

УДК 538.975:539.24:54.03

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

© 2022 г. В. С. Ковивчак^{а, *}, А. А. Парыгин^а

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

*e-mail: kvs_docent@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

После доработки 17.08.2021 г.

Принята к публикации 22.08.2021 г.

Исследовано влияние предварительного ультрафиолетового облучения на формирование углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена (10% от массы полимера) при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Ультрафиолетовое облучение обеспечивает частичное дегидрохлорирование поверхностного слоя хлорполимера, вызывая изменение его термодинамических свойств, и за счет этого влияет на формирование углеродных нановолокон при последующем облучении мощным ионным пучком. В отличие от термического дегидрохлорирования в воздушной среде, ультрафиолетовое облучение позволяет уменьшить температуру поверхностного слоя и тем самым снизить негативное влияние окисления хлорполимера. Рассмотрены возможные механизмы влияния предварительного ультрафиолетового облучения на формирование углеродных нановолокон на поверхности исследуемого хлорполимера.

Ключевые слова: хлорированный поливинилхлорид, ультрафиолетовое облучение, мощный ионный пучок, дегидрохлорирование, карбонизация, углеродные нановолокна.

DOI: 10.31857/S1028096022030116

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноструктуры, создаваемые на поверхности полимерных материалов, могут найти широкое применение для создания различных элементов устройств гибкой электроники [1–4]. Кроме того, свойства полимерных поверхностей, покрытых углеродным слоем, претерпевают существенные изменения. Значительно повышается устойчивость поверхности к действию растворителей и агрессивных химических сред, увеличивается электропроводность, увеличивается площадь поверхности, что позволяет их использовать и в других областях [5–8]. Традиционно для формирования углеродного слоя на поверхности полимеров используют импульсное лазерное излучение [9, 10]. Однако малый диаметр лазерного пучка не позволяет достичь высокой однородности формируемого углеродного слоя даже при переменной фокусировке излучения на поверхности [11]. Поэтому мощный ионный пучок (МИП), имеющий большое сечение (~ 10 см²), является альтернативой импульсному лазерному излучению. Малое время ввода энергии пучка в сочета-

нии с низкой теплопроводностью полимера обеспечивают высокую объемную плотность энергии, выделяющейся в тонком поверхностном слое. Это приводит к быстрому нагреву поверхностного слоя до высоких температур и трансформации полимера в углеродный материал. Процессы пиролиза, которые определяют трансформацию полимера в углерод, достаточно хорошо изучены при небольших скоростях нагрева (до $\sim 100^\circ\text{C}/\text{мин}$), однако практически не изучены для случая наносекундного нагрева со скоростями до $\sim 10^8^\circ\text{C}/\text{с}$. Это затрудняет интерпретацию данных по высокоскоростной трансформации полимеров в углеродный материал [12].

Ранее было продемонстрировано, что процесс образования углеродных нановолокон на хлорированном поливинилхлориде (ХПВХ) под действием МИП наблюдается при добавлении в полимер железосодержащих соединений [13, 14]. На первой стадии, по-видимому, происходит дегидрохлорирование по ионному механизму, которое приводит к образованию сопряженной структуры двойных связей, а на второй стадии со-

седние цепи сшиваются по реакции Дильса–Альдера [15]. Чередование этих реакций приводит к образованию полиароматических фрагментов, однако вследствие малого времени воздействия МИП не успевает образоваться достаточно правильная структура [16].

Ранее было установлено, что предварительная термическая обработка существенно влияет на геометрические параметры углеродных нановолокон, образующихся на поверхности хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) при облучении МИП [17]. Вероятно, это связано с частичным дегидрохлорированием и (в некоторых случаях) межцепной сшивкой полимера. Даже незначительное локальное предварительное дегидрохлорирование позволит нам иметь на старте процесса точки, в которых реакция термического дегидрохлорирования будет протекать проще [15, 16]. Поскольку время воздействия МИП на пленку в процессе облучения крайне мало, это может привести к повышению кристаллического качества образующихся углеродных наноструктур, однако, с другой стороны, неясно, как повлияет снижение количества газообразных продуктов разложения полимера на рост углеродных нановолокон [18]. При термическом дегидрохлорировании в воздушной среде процессы окисления могут оказать негативное влияние на качество получаемого углеродного материала.

