомов углерода. Карбонизация ПВДФ представляет интерес не только в научном плане. Карбонизованные производные перспективны для ме-

дицинского и технического применения [3]. Тем не менее, хотя с середины 1980 гг. проведены многочисленные исследования с применением в качестве карбонизирующего воздействия рентгеновского излучения [4, 5] электронами [6, 7] и ионами [7–10], микроскопический механизм процесса карбонизации неясен до сих пор.

Целью данной работы является получение и идентификация частично карбонизованных производных ПВДФ и исследование направления и скорости протекания процессов, связанных с преобразованиями углерод-углеродных связей при воздействии мягкого рентгеновского излучения. Знание строения и свойств карбонизованного слоя позволило бы предсказывать поведение перспективных материалов на основе карбонизованного ПВДФ в различных средах и определять область применения этих материалов. Так, можно предположить, что данные материалы будут обладать уникальными электрическими свойствами. Осаждение слоя ПВДФ на различные углеродные подложки (алмаз, графит, стекловидный углерод), сопровождаемое управляемой карбонизацией, могло бы послужить основой технологии гетероструктур для так называемой C-троники – электроники, основанной на углеродных материалах [11–15]. Данная работа является одним из первых шагов в этом направлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радиационному воздействию подвергалась частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Кунаг (тип 720, толщина 50 мкм), изготовленная методом экструзии и любезно предоставленная фирмой Atofina (Франция). Этот материал был выбран по той причине, что в нем полимерные цепочки имеют большую длину и высокую степень ориентированности по сравнению с аморфным ПВДФ. В этом случае можно предположить, что в процессе карбонизации межцепочечные сшивки менее вероятны.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены с помощью магнитного фотоэлектронного спектрометра ЭС ИФМ-4 при ионизации излучением $AlK_{\alpha 1,2}$ ($E = 1486.6$ эВ) [16]. Образец представлял собой кусок пленки ПВДФ размером 10×8 мм. При измерении РФЭС использовался режим САЕ (Constant Analyser Energy) с постоянной настройкой энергоанализатора на кинетическую энергию входящих электронов, в котором сканирование спектра осуществляется разверткой напряжения на входе в энергоанализатор. Рентгеновское излучение на пути от анода к образцу проходит через фильтрующую алюминиевую фольгу толщиной 7 мкм. В материале фольги электроны в результате поглощения рентгеновских квантов, а также перераспределения поглощенной энергии между электронами при столкновениях переходят на другие оболочки, соответствующие более высоким уровням энергии, в том числе порогу ионизации. Как известно, основное число вторичных электронов имеет кинетическую энергию вблизи нуля. Многие зарубежные спектрометры с электростатическим анализатором конструктивно выполнены так, что образец (как и фольга) находится под потенциалом земли, а необходимое торможение при энергоанализе осуществляется за счет отрицательного потенциала энергоанализатора. На используемом нами приборе энергоанализатор заземлен, а для сканирования спектра используется система, подающая потенциал на образец, создающая эквипотенциальное пространство вокруг него и меняющая энергию электронов в пространстве между двумя плоскопараллельными сетками на входе в энергоанализатор. При регистрации большинства линий электронного спектра на держатель образца подается положительный потенциал для торможения электронов на входе в энергоанализатор до заданной энергии пропускания. Поэтому электроны, вылетающие из фольги с нулевой кинетической энергией, попадают на образец с ускорением вплоть до энергии выше 1 кэВ при регистрации спектра вблизи валентной полосы. Таким образом, при облучении образца имеет место совокупного воздействия рентгеновского излучения и потока вторичных электронов различной энергии, которое многократно увеличивает ско-

рость деградации поверхности. При этом глубина проникновения рентгеновского излучения много больше как глубины выхода анализируемых электронов, так и глубины проникновения вторичных электронов с фольги (порядка $20-100$ Å), которая зависит от их энергии [17]. Погрешность определения интенсивности энергоанализатора спектрометра равнялась 0.007. Размытие спектральных линий, которое вносится aberrациями энергоанализатора, постоянно по спектру и предостаточно в виде гауссовой кривой, ширина которой зависит от энергии вторичных электронов, определяемой энергией пропускания анализатора. Другой составляющей аппаратных искажений спектрометра – шириной линии $AlK_{\alpha 1,2}$, используемой для возбуждения спектра, – можно практически пренебречь, так как она меньше 1 эВ.

