

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИКАРБОНАТА ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Представлены результаты исследования по модификации поверхности полиэтилена и поликарбоната импульсным электронным пучком с энергией 10 кэВ в области форвакуумных давлений 5-15 Па. Характер и степень модификации поверхностного слоя изменяется в зависимости от дозы облучения. Средний уровень шероховатости снизился с 1 мкм в исходном материале до 0.5 мкм в обработанном. Наблюдается то, что материалы становятся гидрофобными по сравнению с исходными образцами.

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

### Введение

Радиационное модифицирование материалов – это направленное полезное изменение их свойств в результате облучения. Наиболее часто ионизирующее излучение применяется для модификации полимеров, поскольку вследствие высокой молекулярной массы полимера даже сравнительно небольшие дозы могут вызвать существенное изменение его свойств. Применение электронных пучков средних энергий (единицы и десятки кэВ) до последнего времени сдерживалось проблемой накопления заряда на полимерах, являющихся, как правило, диэлектриками. Разработка и внедрение в практику форвакуумных плазменных электронных источников [1] 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.

### Экспериментальная установка и методика эксперимента

Эксперименты по облучению полиэтилена проводились с помощью импульсного плазменного источника электронов, функционирующего в форвакуумном диапазоне давлений. Схема плазменного источника электронов представлена на рисунке 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 из нержавеющей стали. Зажигание дугового разряда осуществляется в так называемом режиме “triggerless” [2] вспомогательным разрядом по поверхности керамики между катодом 1 и поджигающим электродом 4, электрически соединенным с анодом через резистор  $R = 100$  Ом. Ускоряющий промежуток образован плоской частью анода и экстрактором 5, который представляет собой сетчатый электрод из нержавеющей стали. Капролоновый изолятор 6 обеспечивает электрическое разделение анода и экстрактора. Электрическое питание источника осуществлялось с помощью импульсного блока питания разряда 7 и блока постоянного ускоряющего напряжения 8. Ускоряющее напряжение  $U_a$ , формирующее электронный пучок 9, составляло 10 кВ. Плазменный источник размещался на вакуумной камере, которая откачивалась механическим насосом. Давление рабочего газа (воздуха) составляло 8 Па.

Образцы полиэтилена представляли собой пленку толщиной 1 мм и размером  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>. Образцы поликарбоната представляли собой пластинки толщиной 5 мм и размером  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>.

Контроль свойств материала осуществлялся измерением ИК-спектров поглощения на приборе 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. Методика измерения краевого угла заключается в нанесение капли воды на экспериментальную поверхность с последующим измерением ее параметров, а то есть высоты и диаметра капли. Затем фиксируются изменения этих параметров с течением времени и вычисляется краевой угол.

