

УДК 538.975:539.24:54.03

## ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2019 г. В. С. Ковивчак<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077 Омск, Россия

<sup>2</sup>Омский научный центр СО РАН, 644024 Омск, Россия

\*E-mail: kvs\_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2018 г.

После доработки 19.08.2018 г.

Принята к публикации 20.08.2018 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои органических полимеров: хлорированного поливинилхлорида, поливинилхлорида, композиции поливинилхлорид + поливинилиденхлорид, винипроза (сополимера винилхлорида и метилметакрилата), поливинилацетата, поливинилиденфторида, поливинилового спирта, содержащих каталитические добавки неорганических и органических соединений железа. Обнаружено образование углеродных нановолокон диаметром 30–150 нм и длиной вплоть до 10 мкм на поверхности хлорсодержащих полимеров и их композиций при воздействии мощного ионного пучка. На поверхности остальных исследованных полимеров после воздействия мощного ионного пучка образования углеродных нановолокон не установлено. Обсуждается возможный механизм влияния природы полимера на формирование наноструктурированного углерода на поверхности исследованных полимеров при воздействии мощного ионного пучка.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок, полимеры, морфология поверхности, углеродные нановолокна, катализаторы.

**DOI:** 10.1134/S0207352819070084

### ВВЕДЕНИЕ

Высокотехнологичные методы формирования слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимерных материалов представляют большой интерес для массового производства устройств мобильной электроники. В основном для этих целей используют импульсное лазерное излучение (длина волны ~10.6 мкм) микросекундной длительности с высокой частотой следования импульсов. Воздействие такого излучения на высокотемпературные полимеры (полиимид, фенольная смола) приводит к возникновению в поверхностном слое полимера высоких температур и образованию слоев пористого графена (так называемого лазерно-индуцированного графена) прямо на воздухе [1–3]. Защита углеродного слоя от окисления при высоких температурах обеспечивается интенсивным выделением газообразных продуктов термического разложения полимера под действием лазерного излучения. Возможность формирования слоев графена на поверхности полимера непосредственно на воздухе является большим преимуществом данного

метода. Однако малое сечение (диаметр пучка) лазерного излучения и неоднородное распределение энергии по диаметру пучка приводят к значительной неоднородности лазерно-индуцированных графеновых слоев, что ограничивает их применение для изготовления электронных компонентов. Обработка полимерных материалов с использованием как сфокусированного, так и нефокусированного и перефокусированного лазерного излучения на поверхности полимера [4] позволяет несколько улучшить пространственную однородность образующихся слоев лазерно-индуцированного графена. Ранее было установлено образование слоев углеродных нановолокон на поверхности хлорполимеров при воздействии мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности [5–7]. Большая площадь сечения такого пучка, превышающая в  $\sim 10^5$  раз площадь сечения лазерного излучения делают этот пучок перспективным инструментом для промышленного создания слоев углеродных материалов.

Целью настоящей работы является исследование возможности формирования слоев нано-

структурированного углерода на поверхности доступных промышленных органических полимеров под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ), поливинилхлорида (ПВХ), композиции поливинилхлорид + поливинилиденхлорид (ПВХ + ПВДХ), винипроза (сополимера винилхлорида и метилметакрилата), поливинилацетата (ПВА), поливинилиденфторида (ПВДФ), поливинилового спирта (ПВС). Все перечисленные материалы содержали каталитическую добавку до 10% от массы полимера. В качестве такой добавки использовали как органические (ферроцен  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), так и неорганические ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) соединения железа. Причем в случае ПВС использовали только неорганические водорастворимые соединения железа. Слои полимеров (толщиной до ~50 мкм) наносили из разбавленных растворов в летучем органическом растворителе на полупроводниковые и диэлектрические подложки. Слои ПВС наносили из водных растворов. Для удаления растворителя слои на подложках выдерживали при комнатной температуре в течение нескольких суток и затем — в сушильном шкафу в течение четырех часов при температуре до 70°C. Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (30%  $\text{H}^+$  и 70%  $\text{C}^+$ ) с энергией частиц  $E \approx 200$  кэВ, длительностью импульса облучения  $\tau = 60$  нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50–150 А/см<sup>2</sup>. В экспериментах варьировалась плотность тока пучка  $j$  и число импульсов облучения  $n$ . Оценочные значения пробегов ионов используемого пучка в исследуемых полимерах составляют ~0.7 мкм для ионов углерода и ~3 мкм для протонов. Морфологию поверхности и состав полимерных слоев исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), использовался сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV (JEOL) с энергодисперсионным анализатором Inca-350 (OXFORD INSTRUMENTS). На поверхность полимерных слоев, имеющих низкую проводимость, перед РЭМ-исследованием наносили тонкий слой (~10 нм) платины.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все вышеперечисленные органические полимеры относятся к группе реакционно-способных карбоцепных полимеров с боковыми функциональными группами. Выбор этой группы полиме-