Остаточное давление газов в вакуумной камере не превышало 10^{-7} Па. Для возбуждения фотоэффекта использовалось немонахроматическое излучение алюминиевого анода, отфильтрованное алюминиевой фольгой. Наибольшую интенсивность в этом излучении имеют характеристические фотоны $AlK_{\alpha 1,2}$ ($E = 1486.6$ эВ). Измерения электронной эмиссии включали регистрацию следующих линий и полос: обзорных спектров в интервале значений энергии связи (0–1270 эВ); спектров остовных фотоэлектронов углерода (270–330 эВ), состоящих из собственно $C1s$ -пика и широкого сателлита энергетических потерь; спектров остовных фотоэлектронов углерода, полученных с высоким разрешением в узком интервале значений энергии (279–295 эВ); оже-электронов спектров углерода (1170–1270 эВ); спектров валентных электронов (0–45 эВ); спектров остовных электронов фтора (670–730 эВ). Для всех линий и полос, кроме $C1s$ -спектра высокого разрешения, использовалась энергия пропускания анализатора 320 эВ, а для указанного спектра – 70 эВ. Ширина спектральных пиков на половине высоты при этом составила 2.2 и 1.4 эВ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр $C1s$ -линии исходного ПВДФ представляет собой дублет, пики которого расщеплены на 4.5 эВ. Пик с меньшей энергией связи определяется фотоэмиссией из CH_2 -групп, а пик с большей энергией связи – из CF_2 -групп. Химический сдвиг возникает вследствие связи атома углерода с двумя более электроотрицательными атомами фтора [17]. При облучении последний пик существенно уменьшается, что обусловлено дефторированием поверхности образца. Большинство исследователей считает, что процесс дефторирования происходит в две стадии: $CF_2 \rightarrow CF \rightarrow C$ [4, 6, 7]. В этом случае, вследствие уменьшения химического сдвига между пиками дублета должен возникать пик эмиссии из CF -групп с изменяю-

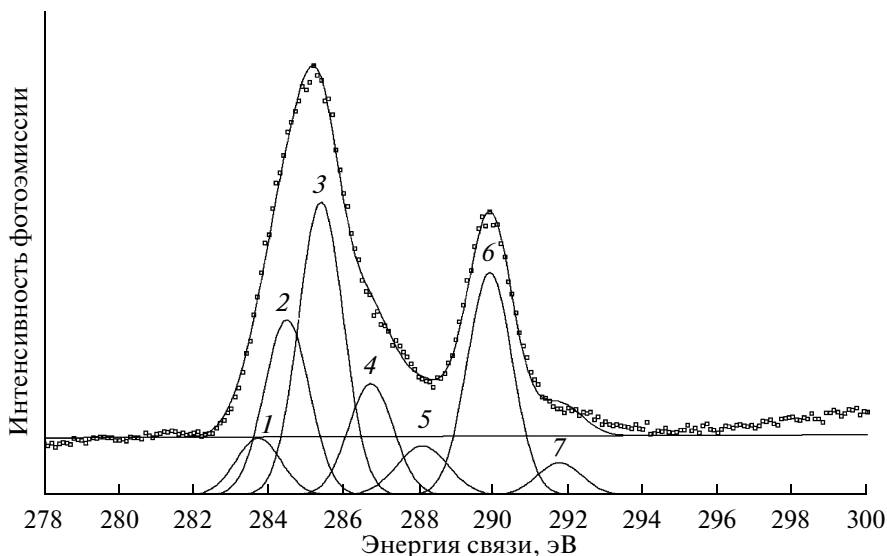


Рис. 1. Разложение спектра C1s-линии на компоненты. Номера даны по порядку возрастания энергии связи. Прямая линия показывает линейный фон.

щейся в течение времени воздействия интенсивностью [17]. Наличие такого пика в неявном виде предполагалось в спектрах C1s-линии в работах [4, 10], однако не было обнаружено в силу того, что эти спектры регистрировались с недостаточным разрешением по энергии связи. Существование CF-групп впервые обнаружено по явному наплыву между пиками дублета в спектре C1s-линии в работе [18].

