

УДК 537.533.9

А.В. Казаков, А.С. Климов, А.С. Смаилов, А.В. Медовник, Ю.Г. Юшков, И.Ю. Бакеев

Модификация поверхности полимерных материалов импульсным электронным пучком

Представлены результаты исследований по модификации поверхности полиэтилена и поликарбоната импульсным электронным пучком с энергией 10 кэВ в форвакууме в диапазоне давлений 5–10 Па. Экспериментально установлено, что характер и степень модификации поверхностного слоя изменяется в зависимости от дозы облучения. Средний размер неровностей снизился с 1 мкм в исходном материале до 0,5 мкм в обработанном. Наблюдалось различие в смачиваемости водой материала до и после облучения.

Ключевые слова: плазменный источник электронов, форвакуумный диапазон давлений, облучение полимерных материалов.

Ионизирующее излучение является одним из эффективных способов модифицирования полимерных материалов [1], поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимера даже сравнительно небольшие дозы могут вызвать существенное изменение его свойств. В промышленности радиационное облучение широко используется как для сшивки полимеров при производстве изоляторов, термоусаживающихся материалов и других полимерных изделий, так и для расщепления цепей с целью улучшения процесса переработки полимеров [2]. Ионизирующее облучение существенно изменяет поверхностные характеристики полимеров, в частности смачиваемость поверхности и её адгезию [3, 4]. Модификация поверхности представляет особый интерес для медицины, так как реакция организма на имплантат, изготовленный из полимеров, определяется в основном его поверхностными свойствами. Применение электронных пучков средних энергий (единицы и десятки кэВ) до последнего времени сдерживалось проблемой накопления заряда на полимерах, являющихся, как правило, диэлектриками, поэтому для модификации использовались ионные пучки [5] и низкотемпературная плазма [6]. Разработка и внедрение в практику форвакуумных плазменных электронных источников [7–9] дало возможность преодолеть указанную проблему. Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности применения электронного пучка для модификации поверхностных свойств полимеров на примере полиэтилена и поликарбоната в форвакуумном диапазоне давлений.

Экспериментальная установка и методика эксперимента. Облучение полимерных материалов проводилось с помощью форвакуумного импульсного плазменного источника электронов на основе дугового разряда [10], схема которого представлена на рис. 1. Конструкция источника включает в себя стержневой катод 1, выполненный из меди, рабочей поверхностью которого является торцевая часть. Катод заключен в керамическую трубку 2, которая обеспечивает электрическую изоляцию электрода. Медный анод 3, представляет собой полый цилиндр, в основании которого выполнено эмиссионное окно, перекрытое мелкоструктурной сеткой 4 из нержавеющей стали. Зажигание дугового разряда осуществляется вспомогательным разрядом по поверхности керамики между катодом 1 и поджигающим электродом 5 в так называемом режиме «triggerless» [11]. Ускоряющий промежуток образован плоской частью анода и экстрактором 6, который представляет собой сетчатый электрод из нержавеющей стали. Электрическое разделение электродов ускоряющего промежутка обеспечивается с помощью капролонового изолятора 7. Питание источника осуществлялось с помощью импульсного блока питания разряда 8 и блока постоянного ускоряющего напряжения 9.

Плазменный источник размещался на вакуумной камере, которая откачивалась механическим насосом. Давление рабочего газа (воздуха) составляло 5–10 Па. Во всех экспериментах ускоряющее напряжение U_a , формирующее электронный пучок 10, составляло 10 кВ. Период следования импульсов составлял 1 имп/с. Доза облучения D изменялась длительностью и количеством импульсов. Полимерные образцы 11, которые представляли собой пластинки толщиной 1 мм и размером 20×20 мм², размещались на специальном держателе 12.

Измерение ИК-спектров поглощения осуществлялось с помощью прибора Nicolet 6700 (ThermoFisher, USA) с применением методики нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Механические свойства определялись путем снятия профилограмм с использованием трехмерного бесконтактного профилометра MicroMeasure 3D Station и измерения износостойкости на приборе Micro-ScratchTester MST-S-AX-0000. Смачиваемость образцов определялась измерением величины краевого угла θ , который образуется на границе твердое тело – жидкость (вода). Методика измерения краевого угла заключалась в нанесении капли воды на поверхность образца с последующим измерением ее высоты h и диаметра d . Данные геометрические параметры капли фиксируются с течением времени и, соответственно, вычисляется изменение краевого угла во времени.

