

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

О.А. ЛАПУТЬ¹, И.А. КУРЗИНА², И.В. ПУХОВА³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

³Институт Сильноточной Электроники СО РАН

e-mail: olesyalaput@gmail.com

SURFACE MODIFICATION OF POLYVINYL ALCOHOL AND POLYTETRAFLUOROETHYLENE BY ION IMPLANTATION

O.A. LAPUT¹, I.A. KURZINA², I.V. PUHOVA³

¹National Research Tomsk Polytechnic University

²National Research Tomsk State University

³Institute of High Current Electronics SB RAS

e-mail: olesyalaput@gmail.com

***Annotation.** The effect of silver, carbon and argon ion implantation with dose of $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm² on physical-chemical surface properties of polyvinyl alcohol (PVA) and polytetrafluoroethylene (PTFE) has been investigated. Elemental compositions of the modified surface layer were researched by the methods of infrared spectroscopy (IR- spectroscopy) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Physical-mechanical properties of initial and ion implanted PTFE were studied by the limiting wetting angle, microhardness and surface resistivity measurements. Wettability and microhardness are observed to enhance and to decrease in the case of the PTFE and PVA implanted samples, respectively. Surface resistivity is revealed to be approximately the same as initial state of these materials.*

Введение. Актуальным является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Ионная имплантация является одним из основных и наиболее перспективных методов модификации поверхности материалов, которые приобретают новые свойства [1,2]. Поливиниловый спирт относится к классу биоразлагаемых полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммуно-толерантных имплантатов и штифтов. Политетрафторэтилен (иначе – тефлон или фторопласт) благодаря жаропрочности, антифрикционным свойствам и химической стойкости широко применяется в химической, электротехнической, пищевой промышленности и в медицине. Применение ионной имплантации позволит значительно улучшить физико-химические и биологические свойства материала с целью эффективного практического его применения. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов различной природы при фиксированной экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² на физико-химические свойства поливинилового спирта и политетрафторэтилена.

Материалы и методы исследования. ПВС ($[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-]_n$) молекулярной массы 85-124 т. гр-моль получали путем растворения его гранул в воде при 90°C с образованием 10% раствора, из которого затем формировали пленки толщиной ≈ 1 мм путем удаления растворителя просушиванием при комнатной температуре в чашке Петри. Экспериментальные образцы политетрафторэтилена (ПТФЭ) размером 10x10 мм были изготовлены из промышленного листа фторопласта после пред-

варительной шлифовки поверхности. Имплантацию ионов Ag, Ag и углерода проводили на экспериментальном стенде, оснащённом источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru [3] до достижения экспозиционной дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Физико-химические свойства образцов полимерных материалов до и после ионной имплантации обработки исследовали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) при помощи ИК-спектрометра Nicolet 5700. Элементный состав поверхности исследовался методом рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) с помощью PHI X-tool automated XPS microprobe. Основные структурные характеристики исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura. Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли на установке Easy Drop (KRUSS).

Экспериментальная часть. Элементный состав поверхности исходного образца ПВХ исследовали методом РФЭС. Для определения функциональных групп, присутствующих в ПВХ анализировали C 1s и O 1s линии в РФЭС спектрах. На рисунке 1 представлены C 1s РФЭС-спектры, полученные для очищенной и имплантированной поверхности ПВХ. Компоненты, обнаруженные в спектре C 1s, относятся к группам 1 и 2 схемы, изображенной на рис.1, а. Компонент с самой высокой энергией связи соответствует –C=O группе, которая появляется из-за деструкции или окисления поверхностных слоев в условиях имплантации. Кислородные спектры содержат 2 компонента, соответствующие спиртовой (-C-OH-) и карбонильной (-C=O-) группам. Небольшое содержание –C=O группы в исходном состоянии образца ПВХ может объясняться окислением поверхности в процессе приготовления образцов. Появление –O-C=O- связи в имплантированном образце ПВХ, также связано с интенсивными процессами окисления и деструкции поверхностного слоя в условиях ионной имплантации.

