

УДК 538.975:539.24:54.03

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА НА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ЕГО ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2020 г. В. С. Ковивчак<sup>a, b, \*</sup>, А. Б. Арбузов<sup>c</sup>, М. В. Тренихин<sup>b, c</sup>

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

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

<sup>c</sup>Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия

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

Поступила в редакцию 19.12.2019 г.

После доработки 22.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои хлорированного поливинилхлорида с каталитической добавкой (ферроцен), предварительно подвергнутого обработке на воздухе или в инертной среде в диапазоне температур 100–400°C. Показано, что обработка при температуре 150°C в течение 1 ч снижает длину образующихся углеродных нановолокон в ~20 раз. На поверхности полимера, облученного после обработки при 200°C, наблюдаются дискообразные углубления, обусловленные локальным удалением приповерхностного слоя, которые, вероятно, связаны с охрупчиванием полимера при термообработке. Между этими углублениями наблюдается сетчато-подобная структура. Увеличение температуры обработки до 400°C (в инертной среде) приводит к образованию нановолокон длиной, не превышающей 0.5 мкм. Обсуждено влияние предварительной термообработки на рост углеродных нановолокон и возможные механизмы их роста при воздействии мощного ионного пучка на хлорполимер, содержащий каталитическую добавку.

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

**DOI:** 10.31857/S1028096020070134

### ВВЕДЕНИЕ

Слои наноструктурированного углерода, сформированные на поверхности полимерных пленок, имеют большие перспективы для изготовления гибких сенсоров, супермикроконденсаторов, аккумуляторов [1]. В настоящее время такие слои на поверхности ряда полимеров могут быть получены при воздействии импульсного лазерного излучения различной длительности [2, 3], мощного ионного пучка наносекундной длительности [4]. Трансформация поверхностного слоя полимера в углеродный материал происходит вследствие быстрого нагрева поверхностного слоя до температуры разложения полимера и последующей карбонизации и, в ряде случаев, графитизации углеродсодержащего остатка разложения полимера. Механизмы образования слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров при воздействии импульсного лазерного излучения, ионного пучка изучены в недостаточной

степени. Особенно это касается воздействия импульсного ионного пучка, поскольку в этом случае полимер содержит каталитическую добавку, что существенно усложняет изучение процесса трансформации. Предполагается, что рост углеродных нановолокон при облучении хлорполимера (с каталитической добавкой) мощным ионным пучком может протекать как по газофазному механизму [5], так и по твердофазному [6]. Возможна и одновременная реализация этих механизмов.

Целью настоящей работы была оценка вклада различных механизмов роста (газофазного, твердофазного) в формирование слоев углеродных нановолокон на поверхности доступного промышленного хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) с каталитической добавкой под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Исследован рост углеродных нановолокон при воздействии мощного ионного пучка на поверхность ХПВХ, предварительно подверг-

нутого обработке (на воздухе, в инертной среде или в вакууме) при различных температурах. Термообработка позволяет изменить количество выделяемых углеродсодержащих газов при последующем воздействии мощного ионного пучка и тем самым уменьшает вклад газофазного механизма роста углеродных нановолокон за счет уменьшения взаимодействия углеродсодержащих газов с наночастицами катализатора.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