Для каждого C1s-спектра (279–295 эВ) после вычитания линейного фона производился компонентный анализ путем описания его формы семью гауссовыми кривыми (рис. 1), каждой из которых сопоставлялась определенная функциональная группа или состояние атома углерода, отличающиеся энергетическими положением (химическим сдвигом). Вкладу интегральной интенсивности I_j отдельной кривой в общую интенсивность спектра

$$I_{\Sigma} = \sum_{j=1}^s I_j,$$

где s — количество модельных кривых, может быть сопоставлена доля N_j атомов углерода, находящихся в определенном (j -ом) энергетическом состоянии:

$$N_j = I_j / \sum_{j=1}^s I_j. \quad (1)$$

В случае одинаковых по ширине гауссовых кривых интенсивности I_j могут быть заменены пропорциональными им амплитудами A_j :

$$N_j = A_j / \sum_{j=1}^s A_j. \quad (2)$$

Компонентный анализ позволяет, таким образом, получать информацию об изменении состава полимерной цепи по мере облучения образца.

Как видно из рис. 2, где показаны спектры C1s-линии образца в начале измерений и спустя 3000 мин, образец при облучении рентгеновскими квантами подвержен уменьшающейся вследствие увеличения поверхностной электропроводности электростатической зарядке, которая приводит к дополнительному торможению эмитируемых из образца фотоэлектронов и смещению всего спектра в сторону больших значений энергии связи. Для учета этого фактора положение спектральных линий отсчитывалось от пика CF₂-групп (пик 6 на рис. 1), центр которого считался совпадающим с центром пика с большей энергией связи в дублете. Вид и параметры кривой для описания пиков выбирались так, чтобы она точно описывала, по крайней мере, верхнюю часть пика с большей энергией связи в дублете. В результате такой нормировки были выбраны гауссовы кривые с шириной на половине высоты 1.4 эВ. В результате оказалось, что спектр полностью описывается семью кривыми, имеющими следующие положения: –6.3; –5.5; –4.5; –3.1; –2.0; 0.0; +1...3 эВ. Для наилучшего описания формы спектров допускались вариации положений пиков до 0.1 эВ в каждую сторону.

Согласно [17], первичный и вторичный химические сдвиги 1s-уровней атомов углерода, связанных с атомами фтора, составляют 2.9 и 0.7 эВ на связь соответственно, а связь с водородом не вызывает химического сдвига 1s-уровня. Однако прямой расчет с указанными сдвигами в предположении об их аддитивности не дает удовлетворительного согласия с полученными при опытах спектрах ПВДФ и его частично карбонизованных производных, содержащих CH₂, CF₂, CH, CF и =C= группы. Тем не менее, данные [17] могут слу-

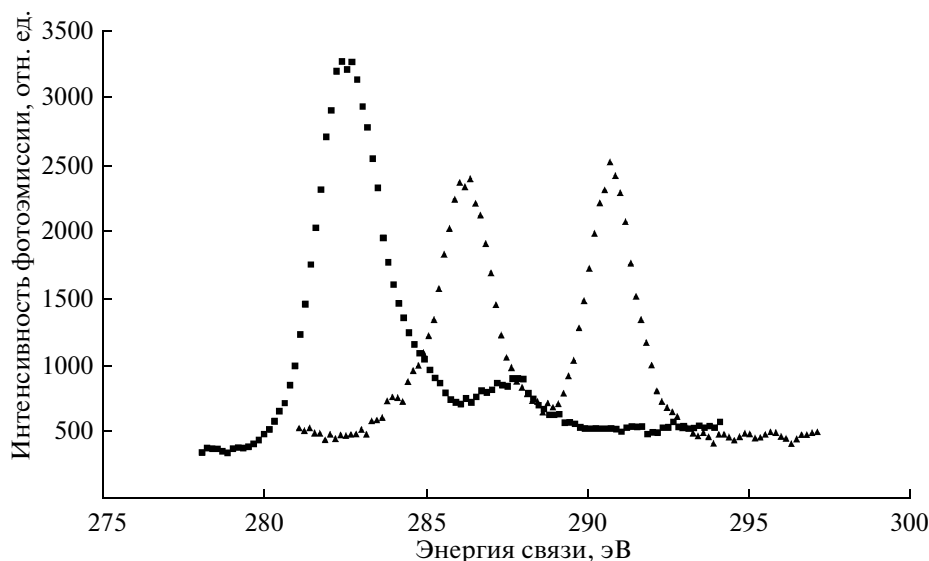


Рис. 2. Спектры $C1s$ -линии исходного (▲) и облученного в течение 3000 мин (■) ПВДФ. Смещение спектра облученного образца в сторону меньших значений энергии связи обусловлено уменьшением электростатической зарядки.