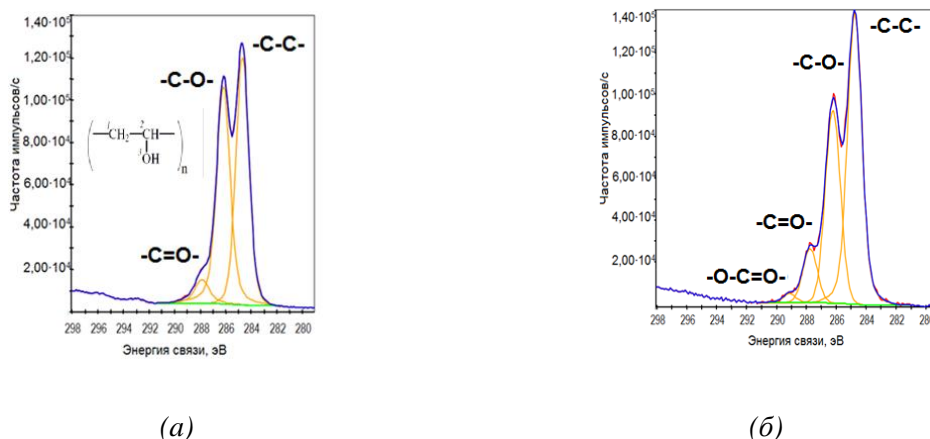


Рисунок 1 – РФЭС-спектры ПВХ: а) линии C1s исходного образца ПВХ; б) линии C1s образца, имплантированного ионами Ag с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см²

На рисунке 2 представлены РФЭС-спектры углерода и распределение элементов по глубине поверхностного слоя ПТФЭ до и после имплантации ионами серебра.

В исходном образце положение и форма линии C1s (рис. 2 а) соответствует справочным данным по энергии связи ПТФЭ [4]. Под действием ионного пучка происходит атомное перераспределение в поверхностном слое ПТФЭ, что влечет за собой изменение химических связей в поверхностном слое. Увеличивается количе-

ство связей CF_2 , уменьшается количество C-C/C-H связей, что свидетельствует о разрыве полимерной цепи в условиях ионной имплантации, вследствие чего образуются новые химические связи CF_3 , CF , $C=O$ в поверхностном слое. Появление связи $C=O$ является признаком окисления поверхности в процессе имплантации вследствие присутствия остаточного кислорода в камере ионного источника.

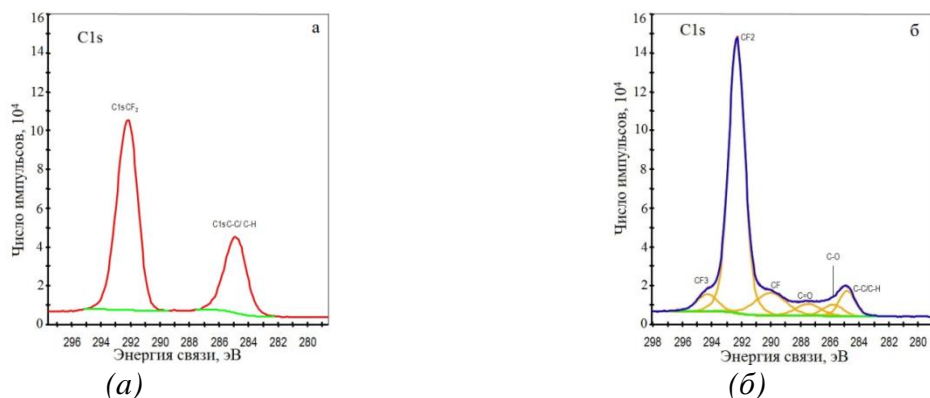


Рисунок 2 – РФЭС-спектры ПТФЭ: а) линии C1s исходного образца ПТФЭ; б) линии C1s образца, имплантированного ионами Ag

Доказано протекание химических реакций в облученных образцах ПВС и ПТФЭ. Присутствие связи $C=O$, свидетельствует о процессах окисления и деструкции в приповерхностном слое образцов в условиях ионной имплантации.

