

УДК 538.975:539.24:54.03

ОСОБЕННОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

© 2023 г. В. С. Ковивчак^{a, b, *}

^aОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, 644077 Россия

^bОмский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 16.08.2022 г.

Принята к публикации 16.08.2022 г.

Исследованы особенности формирования поверхностной морфологии полиэтилентерефталата при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Установлено, что при однократном воздействии такого пучка на полиэтилентерефталат, как и для большинства других полимеров, в приповерхностном слое образуются поры, однако их количество значительно меньше. Существенные отличия начинают проявляться при многократном облучения полимера мощным ионным пучком. Для большинства полимеров это приводит к увеличению пористости поверхности и частичному локальному разрушению приповерхностного слоя. При таких условиях облучения на поверхности полиэтилентерефталата образуются различные пространственные структуры, вид и размеры которых зависят от числа импульсов облучения. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ приповерхностного слоя показал существенное (в 1.4 раза) снижение содержания кислорода после ионного облучения. Воздействие мощного ионного пучка на полиэтилентерефталат не приводит к образованию на его поверхности тонкого углеродного слоя. Рассмотрены возможные причины формирования такой поверхностной морфологии при воздействии мощного ионного пучка на полиэтилентерефталат.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, мощный ионный пучок, морфология поверхности, периодические структуры.

DOI: 10.31857/S1028096023030068, **EDN:** LJKPDY

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие импульсных интенсивных потоков энергии на различные полимерные материалы представляет большой интерес как при изучении поведения таких материалов в экстремальных условиях, так и с точки зрения модификации свойств полимерных материалов для промышленного применения. Наиболее исследованы трансформация поверхностных слоев ряда полимеров в углерод [1–5] и поведение различных полимерных материалов и их композитов при импульсном лазерном воздействии [6–10]. Определены основные механизмы повреждения и разложения таких материалов и особенности их трансформации в углерод. Однако использование импульсного лазерного излучения для промышленной модификации поверхностных слоев полимерных материалов имеет существенные недостатки. Это, прежде всего, малый диаметр лазерного луча, высокая неоднородность распределения энергии по сечению луча, что даже сканирование таким лучом обрабатываемой поверхности не обеспечивает приемлемую шероховатость поверхности поли-

мера. Ионные и электронные пучки имеют существенно большую, по сравнению с лазерным, площадь сечения пучка и могут обеспечивать высокую производительность процесса обработки полимера при сохранении приемлемой шероховатости поверхности. Малый пробег ионов (по сравнению с электронами аналогичной энергии) может обеспечить модификацию поверхностного слоя даже тонкой пленки полимера без ее существенной деформации. Мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности имеет большие перспективы для промышленной обработки поверхности различных полимерных материалов.

Ранее было изучено воздействие МИП на различные полимерные материалы [11, 12]. Воздействие такого пучка приводит к быстрому нагреву, плавлению, испарению части поверхностного слоя, а также разложению полимера из-за протекающих радиационно-термических процессов. Разложение полимера приводит к образованию в поверхностном слое пор (открытых и закрытых), имеющих различные размеры и глубину залегания. В хрупких полимерах, например, полиме-

тилметакрилате, наряду с образованием пор, можно наблюдать и поверхностное разрушение с отделением локальных фрагментов облученного поверхностного слоя [13]. При наличии в некоторых полимерах (прежде всего хлорполимерах) добавок органических и неорганических соединений ряда металлов (железо, кобальт и др.) при облучении МИП на поверхности полимера образуются углеродные нановолокна [14, 15]. На их формирование существенное влияние оказывает изменение термодинамических свойств полимера при таком импульсном воздействии.