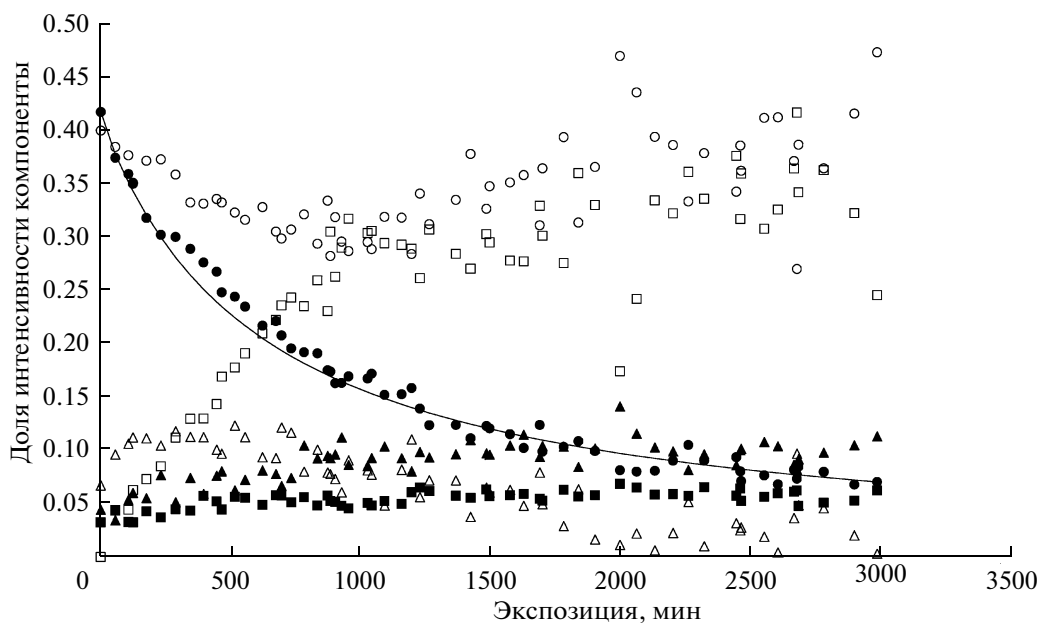


Рис. 3. Перераспределение интенсивности между спектральными компонентами $C1s$ -линии. Обозначения компонент: 1 – ▲, 2 – □, 3 – ○, 4 – ▲, 5 – ■, 6 – ●. Непрерывная линия показывает модельную зависимость числа CF_2 -групп от времени.

жить качественным ориентиром при идентификации пиков, которая будет изложена ниже и основана на положении спектральных компонент и характере перераспределения интенсивности между ними в процессе радиационной карбонизации. Графики изменения амплитуд отдельных спектральных компонент, нормированных на сумму амплитуд всех спектральных компонент, показаны на рис. 3.

Пик 3 (-4.5 эВ) можно считать пиком CH_2 -групп, поскольку его начальная доля составляет более 40% (в идеальном ПВДФ с водородом связано 50% атомов углерода). Та же позиция для пика CH_2 -групп дается в работе [10].

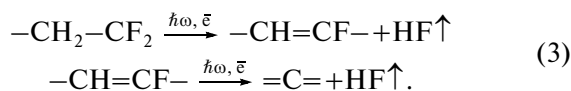
Важной особенностью полученных спектров является невозможность описания энергетического промежутка между пиками CH_2 - и CF_2 -групп при помощи одной спектральной компоненты, обнаруженной ранее в [18] и повторяю-

шейся в обсуждаемых опытных данных. Указанный промежуток заполняется двумя компонентами -5 (-2.0 эВ) и 4 (-3.1 эВ). Пик 5 связывается нами с наличием CF-групп, где высвободившаяся при дефторировании связь участвует в образовании галогензамещенной полиеновой структуры полимерной цепи. Положение данного пика оказывается промежуточным между приведенными в работах [10] от -1.3 до -1.7 эВ и -2.6 эВ в [4]. Расчет (*ab initio*) из первых принципов спектра C1s-электронов в ПВДФ и его частично карбонизованных производных, выполненный при помощи процедуры, аналогичной описанной в [2], дает позицию CF-групп, близкую к позиции пика 5 .

