

УДК 538.975:539.24:54.03

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2024 г. В. С. Ковивчак^{а,*} С. А. Матюшенко^б

^аИнститут радиофизики и физической электроники ОНЦ СО РАН, Омск, 644024 Россия

^бОмский научный центр СО РАН, Омск, 644024 Россия

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 28.09.2023 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

Исследованы особенности формирования поверхностной морфологии хлорированного поливинилхлорида (чистого и с добавкой катализатора — ферроцена) при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности после предварительной (перед облучением) импульсной лазерной обработки поверхности полимера. Установлено, что морфология облученной мощным ионным пучком поверхности хлорированного поливинилхлорида после предварительной импульсной лазерной обработки поверхности существенно отличается от морфологии облученной мощным ионным пучком поверхности хлорированного поливинилхлорида после предварительной стационарной термической обработки. Предварительная импульсная лазерная обработка с нарастающей мощностью приводит к увеличению пористости поверхностного слоя чистого хлорированного поливинилхлорида после облучения мощным ионным пучком, в то время как предварительная стационарная термическая обработка этого полимера после облучения позволяет получить различную поверхностную морфологию, включая волокна (в том числе полимерные) разного диаметра. Предварительная стационарная термическая обработка хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) приводит к уменьшению диаметра образующихся под действием мощного ионного пучка углеродных нановолокон (при увеличении температуры обработки). При предварительной импульсной лазерной обработке наблюдали увеличение пористости обработанного слоя и небольшое увеличение доли образующихся нановолокон большего диаметра. Для объяснения полученных различий для импульсной лазерной и стационарной термической предварительной обработки проанализировано влияние скорости нагрева полимера на особенности разложения хлорированного поливинилхлорида.

Ключевые слова: хлорированный поливинилхлорид, мощный ионный пучок, морфология поверхности, углеродные нановолокна, предварительная импульсная лазерная термообработка.

DOI: 10.31857/S1028096024030127, **EDN:** HENTHV

ВВЕДЕНИЕ

Значительный интерес к формированию слоев наноструктурированного углерода на поверхности полимеров обусловлен возможностью использования таких двухслойных материалов для создания электродов гибких суперконденсаторов с высокой удельной емкостью. Для создания углеродных слоев на полимерах преимущественно используют импульсное лазерное излучение с различной длиной волны и длительностью импульса [1–4]. К настоящему времени исследовано

образование слоев наноструктурированного углерода на поверхности различных полимеров и их композиций [5–11].

К преимуществам импульсного лазерного воздействия нужно отнести возможность проведения процесса либо в инертной среде и даже на воздухе при атмосферном давлении (когда газообразные продукты разложения полимера защищают образующийся при высокой температуре углеродный слой от окисления). К одному из основных недостатков такого метода следует отнести высокую пространственную неоднородность распределе-

ния энергии пучка по его сечению, что приводит при сканировании таким пучком к существенной неоднородности углеродных слоев полученных на большой поверхности.

Альтернативой импульсному лазерному излучению в этом процессе может быть использование для этих целей импульсных электронных и ионных пучков. За счет большой площади сечения пучка (до сотен см²) они могут обеспечивать высокую производительность процесса формирования углеродных слоев при сохранении приемлемой неоднородности поверхностного слоя. При импульсном электронном облучении полимерных материалов (особенно с невысокой радиационной проводимостью) можно наблюдать эффекты зарядки поверхностного слоя, которые приводят к формированию сильно неоднородного углеродного слоя. Вследствие достаточно высокой зарядовой компенсации мощного ионного пучка (МИП) зарядка полимерных материалов при таком облучении является достаточно редким явлением. По сравнению с электронами аналогичной энергии, ионы (как правило, ионы углерода и протоны) имеют существенно меньший пробег в полимере, что наряду с низкой теплопроводностью полимера позволяет проводить модификацию поверхностного слоя тонкой полимерной пленки без ее существенной механической деформации.

