

离子注入聚碳酸酯表面力学性能改变研究

孙 昌,姚淑德,周生强,孙长春

(北京大学 物理学院 技术物理系,北京 100871)

摘要:将 B^+ 和 O^+ 离子分别注入到高分子化合物聚碳酸酯(PC)中,PC的表面显微硬度和耐磨性能均得到了较大提高。用纳米硬度计测量注入前后PC的显微硬度,硬度提高了7~25倍。用球盘式磨损试验机测量注入前后PC的耐磨性能,磨痕的宽度比未注入的窄,最窄的磨痕(或最窄处)为未注入磨痕宽度的1/3~1/2。傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试表明,注入前后高分子的结构发生了变化。

关键词:聚碳酸酯;表面硬度;耐磨性;辐照改性

中图分类号:O571.33

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2004)05-0405-05

Modification of Surface Mechanical Properties of Polycarbonate by B^+ and O^+ Ions Implantation

SUN Chang, YAO Shu-de, ZHOU Sheng-qiang, SUN Chang-chun

(School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: By implanting B^+ and O^+ ions respectively into polycarbonate (PC) plates, the surface mechanical properties such as hardness and wear-resistance of PC are improved. Measurement by Nanoindenter shows that the hardness of samples increases 7~25 times than that before implantation. The wear-resistance was tested by ball crusher, the narrowest width of the wear-streak decreases for 1/3~1/2. The measurement by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) indicates: the structure of polycarbonate changes after implantation.

Key words: polycarbonate; surface hardness; wear-resistance; irradiated modification

聚碳酸酯(PC)是一种耐腐蚀、柔韧性好、耐高温的高分子材料,是一种性能优越的工程塑料,但因高分子材料固有的绝缘、柔软性和易磨损性,限制了其应用范围。为使PC具有更好的导电性能、光学性能和力学性能,扩大其应用范围,对其表面进行离子注入,这样能明显改

善聚合物表面的导电性能和力学性能^[2~5]。

1 实验

实验前将样品加工成厚约4.8 mm、直径约为2.4 cm的圆盘,并对其进行表面抛光。然后,用Trim程序对离子的注入平均射程和射

收稿日期:2003-05-15;修回日期:2003-09-03

基金项目:北京大学重离子物理研究所、教育部重离子物理开放实验室资助课题

作者简介:孙 昌(1978-),男,浙江诸暨人,硕士研究生,粒子物理与核物理专业

程歧离进行模拟和计算。结果列于表 1。

表 1 Trim 程序对 B⁺ 和 O⁺ 离子
在 PC 中注入深度的模拟结果

注入 离子	注入 能量/keV	平均 射程/ μm	射程 歧离/ μm	分布 范围/ μm
B ⁺	200	0.723	0.081 4	0.682~0.764
O ⁺	200	0.512	0.071 8	0.476~0.548
B ⁺	2 000	3.59	0.150	3.52~3.67
O ⁺	2 000	2.64	0.133	2.57~2.71

分别在北京师范大学低能核物理研究所的离子注入机和北京大学技术物理系的 2 \times 1.7 MV 串列静电加速器上进行低能 (200 keV) 和高能 (2 MeV) 的离子注入, 注入的离子为 B⁺ 和 O⁺。在注入过程中, 靶面与粒子束方向垂直, 注入温度为室温, 注入条件列于表 2。

表 2 B⁺ 和 O⁺ 离子注入聚碳酸酯的实验条件
Table 2 Implantation condition

PC 样品 编号	注入 能量/keV	注入 离子	10 ⁻¹⁵ 注入 剂量/cm ⁻²
1 #	200	B ⁺	1
2 #	200	B ⁺	5
3 #	200	O ⁺	1
4 #	200	O ⁺	5
5 #	2 000	B ⁺	0.5
6 #	2 000	O ⁺	0.15
7 #	2 000	O ⁺	0.5