Можно предположить, что, в отличие от термического дегидрохлорирования в воздушной среде, ультрафиолетовое облучение позволит понизить температуру поверхностного слоя и тем самым снизить негативное влияние окисления хлорполимера. Также воздействие такого излучения может оказаться благоприятным для протекания дальнейшей карбонизации при облучении, поскольку из-за большей случайности в локализации мест разрыва связей образуется большое количество центров-затравок для распространения реакции по цепи [19, 20].

Целью настоящей работы является оценка влияния предварительного ультрафиолетового облучения на формирование углеродных нановолокон на поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена (~10% от массы полимера) при воздействии МИП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои ХПВХ, содержащие каталитическую добавку ферроцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Содержание добавки составляло 10% от массы полимера. Образцы исследуемого полимера были в виде тонких пленок (толщиной 5–50 мкм), нанесенных на подложки из натрий-силикатного стекла из раствора полимера в тетрагидрофуране или ацетоне.

После нанесения пленки 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 далее в течение 2 ч при температуре 70°C.

УФ-облучение образцов проводили с использованием ртутной лампы сверхвысокого давления типа ДРШ 250-3 (спектр излучения 300–600 нм, основная линия в УФ-области 365 нм) в воздушной среде, излучение лампы не подвергалось какой-либо фильтрации. Время облучения составляло 0.5, 1, 2 и 4 ч. Температура образца при УФ-облучении с максимальной длительностью не превышала 70°C.

Облучение образцов проводилось на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) пучком ионов: энергия $E \approx 200$ кэВ, длительность импульса облучения $\tau = 60$ нс, диапазон плотностей тока 50–150 А/см², состав пучка – 70% C^+ и 30% H^+ . Оценочные значения пробегов используемых в эксперименте ионов в ХПВХ составляют около 0.7 мкм для ионов углерода и около 4 мкм для протонов.

Для сравнения часть образцов перед облучением МИП подвергали предварительной термической обработке при температуре 100°C в течение 1 ч в воздушной среде. Ряд образцов (контрольные образцы) не подвергались ни предварительному ультрафиолетовому облучению, ни термообработке перед облучением МИП.

Морфологию поверхности исследовали с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (сканирующий электронный микроскоп JSM – 6610LV, JEOL с рентгеновским энергодисперсионным анализатором Inca – 350). Перед РЭМ-исследованием на поверхность ХПВХ, имеющую низкую электропроводность, наносили тонкий слой (~10 нм) платины.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуально предварительная обработка образцов УФ-излучением даже в течение получаса приводит к потемнению полимера до коричневого, почти черного цвета. Из приведенных ранее исследований [12] известно, что при облучении МИП хлорполимера, не подвергавшегося предварительной обработке, на поверхности образуется густая сеть аморфных углеродных нановолокон, диаметр которых составляет несколько десятков нанометров (рис. 1а). Из рис. 1б и 1в видно, что оба варианта предварительной обработки приводят к изменению морфологии поверхности облученного полимера. Нагрев до 100°C ведет к заметному утолщению нановолокон и уменьшению их количества, появляются отчетливо видимые на

