

УДК 546.26-162:537.5

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И НАНОГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ¹

© 2019 г. М. В. Тренихин^{1,*}, П. Е. Павлюченко¹, И. В. Аникеева¹, В. А. Дроздов¹, Ю. Г. Кряжев²

¹ ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, Россия

² Омский научный центр СО РАН, 644024 Омск, Россия

*e-mail: tremv@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2018 г.

После доработки 30.05.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновским энергодисперсионным микроанализом проведено исследование структурных и химических превращений, протекающих в пленках поливинилхлорида, содержащих встроенные частицы наноглобулярного углерода, после интенсивного лазерного воздействия. Установлено, что облучение приводит к преобразованию наноглобулярного углерода в углеродные нанокапсулы с размерами 5–10 нм. Наблюдается изменение химического состава композитных пленочных образцов после лазерного воздействия. Так, средняя концентрация хлора понижается с 35 до 3 мас. %, а содержание углерода повышается на 20–30 мас. %. Показана возможность получения углерод-углеродных нанокompозитных пленочных материалов с углеродными нанокапсулами, встроенными в аморфную углеродную матрицу.

Ключевые слова: *просвечивающая электронная микроскопия, лазерное излучение, поливинилхлорид, наноглобулярный углерод, углеродные нанокапсулы, нанокompозитные пленки, структурные и химические превращения*

DOI: 10.1134/S0023117719010079

Было установлено, что при импульсных высокоэнергетических воздействиях — электронных, лазерных или термобарических — на наноглобулярный углерод (НГУ) происходит трансформация структуры последнего, приводящая к образованию частиц типа нанокапсул, нанолюковиц, розоподобных форм, имеющих более упорядоченную упаковку графеновых слоев [1–4]. Так, в случае лазерного облучения, применяя в качестве исходной мишени НГУ, получали нанокапсулы диаметром 5–50 нм с различной степенью упорядоченности замкнутых графеновых слоев [4]. В этом же исследовании было показано, что характер среды облучения (воздух, инертная атмосфера, вакуум) практически не влияет на морфологический тип получаемых углеродных частиц. Повидимому, наблюдаемые структурные превращения НГУ обусловлены развитием высоких ло-

кальных температур (~5100 К) в слоях углеродного материала [4, 5].

Однако было обнаружено, что применение указанного подхода к дисперсиям НГУ сопровождается нежелательным “разлетом” частиц порошкообразного углеродного материала при воздействии электронного или лазерного излучения. Подобных явлений можно избежать путем встраивания НГУ в полимерную матрицу, которая не разрушается под действием высокоэнергетических излучений и может трансформироваться в углеродные структуры, т.е. способна к радиационно-термической карбонизации. Получаемые при этом полимер-углеродные и углерод-углеродные нанокompозиты могут представлять практический интерес как материалы заданной геометрической формы со встроенными углеродными наночастицами и характерным для них комплексом специфических свойств.

Изучение лучевого воздействия на композитные материалы со встроенными в полимерную матрицу углеродными наночастицами представляет самостоятельный интерес. Так, управляя параметрами процесса лазерного облучения полимерных пленок и их композиций с углеродными

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V. 45, проект V.45.2.8., (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450093-7). В работе были использованы аналитические приборы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

частицами, можно осуществлять изменение морфологических, структурных характеристик и химического состава как матрицы, так и встроенной наноразмерной фазы. Тем самым, открываются возможности к получению новых наноматериалов с уникальными свойствами для различных областей применения [6, 7]. Например, в работе [8] показана возможность получения полимерных композитных материалов со встроенными углеродными нанокapsулами, поглощающих или отражающих электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн, используемых для создания высокочувствительных детекторов.

В данной работе изучалось лазерное воздействие на композитные пленки на основе поливинилхлорида (ПВХ), содержащие добавки дисперсных частиц наноглобулярного углерода. Выбор ПВХ в качестве полимерной матрицы обусловлен тем, что, как известно, этот полимер при лучевых воздействиях может трансформироваться в структуры, обогащенные углеродом, строение которых изучено недостаточно [9]. Кроме того, в публикациях [10, 11] было установлено, что при химическом дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров под действием оснований образуются поливинилены (полимеры с системой сопряженных двойных связей), склонные к формированию углеродных структур при относительно низких температурах (200–400°C). Можно ожидать, что при лучевых воздействиях будет происходить фотохимическое и термическое дегидрохлорирование макромолекул хлорполимеров с последующей межмолекулярной конденсацией полисопряженных цепей, приводящей к формированию энергетически выгодных обогащенных углеродом структур. Такой подход может лечь в основу разработки способов получения углерод-углеродных композитов, предшественником углеродной матрицы которых является ПВХ, а наноразмерная составляющая представлена частицами НГУ. При этом возможные структурные преобразования НГУ под действием излучения (например, в нанокapsулы или в розоподобные структуры [2–4]) позволяют расширить ассортимент получаемых наноматериалов.