ров обусловлен тем, что они могут быть легко трансформированы в наноструктурированный углерод путем терморазложения при относительно низких температурах (~200–600°C) [8–10]. Ранее на полимере этой группы (ХПВХ) нами впервые было обнаружено образование углеродных нановолокон (УНВ) при воздействии МИП [5]. Морфология поверхности исследованных полимеров после облучения МИП показана на рис. 1а–1е. Как видно из РЭМ-изображений, образование углеродных нановолокон без существенной деформации нижележащего слоя полимера наблюдается в хлорполимерах и их композициях (рис. 1а–1г), содержащих соединения железа. На поверхности ПВС с добавкой катализатора также образуются углеродные волокна, но при этом поверхность полимера содержит большое количество пор различных размеров (рис. 1е). Значительная длина и поверхностная концентрация углеродных нановолокон (число волокон, образующихся на единице площади поверхности) наблюдается на облученном ХПВХ (рис. 1а), что, вероятно, связано с его высокой реакционной способностью. Более низкая реакционная способность ПВХ, ПВХ + ПВДХ, винипроза приводит к заметному снижению длины углеродных нановолокон, которые формируются на поверхности этих полимеров под действием МИП (рис. 1б–1г). При этом диаметр нановолокон, образующихся на поверхности хлорполимеров и их композиций, имеет близкий интервал значений. Более однородные слои нановолокон на поверхности этой группы хлорполимеров формируются в случае использования в качестве добавки органического соединения железа (ферроцена). Использование кристаллогидратов солей железа для этих целей вызывает образование дополнительных пор в нижележащем слое полимера, вероятно, из-за быстрого удаления воды из этих соединений при воздействии МИП. Более сложная структура винипроза слабо сказывается на диаметре образующихся УНВ, но приводит к формированию более коротких нановолокон (рис. 1г). Используя многократное воздействие МИП на вышеупомянутые хлорполимеры с добавками соединений железа, можно получить на поверхности этих полимеров ячеистую углеродную структуру с характерным размером ~2 мкм. При исследовании воздействия МИП на ПВС в качестве каталитических добавок использовались только водорастворимые соли железа. Воздействие ионным пучком с плотностью тока не превышающей 50 А/см<sup>2</sup> приводит к образованию преимущественно мелких пор. При увеличении плотности тока пучка до ~70 А/см<sup>2</sup> на поверхности ПВС с добавкой  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  наряду с порами образуются и короткие УНВ (рис. 1е). Их длина (как правило)

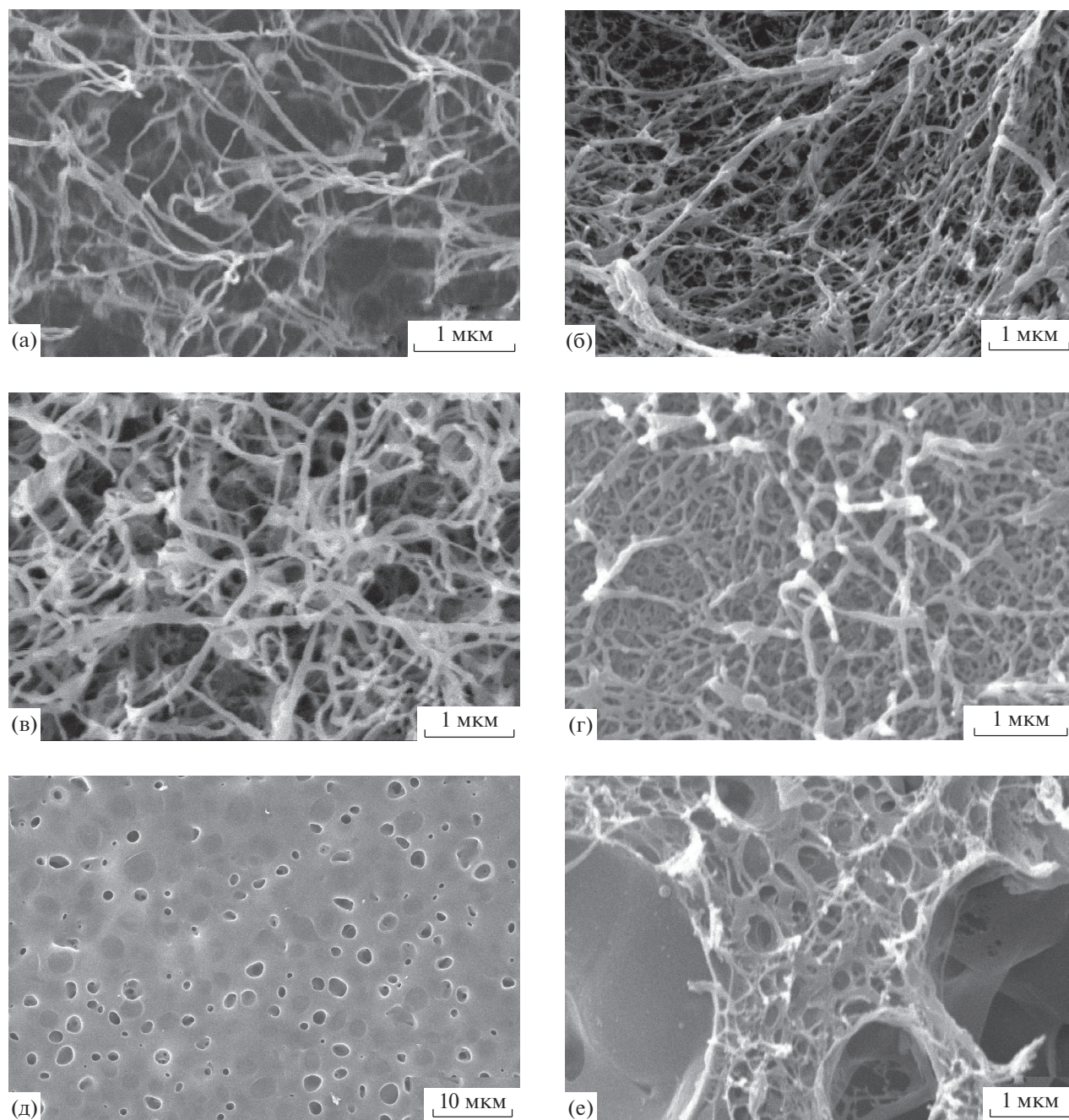
**Таблица 1.** Результаты воздействия МИП на исследуемые полимеры

