

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ



Д.Э. Якушева,
*младший научный сотрудник,
Институт технической химии
УрО РАН*



Р.М. Якушев,
*кандидат технических наук,
заведующий лабораторией
структурно-химической
модификации полимеров,
Институт технической химии
УрО РАН*

Проведен анализ влияния ионно-лучевой обработки на структуру и свойства полимерных материалов в сравнении с другими физическими и химическими методами поверхностной модификации. Рассмотрены области практического применения модифицированных материалов. Показана перспективность применения обработанных сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон в армированных композиционных материалах нового поколения.

Поверхностная модификация является эффективным методом изменения физико-химических и механических свойств поверхностного слоя полимерных материалов для придания разнообразных качественных характеристик, таких как твердость, износостойчивость, проводимость, биосовместимость и т.д. Особое внимание уделяется созданию полимерных композитов с улучшенными свойствами на основе модифицированных материалов.

Способы модификации можно разделить на две основные группы – химические и физические. Физическая, или безреагентная, модификация поверхности полимерных материалов по сравнению с химической имеет следующие преимущества: отсутствуют дополнительные операции в технологическом процессе по очистке от остатков реагентов, а также по обезвреживанию сточных вод; снижаются трудоемкость и продолжительность обработки; процесс экологически безвреден.

Все многообразие методов физической обработки, применимых к полимерным материалам, включает воздействие звуковых и электромагнитных волн различной частоты, воздействие пучков ускоренных частиц и может быть классифицировано следующим образом (рисунок).

Одним из эффективных физических способов поверхностной модификации является ионно-лучевая обработка (ИЛО), ранее широко применявшаяся для обработки металлов или их напыления на различные субстраты. В настоящее время этот метод приобретает все большее распространение в области структурно-химической модификации полимерных материалов.

Несмотря на то что в некоторых случаях эффект воздействия ионного пучка аналогичен эффекту традиционных методов физической обработки, таких как плазменная или радиационная, часто применение ИЛО позволяет избежать свойственных этим методам недостатков, к ко-

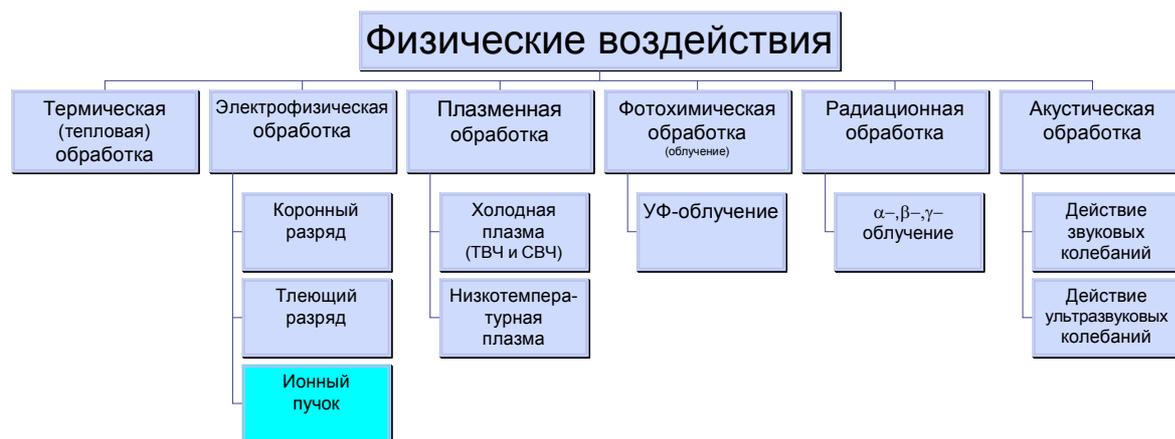


Рис. Схема физических методов модификации полимерных материалов

торым можно отнести высокую проникающую способность (γ -лучи), а также неоднородность и сложность регулирования дозы облучения (плазма). В так называемых ионных имплантерах в качестве источника ионов используются способные к ионизации органические соединения, инертные газы, металлы. Конструкция имплантеров позволяет регулировать параметры обработки – плотность тока, энергию иона, количество ионов, падающих на единицу площади, то есть дозу, – в достаточно широком интервале. При импульсной обработке возникает дополнительная возможность регулирования дозы облучения за счет изменения длительности и частоты импульсов. Преимуществом импульсной ИЛО является снижение риска перегрева, что минимизирует деструктивные процессы в материале.

В настоящее время изучен широкий спектр полимерных материалов, подвергнутых ИЛО, при этом исследователями в широком диапазоне варьируются как параметры исходных материалов, так и режимы обработки. В качестве мишени используются материалы в виде пленок, волокон, нитей, тканых и нетканых материалов, а также блочных образцов.