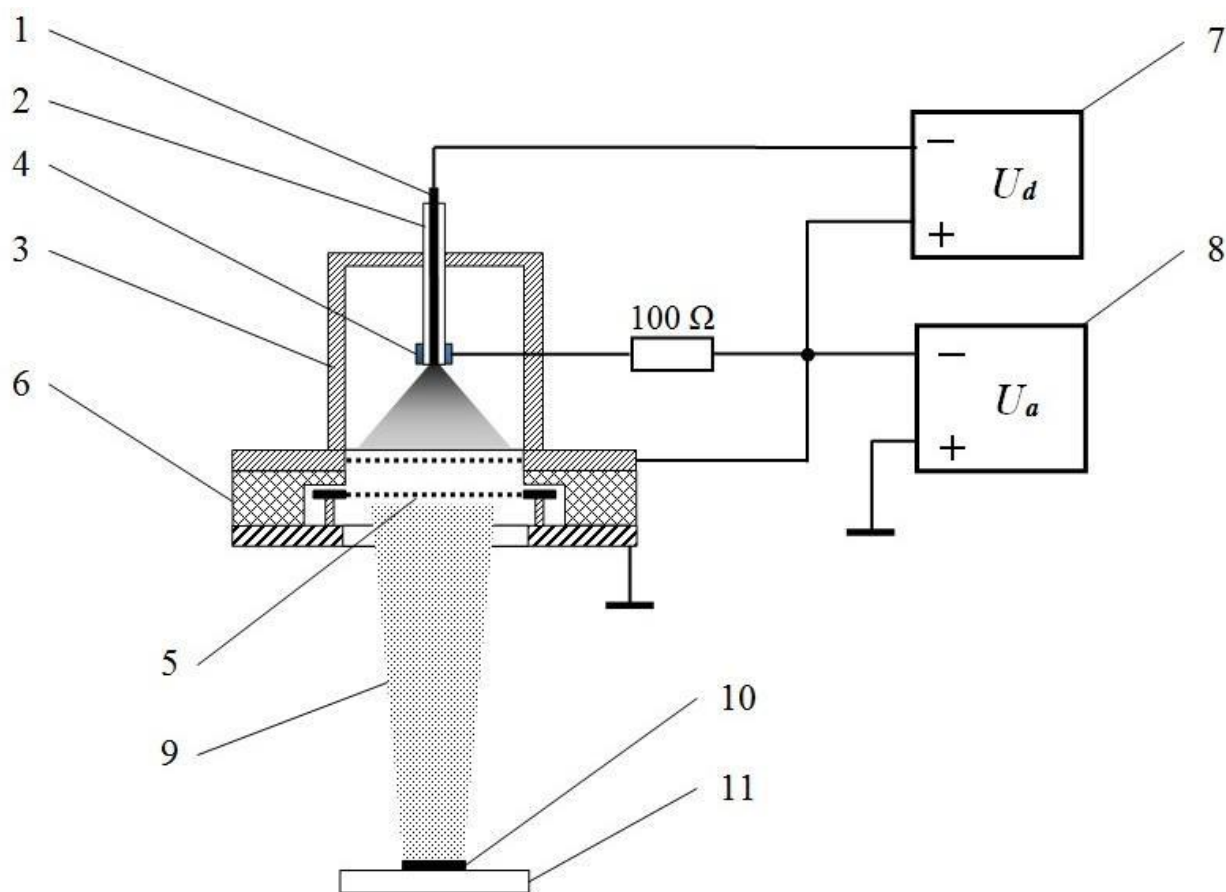


Рисунок 1 – Схема импульсного плазменного источника электронов: 1 – катод; 2 – керамическая трубка; 3 – анод; 4 – поджигающий электрод; 5 – экстрактор; 6 – изолятор; 7 – блок питания разряда; 8 – блок питания ускоряющего напряжения; 9 – электронный пучок; 10 – образец; 11 – держатель.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Образцы полиэтилена были подвергнуты облучению электронным пучком с энергией 10 кэВ. Плотность тока пучка составляла  $1 \text{ A/cm}^2$ , длительность импульса 20 мкс, период следования 5 с, количество импульсов равнялось 50. Облученный образец обнаруживает потемнение. На ИК-спектрах (рис. 2) облученного образца появляется максимум на частоте  $1700 \text{ см}^{-1}$ , характерной для карбонильной группы  $\text{C=O}$ . Причина ее появления заключается, по-видимому, в разрыве  $\text{C=C}$  связей при облучении с последующим присоединением кислорода при контакте с атмосферой. На частоте  $2900 \text{ см}^{-1}$  наблюдается уширение  $\text{CH}$  колебаний, а также появление сигналов карбоксильных групп, что говорит о том, что произошла химическая реакция по действию пучка электронов, которая привела к изменениям химического состава в приповерхностном слое полиэтилена. Профилограммы, представленные на рис. 3, позволяют прийти к выводу о сглаживании поверхности полипропилена. В то же время измерения коэффициента трения и износостойкости не позволили обнаружить заметных изменений.