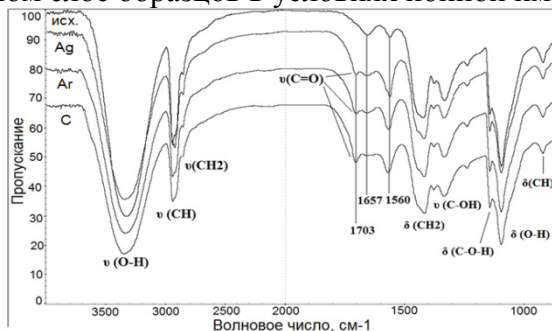


Рисунок 3 - ИК-спектры исходного и имплантированных ионами Ag, Ar, C образцов ПВС с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/ cm^2

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование ПВС до и после ионной имплантации (рис. 2). В исходном образце присутствуют линии, характерные для основных химических связей в поливинилово спирте, при этом характеристической линией является $(-C-O-H)$. В спектрах облученных образцов появляются полосы в области 1710 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний карбонильной группы $(-C=O)$, что свидетельствует о процессах окисления в поверхностных слоях ПВС в условиях имплантации [6], однако после проведения исследования методом ИК-спектроскопии для ПТФЭ не обнаружено существенных изменений.

ПВС растворяется в воде, поэтому полярной контактирующей жидкостью был выбран этиленгликоль, а в качестве дисперсионной жидкости использовали глицерин (рис. 3, а, б). Из рисунка видно, что после ионной имплантации краевой угол смачивания увеличивается при контакте с обеими жидкостями. При этом, при контакте с этиленгликолем максимальное значение краевого угла наблюдается у образца, имплантированного ионами углерода ($\theta=42^\circ$). Для образцов, имплантирован-

ных ионами Ag и Ag, значения краевого угла смачивания оказались примерно одинаковыми и равными 37°. При контакте с глицерином повышение θ в зависимости от природы иона наблюдается в следующем порядке (от наименьшего к наибольшему): Ag→C→Ag. Увеличение краевого угла смачивания связано с изменением морфологии поверхности образцов после ионной имплантации: повышается шероховатость со 160 нм для исходного образца до 330÷700 нм для имплантированных (по данным АСМ) и изменения химического состояния поверхности.

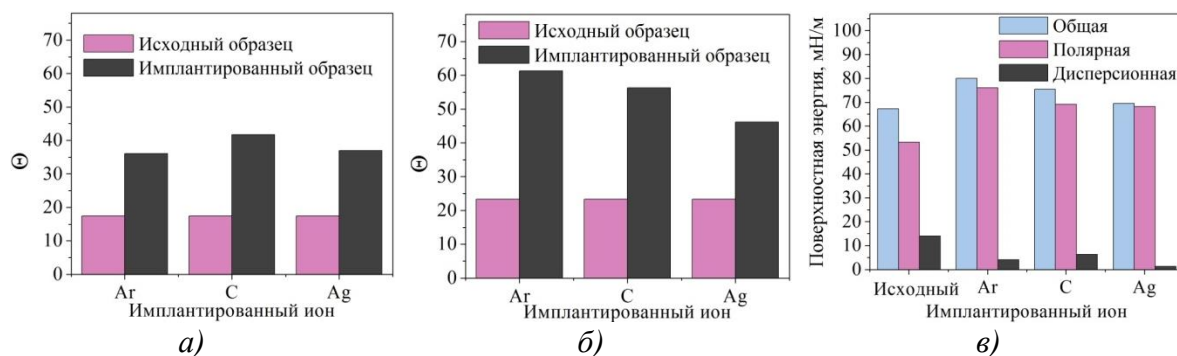


Рисунок 4 - Краевой угол смачивания образцов исходного ПВХ и после имплантации ионов Ag, Ag и C с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при контакте с а) этиленгликолем и б) глицерином; в) поверхностная энергия ПВХ

После имплантации образцов ПВХ ионами различной природы происходит повышение общей поверхностной энергии за счет увеличения полярной составляющей, с одновременным уменьшением дисперсионной компоненты (рис. 3,в). Наибольшее повышение общей поверхностной энергии наблюдается при имплантации ионами аргона, наименьшее – ионами серебра. Полярная компонента максимальна у образца, имплантированного ионами аргона, наибольшей дисперсионной составляющей обладает образец, имплантированный ионами углерода.

