ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИМПЛАНТИРУЕМОГО ИОНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

О.А. Лапуть, И.В. Пухова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

e-mail: olesyalaput@gmail.com

EFFECT IMPLANTED ION NATURE ON POLYVINYL ALCOHOL PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

O.A. Laput, I.V. Puhova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

e-mail: olesyalaput@gmail.com

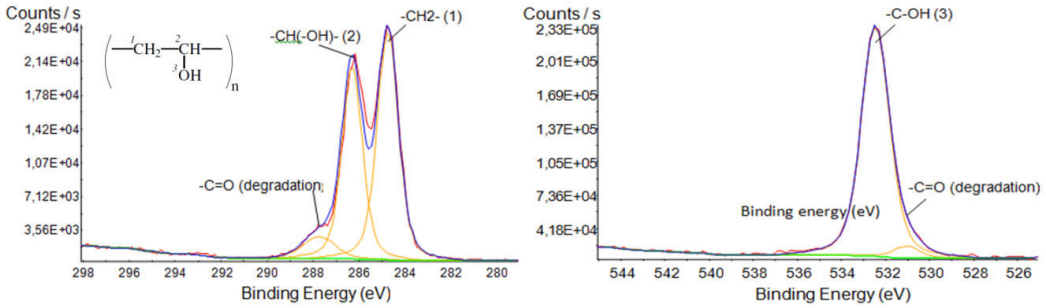
Abstract. *The effect of silver, carbon and argon ion implantation with dose of $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2 on surface properties of polyvinyl alcohol (PVA) has been investigated. Physical-chemical properties were obtained by investigation of limiting wetting angle measurements and elemental composition of the modified surface layer. Hydrophobic behavior is developed to enhance in consequence of PVA surface ion implantation.*

Ионная имплантация является одним из наиболее перспективных методов модификации поверхностных свойств материалов [1,2]. Актуальным является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Поливиниловый спирт (ПВС) относится к классу полимеров, которые широко применяются в современной медицине для производства иммунотолерантных имплантатов и штифтов. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов различной природы при фиксированной экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 на физико-химические свойства ПВС.

ПВС ($[-CH_2CH(OH)-]_n$) молекулярной массы 85–124 т. гр-моль получали путем растворения его гранул в воде при 90˚С с образованием 10% раствора, из которого затем формировали пленки толщиной ≈ 1 мм путем удаления растворителя просушиванием при комнатной температуре. Имплантацию ионов Ag, Ar и углерода проводили на экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru [3] до достижения экспозиционной дозы $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Физико-химические свойства образцов полимерных материалов до и после ионной имплантации исследовали методами инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии), рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС), атомно-силовой микроскопии (АСМ). Краевой угол смачивания и поверхностную энергию измеряли методом растекающейся капли.

Элементный состав поверхности исходного образца ПВС исследовали методом РФЭС. Для определения функциональных групп, присутствующих в ПВС анализировали C 1s и O 1s линии в РФЭС спектрах. На рис. 1 представлены C 1s и O 1s РФЭС спектры, полученные для очищенной поверхности

ПВС. 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 ПВС может объясняться окислением поверхности в процессе приготовления образцов.



(а) *(б)*

Рис.1. РФЭС спектры очищенной поверхности ПВС с соответствующими характерными компонентами: а) C 1s; б) O 1s

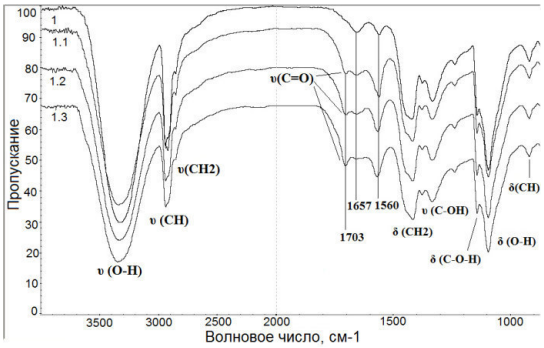
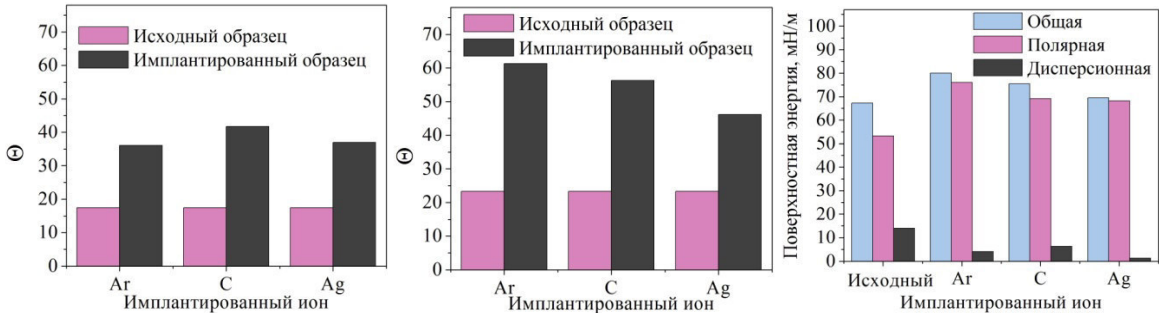


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и имплантированных ионами (1.1 – Ag, 1.2 – Ar, 1.3 – C) образцов ПВС с экспозиционной дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2

Методом ИК-спектроскопии проведено исследование ПВС до и после ионной имплантации (рис. 2). В исходном образце присутствуют линии, характерные для основных химических связей в поливиниловом спирте, при этом характеристической линией является (– C-O-H). В спектрах облученных образцов появляются полосы в области 1710 см$^{-1}$, характерные для валентных колебаний карбонильной группы (–C=O), что свидетельствует о процессах окисления в поверхностных слоях ПВС в условиях имплантации [4].

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 (θ=42°). Для образцов, имплантированных ионами Ag и Ar, 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): Ar→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.



а) *б)* *в)*

Рис. 3. Краевой угол смачивания образцов исходного ПВС и после имплантации ионов Ar, Ag и C с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 при контакте с а) этиленгликолем и б) глицерином; в) поверхностная энергия ПВС

После имплантации образцов ПВС 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.

Таким образом, проведена ионная имплантация образцов ПВС при вариации природы имплантируемых ионов при экспозиционной дозе облучения $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2. По данным ИК-спектроскопии после облучения в спектрах наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний карбонильной группы (–C=O) и свидетельствующие о процессе окисления в поверхностных слоях ПВС. Результаты РФЭС показали, что положения и форма линий в исходном состоянии соответствуют справочным данным по энергии связи для ПВС. По данным АСМ, после имплантации повышается шероховатость со 160 нм для исходного образца до 330÷700 нм для имплантированных. 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.

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. – 2003. – №. 1. – P. 88–106.
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. – 2002. – № 191. – P. 695–699.
3. Nikolaev A. G., Oks E. M., Savkin K. P., Yushkov G. Yu., Brown I. G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – 2012. – №. 83. – P. 02A501.
4. El-Saftawy A.A., Elfalaky A., Ragheb M.S., Zakhary S.G. Electron beam induced surface modifications of PET film, Radiation Physics and Chemistry – 2014. – №. 102. – P. 96–102.