Из полимеров крупнотоннажного промышленного производства при импульсном энергетическом воздействии менее всего исследован полиэтилентерефталат ($C_{10}H_8O_4$)_n (ПЭТ) [16–18]. Хотя данные о поведении этого полимера при экстремальных воздействиях важны для создания современных экологических чистых технологий модификации поверхностных свойств этого полимера, а также переработки его отходов, например, в углеродный материал, если учесть широкое использование ПЭТ для производства различных изделий. В настоящее время имеется небольшое количество работ, касающихся воздействия импульсного лазерного излучения на ПЭТ [19, 20]. В них было обнаружено формирование на поверхности ПЭТ дендритов под действием такого излучения. Образование дендритов было связано с индуцированной лазерным излучением фрагментацией полимера и повторным осаждением продуктов абляции полимера. Однако в этих работах не уделено внимания исследованию влияния высокой неоднородности облучения, связанной с малым диаметром луча и высокой неоднородностью распределения энергии по сечению луча, на формирование поверхностных структур. Воздействие импульсного ионного пучка на ПЭТ до настоящего времени не исследовано.

Целью настоящей работы было исследование влияния воздействия МИП наносекундной длительности на морфологию поверхности и элементный состав ПЭТ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ПЭТ промышленного производства размером $15.0 \times 15.0 \times 0.3$ мм. Облучение образцов при комнатной температуре проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) пучком ионов с энергией $E \approx 200$ кэВ, длительностью импульса облучения $\tau = 60$ нс, диапазоном плотности тока $30\text{--}150$ А/см²; состав пучка был следующим: 70% С⁺ и 30% Н⁺. Оценочные значения пробегов используемых в эксперименте ионов в ПЭТ составляют около 0.7 мкм для ионов углеро-

да и около 4 мкм для протонов. Морфологию поверхности исследовали с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Перед исследованием методом РЭМ из-за низкой поверхностной проводимости ПЭТ на его поверхность методом магнетронного распыления наносили тонкий (~10 нм) слой платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие МИП на полимеры приводит, прежде всего, к формированию пор различного диаметра в приповерхностном слое полимера. На рис. 1а показано РЭМ-изображение поверхности поливинилиденфторида (ПВДФ), однократно облученного МИП с плотностью тока 150 А/см². Средний диаметр образующихся пор составляет 5.4 мкм, а их плотность достигала 1.5×10^6 см⁻². Образование пор, в первую очередь, связано с процессами радиационно-термического дегидрофторирования полимера под действием такого пучка. При аналогичных режимах воздействия МИП на ПЭТ образуется существенно меньше пор (рис. 1б). Так средний диаметр пор составляет 1.2 мкм, а плотность 9×10^4 см⁻². Поскольку эти два полимера имеют близкую температуру разложения (~350°C), но разные температуры размягчения и плавления (для ПВДФ ~145 и ~177°C, для ПЭТ ~260 и ~260°C, соответственно), то можно предположить, что меньшее образование пор связано с большей вязкостью расплава ПЭТ при плавлении под действием МИП. При многократном облучении МИП морфология поверхности ПЭТ существенно отличается от морфологии на других облученных полимерах (в том числе и ПВДФ). На большинстве полимеров это приводит к увеличению количества пор в поверхностном слое и, в некоторых случаях, к локальному механическому разрушению пористого поверхностного слоя. РЭМ-изображение поверхностного слоя ПЭТ двухкратно облученного МИП с плотностью тока 150 А/см² показано на рис. 2а. На поверхности виден слабо выраженный периодический рельеф со средним периодом ~10 мкм, содержащий локальные неглубокие поры со средним диаметром 15 мкм. Также воздействие МИП приводит к формированию на поверхности ПЭТ протяженных сглаженных углублений размером 120×50 мкм, содержащих внутренние перемычки. Вероятно, их образование связано с гидродинамическим движением расплавленного слоя при воздействии МИП. В пользу этого говорит наличие на поверхности локальных областей с явно выраженным застывшим выступом расплава в центральной части. При увеличении числа импульсов облучения до 3 на поверхности ПЭТ происходит слияние протяженных углублений с