Пик 4 (-3.1 эВ) связывается с наличием в образце возбужденных CF*-групп, утративших в результате облучения рентгеновскими квантами один из атомов фтора, но не образовавших связи с другим атомом. Избыток положительного заряда в атоме углерода при этом повышает потенциальную энергию 1s-электронов, что соответствует понижению энергии связи. Альтернативным объяснением наличия двух состояний в CF-группах может быть образование сшивок между полимерными цепями за счет высвободившейся при элиминировании атома фтора связи. Расщепление по энергии при этом происходит между CF-группами, связанными с CF-группами соседней полимерной цепи, где имеет место дополнительный вторичный сдвиг, и CF-группами, связанными с CH-группами, для которых такого сдвига нет.

К концу эксперимента суммарный вклад интенсивности пиков 2 (-5.5 эВ) и 3 (-4.5 эВ) достигает 70%, тогда как с водородом может быть связано не более 50% углерода даже в исходном ПВДФ. Это означает, что пик 2 , по крайней мере частично, образован атомами углерода, не связанными ни с водородом, ни с фтором.

Изменение в зависимости от времени t числа N CF₂-групп в образце рассчитывалось теоретически с использованием модели, предложенной в работе [6]. Данная модель предполагает, что процесс карбонизации полимерной цепи ПВДФ является двухстадийным и протекает следующим образом:



Для первой стадии при этом полагается, что

$$\frac{dN}{dt} = -kN^2, \quad (4)$$

где $k = \text{const} > 0$.

При условии, что начальная концентрация $N(0) = N_0 = \text{const}$, решение уравнения (4) имеет вид:

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + kN_0t}. \quad (5)$$

Вторая степень N в уравнении (4) объясняется тем, что элиминирование молекулы HF представляет собой сложное событие, вероятность которого равна произведению вероятностей составляющих его событий. Под этими событиями в данном случае понимаются: (а) ионизация CF₂-группы рентгеновским квантом и (б) наличие в соседнем звене полимерной цепи CH₂-группы. Вероятность события (а) пропорциональна числу CF₂-групп в образце, а события (б) — числу CH₂-групп, которое при механизме реакции (3) равно числу CF₂-групп. При умножении вероятностей получаем для распада CF₂-групп уравнение вида (4). Зависимость вида (5) показала хорошее соответствие эксперименту при $k = 3.9 \times 10^{-3}$ и $N_0 = 0.422$ (модельная кривая и интенсивность пика 6 на рис. 3). В работе [18] был обнаружен третий порядок процесса карбонизации. Это позволяет сделать предположение, что радиационное воздействие на образец не одинаково в спектрометрах различной конструкции. Влияние дополнительных факторов требует, таким образом, дополнительного исследования.

Гипотеза о существовании двух энергетических уровней для CF-групп проверялась путем сравнения зависимости концентрации фтора от времени, полученной независимо тремя разными способами: как сумма относительных интенсивностей компонент, описывающих спектр в области эмиссии из CF-групп и удвоенной относительной интенсивности составляющей спектра, связанной с эмиссией из CF₂-групп; исходя из соотношения интегральных интенсивностей линий C1s и F1s и из аналогичного соотношения для линий C1s и F2s (методика обработки спектров более подробно описана в [19]).

Относительная концентрация элемента по одной из его спектральных линий X может быть найдена как:

$$N_X = \frac{n_X}{n_C} = \frac{I_X \Omega_{C1s} \lambda_{C1s}}{I_{C1s} \Omega_X \lambda_X}, \quad (6)$$

где I_X — интенсивность линии определяемого элемента;

I_{C1s} — интенсивность C1s-линии;

Ω_X, Ω_{C1s} — эффективное сечение фотоионизации (СФИ) исследуемой линии и C1s-линии;

λ_X, λ_{C1s} — эффективная глубина выхода (ЭГВ) X- и C1s-электронов.