Для получения НГУ был использован описанный в [12] способ, основанный на термоокислительном пиролизе аэрозоля тяжелого газойля каталитического крекинга. Примененная методика позволяет в лабораторных условиях получать образцы НГУ, модифицированные гетероатомными добавками, которые могут оказывать существенное влияние на структурные превращения НГУ при высокоэнергетических (в частности, лучевых) воздействиях, а также на электрофизические свойства получаемых углеродных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композитных пленок использовали наноглобулярный углерод (НГУ) двух видов — немодифицированный (НГУ–НМ) и азотсодержащий (НГУ–АС). НГУ получали на лабораторной установке термоокислительным пиролизом тяжелого газойля каталитического крекинга по методике работы [13]. Для получения НГУ–АС в исходное углеводородное сырье добавляли 20 мас. % полиэтиленполиамин, изготовленного по ТУ 2413-357-00203447-99. Содержание азота по Кьельдалю в НГУ–АС составило 1.4 мас. %.

В качестве исходной полимерной матрицы использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производства САЯНСКХИМПЛАСТ (г. Саянск).

Для получения композитных пленок ПВХ–НГУ в 5%-ный раствор ПВХ в тетрагидрофуране добавляли НГУ в количестве 1 мас. % от ПВХ. Полученную дисперсию стабилизировали на ультразвуковом диспергаторе *Bandelin Sonopuls HD 4100* в течение 20 мин при мощности 100 Вт. Стабильность полученных дисперсий контролировали методом оптической микроскопии. Пленки из полученных дисперсий формовали в чашках Петри испарением растворителя при комнатной температуре. Толщина пленок составляла 100 мкм.

Для облучения пленок использовали твердотельный *Nd:YAG*-лазер со следующими характеристиками: $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 8$ нс, $E_{\max} = 0.9$ Дж, $\nu = 10$ Гц (λ — длина волны, τ — длительность импульса, $E_{\max}$ — максимальная энергия в импульсе, ν — частота следования импульсов).

Исследования образцов композитных пленок до и после лазерного облучения проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе *JEM 2100 "JEOL"* со спектрометром *INCA-250 "Oxford Instruments"*. Ускоряющее напряжение электронного микроскопа составляло 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке — 0.14 нм, разрешение рентгеновского спектрометра — 127 эВ.

Подготовка образцов пленок после облучения для исследования методом ПЭМ была проведена следующим образом: частицы образца соскабливали металлическим шпателем на предметное стекло с нанесенной на него каплей этилового спирта. Частицы образца механически диспергировали в спирте. Полученные суспензии наносили дозатором на медные сетки (подложки для образца в методе ПЭМ) с перфорированной аморфной углеродной пленкой.

Обработку ПЭМ-изображений проводили в программе *Digital Micrograph "Gatan"*. В качестве эталона для калибровки линейных размеров на

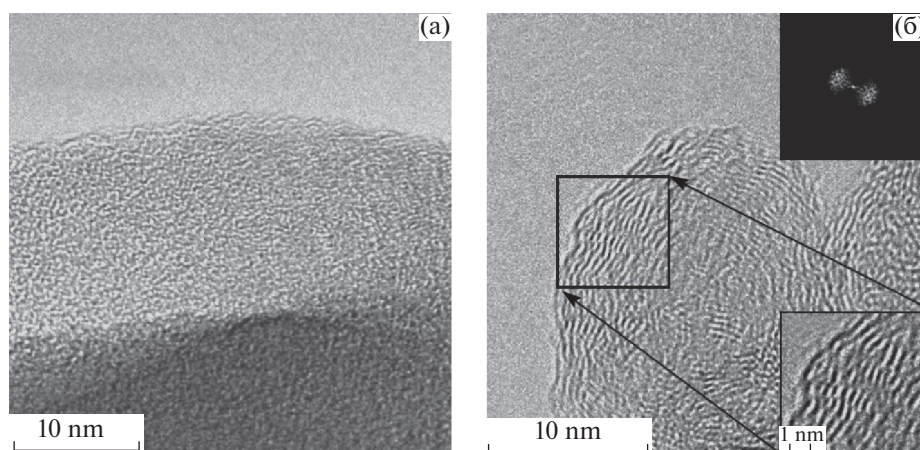


Рис. 1. ЭМ-изображения структур исходных образцов: край пленки ПВХ (а), глобула НГУ (б). На вставках показана структура графеновых слоев и их изображение после фурье-преобразования.