Воздействие МИП на различные полимерные материалы было исследовано ранее [12, 13]. Морфологию поверхности при таком воздействии определяют следующие протекающие процессы: быстрый нагрев, плавление, испарение части поверхностного слоя, а также радиационно-термическое разложение полимера. Как правило, в чистых полимерных материалах разложение полимера при облучении МИП приводит к образованию в поверхностном слое различных видов пор, диаметр которых может меняться в существенном диапазоне. Глубина залегания пор может превышать глубину пробега ионов. Добавка некоторых органических и неорганических соединений ряда металлов в полимеры (прежде всего хлорполимеры) даже при однократном воздействии МИП приводит к образованию на его поверхности углеродных нановолокон [13–15]. Ранее было установлено, что на формирование углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) может влиять предварительная стационарная термообработка при температурах 100–200°C [16]. Для чистого ХПВХ такая обработка приводит при воздействии МИП к образованию на поверхности не пор, а волокон, диаметр которых уменьшается с увеличением температуры предварительной обработки.

В случае предварительной термообработки ХПВХ с добавкой ферроцена при облучении МИП диаметр и длина образующихся углеродных нановолокон также снижаются с ростом температуры термообработки. В проведенных ранее экспериментах температура предварительной термообработки не превышала 200°C, поскольку при более высоких температурах наблюдали отслоение полимерного слоя от стеклянной подложки и его сильную деформацию, что затрудняет исследование поверхностного слоя полимера. При обычно используемом в экспериментах термическом нагреве полимера со скоростью до 200°C/мин основная потеря массы ХПВХ (связанная с его дегидрохлорированием, термическим разложением) происходит в диапазоне температур 250–450°C [17, 18]. Следует отметить, что введение в этот полимер каталитической добавки (ферроцен и др.) несколько снижает температуру начала разложения (дегидрохлорирования) и способствует ускорению карбонизации ХПВХ [19, 20]. Однако по описанным выше причинам мы не можем достигнуть даже температуры начала интенсивного разложения ХПВХ. Более того, при импульсном облучении полимеров концентрированными потоками энергии (лазерное излучение, электронные и ионные пучки) скорость нагрева превышает указанную выше на 8–10 порядков, что затрудняет использование имеющихся для ХПВХ термогравиметрических кривых для анализа полученных результатов. Поэтому представляется интересным исследование именно высокоскоростного предварительного нагрева ХПВХ перед облучением МИП, которое реализовано с помощью импульсного лазера.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния предварительной высокоскоростной термической лазерной обработки на формирование наноструктурированного углерода на поверхности ХПВХ при воздействии МИП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ХПВХ, чистые или содержащие каталитическую добавку — ферроцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Содержание добавки составляло 10% от массы полимера. Образцы исследуемого ХПВХ были в виде тонких пленок (толщиной до 200 мкм), нанесенных на подложки из натрий-силикатного стекла из раствора этого полимера в тетрагидрофуране. На одну подложку одновременно наносили слои как чистого ХПВХ, так и с добавкой ферроцена (~0.5 площади подложки на каждый слой). После нанесения пленки образцы выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре и далее

в течение 2 ч при температуре до 70°C.

Предварительная лазерная обработка была выполнена на воздухе с использованием лазерного модуля NEJE N40630 (длина волны 450 нм, минимальная длительность импульса 10 мкс, оптическая мощность до 7.5 Вт, скорость перемещения лазерного луча по обрабатываемой поверхности до 1000 мм/мин). Облучение осуществляли по линиям, проходящим одновременно через слой ХПВХ (чистые и с добавкой ферроцена) и отстоящим друг от друга на 1 мм. На каждой последующей линии увеличение мощности излучения составляло ~ 5% от максимальной оптической мощности лазерного модуля.