Для проведения ИЛО применяются имплантеры с различными ионными источниками (эмиттерами) – плазменными и «полевыми», а также эмиттерами с поверхностной ионизацией. Обычно полимеры обрабатывают ионами водорода, кислорода, азота, инертных газов и первых членов гомологического ряда предельных углеводородов; ионы металлов

используют, когда требуется внедрить атомы металла в поверхностный слой, или при напылении. ИЛО полимеров проводят с целью получения материалов с заданными свойствами поверхностного слоя, хотя в некоторых случаях представляют интерес теоретические аспекты данного процесса. Одной из основных фундаментальных задач в этой области является установление взаимосвязи между физико-механическими, оптическими и другими свойствами поверхности в зависимости от параметров исходного материала и режимов обработки, а также исследование структурных превращений, инициируемых ИЛО.

Существует множество примеров, иллюстрирующих эффективность применения ИЛО для поверхностной модификации полимеров. Модификация методом ИЛО во многих случаях сходна с плазменной обработкой, особенно когда это касается таких характеристик поверхностного слоя, как смачиваемость, работа адгезии и свободная поверхностная энергия. Например, после ИЛО полиокситиофена ионами Ag^+ с энергией 14 кэВ и дозой облучения $10^{14}–10^{17}$ ион/см² зафиксированы изменения в смачиваемости обработанной поверхности, растворимости, топологии и электрохимическом поведении поверхностного слоя [3].

Вместе с тем различия в химической структуре полимера после плазменной и ионной обработки могут быть достаточно существенными. Например, методом фотоэлектронной спектроскопии было показано, что после бомбардировки ионами

азота на поверхности полиэтилена появляются аминные группы, в то время как после обработки плазмой – иминные, причем процент внедренного азота во втором случае выше [9]. В работе [4] исследовано воздействие пучков ионов инертных газов на полиэтилен с различной степенью разветвления и молекулярно-массовым распределением, а также на сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Энергия ионов He^+ составляла 100 кэВ, а ионов Ar^+ – 130 кэВ при ионном токе, равном $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Установлено, что облучение Ar^+ приводит к снижению микромеханических свойств поверхностного слоя (т.е. твердости, механического модуля, упругого восстановления при ударе), в то время как ионы He^+ оказывают положительный эффект, причем чем выше молекулярный вес полиэтилена, тем более выраженным является модифицирующее воздействие. Установлено, что присутствие в макромолекуле длинных боковых цепей препятствует модификации, а высокая степень кристалличности способствует модификации с точки зрения микромеханики.

ИЛО полимеров позволяет изменить многие физико-химические свойства поверхности, включая химическую структуру, состав, морфологию и заряд, без изменения свойств в объеме материала. В биотехнологии поверхностная модификация представляет интерес как инструмент регулирования свойств биополимера для улучшения взаимодействия клетка-поверхность. Отмечается улучшение фиксации и адгезии клеток на облученной низкоэнергетическими ионами поверхности ряда полимеров. Кроме того, в результате ИЛО значительно повышается износостойкость изделий из СВМПЭ, используемых в качестве имплантантов.

Облучение ионами H^+ с энергией 10 эВ полистирола приводит к образованию поверхностного слоя со сшитой пространственной сеткой, при этом объем полимера остается нетронутым и, таким образом, исключается внедрение нежелательных примесей в виде атомов азота, кислорода и т.д. Несмотря на то что толщина модифицированного слоя составля-

ет всего 5–6 нм, она обладает высокой устойчивостью по отношению к растворителям [10]. При более высокой энергии H^+ (100 эВ) происходит разрушение ароматических колец и наблюдается травление поверхности органической пленки.

Отмечены морфологические перестройки и изменение механических свойств полипропилена после обработки пучком ионов аргона. В результате кратковременной обработки образуется рельеф поверхности с углублениями нанометрового порядка, а при большей продолжительности обработки появляются трехмерные вытянутые образования типа нановолокон. Степень сшивания, а также толщина проводящего слоя из аморфного углерода растет с увеличением дозы обработки, что приводит к существенному структурированию поверхности.

Одним из основных параметров, определяющих структуру и свойства материала мишени, является энергия иона. Как правило, цели применения ионных пучков энергии выше сотен кэВ и достигающих иногда сотен МэВ, отличаются от задач при использовании низкоэнергетических ионов, так как воздействие высокоэнергетических ионов является более «травматичным» для полимера. Воздействие низкоэнергетических ионов, особенно при небольших дозах облучения, приводит в основном к образованию кислородсодержащих групп после взаимодействия образующихся радикальных центров с кислородом воздуха или, в случае обработки ионами азота, к образованию азотсодержащих функциональных групп; при больших дозах более выраженными становятся процессы сшивания и графитизации поверхностного слоя. После воздействия же на поверхность полимера быстрых тяжелых ионов значительные изменения претерпевает микрорельеф поверхности: образуются кратеры с бортами нанометрового размера. Изучение этих структур, характерных на ранних стадиях образования треков, дает важную информацию о диаметре латентных треков в объеме материала. В ряде случаев высокоэнергетические ионы способны «прошить» насквозь тонкие полимерные плен-

ки, что используется для получения селективных мембран.