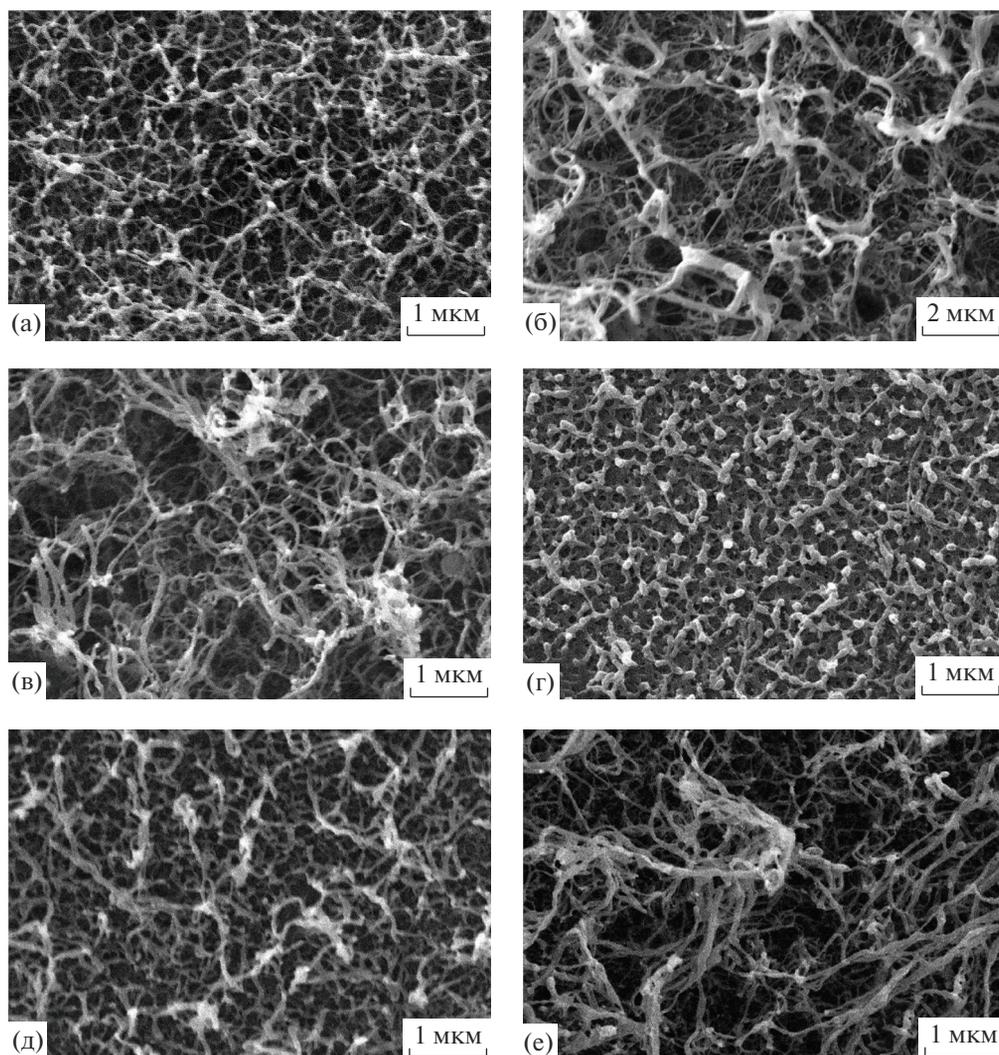


Рис. 1 РЭМ-изображение поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена, облученных МИП: а – без предварительной обработки, б – после термообработки при 100°С, в–е – после облучения ультрафиолетом в течение 0,5, 1, 2, 4 ч соответственно.

фото узлы, в которых крупные волокна накладываются друг на друга или срastaются (рис. 1б). Более высокие температуры предварительной термообработки не использовали, поскольку они вызывают сильное подавление роста нановолокон, что затрудняет корректное сравнение воздействия УФ-излучения и термообработки. При воздействии МИП на полимер, предварительно подвергнутый УФ-облучению в течение 0,5 ч, образуется морфология (рис. 1в), визуально похожая на морфологию облученной поверхности, предварительно подвергнутой термообработке при 100°С. Но при этом заметного снижения количества нановолокон не наблюдается. УФ-облучение в течение 1 ч способствует формированию при воздействии МИП более коротких и толстых волокон: средняя длина нановолокон снижается с 450 до 400 нм, при этом среднее отношение дли-

ны волокна к его диаметру снижается с 9,5 до 7,8 (рис. 1г). Увеличение времени УФ-облучения до 2 ч вызывает образование поверхностной морфологии, подобной для получасового облучения (рис. 1д). Воздействие МИП на поверхность полимера УФ-облучения в течение 4 ч вызывает формирование более длинных волокон (рис. 1е), число которых мало по сравнению с меньшими временами УФ-облучения.

На рис. 2 показаны гистограммы распределения нановолокон по диаметру для различных режимов предварительной обработки. Приведенные гистограммы показывают приблизительно одинаковую тенденцию: наблюдается единственный максимум, после которого количество волокон существенно снижается. При УФ-облучении в течение 1 ч максимум является слабовыраженным. Поскольку этот вариант существенно отли-