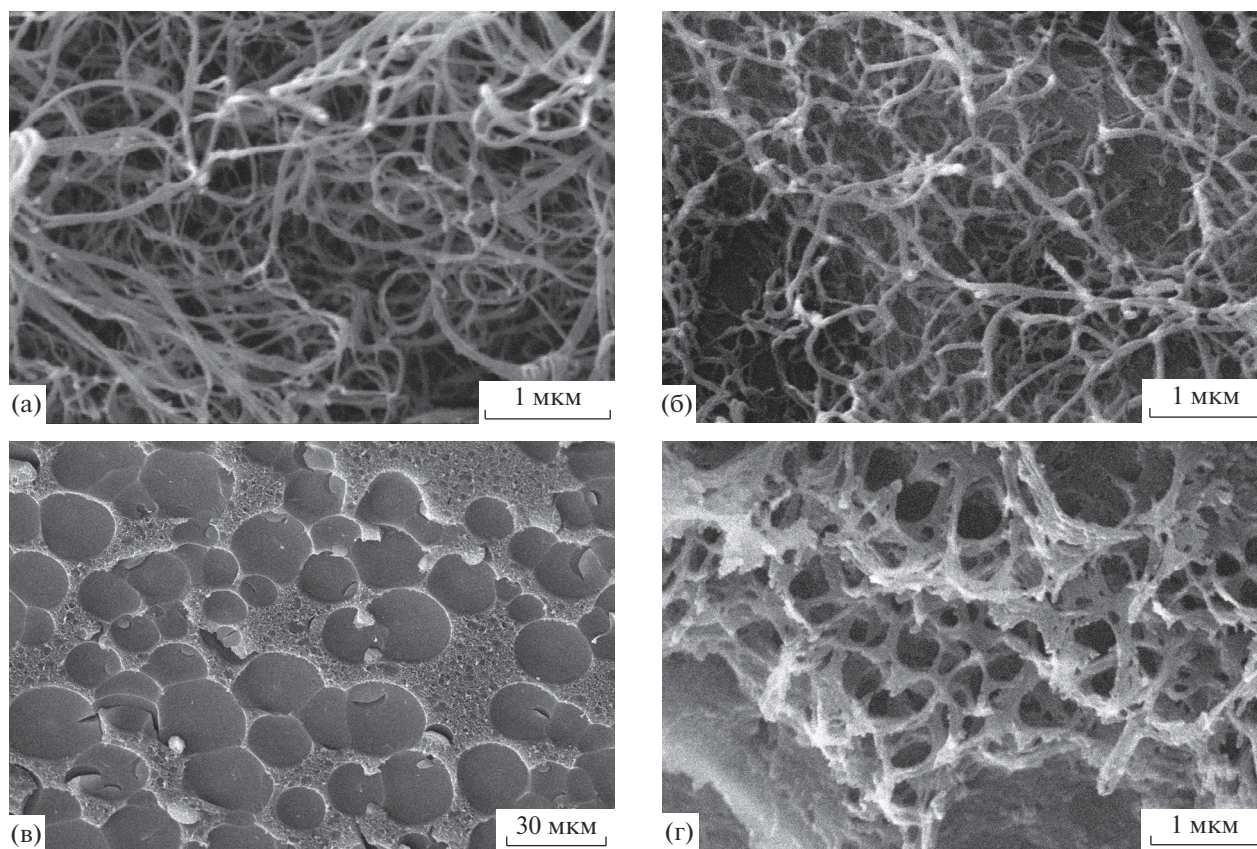
В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои хлорированного поливинилхлорида, содержащие каталитическую добавку – ферроцен ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ). Концентрация добавки, как правило, не превышала 10% от массы полимера. Образцы исследуемого полимера были в виде свободных тонких пленок (толщиной  $\sim 100$  мкм) и тонких пленок (толщиной 5–30 мкм), нанесенных на подложки из кремния или натрий-силикатного стекла из раствора полимера в органических растворителях (тетрагидрофуран, ацетон). Для получения гладкой поверхности полимера сушку нанесенных слоев проводили в несколько этапов. На первом этапе образцы выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре в замкнутом объеме в присутствии паров растворителя, затем при комнатной температуре на воздухе в течение 24 ч и после этого в течение 2–4 ч на воздухе (или в вакууме) при температуре, как правило, не выше  $70^\circ\text{C}$ . Диапазон температур обработки ( $100$ – $400^\circ\text{C}$ ) выбирали исходя из данных термического разложения хлорполимеров в различных средах [7] с учетом возможного влияния на этот процесс хлоридов металлов [8]. Время термообработки на воздухе, в инертной среде или вакууме составляло 1 ч.

Облучение проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протонно-углеродным пучком (30%  $\text{H}^+$  и 70%  $\text{C}^+$ ) с энергией частиц  $E \approx 200$  кэВ (длительность импульса облучения  $\tau = 60$  нс) в диапазоне плотностей тока пучка  $50$ – $150$  А/см<sup>2</sup>. Остаточное давление в камере ускорителя составляло  $5 \times 10^{-3}$  Па. В экспериментах варьировали плотность тока пучка  $j$  и число импульсов облучения  $n$ . В основном облучение проводили при плотностях тока  $100$ – $150$  А/см<sup>2</sup>, обеспечивающих формирование на поверхности ХПВХ длинных углеродных нановолокон с узким распределением по диаметру. Оценочные значения пробегов ионов пучка в исследуемом полимере составляют  $\sim 0.7$  мкм для ионов углерода и  $\sim 3$  мкм для протонов. Морфологию поверхности, структуру и состав полимерных слоев исследовали с помощью растровой (РЭМ) (микроскоп JSM-6610LV JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350) и просвечивающей (ПЭМ)