注入后, 先用傅里叶变换红外光谱对注入后样品结构的变化进行测试和分析。样品表面显微硬度和杨氏模量由纳米硬度计 (Nanoindenter) 测量, 每块样品取 3 个测量点, 取平均值作为此样品的测量值。在纳米硬度计测量的过程中, 金刚石压头压入 PC 表面深约 200 nm。最后在清华大学精密仪器系的球盘式磨损实验机上进行样品耐磨性能测量, 实验条件如下: 所用的球为普通钢球 (45 # 钢); 负载为 1~2 N; 钢球振幅为 1 mm; 钢球振动频

率为 6 Hz。磨痕宽度在铁谱显微镜上放大 100 倍测量。

2 实验结果和分析

2.1 傅里叶变换红外光谱分析

对未注入粒子的样品 (8 #) 和其他 4 个注入能量为 200 keV 样品的红外光谱测量结果示于图 1。从图 1 可见: 1) 主链存在的 800~860 cm⁻¹ (1,4 取代苯环面外变形) 和 1 050~1 250 cm⁻¹ (碳氧键的伸缩振动) 未发生明显的变化; 2) 与侧链有关的羧基的伸缩振动吸收峰 (1 730~1 770 cm⁻¹) 在离子注入后有减弱的趋势, 在离子注入后的 4 个样品中几乎观察不到甲基的吸收峰 (1 380~1 470 cm⁻¹), 并且可以观察到, 剂量越大, 对结构的变化影响越大。由以上结论可知: 注入后, PC 主链变化不大, 而侧链发生了不同程度的变化。整个谱所显示的结构已不再是线性的分子长链结构, 原分子链之间产生了交联。

2.2 样品的表面显微硬度

注入和未注入样品的表面显微硬度测量结果列于表 3。从表 3 可见: 1) 所有条件下注入的样品近表面硬度皆有提高, 其中, 经 200 keV B⁺ 在剂量为 5 \times 10¹⁵ cm⁻² 下注入后的样品硬度增加最大, 是未注入时的 25 倍; 2) 对相同能量的注入离子, 剂量高的改性效果好; 3) 高能离子的改性效果比低能的明显, 高能离子在低剂量下即可达到明显的改性效果。

在能量和剂量相同的情况下, 有两种情况下 O⁺ 的改性效果比 B⁺ 的好, 但结果中有一反例, 即剂量均为 5 \times 10¹⁵ cm⁻²、能量均为 200 keV 的 O⁺ 的改性效果却比 B⁺ 的差。究其原因是在离子注入过程既使高分子产生交联、硬度增加, 同时又破坏原有高分子链使硬度下降, 所以, 对于每种注入离子均有一最佳注入剂量, 超过最佳剂量, 将导致硬度下降, 而 5 \times 10¹⁵ cm⁻² 的剂量恰好已超过其最佳剂量。关于这一点, 可从注入前后 PC 颜色的变化得到旁证: 随着注入剂量增加, PC 的颜色显示出无色、褐色、深褐色、黑色的变化趋势, 注入 5 \times 10¹⁵ cm⁻² 的 O⁺ 样品的颜色最深, 为黑色, 说明其表面已经碳化, 样品变脆, 硬度下降。