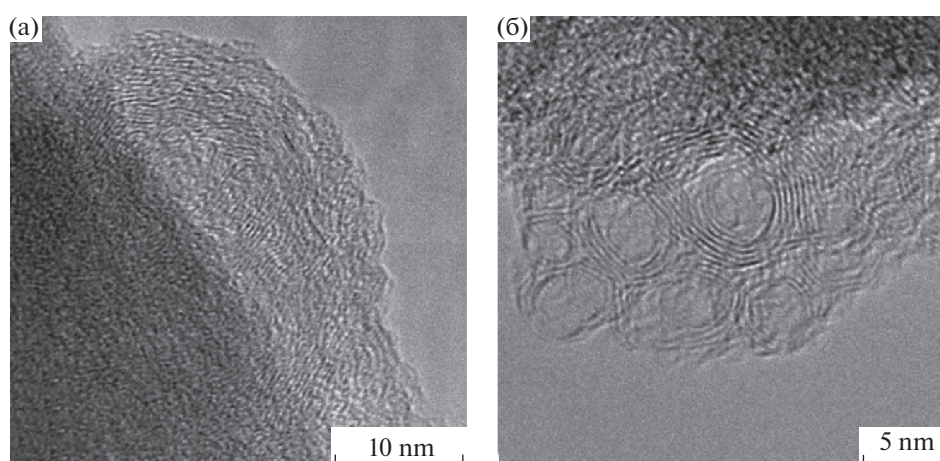


Рис. 2. ЭМ-изображения структуры и морфологии облученных образцов: край пленки ПВХ ($I = 10^{11}$ Вт/см²) (а); край пленки ПВХ–НГУ–НМ ($I = 10^8$ Вт/см²) (б).

ЭМ-снимках использовали изображение кристаллической решетки монокристаллов золота с индексами Миллера (111) – 0.235 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным ПЭМ, исходные образцы – пленка ПВХ и композитные пленки на основе двух видов НГУ (см. экспериментальную часть) – имеют структуру, близкую к аморфной, характеризующуюся наличием неупорядоченных углеродсодержащих слоев (рис. 1, а). Кроме того, в аморфной полимерной матрице образцов, содержащих НГУ, проявляются агрегаты глобул НГУ (рис. 1, б). Диаметр глобул находится в диапазоне 20–50 нм. Наблюдается близкая к аморфной структура графеновых слоев, составляющих глобулы. Среднее расстояние между графеновыми слоями, которое вычислялось после обработки

изображения этих слоев фурье-преобразованием, составляет 0.382 нм (рис. 1, б).

После облучения пленки поливинилхлорида лазерным лучом с плотностью мощности $I = 10^{11}$ Вт/см² были отмечены незначительные изменения в структуре и морфологии (рис. 2, а).

На ЭМ-изображениях образца композитной пленки ПВХ–НГУ–НМ после облучения с плотностью мощности $I = 10^8$ Вт/см² в небольших количествах зафиксированы нанокapsулы размерами 5–10 нм внутри и особенно на краях аморфной пленки полимера (рис. 2, б). Количество замкнутых графеновых слоев составляет 3–7 при межслоевом расстоянии ~0.350 нм.