Величина Ω характеризует вероятность ионизации атома падающим на поверхность излучением. Эта величина зависит как от энергии кванта падающего излучения, так и от рода атома и типа электронной оболочки. Для C1s-электронной оболочки Ω условно принимается равной единице, для F1s — 4.43 и для F2s — 0.21.

Величина ЭГВ характеризует распределение интенсивности фотоэмиссии по глубине и является интегральным средним в зависимости коли-

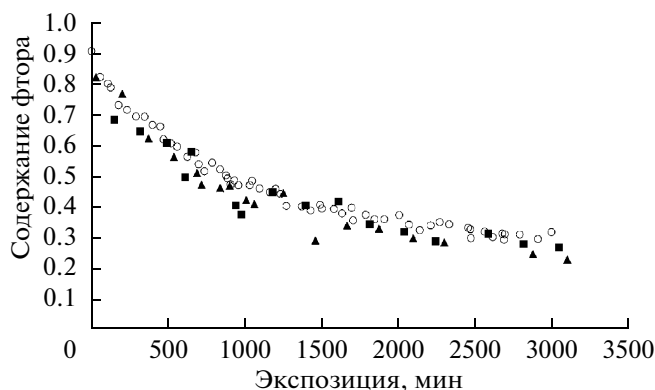


Рис. 4. Сравнение концентрации фтора, рассчитанной из разложения C1s-линий (○) и соотношения интенсивностей F1s/C1s (▲) и F2s/C1s (■).

чества вышедших без потерь кинетической энергии электронов от глубины по облучаемой части поверхности и всей толщине образца. Эта величина зависит сложным образом от состава и структуры образца, однако, как показывает опыт, зависимость от кинетической энергии фотоэлектронов $E_k = \hbar\omega - E_b$ (где E_b – энергия связи электрона в атоме) близка к линейной, что позволяет привести выражение (6) к упрощенному виду:

$$N_X = \frac{I_X \Omega_{C1s} (\hbar\omega - E_{C1s})}{I_{C1s} \Omega_X (\hbar\omega - E_X)}, \quad (7)$$

где E_{C1s} , E_X – энергия связи C1s- и X-электронов в атоме.

Кроме упрощения вычислений, формула (7) позволяет также качественно судить о наличии градиента концентрации фтора по глубине: если градиент существенен, значения, определенные при одинаковых экспозиционных дозах по F1s и F2s линиям, будут отличаться.

Графики зависимости концентрации фтора, определенной различными способами, приведены на рис. 4, из которого видно, что в интервале до 3000 мин они достаточно близки, что свидетельствует о правильности предположения относительно наличия в C1s-спектре двух различных состояний углерода в CF-группах. Близость значений концентрации фтора, определенной по электронам с различной кинетической энергией, указывает на отсутствие существенного градиента концентрации фтора по глубине.

Результаты измерения оже-электронных спектров сравнивались с результатами эксперимента, проведенного ранее с аналогичным образцом в [20]. Условия экспериментов отличались интенсивностью бомбардировки образца вторичными электронами различной энергии. Важным результатом исследований является уменьшение

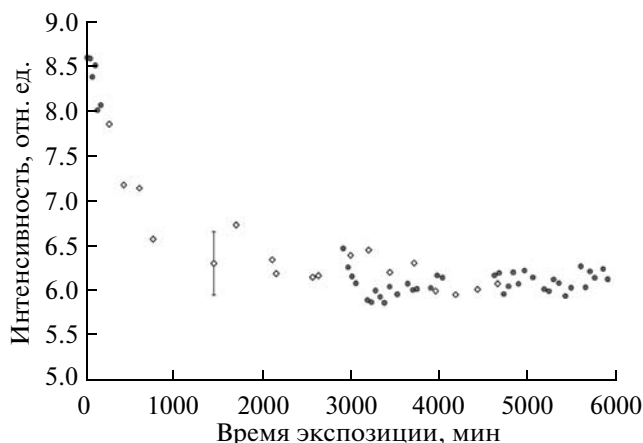


Рис. 5. Изменение относительной пиковой интенсивности оже-спектров углерода в процессе дегидрофторирования ПВДФ. Разные маркеры представляют данные независимых экспериментов.