Структура и топология поверхности полипропилена, обработанного ионами углерода с энергией 5 МэВ, также зависит от дозы облучения. При низких дозах на поверхности возникают вздутия размером 1–6 мкм, при повышении дозы до 1×10^{14} ион/см² образуется трехмерная сетчатая структура и, наконец, при дальнейшем повышении дозы протекает деструкция этой структуры [5].

Одним из самых простых и доступных методов определения степени модификации является измерение краевого угла смачивания поверхности полимера до и после обработки. Как известно, краевой угол является исходным параметром для расчета поверхностной энергии и работы адгезии. После ионно-лучевой обработки обычно наблюдается значительное снижение краевого угла смачивания полярными растворителями. Например, угол смачивания водой образца полиимида составляет 82°, а после обработки дозой 5×10^{12} ион/см² – 43° [8]. В результате ИЛО также происходит повышение поверхностной проводимости карбоцепных полимеров, в облученных слоях которых создается графитоподобная фаза. Содержание углерода в этой фазе повышается при возрастании дозы обработки, следовательно, дзета-потенциал, характеризующий поверхностную проводимость, обычно прямо пропорционален дозе облучения.

Следует отметить, что многофакторность процесса ИЛО приводит к тому, что предсказание и прогнозирование в данной области возможно лишь в самом общем виде и выбор режимов и параметров обработки для достижения тех или иных поверхностных свойств, как правило, осуществляется экспериментальным путем.

Как уже отмечалось, создание полимерных композитов является одной из основных областей применения материалов с модифицированным поверхностным слоем. В качестве армирующего наполнителя для полимерных композитов широко применяются полимерные волокна. Из-

вестно, что взаимодействие на границе раздела волокно–матрица играет существенную роль в формировании свойств армированных пластиков. Структурная монолитность, механические и физические характеристики межфазной области часто являются слабым звеном композиционных материалов конструкционного назначения.

Поверхностная модификация волокон различными химическими реагентами, физическими методами или их сочетанием проводится с целью повышения адгезионного взаимодействия волокна с полимерной матрицей. Особенно активно ведутся работы, связанные с модифицированием высокопрочных волокон и волокнистых материалов.

Хорошо известно, что особенностью волокон является высокая анизотропия их физико-химических свойств, обусловленная анизотропией структуры. Наряду с общей структурной организацией на всех уровнях в формировании тех или иных свойств волокон большой вклад вносят характеристики дефектности и гетерогенности. Концы макромолекулярных цепей являются своего рода дефектами надмолекулярной структуры волокон, поэтому прочностные характеристики волокон находятся в прямой зависимости от молекулярной массы полимера. Например, для получения высокопрочных волокон используют полиэтилен с молекулярной массой $\sim 10^6$. Морфология волокон и, соответственно, физико-механические свойства зависят не только от структуры исходного волокнообразующего полимера, но и от способа получения. Появление технологии изготовления высокопрочных высокомолекулярных полиэтиленовых волокон через гель-состояние сделало возможным получение волокон, прочность на разрыв и модуль упругости которых близки к теоретическим значениям. Таким образом, одним из перспективных материалов, на котором в настоящее время сосредоточено внимание многих специалистов в области как радиационной химии, физики, биологии, так и материаловедения, является СВМПЭ и волокна на его основе. В настоящее время продол-

жаются интенсивные поиски оптимальных способа и режимов модификации с точки зрения сочетания требующихся физико-механических и химических свойств поверхностного слоя, технологичности, экологичности и низкой стоимости обработки. При этом необходимо учитывать, что модифицирование поверхности имеет смысл, если не ухудшаются прочностные характеристики волокна.

Известны химические способы получения СВМПЭ-волокон с повышенными адгезионными характеристиками, которые часто называют химическим травлением. Как уже было отмечено, основными недостатками этих методов является использование агрессивных химических реагентов и трудоемкость. Комбинированным способом поверхностной модификации является прививка различных органических соединений к поверхности, активированной физическим воздействием. В качестве примера можно привести высокопрочный композит на основе бутадиен-стирольного каучука, который был получен в результате введения 10 % армирующего наполнителя – измельченных СВМПЭ-волокон длиной 1–2 мм, покрытых слоем привитого N-винилформамида после обработки электронным пучком [7]. Установлено, что максимальное количество привитого полимера на поверхность СВМПЭ-волокна достигается при 80°C, когда молекулы в аморфных областях наиболее подвижны. При исследовании физико-механических свойств этого композита выявлено, что прочность существенно возрастает по сравнению с композитом, содержащим немодифицированный наполнитель, без потери деформативности.