Облучение образцов при комнатной температуре проводили на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) пучком ионов с энергией $E \approx 200$ кэВ при длительности импульса облучения $\tau = 60$ нс, диапазон плотностей тока 30–150 А/см², состав пучка – 70% C⁺ и 30% Н⁺. Оценочные значения пробега ионов в ХПВХ, используемые в эксперименте, составляют ~0.7 мкм для ионов углерода и ~4 мкм для протонов. Морфологию поверхности исследовали с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Учитывая низкую поверхностную проводимость ХПВХ, перед исследованием методом РЭМ на его поверхность методом магнетронного распыления наносили тонкий слой (~10 нм) платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении экспериментов исследовали морфологию облученной поверхности ХПВХ (чистого и с добавкой ферроцена) как в области предварительной лазерной обработки, так и вне этой области. Для чистого ХПВХ предварительная лазерная термообработка с мощностью ~5% от максимальной мощности (линия облучения 1) не приводит к каким-либо заметным изменениям поверхностного слоя, что свидетельствует о небольших температурах нагрева. На линии 2 (10% от максимальной мощности) при лазерном облучении наблюдали образование пор в поверхностном слое (рис. 1а). Облучение МИП приводит к образованию в этой области дополнительных пор меньшего диаметра (рис. 1б). Средний диаметр пор, образующихся в области лазерной обработки, оказался в 1.3 раза больше, чем средний диаметр пор вне области такой обработки. Вероятно, образование пор большего диаметра связано с более высокой температурой в этой

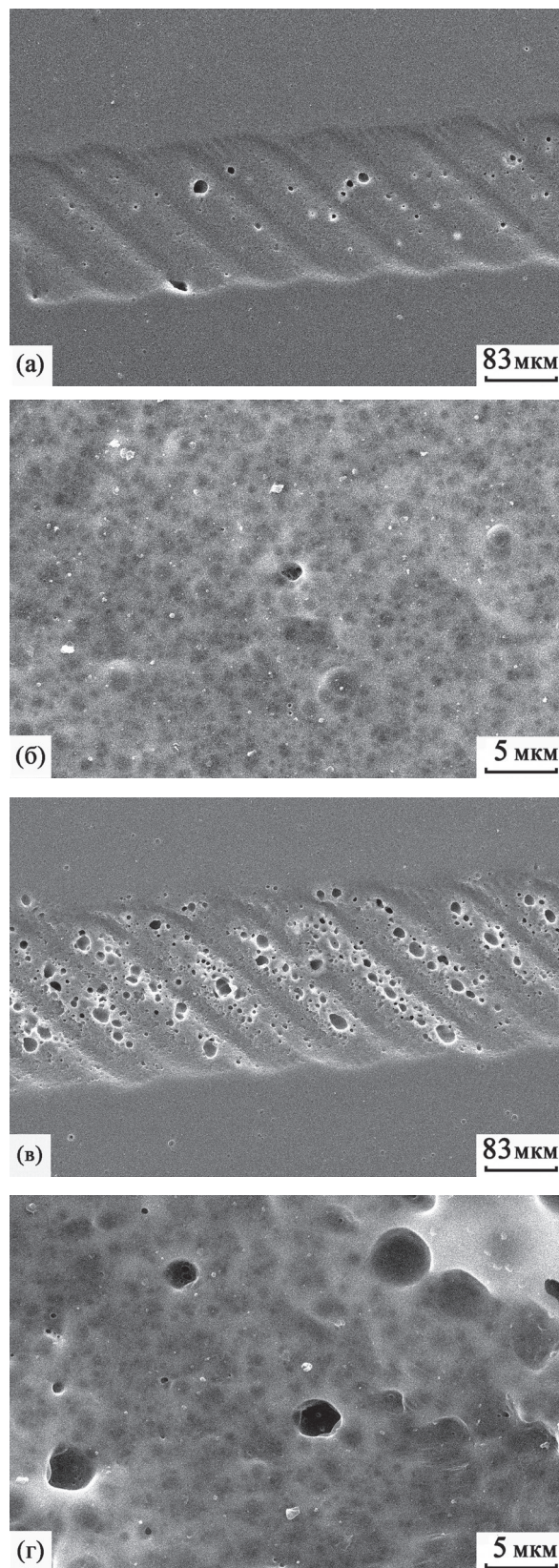


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности чистого ХПВХ после предварительной лазерной обработки (а, б – линия 2, в, г – линия 3) и однократного облучения МИП с плотностью тока 150 А/см².