(микроскоп JEM-2100 JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-250, рабочее напряжение 200 кВ) электронной микроскопии. Перед исследованием на поверхность полимерного слоя, имеющего низкую проводимость, наносили тонкий слой ( $\sim 10$  нм) платины. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были записаны при комнатной температуре на спектрометре DXR Smart Raman spectrometer (Thermo Fisher Scientific) на длине волны 632.8 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показано РЭМ-изображение углеродных нановолокон, сформировавшихся на поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена (без предварительной термообработки) после облучения мощным ионным пучком с плотностью тока  $150$  А/см<sup>2</sup>. Обработка полимера на воздухе при  $100^\circ\text{C}$  незначительно влияет на рост и размеры нановолокон, наблюдается более сильное переплетение волокон и небольшое уменьшение их длины (рис. 1б) по сравнению с ростом на полимере в отсутствие термообработки. Более существенные изменения происходят после облучения ХПВХ с добавкой ферроцена, который был предварительно обработан при температуре  $150^\circ\text{C}$ . При воздействии ионного пучка с плотностью тока  $100$  А/см<sup>2</sup> на облученной поверхности полимера появляются частично и полностью открытые поры. Средний размер пор составляет  $\sim 20$  мкм. Зарождение этих пор, вероятно, происходит еще во время термообработки при удалении остатков органического растворителя из пленки. Последующее облучением мощным ионным пучком приводит к росту пор, удалению части поверхностного слоя (как за счет абляции, так и вследствие возникающих высоких механических напряжений в поверхностном слое) и открытию пор. На облученной поверхности образуются структуры, сформированные из наночастиц размером  $\sim 40$  нм. Увеличение плотности тока пучка до  $150$  А/см<sup>2</sup> приводит к росту порообразования и удалению существенной части поверхностного слоя, вызывающего открытие большинства пор (рис. 1в). На поверхности между порами формируется сетчато-подобная структура (рис. 1г). Облучение ХПВХ, подвергнутого обработке при  $200^\circ\text{C}$  и выше, вызывает еще более сильное разрушение поверхностного слоя, вероятно, связанное с значительным охрупчиванием полимера после термообработки. На участках неповрежденной поверхности наблюдаются тонкие короткие нитевидные образования, часть которых состоит из наночастиц. Средний диаметр этих нитей составляет  $50$  нм. Из представленных данных видно, что обработка на воздухе при температуре  $150^\circ\text{C}$  и выше существенно влияет на рост углеродных нановолокон. Образующиеся в этом случае поверх-

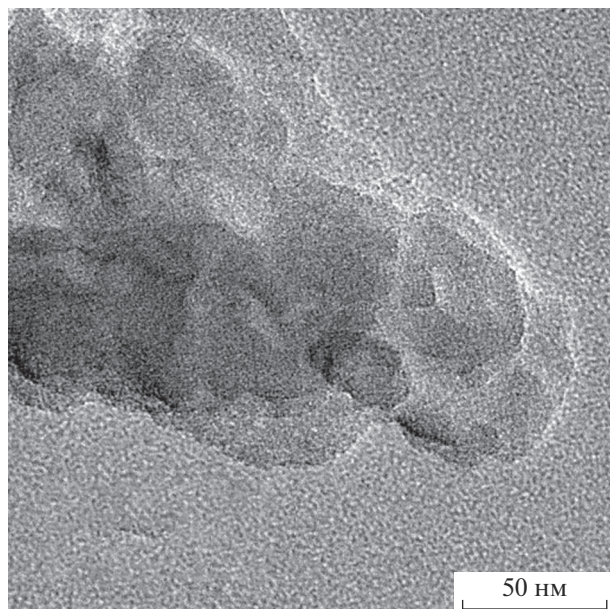


**Рис. 1.** РЭМ-изображение облученной мощным ионным пучком поверхности исходного (а) ХПВХ с добавкой ферроцена и подвергнутого предварительной обработке при температуре: б – 100; в – 150; г – 200°С (увеличенное изображение поверхности между порами).