ПТФЭ известен своими антифрикционными свойствами и несмачиваемостью любыми жидкостями. В связи с этим, возник интерес проверить, повлияет ли энергетическое воздействие на смачиваемость данного материала. На рисунке 4 показаны результаты измерений краевого угла смачивания исходного и имплантированных образцов.

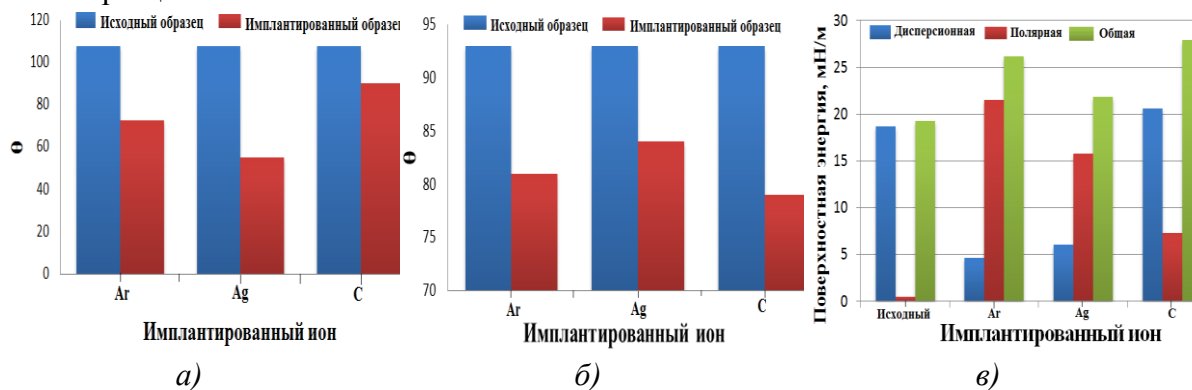


Рисунок 5 – Краевой угол смачивания образцов ПТФЭ в исходном состоянии и после имплантации ионов Ag, Ag и C с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при контакте с а) водой и б) глицерином; в) поверхностная энергия ПТФЭ.

Можно заметить, что краевой угол смачивания ПТФЭ уменьшается как при контакте с водой, так и при контакте с глицерином, что свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности материала после ионной имплантации. При этом, наименьшее значение θ при контакте с водой ($\theta=55^\circ$) соответствует образцу, имплантированному ионами серебра, а при контакте с глицерином – образцу, имплантированному ионами углерода ($\theta=79^\circ$). Уменьшение краевого угла смачивания может быть связано с изменением шероховатости поверхности в условиях ионного облучения: поверхность образцов становится более гладкой, о чем свидетельствуют данные АСМ: шероховатость исходного и имплантированных образцов ПТФЭ уменьшается с 320 до 230 нм.

При имплантации всех элементов наблюдается увеличение общей поверхностной энергии, это происходит за счет увеличения полярной и уменьшения дисперсионной составляющей. Однако в ряду доз для каждого имплантированного иона в отдельности наблюдается обратная тенденция: дисперсионная составляющая растет с одновременным уменьшением полярной составляющей с ростом дозы облучения. После имплантации краевой угол смачивания ПВС увеличивается с одновременным повышением поверхностной энергии, в то время, как краевой угол смачивания ПТФЭ уменьшается с одновременным увеличением свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности материала после ионной имплантации.

Из рисунка 6,а, на котором изображен график зависимости микротвердости ПВС, имплантированного ионами серебра, аргона и углерода, видно, что микротвердость образцов уменьшается, при этом минимальное значение микротвердости наблюдаются у образца, имплантированного ионами серебра. Уменьшение микротвердости связано с увеличением дозы аморфной составляющей в имплантированных образцах.