области при облучении МИП из-за более низкой теплопроводности пористого слоя, образовавшегося после предварительной лазерной обработки. На линии облучения 3 характерно увеличение пористости и размера пор после предварительной лазерной обработки (рис. 1в). Облучение МИП вызывает образование дополнительных пор, среди которых увеличена доля пор с размером выше 1 мкм (рис. 1г). На линии лазерной обработки 4 характерно дальнейшее увеличение пористости обработанного слоя и увеличении доли крупных пор. На последующих линиях лазерной обработки наблюдали частичную карбонизацию полимера в области воздействия, что свидетельствует о достижении температуры не менее 450°C. Видно, что предварительная высокоскоростная лазерная термообработка чистого ХПВХ не приводит при облучении МИП к образованию какой-либо волокнистой структуры, характерной для облучения предварительно термообработанного ХПВХ при малых (стационарных) скоростях нагрева.

В отличие от чистого ХПВХ, предварительная лазерная термообработка ХПВХ с добавкой ферроцена приводит к образованию пор различного диаметра уже на линии облучения 1 (рис. 2а), что свидетельствует о каталитической роли ферроцена в процессе дегидрохлорирования ХПВХ, снижению температуры этого процесса. Следует отметить, что на участках полимера между порами после облучения МИП (рис. 2б) наблюдали образование углеродных волокон, существенная доля которых имела диаметр, больший по сравнению с нановолокнами, образующимися в необработанной лазерным излучением области. На линии облучения 2 наблюдали увеличение пористости поверхностного слоя после лазерной обработки при небольшом снижении доли волокон большого диаметра, образующихся при последующем воздействии МИП. Кардинальные изменения происходили на линии облучения 3 (рис. 2в). В области лазерной обработки наблюдали карбонизацию ХПВХ с добавкой ферроцена. В области обработки после воздействия МИП видны как нановолокна, так и наноленты (рис. 2г). Такая морфология характерна для случая воздействия МИП на графит [21]. Это свидетельствует о достижении температуры поверхностного слоя при лазерной обработке выше 1000°C. Видно, что и в случае предварительной высокоскоростной лазерной термообработки ХПВХ с добавкой ферроцена морфология поверхности образца после облучения МИП кардинально отличается от предварительно термообработанного ХПВХ с добавкой ферроцена при малых (стационарных) скоростях нагрева.