ностные структуры состоят из наноразмерных волокон и частиц, преимущественно аморфного углерода. При облучении ХПВХ с добавкой ферроцена, подвергнутого обработке в инертной среде ( $\text{CO}_2$ ) при температуре вплоть до 400°С, образуются схожие поверхностные наноструктуры, однако количество пор и поверхностных разрушений существенно меньше. Возможно, при отжиге в кислородсодержащей среде происходит модификация механических свойств полимера, приводящая к его значительному охрупчиванию. По данным ПЭМ при облучении ХПВХ с добавкой ферроцена, подвергнутого обработке при температуре 100°С, на поверхности образуются массивы переплетенных углеродных нановолокон, имеющих аморфную структуру. После обработки этого ХПВХ при температуре 150°С и выше на поверхности после облучения образуется тонкий слой, состоящий из различных по форме и размеру волокон, частиц и конгломератов аморфного углерода (рис. 2). На некоторых частицах наблюдаются нановолокна на начальном этапе роста. По данным рентгеновского микроанализа, выполненного в ПЭМ, нановолокна и наночастицы состоят из углерода и небольшого количе-

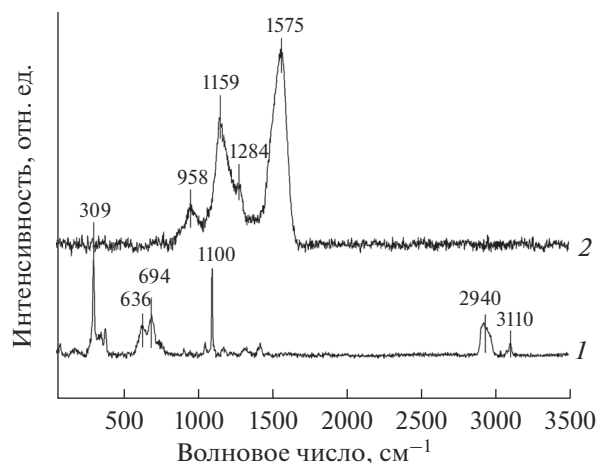
ства кислорода (до 3 ат. %), а в некоторых случаях наблюдаются следы остаточного хлора.

При нагревании ХПВХ на воздухе происходит термоокислительное старение. В присутствии кислорода разложение хлорполимеров может начинаться при более низких температурах. Наряду с отщеплением хлористого водорода наблюдается окисление ХПВХ с выделением двуокиси углерода. Для ХПВХ при термическом дигидрохлорировании образуются цепочки с чередующимися одинарными и двойными связями, т.е. диеновые фрагменты, которые достаточно стабильны. При таком окислительном процессе формирование сопряженных диенов (а далее и полиенов) термодинамически выгодно [9]. Нагревание ХПВХ до высоких температур приводит в конечном итоге к образованию полициклических систем – сначала хлорированных неразветвленных полициклических молекул, схожих с замещенными полиацетенами, а затем, при вторичной конденсации, т.е. при сшивании ранее образованных плоских фрагментов, к разупорядоченным кристаллитам графитоподобной структуры с высокоразвитой поверхностью [10].



**Рис. 2.** ПЭМ-изображение углеродных частиц облученного поверхностного слоя ХПВХ, предварительно обработанного при 150°C.

Для выяснения влияния термообработки на происходящие в полимере изменения и трансформации его в углеродный материал при воздействии мощного ионного пучка образцы исследовали методом КРС. На рис. 3 представлены спектры КРС пленки ХПВХ с ферроценом (10% от массы полимера), обработанной на воздухе при температуре 100 (кривая 1) и 150°C (кривая 2). Термическое воздействие при 100°C на пленку ХПВХ в присутствии ферроцена не приводит к заметным изменениям спектра КРС. Термическое воздействие при 150°C существенно изменяет спектры КРС (кривая 2). Так, полосы ферроцена и ХПВХ исчезают и появляются новые при 958, 1159, 1284 и 1575  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для частично дегидрохлорированного хлорполимера. Спектры КРС свидетельствуют о том, что различные виды предварительной обработки при температуре не менее 150°C приводят к началу трансформации хлорполимера в углеродсодержащий материал. Последующее облучение ионным пучком вызывает его дальнейшее преобразование в слой аморфного углерода или углеродных нановолокон за счет нагрева до температуры  $\sim 1500^\circ\text{C}$ . В спектрах КРС облученных образцов в этом случае появляются полосы, характерные для аморфных углеродных нановолокон [6]. Следует отметить, что из-за удаления части поверхностного слоя при облучении ХПВХ, обработанного при высоких температурах, спектры КРС таких образцов в большей степени отражают состояние не поверхностного, а нижележащего (на уровне дна поры) слоя материала.