При анализе результатов, полученных методом ПЭМ, установлено, что увеличение плотности мощности лазерного излучения до $I = 10^{11}$ Вт/см² приводит к существенному возрастанию количе-

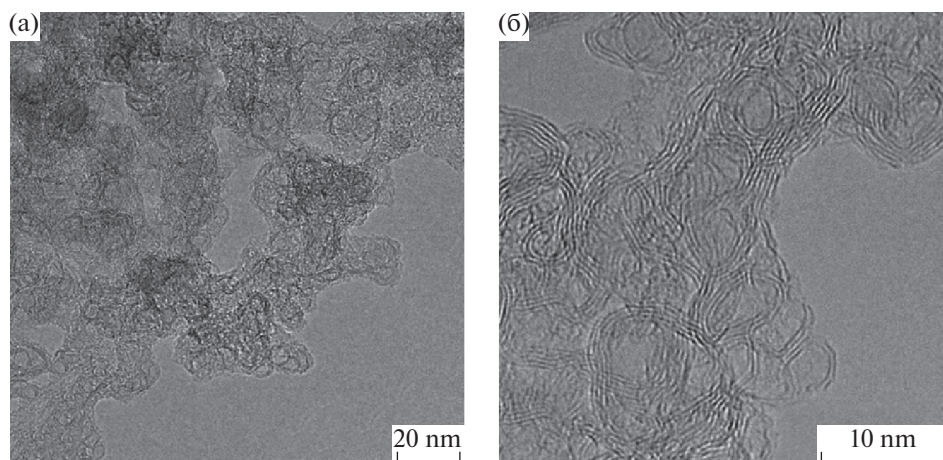


Рис. 3. ЭМ-изображения образующихся нанокapsул в образце пленки ПВХ–НГУ–НМ после лазерного облучения ($I = 10^{11}$ Вт/см²) при разных увеличениях.

ства получаемых нанокapsул в композитном образце ПВХ–НГУ–НМ (рис. 3). Выраженные трансформации углеродсодержащих аморфных слоев в частицы с формой нанокapsул, имеющих высокую степень упорядоченности структур в композитном образце ПВХ–НГУ–НМ при лазерном воздействии, но практически полное отсутствие подобных структур в образце исходной пленки ПВХ после воздействия излучения, связано, прежде всего, с наличием добавки наноглобулярного углерода. Как известно, высокоэнергетическое воздействие на НГУ достаточно эффективно приводит к существенным преобразованиям его структуры, в том числе в нанокapsулы [14, 15].

Конечно, при исследовании чистых пленок ПВХ нельзя не учитывать факт неполного поглощения пленкой излучения лазера с $\lambda = 1064$ нм ввиду прозрачности образца, что понижает поглощенную дозу, а следовательно, и эффективность энергетического воздействия на структурно-морфологические изменения в них. Тем не менее отсутствие нанокapsул в пленках ПВХ после облучения и наличие их большого числа в композициях ПВХ–НГУ указывает на определяющую роль структурных трансформаций именно в НГУ, создающих углеродные нанокapsулы при лазерном воздействии.

В данном исследовании было важным показать, как меняется локальный элементный состав

в композитных пленках ПВХ–НГУ разного типа до и после лазерного облучения, поэтому метод локального полуколичественного ЭДА был проведен с различных областей поверхности исследуемых образцов.

Установлено, что наблюдается общая тенденция к понижению содержания Cl в образцах после облучения. Среднее значение содержания Cl снижается от 35 мас. % в необлученных образцах до ~3 мас. % в образцах после облучения, при этом содержание C повышается на 20–30 мас. %

Для облученных образцов ПВХ–НГУ–НМ проводили ПЭМ–ЭДА-исследования с целью уточнения, как меняется распределение хлора по областям с упорядоченной структурой, представляющим собой углеродные нанокapsулы, и по разупорядоченным участкам облученной полимерной пленки. На рис. 4 отмечены ЭМ-изображения участков пленки ПВХ–НГУ–НМ после облучения, где имеется много частиц в виде нанокapsул и приводятся рентгеновские карты распределения элементов в характеристическом K_{α} -излучении. На этих же участках образца ПВХ–НГУ–НМ получены рентгеновские спектры ЭДА, один из которых представлен на рис. 5. Данные полуколичественного анализа элементного состава областей, отмеченных на рис. 5, представлены в таблице 1.

Полученные результаты ЭДА однозначно показывают, что структурным областям, где локализованы нанокapsулы, соответствует меньшее содержание хлора (в среднем ~2 мас. %) по сравнению с аморфной матрицей, в которой после облучения содержание Cl составляет ~3–5 мас. %. Соответственно, становится еще более убедительным вывод, что данные области пленок до облучения содержали большое количество частиц наноглобулярного углерода, переходящих при

Таблица 1. Данные полуколичественного анализа элементного состава образца ПВХ–НГУ (НМ)

Спектр ЭДА	C	O	Cl	Всего
1	95.95	2.68	1.37	100
2	92.06	6.40	1.53	100
3	95.78	1.22	3.00	100