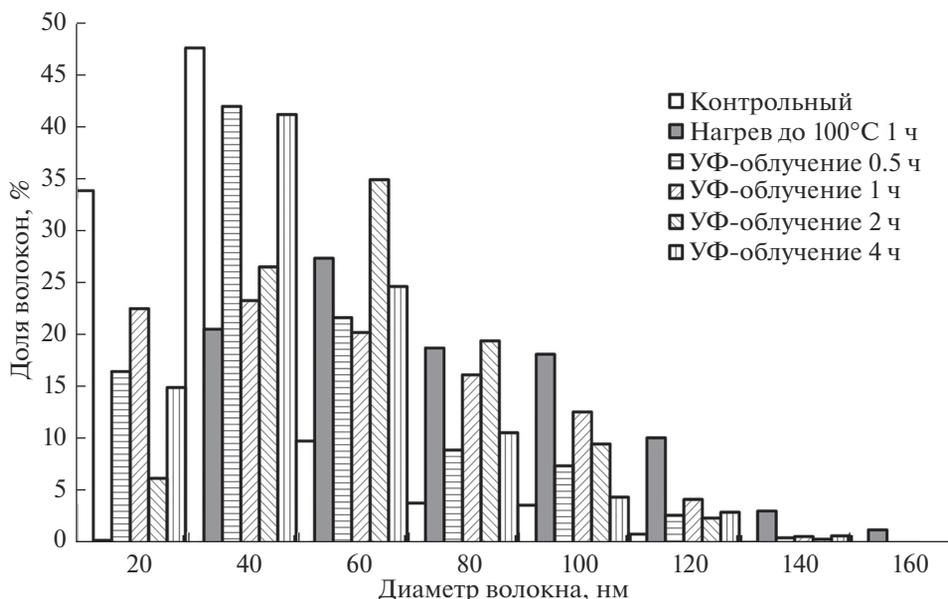


Рис. 2 Гистограммы распределения волокон по диаметру для различных режимов предварительной обработки.

чается от всех остальных, то требуются дополнительные исследования для выяснения природы поведения этого максимума. Из приведенных гистограмм видно, что как УФ-облучение, так и термообработка приводят к существенному изменению распределения нановолокон по диаметру. Наибольшее смещение максимума наблюдается для двухчасового УФ-облучения, для термообработки при 100°C смещение несколько меньше. При этом все распределения становится более широкими, хотя для контрольного образца максимум достаточно узкий. Для всех видов предварительного воздействия наблюдается резкое, по сравнению с контрольным образцом, снижение количества волокон в области диаметров до 30 нм. Вероятно, предварительное дегидрохлорирование изменяет термодинамические и вязкостные характеристики поверхностного слоя хлорполимера, при которых рост тонких волокон затруднен.

В таблице 1 представлены параметры образующихся нановолокон при исследуемых режимах их получения. Наиболее вероятный диаметр воло-

кон увеличивается на ~20 нм при нагреве или облучении в течение 2 ч. Это смещение обусловлено не увеличением числа толстых волокон (в диапазоне 50–70 нм), а снижением числа более тонких волокон (в интервале 30–40 нм). Для выяснения природы этого эффекта требуются дополнительные исследования. В отличие от наиболее вероятного, средний диаметр нановолокон после УФ-облучения претерпел значимое изменение и увеличился примерно в полтора раза при всех временах облучения, а при нагревании – даже вдвое. При малых временах УФ-облучения средняя длина волокон не претерпевает существенных изменений, однако при увеличении времени воздействия до двух и более часов волокна удлиняются примерно на четверть, а при нагревании – почти вдвое. Все это в совокупности приводит к увеличению суммарной площади поверхности углеродных нановолокон. Связано это, по всей видимости, с тем, что предварительное УФ-облучение образца способствует упрощению протекания реакции термического дегидрохлорирования при облучении МИП. В то же время в сравнении с нагревом важно от-

Таблица 1. Параметры образующихся волокон при различных режимах предварительной обработки

Параметр	Контрольный	100°C 1 ч	УФ 0.5 ч	УФ 1 ч	УФ 2 ч	УФ 4 ч
Наиболее вероятный диаметр, нм	30–50	50–70	30–50	30–50	50–70	30–50
Средний диаметр, нм	40	90	60	65	60	60
Средняя длина, нм	470	950	460	400	550	530
Количество волокон на единицу площади, мкм ⁻²	18	5	17	14	14	18