**Рис. 3.** Спектры КРС пленки ХПВХ с ферроценом, обработанной на воздухе при температуре: 100 (1); 150°C (2).

Температура поверхностного слоя исходного и термически обработанного хлорполимера при воздействии мощного ионного пучка достигает значений, достаточных для взаимодействия наночастиц железа (образующихся в результате разложения ферроцена) как с газообразными прекурсорами роста углеродных нановолокон, так и с твердым углеродсодержащим остатком. Поскольку потеря массы при предварительной обработке в этом диапазоне температур (до 200°C) мала, то можно предположить, что количество газообразных прекурсоров и твердого углеродсодержащего остатка при облучении будет близко к количеству, получаемому при облучении хлорполимера без термообработки. Однако рост углеродных нановолокон значительно уменьшается после предварительной термообработки. Полученные данные не могут быть корректно объяснены с точки зрения существующих механизмов роста углеродных нановолокон из полимерных материалов. Можно предположить, что основную роль в процессе образования углеродных нановолокон на поверхности ХПВХ играют процессы, протекающие на начальной стадии облучения, когда поверхность имеет температуру 150–200°C. Увеличение вязкости расплава полимера, повышение термостойкости, вероятно, приводят к гидродинамическому движению расплава и формированию на его поверхности длинных и тонких полимерных волокон на этом этапе воздействия мощного ионного пучка. Наличие каталитической добавки вызывает быстрое дегидрохлорирование этих волокон, а высокие температуры способствуют их трансформации в углеродные нановолокна.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы впервые установлено, что предварительная обработка хлорированного поливинилхлорида, проведенная как на воздухе, так и в инертной среде в диапазоне температур 150–200°C (когда по литературным данным потеря массы полимера не превышает единиц процентов) приводит к значительному подавлению роста углеродных нановолокон. Длина образующихся нановолокон снижается более чем в 20 раз. Наблюдаемое влияние предварительной термообработки на рост углеродных нановолокон не может быть корректно интерпретировано с точки зрения известных механизмов роста (газофазного, твердофазного). Можно предположить, что при воздействии мощного ионного пучка из расплава поверхностного слоя полимера формируются тонкие полимерные волокна, которые в течение действия ионного пучка в присутствии каталитической добавки трансформируются в углеродные нановолокна.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с применением оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН при финансовой поддержке правительства Омской области и РФФИ (проект № 18-43-550009 p\_a).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stanford M.G., Yang K., Chyan Y., Kittrell C., Tour J.M.* // ACS Nano. 2019. V. 13. P. 3474. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09622>
2. *Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel Errol L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M.* // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
3. *Wang F., Wang K., Zheng B., Dong X., Mei X., Lv J., Duan W., Wang W.* // Mater. Technol. 2018. V. 33. P. 340. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1447265>
4. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84. <https://doi.org/10.1134/S1063785016020103>
5. *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Лихолобов В.А.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 61. <https://doi.org/10.7868/S0207352816040089>
6. *Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbutov A.B., Zapevalova E.S., Likhilobov V.A.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
7. *Elakesh E.O., Hull T.R., Price D., Carty P.* // J. Vinyl Additive Technol. 2003. V. 9. № 3. P. 116. <https://doi.org/10.1002/vnl.10073>
8. *Xu R.R., Song L.X., Teng Y., Xia J.* // Thermochim. Acta. 2013. V. 565. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.05.009>
9. *Стрепухеев А.А., Деревицкая В.А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.
10. *Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П.* Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.

## Effect of Pre-Heat Treatment of Chlorinated Polyvinyl Chloride on the Formation of Carbon Nanofibers on Its Surface under High-Power Ion Beam Irradiation

V. S. Kovivchak<sup>1,2,\*</sup>, A. B. Arbutov<sup>3</sup>, M. V. Trenikhin<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

<sup>2</sup>*Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, 644024 Russia*

<sup>3</sup>*Center of New Chemical Technologies BIC, Omsk, 644040 Russia*

\*e-mail: [kvs\\_docent@mail.ru](mailto:kvs_docent@mail.ru)

The effect of high-power ion beam of nanosecond duration on layers of chlorinated polyvinyl chloride with a catalytic additive (ferrocene) previously subjected to treatment in air or an inert medium in a temperature range 100–400°C has been studied. Heat treatment at 150°C for 1 h is shown to reduce the length of the formed carbon nanofibers by ~20 times. On the surface of a polymer irradiated after treatment at 200°C, disk-shaped depressions are observed due to the removal of a part of the surface layer, which are likely to be associated with polymer embrittlement during heat treatment. A net-like structure is observed between these grooves. An increase in the treatment temperature to 400°C (in an inert medium) results in the formation of nanofibers with a length not exceeding 0.5 μm. The effect of preliminary heat treatment on the growth of carbon nanofibers and possible mechanisms of their growth under the influence of a high-power ion beam on a chloropolymer containing a catalytic additive is discussed.

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