Полимер	Растворитель	Каталитическая добавка	Диаметр, нм/длина, мкм УНВ	Поверхностная концентрация УНВ, см <sup>-2</sup>
ХПВХ	Тетрагидрофуран	Ферроцен, FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	(30–180)/10	12 × 10 <sup>8</sup>
ПВХ	Тетрагидрофуран	Ферроцен, FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	(50–200)/4	10 × 10 <sup>8</sup>
ПВХ + ПВДХ	Тетрагидрофуран	Ферроцен	(30–130)/4	10 × 10 <sup>8</sup>
Винипроз	Тетрагидрофуран	Ферроцен	(30–140)/2	20 × 10 <sup>8</sup>
ПВС	Вода	FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O,	(30–150)/1	15 × 10 <sup>8</sup>
		Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	–	–
ПВДФ	Ацетон, 1-метил-2-пирролидон	Ферроцен	–	–
		Ферроцен	–	–
ПВА	Ацетон	Ферроцен, FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	–	–

не превышает 0.8 мкм. Увеличение плотности тока выше ~80 А/см<sup>2</sup> приводит к существенному уменьшению числа областей на поверхности полимера, где происходит формирование УНВ, и увеличению размеров образующихся пор. При облучении с плотностью тока пучка ~150 А/см<sup>2</sup> на пористой поверхности полимера наблюдаются области, содержащие единичные УНВ. При использовании Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O в качестве каталитической добавки на облученной поверхности ПВС, покрытой множеством пор, наблюдаются редкие единичные углеродные нановолокна. Узкий диапазон плотности тока, при котором на поверхности ПВС под действием МИП формируются УНВ, невысокая воспроизводимость параметров углеродных нановолокон могут быть обусловлены составом и давлением газообразных продуктов термического разложения как ПВС, так и кристаллогидратов солей железа, используемых в качестве катализатора. Термическое разложение кристаллогидратов солей железа включает сложные механизмы дегидратации, гидролиза, испарения, фазовых превращений. При воздействии МИП на полимеры характерны высокая скорость нагрева и высокая температура поверхностного слоя полимера, что приводит к быстрому плавлению, разложению как самого полимера, так и каталитической добавки, образованию наночастиц железа. Взаимодействие наночастиц катализатора с углеродсодержащими газообразными и твердыми продуктами разложения полимера может приводить к росту углеродных нановолокон [5, 7]. При этих условиях газообразные продукты термического разложения кристаллогидратов солей железа имеют высокое давление, что обеспечивает интенсивное порообразование в облученном слое, находящемся в расплавленном состоянии. Интенсивное газовой-

деление протекает в течение действия импульсного ионного пучка. Наличие газообразных продуктов разложения (H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>) над поверхностью облученного полимера может также влиять на процессы каталитического синтеза нановолокон из углеродсодержащих продуктов разложения полимера. Толщина слоя углеродных нановолокон, образующихся на поверхности полимеров находится в диапазоне 1–3 мкм и зависит (прежде всего) от термодинамических параметров полимера и режимов облучения (плотность тока пучка и число импульсов облучения).