метить, что при УФ-облучении не произошло кардинального изменения концентрации волокон на поверхности полимера, которое (в случае нагрева предположительно) было связано с отрицательным влиянием процессов окисления на характеристики хлорполимера и упорядоченный рост нановолокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что предварительное УФ-облучение является более предпочтительным для стимулирования процесса дегидрохлорирования хлорполимера, чем термообработка на воздухе, поскольку не подразумевает действия высоких температур и позволяет избежать негативных последствий окисления. Температура образца при УФ-облучении с максимальной длительностью не превышала 70°C, что не достаточно для протекания процесса термического дегидрохлорирования. Варьируя длительность УФ-облучения, можно в некоторых пределах менять распределение по диаметру и длину нановолокон, что может быть использовано для синтеза углеродных нановолокон с заданными геометрическими характеристиками. Во всех случаях наблюдается увеличение площади поверхности за счет поверхности углеродных нановолокон, что может быть востребовано для создания различных малогабаритных сенсоров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Конфликт интересов: авторы 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., Yasaman M.J., Yakobson B.I., Tour J.M. // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 5714. <https://doi.org/10.1038/ncomms6714>
2. Dai X., Wu J., Qian Z., Wang H., Jian J., Cao Y., Rumteli M.H., Yi Q., Liu H., Zou G. // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. e1601574. <https://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. № 4. P. 035012. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa790e>
4. Lamberti A., Clerici F., Fontana M., Scaltrito L. // *Advanced Energy Materials.* 2016. V. 6. № 10. P. 1600050. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600050>
5. Peng Z., Lin J., Ye R., Samuel E. L., Tour J. M. // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2015. V. 7. № 5. P. 3414. <https://doi.org/10.1021/am509065d>
6. Свиридов Д.В. // *Успехи химии.* 2002. Т. 71. № 4. С. 363. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n04ABEH000710>
7. Lamberti A., Perrucci F., Caprioli M., Serrapede M., Fontana M., Bianco S., Ferrero S., Tresso E. // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. № 17. P. 174002. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6615>
8. Сальникова П.Ю. Разработка и исследование свойств электропроводящих углероднаполненных волокон и композитов: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. Санкт-Петербург: СПбГУТД, 2014. 142 с.
9. Zhang Z., Song M., Hao J., Wu K., Li C., Hu C. // *Carbon.* 2018. V. 127. P. 287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.014>
10. Kothuru A., Goel S. // *Flex. Print. Electron.* 2020. № 5. P. 042001. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/abb930>
11. Chyan Y., Ye R., Li Y., Singh S.P., Arnusch C.J., Tour J.M. // *ACS Nano.* 2018. V. 12. P. 2176. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08539>
12. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г. // Взаимодействие излучений с твердым телом. Interaction of Radiation with Solids: материалы 12-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 19–22 сент. 2017 г. Минск: Изд. центр БГУ, 2017. С. 56–57.
13. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запезалова Е.С. // Письма в журн. технической физики. 2016. Т. 42. № 3. С. 84.
14. Ковичак В.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 4. С. 35. <https://doi.org/10.31857/S102809602004007X>
15. Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. М.: Химия, 1979. 232 с.
16. Стренихеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1976. 440 с.
17. Ковивчак В.С., Арбузов А.Б., Тренихин М.В. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 7. С. 47. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070134>
18. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С. Особенности воздействия мощного ионного пучка на тонкие слои полимеров, нанесенные на массивные подложки // Взаимодействие излучений с твердым телом. Interaction of Radiation with Solids: материалы 11-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 2015 г. Минск: Изд. центр БГУ, 2015. С. 305–307.
19. Decker C., Balandier M. // *Die Makromolekulare Chemie Rapid Communications.* 1980. V. 1. № 6. P. 389. <https://doi.org/10.1002/marc.1980.030010608>
20. Shimoyama M., Niino H., Yabe A. // *Die Makromolekulare Chemie. Macromolecular Chemistry and Physics.* 1992. V. 193. № 3. P. 569. <https://doi.org/10.1002/macp.1992.021930301>

Influence of UV Pre-Irradiation on the Formation of Carbon Nanofibers on the Surface of Chlorinated Polyvinyl Chloride under the Action of a High Power Ion Beam

V. S. Kovivchak^{1, *}, A. A. Parygin¹

¹Dostoevsky Omsk State University, Omsk, 644077 Russia

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

The influence of preliminary UV irradiation on the formation of carbon nanofibers on the surface of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene (10% of the polymer mass) under the action of a high power ion beam of nanosecond duration was studied. Ultraviolet irradiation provides partial dehydrochlorination of the chloropolymer surface layer, causing a change in its thermodynamic properties, and due to this affects the formation of carbon nanofibers during subsequent irradiation with a high power ion beam. In contrast to thermal dehydrochlorination in air, ultraviolet irradiation makes it possible to reduce the temperature of the surface layer and thus reduce the negative effect of chloropolymer oxidation. The possible mechanisms of the influence of preliminary ultraviolet irradiation on the formation of carbon nanofibers on the surface of the chloropolymer under study are considered.

Keywords: chlorinated polyvinyl chloride, ultraviolet irradiation, high power ion beam, dehydrochlorination, carbonization, carbon nanofibers.