Известны также исследования с применением только физических методов обработки, однако не всегда оценивается отрицательное влияние способа обработки на прочностные свойства СВМПЭ-волокон. В работе [1] показано, что в результате обработки данных волокон хо-

лодной плазмой повышается их адгезия к эпоксидной матрице в намоточном кольцеобразном композите. В результате радиационной обработки происходит снижение молекулярного веса полимера, т.е. радиационная обработка индуцирует разрыв молекулярных цепей. Процессы сшивания, инициированные радиационной обработкой, характерны для всех видов полиэтилена, в том числе и для СВМПЭ-волокон.

Исследовано влияние облучения СВМПЭ-волокон γ -лучами (Co-60), доза облучения составляла от 0,73 Гр/с до 180 кГр/с [6]. При облучении в вакууме происходит сшивание макромолекул поверхностного слоя, однако морфология и механические характеристики остаются практически неизменными. Напротив, облучение на воздухе приводит к разрыву цепей в ходе окислительной деструкции и падению прочностных свойств, причем уже при дозе 0,73 Гр/с окисление затрагивает поверхностный слой толщиной примерно 2 μ m.

В Институте технической химии УрО РАН проводятся исследования по модифицированию поверхности СВМПЭ-волокон ионами различных газов в импульсно-периодическом режиме, изучены структура и физико-механические свойства волокон в зависимости от дозы обработки, а также проведены испытания модельных композитов на основе модифицированных волокон с эпоксидным и полиуретановым связующими [2]. Показано, что структура поверхностного слоя волокна претерпевает существенные изменения, приводящие к повышению адгезии волокнистого наполнителя в модельном композите, а изменения прочностных характеристик достаточно малы. Осуществлена прививка акриловых мономеров к активированной ионным пучком поверхности СВМПЭ-волокон.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности расширения области применения СВМПЭ-волокон.

Библиографический список

1. Новые возможности получения композитных материалов, армированных высокопрочными высокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами / Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, С.Л. Баженов,

- В.И. Солодилов, Д.В. Павловский, Э.С. Зеленский* // Механика композитных материалов. – 2002. – Т. 38, № 6. – С. 837–846.
2. Химическая структура волокон сверхмолекулярного полиэтилена после ионно-лучевой обработки / *Д.Э. Якушева, Р.М. Якушев, Т.Е. Ощепкова, В.Н. Стрельников* // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83. – С. 1298–1302.
 3. *Asmus T., Wolf G.K.* Modification and structuring of conducting polymer films on insulating substates by ion beam treatment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B // Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2000. – Vol. 166. – P. 732–736.
 4. Biomedical aspects of ion bombardment of polyethylene / *P. Lipiński, D. Bieliński, W. Okryj, W. Jakubowski, L. Klimek, J. Jagielski* // Vacuum – 2009. – Vol. 83. – P. 200.
 5. Carbon ion irradiation induced surface modification of polypropylene / *A. Saha, V. Chakraborty, R.K. Dutta, S.N. Chintalapudi* // Rad. Phys. Chem. – 2001. – Vol. 62. – P. 429–431.
 6. *Chodak I.* High modulus polyethylene fibers: preparation, properties and modification by cross-linking // Progress in polymer Science. – 1998. – Vol. 23, Is. 8. – P. 1409–1442.
 7. Mechanical properties of fiber reinforced styrene–butadiene rubbers using surface-modified UHMWPE fibers under EB irradiation / *Y. Kondo, K. Miyazaki, Y. Yamaguchi, T. Sasaki, S. Irie, K. Sakurai* // European Polymer Journal. – 2006. – Vol. 42. – P. 1008–1014.
 8. Surface and structural changes in polyimide by 100 MeV Ag⁷⁺ ion irradiation / *N.L. Mathakari, V.S. Jadhav, D. Kanjilal, V.N. Bhoraskar, S.D. Dhole* // Surf. Coat. Technol. – 2009. – Vol. 203. – P. 2620–2624.
 9. *Wagner A.J., Fairbrother D.H., Reniers F.* A comparison of PE surfaces modified by plasma generated neutral nitrogen species and nitrogen ions // Plasma and Polymers. – 2003. – Vol. 8. – № 2. – P. 119–134.
 10. *Xu X., Man Kwok R.W., Lau W. M.* Surface modification of polystyrene by low energy hydrogen ion beam // Thin Solid Films – 2006. – Vol. 514. – P. 182–187.