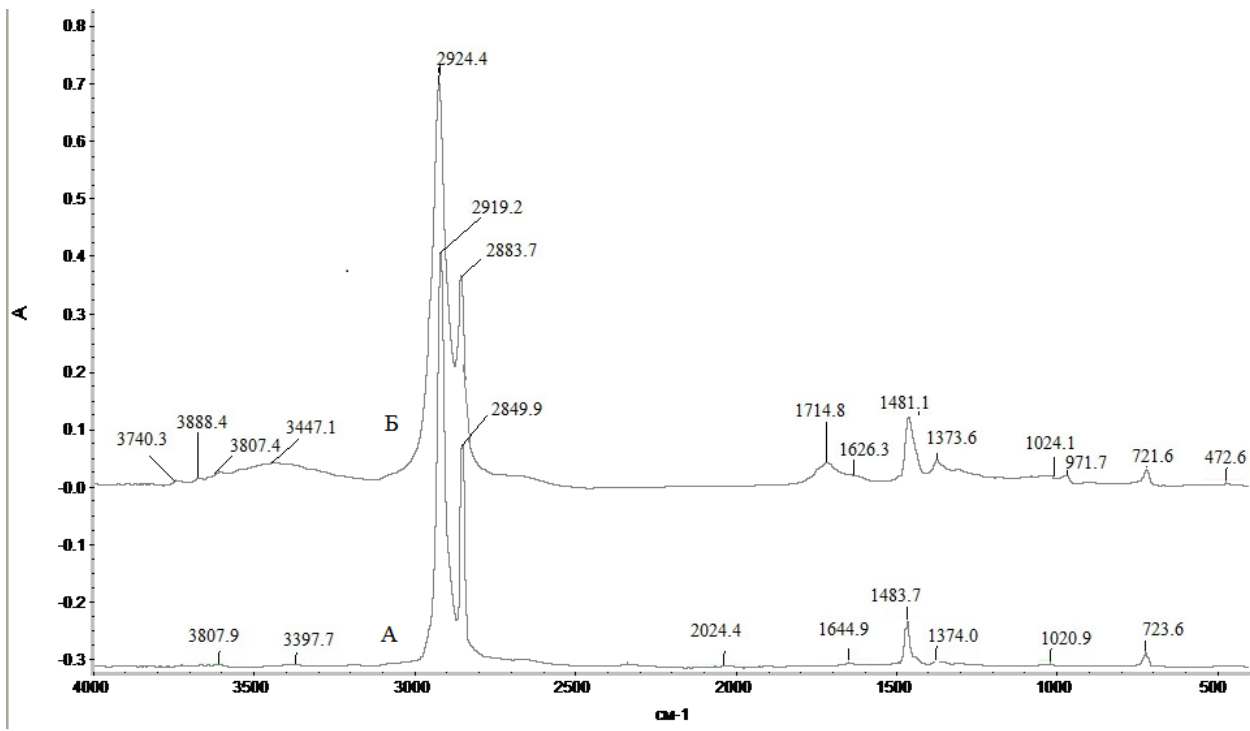


Рисунок 2 – ИК - спектры образца полиэтилена до (А) и после (Б) облучения

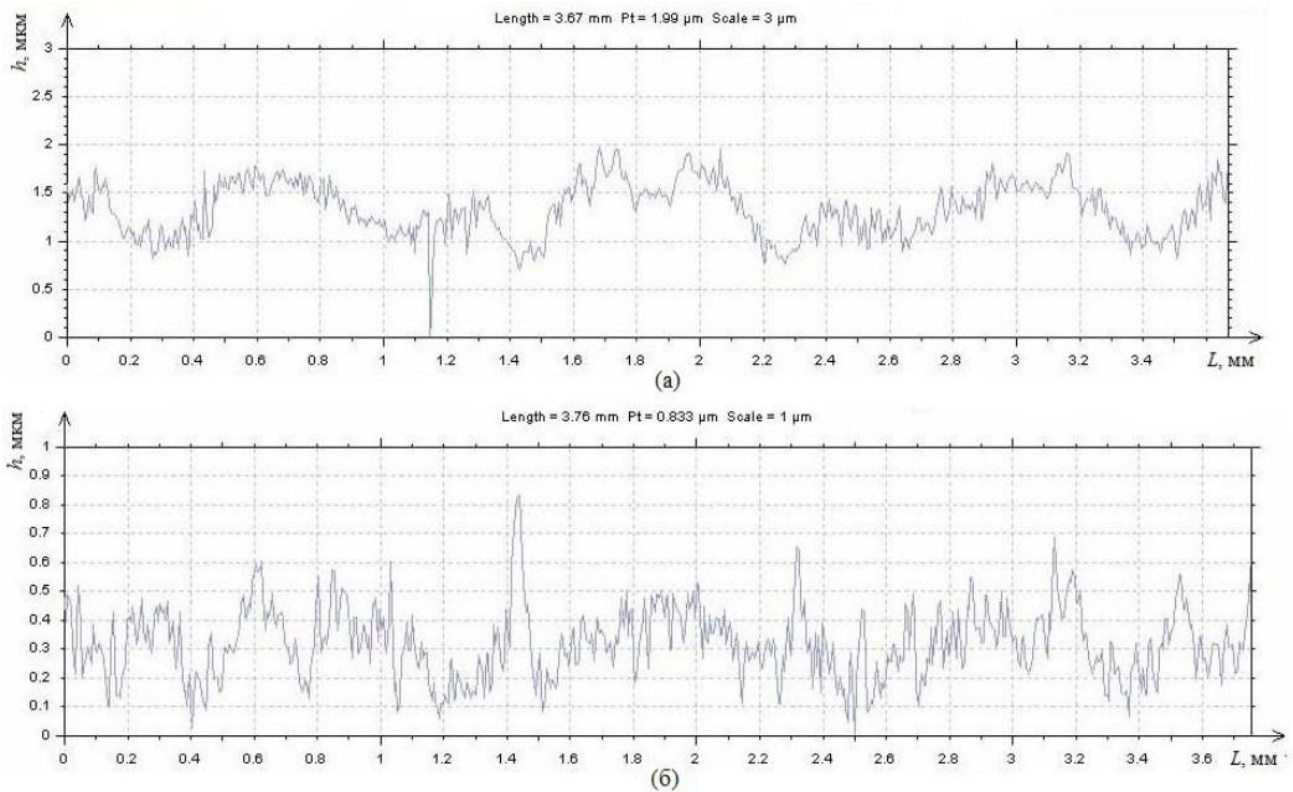


Рисунок 3 – Профилограммы поверхности полиэтилена до (а) и после (б) облучения.

Измерения краевого угла  $\alpha$  позволили получить результаты по динамике смачиваемости облученной и необлученной поверхности полимера (Табл. 1, 2).

Время	$\alpha$ , градус (необлученный материал)	$\alpha$ , градус (облученный материал)
0 минут	80,66	69,42
1 минут	79,17	65,65
3 минут	72,31	63,54
5 минут	68,92	60,46
7 минут	61,92	58,17
10 минут	54,54	53,43

Таблица 1 –Изменение краевого угла капли воды с течением времени на поверхности полиэтилена для облученного и необлученного образцов

Время	D= $3 \cdot 10^8$ Гр			D= $2,5 \cdot 10^7$ Гр			Необлученный образец		
	h	D	$\alpha$ , град	h	D	$\alpha$ ,град	h	D	$\alpha$ ,град
0 мин	4.3	11.7	72.64	3.8	12.5	62.59	4.8	11	82.22
1 мин	3.9	12	66.04	3.4	11.8	59.91	4.4	11	77.31
3 мин	3.4	12.2	58.26	2.8	11.8	50.77	3.9	11.2	69.71
5 мин	2.5	12.3	44.25	2.4	11.6	44.95	3.5	11.3	63.55

Таблица 2 – Изменение высоты, диаметра и краевого угла капли с течением времени на поверхности образцов поликарбоната с различной дозой облучения

Из продемонстрированных результатов исследования методом лежащей капли можно утверждать о том, что облучение полимерных материалов при различных дозах облучения приводит к изменениям свойств поверхности. В случае полиэтиленовой пленки из таблицы 1 можно видеть изменение краевого угла капли со временем. На необлученном образце материала краевой угол снизился за 10 минут на  $25^0$ , а на облученном на  $16^0$ . Также велика изначальная разница краевых углов на образцах. Из таблицы 2 наглядно продемонстрирована динамика капли воды во времени на поверхности различных образцов