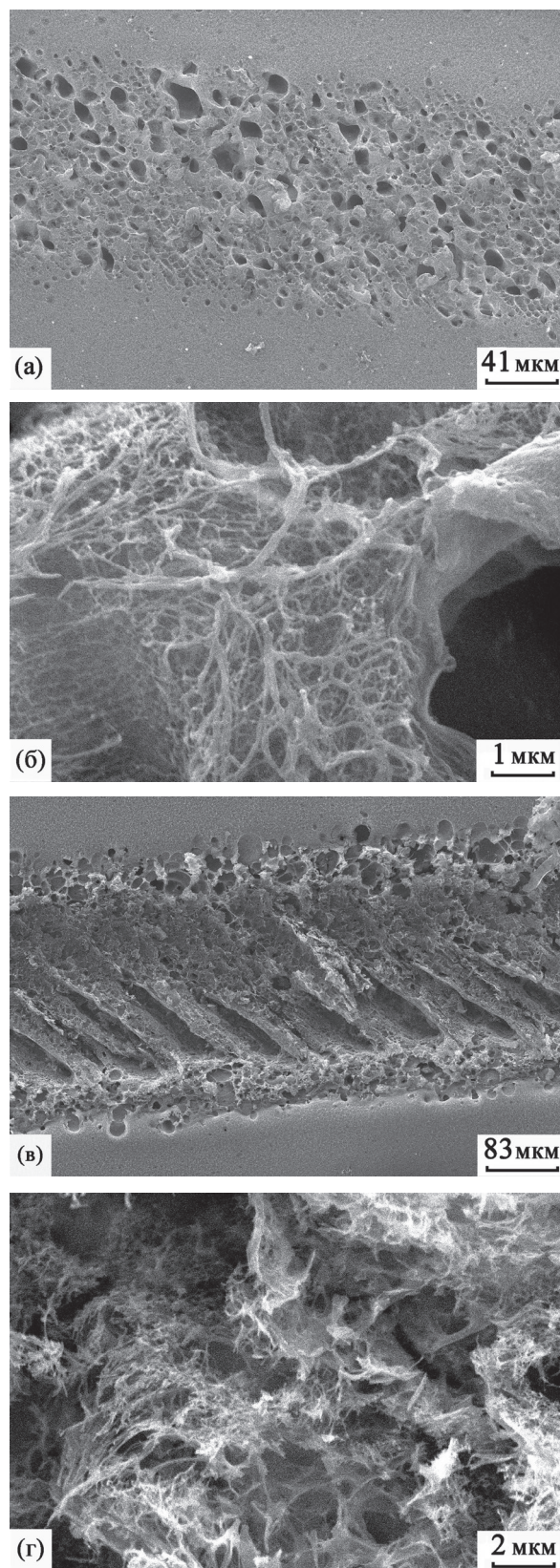


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после предварительной лазерной обработки (а, б — линия 1, в, г — линия 3) и однократного облучения МИП с плотностью тока 150 А/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что скорость предварительного нагрева как чистого ХПВХ, так и с добавкой ферроцена при последующем облучении МИП существенно влияет на морфологию поверхности облученного полимера. Предварительная термообработка с скоростью нагрева до 200°C/мин в диапазоне температур до 200°C приводит к образованию волокон как на чистом ХПВХ, так и с добавкой ферроцена. Более высокая температура обработки приводит к уменьшению диаметра образующихся волокон. При предварительной высокоскоростной лазерной обработке чистого ХПВХ не наблюдали образования какой-либо волокнистой структуры. В случае ХПВХ с добавкой ферроцена при облучении МИП существенная доля образующихся волокон имеют большой диаметр. Предположительно, что эти особенности влияния предварительной высокоскоростной термообработки на процессы карбонизации ХПВХ при последующем облучении МИП обусловлены сильным отличием гравиметрической кривой ХПВХ для таких скоростей нагрева от гравиметрической кривой ХПВХ для низких (стационарных) скоростей нагрева. При высоких скоростях импульсного нагрева существенную роль играет низкая теплопроводность полимера (в том числе и пористого полимерного слоя).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 124022500291-6). При выполнении работы было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F., Ye R., Samuel E.L.G., Yacaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // *Nat. Comm.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://www.doi.org/10.1038/ncomms6714>
2. Dai X., Wu J., Qian Z., Wang H., Jian J., Cao Y., Rummeli M.H., Yi Q., Liu H., Zou G. // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. 1601574. <https://www.doi.org/10.1126/sciadv.1601574>
3. Lamberti A., Serrapede M., Ferraro G., Fontana M., Perrucci F., Bianco S., Chiolerio A., Bocchini S. // *2D Mater.* 2017. V. 4. P. 035012. <https://www.doi.org/10.1088/2053-1583/aa790e>
4. Liu M., Wu J., Cheng H. // *Sci. China Technol. Sci.* 2022. V. 65. P. 41. <https://www.doi.org/10.1007/s11431-021-1918-8>
5. Liu F., Wang G., Ding X., Luo S. // *Composites Comm.* 2021. V. 25. P. 100714. <https://www.doi.org/10.1016/j.coco.2021.100714>
6. Delacroix S., Wang H., Heil T., Strauss V. // *Adv. Electron. Mater.* 2020. V. 6. P. 2000463. <https://www.doi.org/10.1002/aelm.202000463>
7. Rahimi R., Ochoa M., Ziaie B. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 16907. <https://www.doi.org/10.1021/acsami.6b02952>
8. 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>
9. Vivaldi F.M., Dallinger A., Bonini A., Poma N., Sembranti L., Biagini D., Salvo P., Greco F., Francesco F.D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. P. 30245. <https://www.doi.org/10.1021/acsami.1c05614>
10. Wang Y., Zhao Y., Qu L. // *J. Energy Chem.* 2021. V. 59. P. 642. <https://www.doi.org/10.1016/j.jechem.2020.12.002>
11. 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/acs.nano.1c01843>
12. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С. // *Письма в ЖТФ.* 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84. <https://www.doi.org/10.1134/S1063785016020103>
13. Ковивчак В.С. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2019. № 7. С. 69. <https://www.doi.org/10.1134/S0207352819070084>
14. Kovivchak V.S., Kryazhev Yu.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likhonobov V.A. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 448. P. 642. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.093>
15. Ковивчак В.С. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 4. С. 35. <https://www.doi.org/10.31857/S102809602004007X>
16. Ковивчак В.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В. // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2020. № 7. С. 47. <https://www.doi.org/10.31857/S1028096020070134>
17. Elakesh E.O., Hull, T.R. Price D., Carty P. // *J. Vinyl Additive Technol.* 2003. V. 9. P. 116. <https://www.doi.org/10.1002/vnl.10073>
18. Liebman S.A., Ahlstrom D.H., Quinn E.J., Geigley A.G., Meltjrey J.T. // *J. Polym. Sci: Part A-1* 1971. V. 9. P. 1921. <https://www.doi.org/10.1002/pol.1971.150090711>
19. Ozaki J.-I., Watanabe T., Nishiyama Y. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 1400. <https://www.doi.org/10.1021/j100109a024>
20. Yao K., Gong J., Zheng J., Wang L., Tan H., Zhang G., Yichao L., Na H., Chen X., Wen X., Tang T. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 17016. <https://www.doi.org/10.1021/jp4042556>
21. Han X.G., Miao S.M., Zhu X.P., Le M.K. // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 5425. <https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.024>