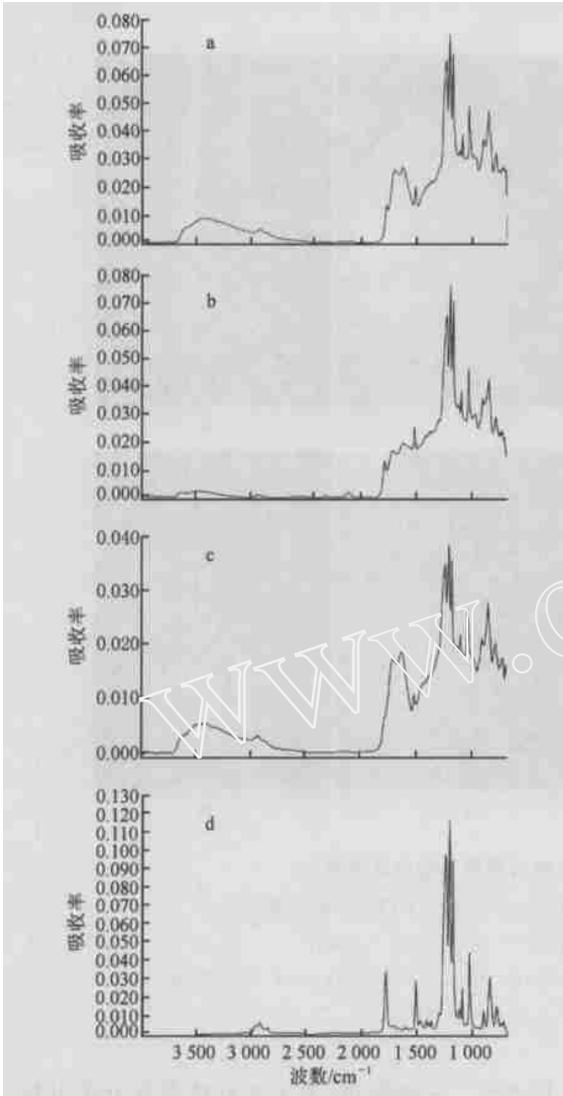


图1 傅里叶变换红外光谱

Fig.1 Comparison of FTIR spectra

注入离子:a,b—O⁺;c—B⁺;d—未注入
注入剂量:a,c—1×10¹⁵ cm⁻²;b—5×10¹⁵ cm⁻²

表3 离子注入前后 PC 的硬度变化

Table 3 Microhardness of the implanted PC samples

注入粒子	注入能 量/ MeV	10 ⁻¹⁵ 剂 量/cm ⁻²	显微硬 度/ GP	硬度增 加倍数
未注入			0.199	
B ⁺	0.2	1	2.345	11.8
B ⁺	0.2	5	4.961	25.0
O ⁺	0.2	1	3.034	15.3
O ⁺	0.2	5	4.257	21.4
B ⁺	2	0.5	1.921	9.7
O ⁺	2	0.15	1.418	7.1
O ⁺	2	0.5	3.464	17.4

2.3 样品表面耐磨性能

表4列出注入和未注入的PC样品磨损实验结果。由表4可知:对于同一种离子相同能量的注入,随着剂量的增大,磨痕变小,即改性效果变好;相同能量和剂量下,O⁺的改性效果比B⁺的好;高能离子的改性效果比低能的明显。这个规律和硬度改变的规律相似,且同样有剂量为5×10¹⁵ cm⁻²、能量为200 keV的O⁺的改性效果却比B⁺的差的现象出现,这进一步证实5×10¹⁵ cm⁻²的注入剂量已超过了最佳剂量。

表4 离子注入前后 PC板 经过磨损实验后表面磨痕宽度值

Table 4 Comparison of the wear resistance property of specimens pre- and post-implantation

注入粒子	注入能 量/ MeV	10 ⁻¹⁵ 剂 量/cm ⁻²	测量值 ¹⁾	磨痕宽 度/ mm
未注入			49.8	0.498
B ⁺	0.2	1	42.5	0.425
B ⁺	0.2	5	35.7	0.357
O ⁺	0.2	1	35.2	0.352
O ⁺	0.2	5	39.5	0.395
B ⁺	2	0.5	32.9	0.329
O ⁺	2	0.15	49.5	0.495
O ⁺	2	0.5	22.3	0.223

注:1) 3次测量的平均值,以格为单位,每格代表0.01 mm

与硬度的改变相比,耐磨性能变化有以下几点不同:1) 经能量为2 MeV、剂量为1.5×10¹⁴ cm⁻²的O⁺注入后的PC的磨痕宽度几乎与未注入的相同,表明注入剂量太低,尚达不到改变聚碳酸酯表面耐磨性能的要求;2) 能量为2 MeV、剂量为5×10¹⁴ cm⁻²O⁺注入后的PC的磨痕宽度最小,约为未注入磨痕宽度的0.45。这表明,达到最佳硬度和耐磨改性的注入条件是不一样的,应根据具体改性要求选择不同的注入剂量。