поликарбоната. В первом случае диаметр капли с течением времени увеличивается, а во втором наоборот уменьшается, что позволяет утверждать то, что изменилось поверхностное натяжение на облученном образце. Также наблюдаются изменения краевого угла с течением времени для облученного образца при дозе  $2,5 \cdot 10^7$  Гр и необлученного образца за 10 минут подобные полиэтиленовой пленки. Можно утверждать, что при дозе облучения  $2,5 \cdot 10^7$  Гр поверхность поликарбоната становится более гидрофобной.

#### Заключение

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что облучение полимерных материалов импульсным электронным пучком средних энергий не оказывает заметного воздействия на механические свойства поверхности, однако может изменять ее рельеф и 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. V.A. Burdovitsin, E.M. Oks. Fore-vacuum plasma-cathode electron sources. Laser and particle beams. 2008. 26. Iss. 04. P. 619-635
2. Anders A., Brown I.G., MacGill R.A. and Dickinson M.R. 'Triggerless' triggering of vacuum arcs // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1998. – №5. – P. 584-587.

#### Смаилов Алмас Серикович

Студент каф. электронных приборов ТУСУРа

Тел.: 8 (382-2) 41-33-69

Эл. почта: [Postulatcz@mail.ru](mailto:Postulatcz@mail.ru)

#### Surface modification of the polymer material by a pulsed electron beam

Demonstrated the results of a study of surface modification of polyethylene and polycarbonate pulsed electron beam with an energy of 10 keV in the fore-vacuum pressures of 5-15 Pa. Character and extent of the modifications of the surface layer varies depending on the dose. The average size of the irregularities dropped from 1  $\mu$ m in the raw material to 0.5 microns treated. 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.