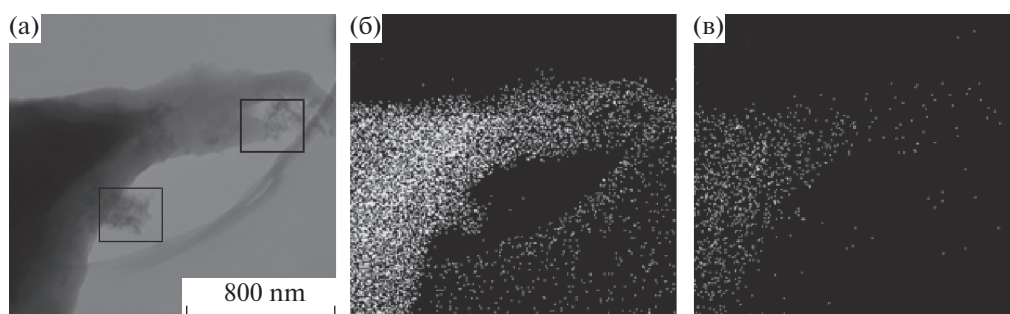


Рис. 4. ЭМ-изображение и соответствующие ему рентгеновские карты распределения химических элементов в образце ПВХ–НГУ–НМ. Выделенные области соответствуют локализации нанокапсул.

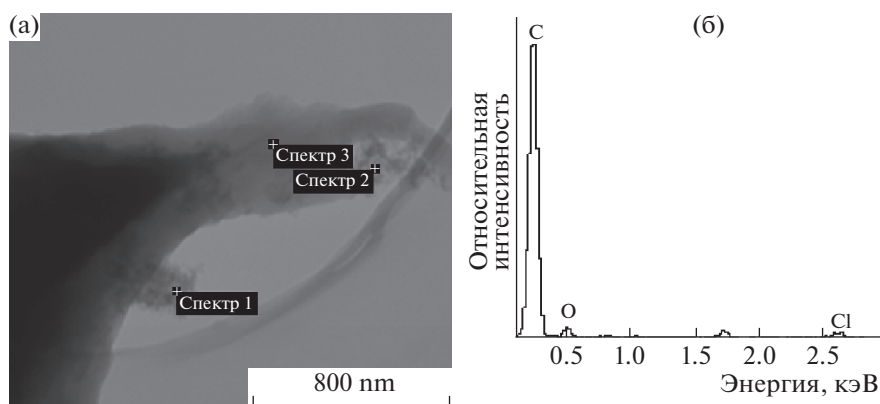


Рис. 5. ЭМ-изображение участков образца ПВХ–НГУ–НМ, от которых получены спектры ЭДА (а), рентгеновский спектр с участка, отмеченного как “спектр 1” (б).

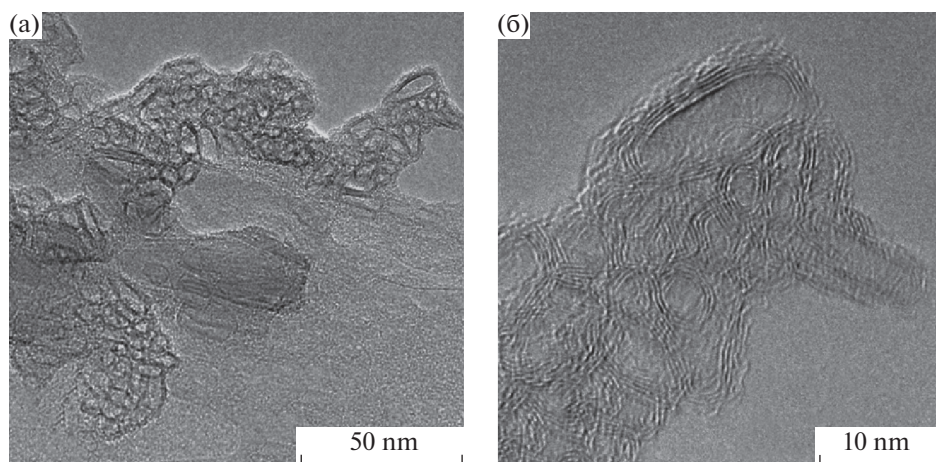


Рис. 6. ЭМ-изображения нанокапсул, полученных после облучения ($I = 10^{11}$ Вт/см²) образца ПВХ–НГУ–АС; на (а) и (б) представлены разные увеличения ЭМ-изображений.