Воздействие МИП на остальные полимеры (ПВДФ, ПАВ), содержащие соединения железа, не приводит к образованию на их поверхности углеродных наноструктур. Результатом воздействия является лишь образование значительного количества пор в поверхностном слое (рис. 1д), концентрация и размер которых зависит от природы полимера. При таком воздействии (по данным энергодисперсионного микроанализа) для этих полимеров наблюдается небольшое повышение концентрации углерода в тонком (~0.5–1 мкм) облученном поверхностном слое. Отсутствие образования на остальных реакционно-способных карбоцепных полимерах (ПВДФ, ПАВ) углеродных нановолокон, возможно, связано с интенсивным испарением поверхностного слоя полимера и с тем, что соединения железа не являются оптимальным катализатором для этих полимеров. Вероятно, подбор подходящего катализатора для этих полимеров так же позволит сформировать УНВ на их поверхности при воздействии МИП. Обобщенные результаты исследования воздействия МИП на исследуемые полимеры представлены в табл. 1.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности полимеров с добавкой катализатора однократно облученных МИП: ХПВХ (а), ПВХ (б), ПВХ + ПВДХ (в), винипроз (г), ПВА (д),  $j = 100 \text{ A/cm}^2$  и ПВС (е),  $j = 70 \text{ A/cm}^2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали возможность синтеза наноструктурированного углерода на поверхности хлорполимеров и их композиций, а также поливинилового спирта, содержащих соли железа при воздействии мощным ионным пучком наносекундной длительности. Диаметр и длина образующихся углеродных нановолокон определяются видом

полимера, катализатора и параметрами воздействия мощного ионного пучка и находятся в диапазоне 30–150 нм и до 10 мкм, соответственно. Оптимальные режимы облучения для формирования углеродных нановолокон: однократное воздействие мощным ионным пучком с плотностью тока  $\sim 100 \text{ A/cm}^2$  (для хлорполимеров и их композиций) и  $\sim 70 \text{ A/cm}^2$  (для поливинилового спирта).

Предполагается, что влияние природы полимера на формирование углеродных нановолокон на их поверхности проявляется через взаимодействие газообразных и твердых продуктов разложения полимера с наночастицами железа.

### БЛГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

В работе было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacamán M.J., Yakobson B.I., Tour J.M.* // Nature Communications. 2014. V. 5. P. 5714. doi 10.1038/ncomms6714
2. *Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C.* // Carbon. 2018. V. 127. P. 287. doi 10.1016/j.carbon.2017.11.014
3. *Duy L.X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J.M.* // Carbon. 2018. V. 126. P. 472. doi 10.1016/j.carbon.2017.10.036
4. *Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S.P., Arnusch C., Tour J.M.* // ACS Nano. 2018. doi 10.1021/acsnano.7b08539
5. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 84. doi 10.1134/S1063785016020103
6. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С., Лихолобов В.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 61. doi 10.7868/S0207352816040089
7. *Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arбузов А.В., Zapavalova E.S., Likholobov V.A.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 642. doi 10.1016/j.apusc.2018.04.093
8. *Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С., Арбузов А.В., Тренихин М.В., Дроздов В.А., Локтева Е.С., Лихолобов В.А.* // Известия АН. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919. doi 10.1007/s11172-015-1248-0
9. *Zhang G., Wang J., Qin B., Jin X., Wang L., Li Y., Sun X.* // Carbon. 2017. V. 115. P. 28. doi 10.1016/j.carbon.2016.12.093
10. *Krivoruchko O.P., Maksimova N.I., Zaikovskii V.I., Salanov A.N.* // Carbon. 2000. V. 38. P. 1075. doi 10.1016/S0008-6223(99)00225-0

## Formation of Nanostructured Carbon Layers on the Surface of Organic Polymers under Action of High Power Ion Beam

V. S. Kovivchak

The effect of a high power ion beam of nanosecond duration on layers of organic polymers – chlorinated polyvinyl chloride, polyvinyl chloride, composition – polyvinyl chloride + polyvinylidene chloride, vinylproz (vinyl chloride and methyl methacrylate copolymer), polyvinyl acetate, polyvinylidene fluoride, polyvinyl alcohol containing catalytic additives of inorganic and organic iron compounds was investigated. The formation of carbon nanofibers with a diameter of 30–150 nm and a length of up to 10 μm on the surface of of chlorine-containing polymers and their compositions under the action of a high power ion beam has been observed. On the surface of the other investigated polymers after the action of high power ion beam the formation of carbon nanofibers has not been established. The possible mechanism of the influence of the nature of the polymer on the formation of nanostructured carbon on the surface of the investigated polymers under the action of a high power ion beam is discussed.

**Keywords:** high-power ion beam, polymers, surface morphology, carbon nanofibers, catalysts.