

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРПОЛИМЕРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак^{1, 2)}, Ю.Г. Кряжев^{2, 3)}

¹⁾Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского,
пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия, kvs@univer.omsk.su

²⁾Омский научный центр СО РАН, пр. Маркса 15, 644024 Омск, Россия, carbonfibre@yandex.ru

³⁾Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
ул. Нефтезаводская 54, 644040 Омск, Россия

Проведено сравнительное исследование воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на тонкие слои хлорполимеров - хлорированного поливинилхлорида и поливинилхлорида, содержащие каталитическую добавку (ферроцен). При воздействии мощного ионного пучка на хлорполимеры обнаружено образование на их поверхности углеродных нановолокон, диаметр и длина которых зависит от вида полимера и условий облучения. Так, для хлорированного поливинилхлорида характерный диаметр волокон составляет 70 нм, а длина до 10 мкм. Для поливинилхлорида эти параметры составляют соответственно 50 и до 1 мкм. Обсуждены возможные механизмы образования углеродных наноструктур при воздействии мощного ионного пучка на слои исследованных хлорполимеров.

Введение

Трансформация тонких слоев полимерных материалов в слои наноструктурированного углерода за счет термического воздействия [1] представляет большой интерес для применения в электронике [2, 3]. Такие слои могут использоваться для создания различных гибких газовых сенсоров и микросуперконденсаторов. Термическое воздействие может быть реализовано за счет импульсных ионных, электронных пучков и лазерного излучения.

Целью настоящей работы является исследование воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на тонкие слои промышленных хлорполимеров (хлорированного поливинилхлорида и поливинилхлорида), содержащих каталитическую добавку.

Основная часть

В качестве объектов исследования выбраны тонкие слои промышленных хлорполимеров, растворимых в тетрагидрофуране: хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и поливинилхлорида (ХПВ). Выбор хлорполимеров обусловлен тем, что эти полимеры легко подвергаются дегидрохлорированию с образованием реакционноспособных полимеров с системой сопряжения, склонных к формированию углеродных структур [4]. В качестве каталитической добавки в полимеры использовали ферроцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) в количестве до 10 мас. %. Слои хлорполимеров наносили из разбавленных растворов полимеров в тетрагидрофуране на подложки из монокристаллического кремния, ситалла СТ-50. Толщина полимерных пленок, как правило, не превышала 20 мкм.

Облучение проводилось на ускорителе «Темп» ионным пучком (70% C^+ и 30% H^+) с $E=200$ кэВ, $\tau=60$ нс, в диапазоне плотностей тока $j=20\text{--}150$ А/см². Морфологию поверхности и состав образцов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (JSM-6610LV, "JEOL" с энергодисперсионным анализатором

Inca-350). На поверхность полимеров, имеющих низкую проводимость, перед электронно-микроскопическим исследованием наносился тонкий (~ 10 нм) слой платины. Интерпретацию данных энергодисперсионного анализа (ЭДА), усредненных по облучаемой поверхности, проводили с учетом особенностей такого анализа для тонких пленок на массивных подложках.

Для используемого в работе пучка оценка величин пробегов в исследуемых полимерах дает для ионов углерода ~ 0.7 мкм и протонов ~ 3.5 мкм. При этом можно считать, что основная часть объемного энерговыведения обеспечивается ионами углерода, а протоны обеспечивают небольшое энерговыведение на больших глубинах. С учетом малого времени ввода энергии (60 нс), низкой теплопроводности полимеров и малой глубины энерговыведения это приводит к значительному росту температуры поверхностного слоя, приводящего к разложению полимера и его трансформации в углеродный материал.

Однократное воздействие МИП с $j \sim 100$ А/см² на пленки ХПВХ с добавкой ферроцена, нанесенные на все виды используемых в работе подложек приводит к образованию на поверхности пленки жгутов углеродных нановолокон [5]. Особенностью этих волокон является то, что они, в основном, ориентированы вдоль поверхности полимера. Характерный диаметр волокон составляет 80 нм, а длина до 10 мкм. В предположении, что волокна растут только во время действия ионного пучка (когда возникают высокие температуры в поверхностном слое) можно оценить максимальную скорость роста таких углеродных волокон. Она составляет ~ 160 мкм/мкс. Это на несколько порядков превышает скорость роста углеродных наноструктур при известных способах синтеза. Высокая скорость роста таких волокон благоприятствует росту аморфных углеродных нановолокон, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). ХПВХ является более реакционноспособным полимером по сравнению с ПВХ. Поэтому представляет интерес оценить влияние реакционной

способности полимера на формирование углеродных нановолокон.