импульсным лазерным воздействием в структуру нанокапсул.

Аналогичные результаты ПЭМ–ЭДА-исследований были получены и для образца на основе азотсодержащего наноглобулярного углерода ПВХ–НГУ–АС.

Так, на ЭМ-изображениях данного образца после облучения также проявляется тенденция к упорядочиванию композитной пленки и формированию углеродных нанокапсул (рис. 6).

Установлено, что, как и для образца ПВХ–НГУ–НМ на рентгеновских картах распределе-

ния химических элементов и в ЭДА-спектрах образца ПВХ–НГУ–АС, областям, где локализована упорядоченная структура и сформированы углеродные нанокapsулы, хлор не регистрируется, а его содержание в аморфной матрице не превышает 5 мас. %. В целом, не было отмечено существенных отличий в структурных преобразованиях композитных пленок, содержащих использованные образцы НГУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность эффективного применения лазерного излучения для осуществления структурных трансформаций в композитных пленках на основе ПВХ со встроенными в полимерную матрицу наночастицами углерода типа НГУ. Методом ПЭМ установлено, что лазерное воздействие приводит к существенному изменению структуры НГУ с образованием нанокapsул диаметром 5–10 нм, что в 4–5 раз меньше, чем для исходного НГУ. Это, по-видимому, связано с быстрым нагревом образца под действием импульсного лазерного излучения, что сопровождается уплотнением частиц НГУ с упорядочением их структуры, а также частичной абляции углерода за счет возникновения высоких градиентов температур.

Систематический анализ результатов ПЭМ–ЭДА свидетельствует о том, что структурные изменения в композитных пленках под действием лазерного излучения эффективно протекают в наноглобулярном углероде, а изменения химического состава наиболее выражены в ПВХ, обуславливая формирование композитных структур с конгломератами углеродных нанокapsул, встроенных в аморфную углеродную матрицу, формирующуюся из полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кряжев Ю.Г., Воробьев М.С., Коваль Н.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Сулакишин С.А., Лихолобов В.А. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 19. С. 13. [Technical Physics Letters. 2016, vol. 42, no. 19, p. 981. 10.1134/S1063785016100102]
2. Trenikhin M.V., Kryazhev Yu.G., Protasova O.V., Arbutov A.B., Drozdov V.A., Likholobov V.A. // International Multidisciplinary Microscopy Congress. Springer Proceedings in Physics. 2014. V. 154. Ch. 21. P. 159.
3. Филоненко В.П., Зибров И.П., Тренихин М.В., Павлюченко П.Е., Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 463. [Inorganic Materials, 2017, vol. 53, no. 5. p. 462. 10.1134/S0020168517050065]. doi 10.7868/S0002337X17050062
4. Павлюченко П.Е., Серопян Г.М., Тренихин М.В., Дроздов В.А. // РХЖ (Журн. Рос. хим. об-ва имени Д.И. Менделеева). 2018. Т. LXII. № 1–2. С. 171.
5. Bladh H., Johnsson J., Bengtsson P.E. // Appl. Phys. B. 2008. V. 90. № 1. P. 109.
6. Пячин С.А., Пугачевский М.А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие. Хабаровск. 2013. 38 с.
7. Жигалов В.С. Лазерные технологии. Издательство “Сибирской аэрокосмической академии”. Красноярск. 1998. 144 с.
8. Мосеев С.И. Синтез и исследование свойств углерода луковичной структуры и его композитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Издательство Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Новосибирск. 2010. 17 с.
9. Толстомятов Е.М. // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 1. С. 6.
10. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 4. С. 366–370.
11. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Дроздов В.А., Локтева Е.С., Лихолобов В.А. // Изв. АН. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919.
12. Цеханович М.С. Исследование особенностей получения печных саж из углеводородного сырья с повышенной коксуетемостью: Дис. ... канд. техн. наук. Издательство М., 1975. 205 с.
13. Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. // ХТТ. 2012. № 4. С. 70. [Solid Fuel Chemistry, 2012, vol. 46, no. 4, p. 271. 10.3103/S0361521912040039].
14. Vander Wal R.L., Choi M.Y. // Carbon. 1999. V. 37. № 2. P. 231.
15. Shengliang Hu., Tian F., Bai P., Cao S., Sun J. // Carbon. 2009. V. 47. № 3. P. 876.