图2示出离子注入前后样品的磨痕图片。

2.4 线性能量转移

一般来讲,高分子化合物的相对分子质量越大、高分子骨架结构越牢固,则其表面力学性能越好。交联的产生能使高分子相对分子质量

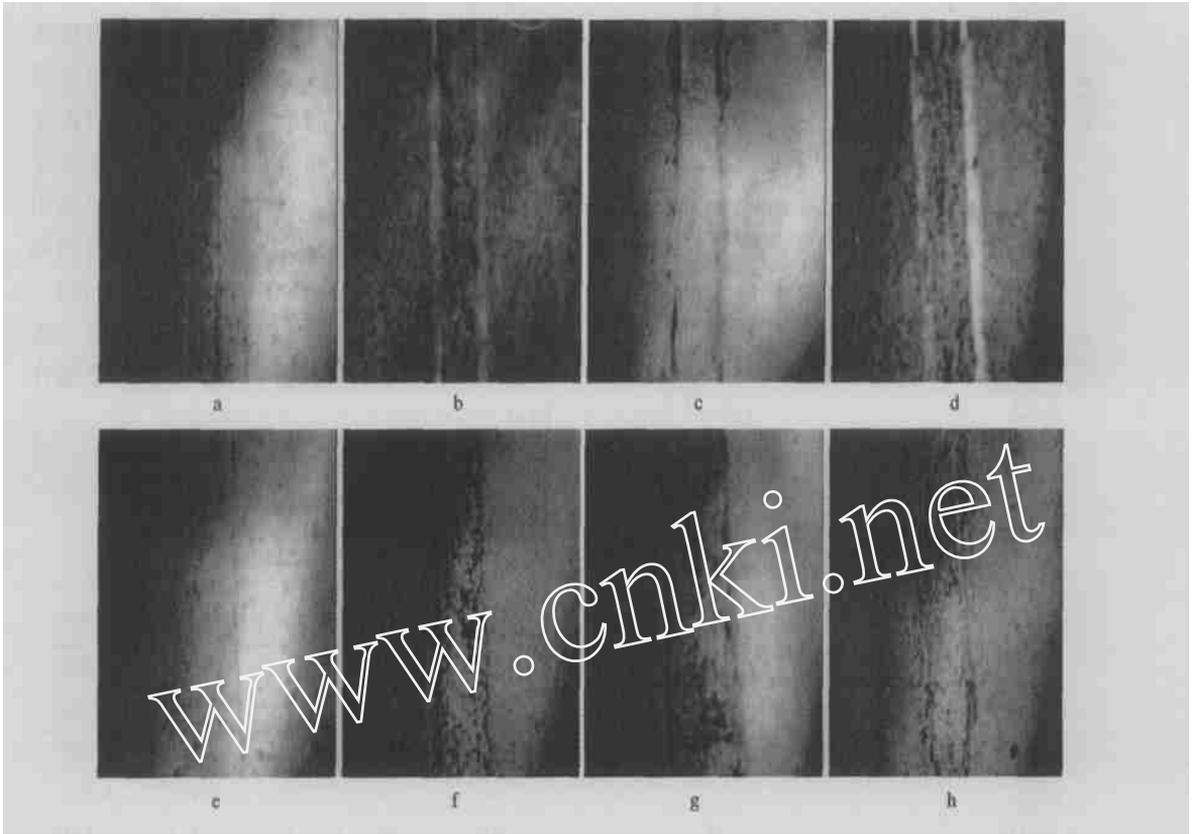


图2 离子注入前后 PC 板经耐磨测量后的表面磨痕

Fig. 2 Pictures of the wear stripe of specimens pre- and post-implantation

注入能量 : a, b, c, d — 200 keV ; f, g, h — 2 MeV ; e — 未注入

注入剂量 : a, c — $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; b, d — $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; f, h — $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$; g — $1.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

注入离子 : a, b, f — B^+ ; c, d, g, h — O^+

增大,也能使其骨架结构更牢固,从而改善高分子材料的表面力学性能^[2,6]。交联的产生主要与离子注入高分子化合物过程中的线性能量转移(LET,包括电子阻止引起的LET和核阻止引起的LET)有关,改性效果的好坏取决于LET值的大小。

离子注入某种物质中能量损失的两条重要途径为电子阻止和核阻止,前者通过注入离子与物质中的电子发生非弹性碰撞将部分能量转移给电子,使电子跃迁,原子处于激发态;后者通过与物质中的原子核发生碰撞,损失能量。在有机分子中,原子与原子之间主要通过共价键连接,如果共价键中的一个原子被电离而使该原子处于激发态,它则易与其他被激发的原子形成新的共价键而产生交联。注入离子以核阻止途径方式损失能量将导致直接切断原子与原子之间的联系,降低相对分子质量,减少交联