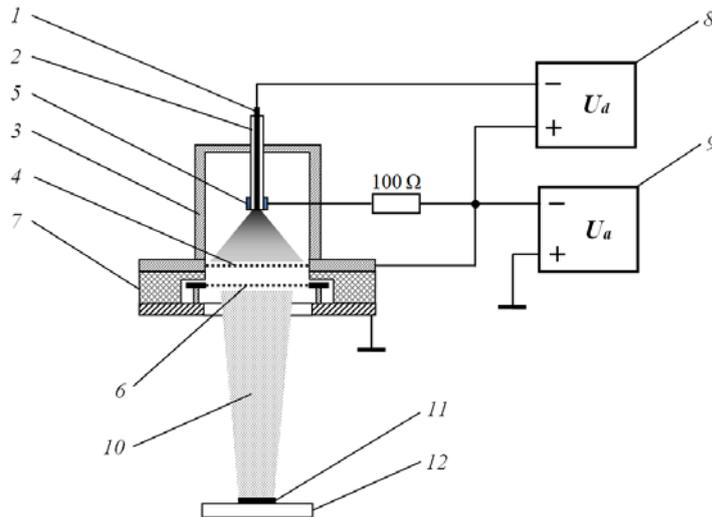


Рис. 1. Схема импульсного плазменного источника электронов: 1 – катод; 2 – керамическая трубка; 3 – анод; 4 – анодная сетка; 5 – поджигающий электрод; 6 – экстрактор; 7 – изолятор; 8 – блок питания разряда; 9 – блок питания ускоряющего напряжения; 10 – электронный пучок; 11 – образец; 12 – держатель образцов

Результаты эксперимента и их обсуждение. Образцы полиэтилена были подвергнуты облучению электронным пучком с энергией 10 кэВ. При дозе облучения $D = 3 \cdot 10^6$ Гр в образце обнаруживается потемнение. На рис. 2 представлены спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), преобразованные в оптическую плотность d , для исходного (1) и облученного (2) образцов.

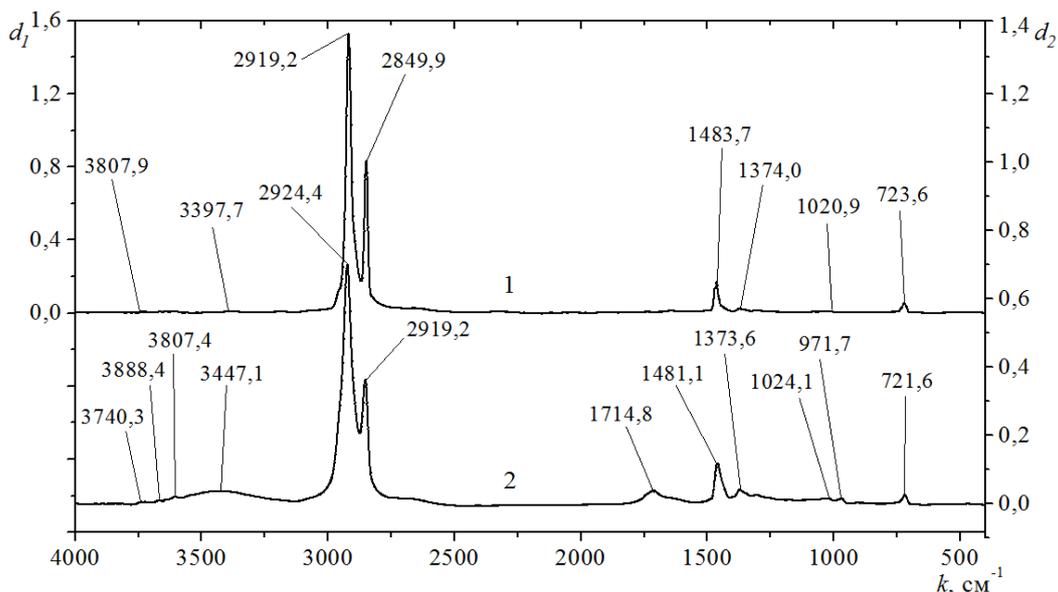


Рис. 2. ИК-спектры образца полиэтилена до (1) и после (2) облучения ($D = 3 \cdot 10^6$ Гр)

В ИК-спектре облученного образца появляется максимум на частоте $1714,8 \text{ см}^{-1}$, характерной для карбонильной группы $\text{C} = \text{O}$. На частоте 2900 см^{-1} наблюдается уширение полосы CH -колебаний, и также появляются сигналы карбоксильных групп ($1710\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$). В спектре появляется широкая полоса валентных OH -колебаний ($3550\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$), что говорит о появлении адсорбированной воды, т.е. об увеличении полярности полимера.