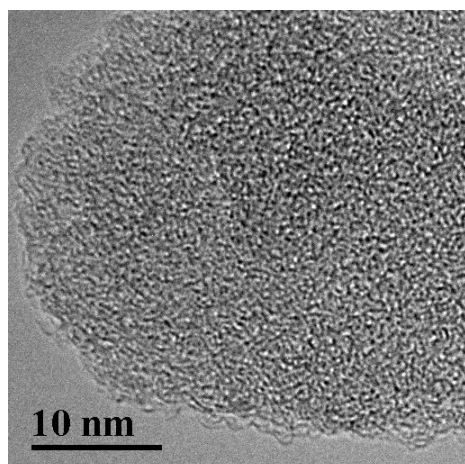


Рис. 1. ПЭМ изображение фрагмента углеродного волокна, полученного на поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после воздействия МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$

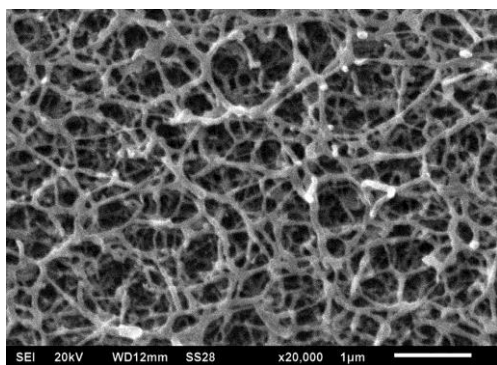


Рис. 2. Поверхность ПВХ с добавкой 10% ферроцена после воздействия МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$

Воздействие МИП на ПВХ, содержащий добавку ферроцена так же приводит к формированию на его поверхности углеродных нановолокон (рис. 2). В отличии от ХПВХ при сопоставимых условиях облучения МИП на ПВХ значительно

реже наблюдается разветвление волокон, хотя волокна также преимущественно расположены вдоль облучаемой поверхности. Образующиеся на ПВХ волокна имеют меньший характерный диаметр (60 нм) и меньшую максимальную длину ($< 1 \text{ мкм}$). Слой полимера, расположенный под слоем углеродных волокон содержит большее количество пор по сравнению с ХПВХ. Наблюдаемые различия в параметрах образующихся волокон, вероятно, связаны как с разной реакционной способностью этих полимеров, так и с отличием их теплофизических параметров. В то же время можно считать, что в обоих случаях прекурсором для образования углеродных волокон является обогащенный углеродом остаток, образующийся при термораспаде полимеров, а катализатором – наночастицы железа, образовавшиеся при разложении ферроцена.

Закключение

Воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на тонкие слои исследованных хлорполимеров (ХПВХ и ПВХ) приводит к формированию на их поверхности массивов углеродных нановолокон, размер которых зависит как от вида полимера, так и от режимов облучения ионным пучком. Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что образующиеся при таком воздействии волокна имеют аморфную структуру. Предположено, что такая структура обусловлена высокой скоростью роста волокон (до 160 мкм/мкс).

Список литературы

1. Lin J., Peng Z., Liu Y., Ruiz-Zepeda F. et al. // Nature communications. 2014. V. 5. P. 5714.
2. Kurra N., Hota M.K., Alshareef H.N. // Nano Energy. 2015. V. 13. P. 500–508.
3. Kim M.S., Hsia B., Carraro C., Maboudian R. // Carbon. 2014. V. 74. P. 163–169.
4. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. // Химия твердого топлива. 2012. Вып. 5. С. 54–61.
5. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Запелова Е.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 3. С. 84.

FORMATION OF NANOSTRUCTURED CARBON ON A SURFACE OF CHLORINATED POLYMERS UNDER THE ACTION OF A HIGH POWER ION BEAM OF NOSECOND DURATION

V.S. Kovivchak^{1, 2)}, Yu.G. Kryazhev^{2, 3)}

¹⁾Omsk State University, 55a Mira ave., 644077 Omsk, Russia, kvs@univer.omsk.su

²⁾Omsk Scientific Center of SB RAS, 15 Marks ave., 644024 Omsk, Russia, carbonfibre@yandex.ru

³⁾Institute of Hydrocarbons Processing of SB RAS, 54 Neftezhavodskaya str., 644040 Omsk, Russia

A comparative study of the effect of a high power ion beam of nanosecond duration on thin layers of chlorinated polymers - chlorinated polyvinylchloride and polyvinyl chloride, containing a catalytic additive (ferrocene) was carried out. At irradiation such polymers by high power ion beam carbon nanofibers are formed on its surface. The diameter and length of nanofibers depends on the type of polymer and the irradiation conditions. So for chlorinated polyvinyl chloride, the characteristic fiber diameter is 40-200 nm, and the length is up to 10 μm . For polyvinylchloride, these parameters are respectively xx-xx and xx μm . Possible mechanisms of formation of carbon nanostructures under the action of a high power ion beam on the layers of the investigated chlorinated polymers are discussed.