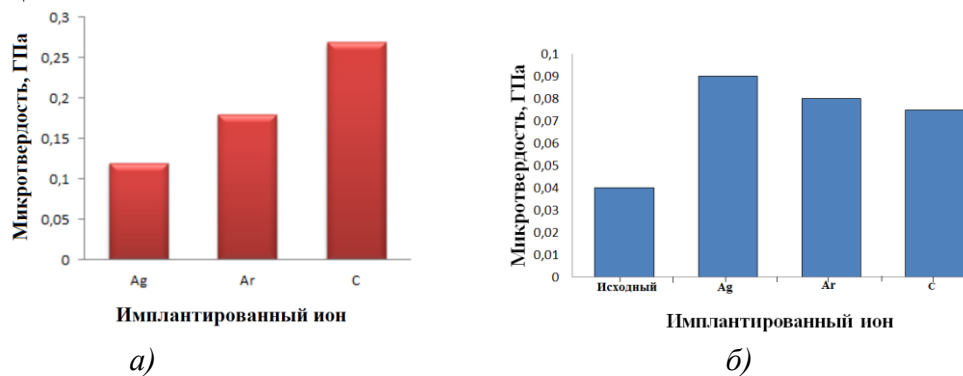


Рисунок 6– Микротвердость ПВС (а) и ПТФЭ (б) после облучения ионами Ag, Ar, C

На рисунке 6,б представлен график микротвердости исходного образца и имплантированного ионами серебра, аргона и углерода ПТФЭ. Можно заметить, что твердость поверхности образцов после ионной имплантации возросла примерно в 2 раза и составила 0,04 ГПа для исходного ПТФЭ и 0,075÷0,09 ГПа для имплантированных. Необходимо отметить, что твердость образцов, имплантированных ионами серебра несколько больше, чем для образцов, имплантированных аргоном и углеродом. Повышение твердости образцов свидетельствует о химических превращениях и структурно-фазовых изменениях, происходящих под воздействием энергетических пучков ионов аргона, углерода и серебра.

Установлено, что микротвердость ПВС уменьшается после энергетического воздействия ионным пучком до 5 раз, в то время, как микротвердость ПТФЭ после имплантации возросла в 2 раза.

На рисунке 8,а изображен график зависимости удельного поверхностного сопротивления ПВС в зависимости от экспозиционной дозы имплантации. Из рисунка видно, что значения удельного поверхностного сопротивления имплантированных образцов отличаются от исходного ($\sigma = 7 \cdot 10^9$ Ом/кВ) всего на 1 порядок, следовательно, ионная имплантация ПВС способствует увеличению доли свободных электронов.

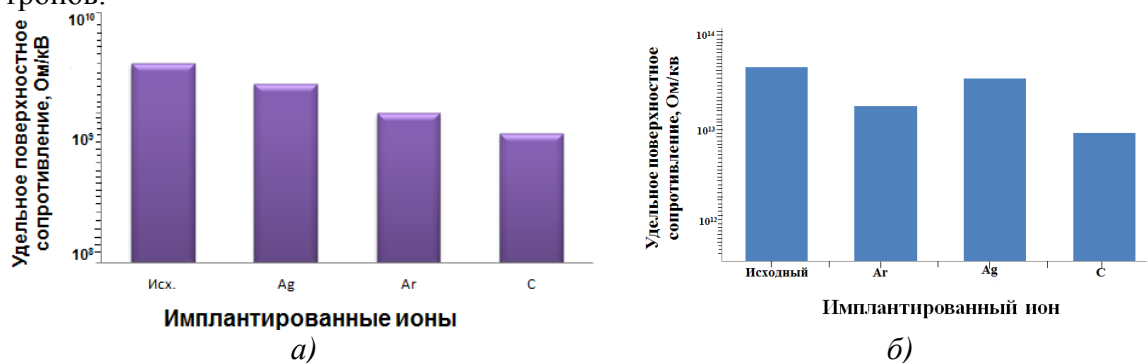


Рисунок 8– Удельное поверхностное сопротивление ПВС (а) и ПТФЭ (б) после облучения ионами Ag, Ag, C

На рисунке 8,б представлен график зависимости удельного поверхностного сопротивления ПТФЭ от имплантируемого иона. Из рисунка видно, что удельное поверхностное сопротивление исходного образца ПТФЭ составляет $5 \cdot 10^{13}$ Ом/кв, а после имплантации ионами серебра и углерода, уменьшается незначительно, всего на один порядок величины.