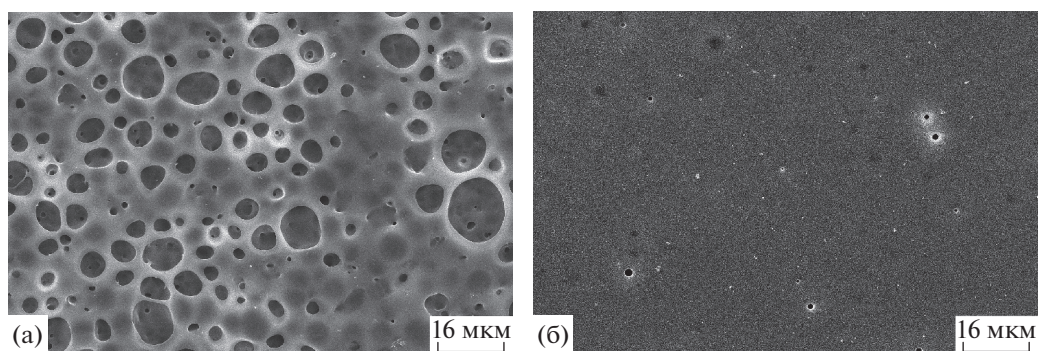


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности ПВДФ (а) и ПЭТ (б), однократно облученных МИП с плотностью тока 150 А/см^2 .

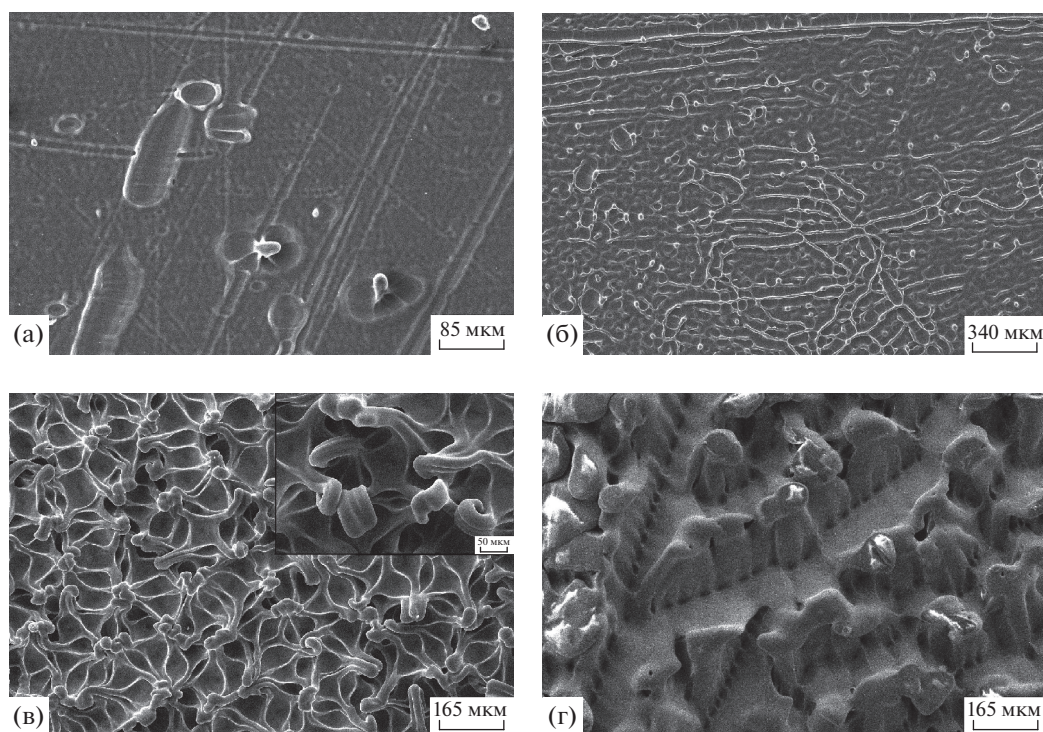


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности ПЭТ, облученного МИП с плотностью тока 150 А/см^2 и числом импульсов облучения: 2 (а), 3 (б), 15 (в) и 30 (г). На вставке увеличенное изображение центральной части.