Анализ профилограмм, представленных на рис. 3, позволяет прийти к выводу о сглаживании поверхности полиэтилена. В то же время измерения коэффициента трения и износостойкости не позволили обнаружить заметных изменений.

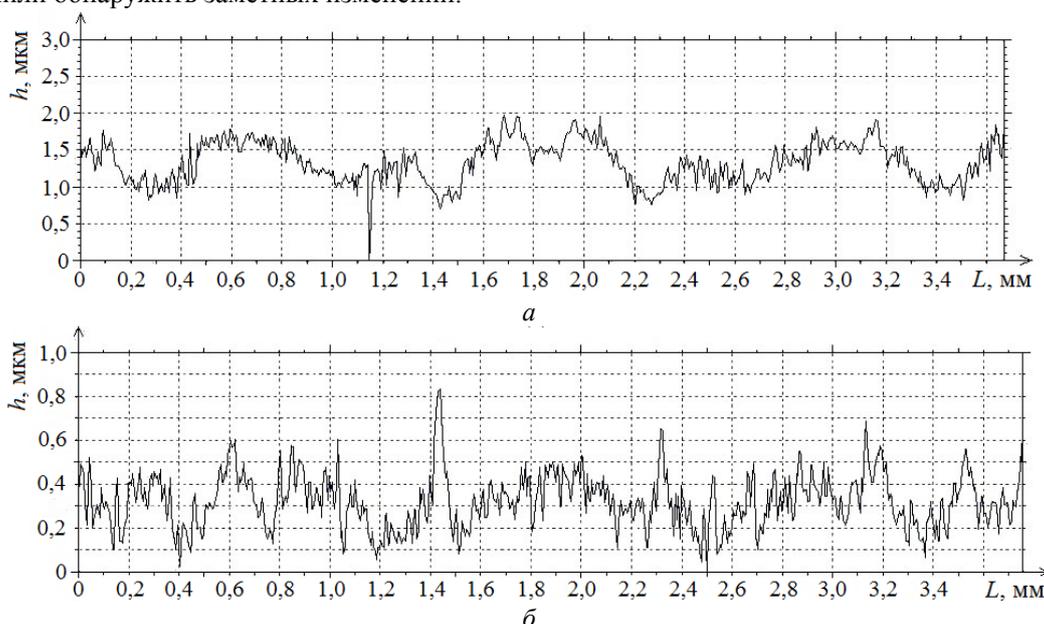
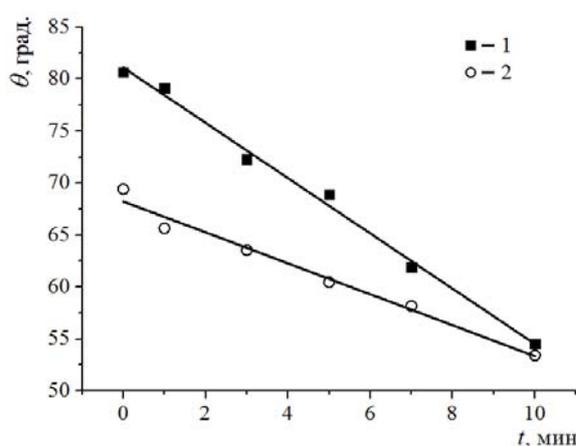


Рис. 3. Профилограммы поверхности полиэтилена до (а) и после (б) облучения

Экспериментальные данные показывают, что облучение электронным пучком приводит к изменению смачиваемости поверхности полимерных материалов. Так, для образцов из полиэтилена до облучения краевой угол θ за 10 мин снижался на 25° , а после облучения – на 16° (рис. 4). При этом существенна разница начальных θ (при $t = 0$) для облученного и необлученного образцов.

Рис. 4. График зависимости краевого угла θ от времени t для исходного (1) и облученного (2) образцов. Материал: полиэтилен. $D = 3 \cdot 10^6$ Гр



Кроме того, динамика изменения краевого угла зависит от дозы облучения. В таблице представлены данные динамики θ капли воды на поверхности образцов из поликарбоната при различных дозах облучения.

Заключение. Экспериментальные исследования показали, что облучение полимерных материалов импульсным электронным пучком средних энергий не оказывает заметного воздействия на механические свойства поверхности полимеров, однако может изменять ее рельеф. Кроме того облучение электронным пучком изменяет характер химических связей, что, в свою очередь, сказывается на свойствах поверхности, а в частности на перераспределении поверхностных натяжений и изменении смачиваемости полимерных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты № 12-08-33016 и 13-08-98087.