отношения пиковой интенсивности оже-спектров углерода к интегральной интенсивности C1s-линии в процессе дегидрофторирования ПВДФ более чем на 25%. Этот факт объясняется влиянием состояния и окружения углеродных атомов на форму и интенсивность KVV-линий углерода. Сходный характер зависимости оже-спектров от времени экспозиции (рис. 5) для экспериментов позволяет сделать вывод о преимущественном влиянии рентгеновского излучения на особенности процесса карбонизации в той области поверхностного слоя, из которой происходит эмиссия электронов, соответствующих KVV-линии углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из проведенного исследования, имеются экспериментальные факты, подтверждающие механизм радиационной карбонизации ПВДФ как последовательное удаление атомов фтора из полимерной цепи. При этом обнаружено расщепление по энергии для C1s-электронов в CF-группах. Модель, предполагающая удаление из полимерной цепи, кроме фтора, также и водорода, оказывается близкой к эксперименту, что позволяет предполагать, что дегидрирование образца действительно происходит наряду с дефторированием.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ (грант № 07-02-96008-Урал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pesin L.A., Gribov I.V., Kuznetsov V.L. et al. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 372. № 5–6. P. 825.*
2. *Morikawa E., Choi J., Manohara H.M. et al. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 8. P. 4010.*

3. Carbyne and Carbynoid Structures. Eds Heimann R.B. et al. // Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999. P. 427.
4. *Duca M.D., Plosceanu C.L., Pop T.* // J. Appl. Polymer Sci. 1998. V. 67. P. 2125.
5. *Beamson G., Briggs D.* High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database. Chichester: Wiley, 1992, P. 228.
6. *Voinkova I.V., Ginchitskii N.N., Gribov I.V. et al.* // Polymer Degradation and Stability. 2005. V. 89. P. 471.
7. *Le Moël A., Durand J.P., Balanzat E.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1986. V. 18. P. 59.
8. *Le Moël A., Durand J.P., Lemaire I. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 19/20. № 2. P. 891.
9. *Le Moël A., Durand J.P., Lecomte C. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1988. V. 32. № 1–4. P. 115.
10. *Adem E.H., Bean S.J., Demanet C.M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1988. V. 32. P. 182.
11. *Avouris Ph., Chen Zh., Perebeinos V.* // Nature Nanotechnol. 2007. V. 2. № 10. P. 605.
12. *Carey J.D., Smith R.C., Silva S.R.P.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2006. V. 17. № 6. P. 405.
13. *Rusop M., Soga T., Jimbo T.* // Surf. Rev. Lett. 2005. V. 12. № 3. P. 343.
14. *Milne W.I.* // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. № 3. P. 81.
15. *Reinke P., Oelhafen P.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 23. P. 15772.
16. *Соколов О.Б., Кузнецов В.Л.* Развитие экспериментальных возможностей метода электронной спектроскопии с использованием магнитного энергоанализатора. Челябинск: Челябинский пединститут, 1990. 163 с.
17. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Ред. Бриггс Д., Сих. М. М.: Мир, 1987. 564 с.
18. *Кувшинов А.М., Кузнецов М.В., Евсюков С.Е. и др.* // Матер. 13-й Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых. Ростов-на-Дону, 2007. С. 103.
19. *Воинкова И.В., Песин Л.А., Волегов А.А. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2007. № 8. С. 1.
20. *Chebotaryov S.S., Volegov A.A., Pesin L.A. et al.* // Physica E. 2007. V. 36. P. 184.

Kinetics of Polyvinylidene Fluoride Defluorination Under X-Ray Irradiation

A. M. Kuvshinov, S. S. Chebotaryov, L. A. Pesin, I. V. Gribov, N. A. Moskvina,
V. L. Kuznetsov, S. E. Evsyukov, T. G. Sapozhnikova, and A. A. Mirzoev

Modification of the photoelectron and C *KVV* spectra during the long-term surface degradation of partially crystalline PVDF under simultaneous soft X-ray and electron irradiation are reported. Deep radiative carbonization brings to the formation of carbynoid structures (chain-like carbon) on the surface. As a result, the shape of the electron emission spectra of carbon in the carbonized sample essentially differs from that of graphite and PVDF. Decomposition of carbon core-level electron spectra onto spectral components shows the presence of partially (CH, CF) and fully (=C=, –C≡) carbonized units of polymeric chain, thus pointing to two-step mechanism of polymeric chain transformation from the initial chain to a carbynoid one. Results of the mathematical modeling of the first step of the chain transformation show it to be a second order process.