Effects of Laser Pretreatment on the Formation of Nanostructured Carbon on the Surface of Chlorinated Polyvinyl Chloride under High-Power Ion Beam Irradiation

V. S. Kovivchak^{1, *}, S. A. Matyushenko²

¹*Institute of Radiophysics and Physical Electronics, Omsk, Siberian Branch of RAS, Omsk, 644024 Russia*

²*Omsk Scientific Center, Siberian Branch of RAS, Omsk, 644024 Russia*

**e-mail: kvs_docent@mail.ru*

The features of formation of surface morphology of chlorinated polyvinyl chloride (pure and with the addition of the catalyst - ferrocene) under the influence of a high-power ion beam of nanosecond duration after the preliminary pulsed laser treatment of the polymer surface have been investigated. It was found that the morphology of the irradiated surface of chlorinated polyvinyl chloride after pulsed laser surface pretreatment differs significantly from the morphology of the irradiated surface of chlorinated polyvinyl chloride after a preliminary stationary heat treatment. For pure chlorinated polyvinyl chloride, pulsed laser pretreatment with increasing power leads to an increase in the porosity of the surface layer after high-power ion beam irradiation, whereas different surface morphologies, including fibers (including polymer fibers) of different diameters, can be obtained for the pre-stationary post-irradiation thermal treatment of this polymer. Pre-stationary thermal pretreatment of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) leads to a decrease in the diameter of formed carbon nanofibers (with an increase in the treatment temperature). During the pulsed laser pretreatment, an increase in the porosity of the treated layer and a slight increase in the proportion of nanofibers of larger diameter are observed. To explain the obtained differences for pulsed laser and stationary thermal pretreatment, the effect of polymer heating rate on the features of chlorinated polyvinyl chloride decomposition was analyzed.

Keywords: chlorinated polyvinyl chloride, high-power ion beam, surface morphology, carbon nanofibers, preliminary pulsed laser heat treatment.