Литература

1. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов / В.П. Гордиенко. – Киев: Наук. думка, 1986. – 176 с.

Изменение краевого угла капли (θ , град) с течением времени на поверхности образцов из поликарбоната при различных дозах облучения

| t , мин | $D = 3 \cdot 10^6$ Гр | $D = 2,5 \cdot 10^7$ Гр | $D = 0$ Гр |
|-----------|-----------------------|-------------------------|------------|
| 0 | 72,64 | 62,59 | 82,22 |
| 1 | 66,04 | 59,91 | 77,31 |
| 3 | 58,26 | 50,77 | 69,71 |
| 5 | 44,25 | 44,95 | 63,55 |

2. Clough R.L. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging application // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2001. – Vol. 185. – P. 8–33.
3. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров / В.С. Иванов. – Л.: Химия, 1988. – 320 с.
4. Guven O. An atomic force microscopic study of the surfaces of polyethylene and polycarbonate films irradiated with gamma rays / O. Guven, A. Alacakir, E. Tan. // Radiat. Phys. Chem. – 1997. – Vol. 50, Iss. 2. – P. 165–170.
5. Lee E.H. Ion-beam modification of polymeric materials—fundamental principles and applications // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 1999. – Vol. 151, – Iss. 1-4. – P. 29–41.
6. Модификация полипропилена с помощью тлеющего низкочастотного разряда в воздушной среде / Е.И. Визен, А.Б. Гильман, Л.С. Шипряева и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 1297–1301.
7. Burdovitsin V.A. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources / V.A. Burdovitsin, E.M. Oks. // Laser and particle beams. – 2008. – Vol. 26, Iss. 4. – P. 619–635.
8. Окс Е.М. Источники электронов с плазменным катодом: физика, техника, применения / Е.М. Окс. – Томск: Изд-во НТЛ, 2005. – С. 37.
9. Распределение плотности тока по сечению импульсного электронного пучка в форвакууме / Ю.Г. Юшков, Е.М. Окс, А.В. Медовник, В.А. Бурдовицин // Доклады ТУСУРа. – 2011. – № 2 (24), ч. 2. – С. 161–163.
10. Форвакуумный импульсный плазменный источник электронов на основе дугового разряда / А.В. Казаков, В.А. Бурдовицин, А.В. Медовник, Е.М. Окс // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – Вып. 6. – С. 50–53.
11. ‘Triggerless’ triggering of vacuum arcs / A. Anders, I.G. Brown, R.A. MacGill, M.R. Dickinson // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – Vol. 31, Iss. 5. – P. 584–587.

Казаков Андрей Викторович

Аспирант каф. физики ТУСУРа
Тел.: 8-923-413-39-95
Эл. почта: kazakov89@sibmail.com

Климов Александр Сергеевич

Канд. техн. наук., ст. науч. сотрудник каф. физики ТУСУРа
Тел.: 8-905-990-52-41
Эл. почта: klimov@main.tusur.ru

Смаилов Алмас Серикович

Студент каф. электронных приборов ТУСУРа
Тел.: 8 (382-2) 41-33-69

Медовник Александр Владимирович

Канд. техн. наук, доцент каф. физики ТУСУРа
Тел.: 8-913-802-94-86
Эл. почта: medovnikav@mail.ru

Юшков Юрий Георгиевич

Канд. техн. наук, мл. науч. сотрудник каф. физики ТУСУРа
Тел.: 8-953-913-75-75
Эл. почта: yuyushkov@sibmail.com

Бакеев Илья Юрьевич

Студент каф. электронных приборов ТУСУРа
Тел.: 8 (953) 92-31-726

Kazakov A.V., Klimov A.S., Smailov A.S., Medovnik A.V., Yushkov Yu.G., Bakeev I.Yu.

Surface modification of the polymer material with a pulsed electron beam

The paper presents the results of the investigation of polyethylene and polycarbonate surface modification with pulsed electron beam with energy of 10 keV in the fore-vacuum pressure range 5–10 Pa. The character and the degree of the surface layer modifications vary according to the radiation dose. The average size of the irregularities dropped from 1 μm in the initial material to 0,5 μm in the treated material. There is a difference in the water wettability of the irradiated and non-irradiated materials.

Keywords: plasma electron source, fore-vacuum pressure range, irradiation of polymeric materials.