Столь малое изменение электропроводности связано с тем, что при имплантации происходит разрыв полимерных связей с одновременной компенсацией фторидными атомами, в результате наблюдается незначительное повышение доли свободных электронов - носителей заряда. Кроме того, необходимо отметить, что ковалентная связь С-Ф является более энергетически сильной, чем С-С и С-О, и для разрыва которой требуется значительные энергетические воздействия. Таким образом, после ионной имплантации удельное поверхностное сопротивление ПВС и ПТФЭ изменяется незначительно, в пределах одного порядка вне зависимости от природы имплантируемого иона.

Заключение. Проведена ионная имплантация образцов ПВС и ПТФЭ при вариации природы имплантируемых ионов при экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². По данным ИК-спектроскопии после облучения ПВС в спектрах наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний карбонильной группы ($-C=O$) и свидетельствующие о процессе окисления в поверхностных слоях ПВС, в то время, как после исследования методом ИК-спектроскопии в образцах ПТФЭ не зарегистрировано существенных изменений. Результаты РФЭС показали, что в имплантированных образцах ПТФЭ изменяется соотношение связей CF_2 и С-С/С-Н, образуются новые химические связи CF_3 , CF, С=О в поверхностном слое. По данным АСМ образцов ПВС, после имплантации повышается шероховатость со 160 нм для исходного образца до $330 \div 700$ нм для имплантированных, в то время, как для имплантированных образцов ПТФЭ шероховатость уменьшается с 320 нм для исход-

ного состояния до 230 нм после имплантации. Установлено, что краевой угол смачивания ПВС увеличивается после имплантации с одновременным повышением поверхностной энергии, при этом максимальные значения краевого угла и поверхностной энергии наблюдаются на образце, имплантированном аргоном. Однако ПТФЭ после имплантации характеризуется уменьшением краевого угла смачивания и увеличением свободной поверхностной энергии, что свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности материала после ионной имплантации. Показано, что микротвердость ПВС уменьшается после энергетического воздействия ионным пучком до 5 раз, напротив, микротвердость ПТФЭ после имплантации возросла в 2 раза. Удельное поверхностное сопротивление ПВС и ПТФЭ изменяется незначительно, в пределах одного порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ_а 15-08-05496.

Список литературы

1. Sviridov D. V., Ion implantation in polymers: chemical aspects, Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. 1, 88-106 (2003).
2. Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Valeev V.F., Hnatowicz, V. Mackova A., Odzhaev V.B., Anomalous Depth Distribution of Fe and Co Atoms in Polyimide Implanted to High Fluence, Nucl. Instr. Meth. B. 191, 695-699 (2002).
3. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии М.: МГУ, 1979. – 237.
4. Beamson G., Briggs D.. High resolution XPS of organic polymers// John Wiley & Sons Ltd, Chichester. 1992. 306 p.
5. Louette P., Bodino F., Pireaux J.-J.. Poly(vinyl alcohol) (PVA) XPS reference core level and energy loss spectra, Surface Science Spectra 12 (2005) 106-11
6. Akhter S., Allan K., Buchanan D., Cook J.A., Champion A., White J.M., XPS and IR study of X-ray induced degradation of PVA polymer film, Appl. Surf. Sci. 35 (1988) 241-258.
7. A.A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M.S. Ragheb, S.G. Zakhary Electron beam induced surface modifications of PET film, Radiation Physics and Chemistry 102 (2014) 96–102
8. Энциклопедия полимеров под ред. В.А. Кабанова, Т.2. стр. 787-790. 1974 г.