образованием нового квазипериодического рельефа с периодом $\sim 50 \text{ мкм}$ (рис. 2б). Кардинальное изменение морфологии облученной поверхности можно наблюдать при увеличении числа импульсов облучения до 15 (рис. 2в). В этом случае поверхность представляет собой повторяющийся набор в разной степени деформированных элементов – центрального углубления с 3–4 выступами застывшего расплава полимера. Средний диаметр верхней части выступа составляет $\sim 30 \text{ мкм}$. На вставке рис. 2в показано увеличенное изображение этих выступов. Из-за низкой теплопроводности ПЭТ ($\sim 0.2 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$) образующиеся при облучении выступы медленно остывают и под

действием силы тяжести и неоднородного поверхностного натяжения изгибаются и затвердевают, образуя характерные поверхностные структуры. Дальнейший рост числа импульсов облучения до 30 приводит к очередному кардинальному изменению поверхностной морфологии (рис. 2г). На облученной поверхности образуются ряды выступов с округленной верхней частью. Высота этих образований может достигать до 100 мкм . Вдоль основания каждого ряда видны поры, из которых, вероятно, выбрасываются пары полимера и его расплава при облучении. Далее они конденсируются на выступе, вызывая его дальнейший рост. Для реализации такого механизма

роста необходимо, чтобы испарение ПЭТ под действием МИП происходило раньше, чем его разложение, при котором образуются газообразные продукты разложения. Следует отметить, что при исследованных режимах облучения на поверхности ПЭТ не наблюдали образования дендритов, которые формируются при импульсном лазерном воздействии на ПЭТ [20]. Добавка в ПЭТ полиэтилена высокого давления в количестве ~30 мас. % полностью подавляет образование при облучении МИП развитого рельефа, характерного для облучения чистого ПЭТ. Вероятно, такая добавка существенно изменяет термодинамические свойства этой полимерной композиции, которые в значительной степени определяют формирование наблюдаемой морфологии поверхности ПЭТ.

Исследование элементного состава поверхностного слоя ПЭТ до и после облучения МИП проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. При таком воздействии наиболее удобно характеризовать состав поверхностного слоя полимера отношением наименее летучего элемента (С) к наиболее летучему элементу (О). Следует отметить, что используемый метод анализа не определяет наличие водорода в полимере, поэтому в качестве летучего элемента выбран кислород. По данным анализа в поверхностном слое необлученного ПЭТ ((C₁₀H₈O₄)_n) соотношение С : О (в ат. %) составляет 1.00 : 0.20. Воздействие МИП приводит к изменению элементного состава поверхностного слоя, облученного ПЭТ. Для поверхностных выступов после 15 импульсов облучения соотношение С : О = 1.00 : 0.14 (в ат. %). Это говорит о существенном удалении кислорода из поверхностного слоя ПЭТ при облучении. В то же время даже при многократном облучении не происходит изменения цвета поверхностного слоя, его потемнения, характерного для случая образования на поверхности полимера тонкого углеродного слоя. Можно предположить, что это связано с тем, что испарение поверхностного слоя полимера происходит раньше, чем разложение полимера с образованием углеродного остатка. Для облучения ПЭТ таким ионным пучком можно говорить о модификации поверхностного слоя полимера уже на втором импульсе облучения и существенном изменении его термодинамических свойств. Вероятно, такая модификация ПЭТ способствует образованию наблюдаемого сложного рельефа поверхности на последующих импульсах облучения МИП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что воздействие мощного ионного пучка на ПЭТ приводит к формированию морфологии поверхности, существенно отличаю-