的产生。一般地讲,为了更好改善高分子材料的表面性能,应使电子阻止和核阻止的差值(用LET表示)大些,而差值大小与注入离子的种类和能量密切相关。

能量分别为200 keV和2 MeV的 B^+ 和 O^+ 注入聚碳酸酯过程中的LET值随注入深度的变化可由Trim程序算出。在近表面, O^+ 的LET值比 B^+ 的大。 $\text{LET} = \text{LET}(\text{电离}) - \text{LET}(\text{碰撞})$,它与注入深度的变化曲线示于图3。

从图3可看出:在近表面约 $1.6 \mu\text{m}$ 范围内, O^+ 的LET比 B^+ 的大。这表明,在近表面,注入 O^+ 的聚碳酸酯产生的交联比 B^+ 的多, O^+ 的改性效果比 B^+ 离子的好。图3还示出了200 keV的 O^+ 与2 MeV O^+ 在近表面所产生的LET的差别。可以看出,2 MeV的LET远大于200 keV的,且2 MeV O^+ 改性的

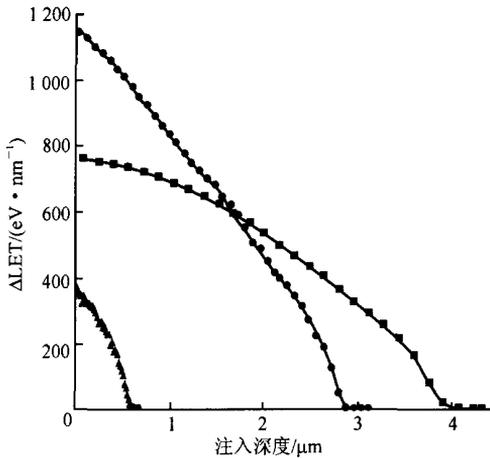


图3 LET与注入深度间的关系曲线

Fig.3 Relationship between LET and depth of implantation

— 2 MeV B⁺; — 2 MeV O⁺; — 200 keV O⁺

表面层厚度约为 2.6 μm,而 200 keV 的仅为 0.5 μm 左右,这是 2 MeV 的 O⁺比 200 keV 的 O⁺离子注入改性效果好的原因。

3 结论

在相同的能量和剂量下,O⁺离子注入的改性效果比B⁺的好,这归因于O⁺注入过程中的LET比B⁺的高。对同一注入离子,改性效果随着离子的能量和剂量的增加而改善;对于给定的注入离子和能量,存在一改性效果最佳的最佳剂量。交联的产生是高分子材料表面力学性能改变的主要原因。在其他注入条件相同的

条件下,高能离子引起的LET比低能的大,产生交联的几率大,因此,改性效果明显。

参考文献:

- [1] 唐国翌,朱明,陈锡花,等. 聚合物材料的粒子束表面改性及工程前景[J]. 清华大学学报(自然科学版),1999,39(10):1~3.
- [2] Rao GR, Lee EH, Bhattacharya R, et al. Improved Wear Properties of High Energy Ion-implanted Polycarbonate[J]. J Mater Res, 1995, 10(1):190~201.
- [3] Rao GR, Lee EH, Yao XG, et al. Effects of Metal-ion Implantation on Wear Properties of Polycarbonate [J]. J Mater Sci, 1995, 30:3 903~3 908.
- [4] Ochsner R, Kluge A, Zecher-Malonn S, et al. Improvement of Surface Properties of Polymers by Ion Implantation[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, B80/81:1 050~1 054.
- [5] Chen JS, Lau SP, Sun Z, et al. Structural and Mechanical Properties of Nitrogen Ion Implanted Ultra High Molecular Weight Polyethylene [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138:33~38.
- [6] Chen Jingsheng, Zhu Fuying, Pan Haochang, et al. Surface Modification of Ion Implanted Ultra High Molecular Weight Polyethylene [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2000, B169:26~30.