щейся от морфологии поверхности других полимеров при подобном воздействии. При однократном облучении на поверхности ПЭТ образуются поры, но их количество значительно меньше, чем на других полимерах. При многократном облучении на поверхности ПЭТ образуются различные структуры, вид и размеры которых зависят от числа импульсов облучения. Формирование подобных структур, вероятно, связано с существенной модификацией термодинамических свойств ПЭТ начальными импульсами облучения. В отличие от большинства хлорполимеров, воздействие мощного ионного пучка на ПЭТ не приводит к образованию на его поверхности тонкого углеродного слоя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа частично выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер государственного проекта 121121700062-3). При выполнении работы 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 E.L.G., Yacamán M.J., Yakobson B.I., Tour J.M.* // Nature Commun. 2014. V. 5. P. 5714. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms6714>
2. *Beckham J.L., Li J.T., Stanford M.G., Chen W., McHugh E.A., Advincula P.A., Wyss K.M., Chyan Y., Boldman W.L., Rack P.D., Tour J.M.* // ACS Nano. 2021. V. 15. P. 8976. <https://www.doi.org/10.1021/acsnano.1c01843>
3. *Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C.* // Carbon. 2018. V. 127. P. 287. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
4. *Duy L.X., Peng Z., Li Y., Zhang J., Ji Y., Tour J.M.* // Carbon. 2018. V. 126. P. 472. <https://www.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.036>
5. *Zaccagnini P., Lamberti A.* // Appl. Phys. Lett. 2022. V. 120. P. 100501. <https://www.doi.org/10.1063/5.0078707>
6. *Obilor A.F., Pacella M., Wilson A., Silberschmidt V.V.* // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2022. V. 120. P. 103. <https://www.doi.org/10.1007/s00170-022-08731-1>
7. *Gutiérrez-Fernández E., Ezquerro T.A., Nogales A., Rebollos E.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 1123. <https://www.doi.org/10.3390/nano11051123>
8. *Abd El-Kader M.F.H., Elabbasy M.T., Ahmed M.K., Menazea A.A.* // J. Mat. Res. Tech. 2021. V. 13. P. 291. <https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.055>
9. *Shivakoti I., Kibria G., Cep R., Pradhan B.B., Sharma A.* // Coatings. 2021. V. 11. P. 124. <https://www.doi.org/10.3390/coatings11020124>
10. *Singh I., George S.M., Tiwari A., Ramkumar J., Balani K.* // J. Mat. Res. 2021. V. 36. P. 3985. <https://www.doi.org/10.1557/s43578-021-00273-8>

11. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Князев Е.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 8. С. 57.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352815080090>
12. Ковивчак В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 10. С. 97.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096021100095>
13. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С., Лихолобов В.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 4. С. 61.
<https://www.doi.org/10.7868/S0207352816040089>
14. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 84.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063785016020103>
15. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 642.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
16. Nistico R. // Polymer Testing. 2020. V. 90. P. 106707.
<https://www.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
17. Xu J., Rong Y., Liu W., Zhang T., Xin G., Huang Y., Wu C. // Micromachines. 2021. V. 12. P. 1356.
<https://www.doi.org/10.3390/mi12111356>
18. Ursu C., Bordianu I., Dobromir M., Drobota M., Cotofana C., Olaru M., Simionescu B.C. // Rev. Roum. Chim 2012. V. 57. P. 501.
19. Arenholz E., Kirchnebner A., Klose S., Heitz J., Bauerle D. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1998. V. 526. P. 385.
20. Klose S., Arenholz E., Heitz J., Bäuerle D. // Appl. Phys. A. 1999. V. 69. P. S487.
<https://www.doi.org/10.1007/s003399900320>

Features of the Effect of a High-Power Ion Beam of Nanosecond Duration on Polyethylene Terephthalate

V. S. Kovivchak^{1, 2, *}

¹*Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia*

²*Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, 644024 Russia*

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

The features of formation of surface morphology of polyethylene terephthalate under the influence of high-power ion beam of nanosecond duration have been investigated. It has been established that at a single exposure of such a beam to polyethylene terephthalate, as well as for the majority of other polymers, pores are formed in a near-surface layer, however their quantity is much less. Significant differences begin to appear when the polymer is repeatedly irradiated with a high-power ion beam. For most polymers this leads to an increase in surface porosity and partial local destruction of the near-surface layer. Under such irradiation conditions, various spatial structures are formed on the polyethylene terephthalate surface, the type and sizes of which depend on the number of irradiation pulses. X-ray microanalysis of the near-surface layer showed a significant (1.4 times) decrease of oxygen content after ion irradiation. Irradiation of polyethylene terephthalate by high-power ion beam does not result in the formation of a thin carbon layer on its surface. The possible reasons of formation of such surface morphology under the action of high-power ion beam on polyethylene terephthalate have been considered.

Keywords: polyethylene terephthalate, high-power ion beam, surface morphology, periodic structures.