

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.С. Ковивчак
Омский научный центр СО РАН,
пр. Маркса 15, Омск 644024, Россия, kvs_docent@mail.ru

Представлен анализ результатов исследования воздействия мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности на различные полимерные материалы. В отличие от достаточно хорошо исследованных металлов, сплавов, полупроводников и менее исследованных неорганических диэлектриков, полимерные материалы исследованы довольно слабо. Это связано, в том числе и с более сложным характером взаимодействия МИП с полимерами. К процессам плавления, испарения, кипения, характерным для проводящих материалов, у полимеров дополнительно присутствуют процессы химического разложения полимера и, в некоторых случаях, зарядка полимера МИП. Рассмотрено воздействие МИП на различные полимерные материалы и наблюдаемые изменения их поверхностной морфологии и элементного состава поверхностного слоя. Обсуждены возможные механизмы происходящих процессов.

Ключевые слова: мощный ионный пучок; полимеры; поверхностная морфология; элементный состав; карбонизация; углеродные нановолокна.

EFFECTS OF A HIGH-POWER ION BEAM OF NANOSECOND DURATION ON POLYMERIC MATERIALS

V.S. Kovivchak
Omsk Scientific Center Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
24 Marx Ave., 644024 Omsk, Russia, kvs_docent@mail

An analysis of the results of studies of the effect of a high power ion beam (HPIB) of nanosecond duration on various polymeric materials is presented. In contrast to sufficiently well studied metals, alloys, semiconductors and less studied inorganic dielectrics, polymeric materials have been studied rather poorly. This is due, among other things, to the more complex nature of the interaction of a HPIB with a polymer. Chemical decomposition of polymers and, in some cases, charging of polymers by HPIB are in addition to melting, vaporizing, and boiling processes that are typical for conducting materials. The effect of HPIB on various polymer materials and the observed changes in their surface morphology and in the elemental composition of the surface layer are considered. The possible mechanisms of the processes are discussed.

Keywords: high-power ion beam; polymers; surface morphology; elemental composition; carbonization; carbon nanofibers.

Введение

Исследования воздействия МИП на различные металлы и сплавы проводятся достаточно давно, и накоплен большой объем данных об этом взаимодействии [1]. В плане моделирования протекающих процессов имеются модели, которые достаточно хорошо описывают процессы нагрева металла таким пучком, его плавление и, в ряде случаев, испарение. Имеются трудности с моделированием развития гидродинамической неустойчивости на расплавленной поверхности металла

под действием паров испаряющегося материала. Для полупроводниковых и неорганических диэлектрических материалов при воздействии МИП дополнительно наблюдается разрушение поверхностных слоев, в силу хрупкости этих классов материалов, моделирование, которого также представляет существенные трудности. Для большинства оксидных диэлектриков в поверхностном слое после облучения наблюдается так же существенное снижение концентрации летучих компонент материала (прежде всего кислорода), свя-

занное с разложение оксида под действием МИП. По этому классу материалов выполнено меньшее число работ.

Наименее изученным классом материалов при воздействии МИП являются органические полимеры [2]. Для большинства из них характерны малые температуры плавления, испарения и разложения, низкая теплопроводность. Теплофизические параметры полимеров существенно зависят от температуры. Так, скорость разложения полимера (потеря массы) может резко увеличиться при небольшом росте температуры. Известные на сегодня гравиметрические кривые для полимеров сняты при скорости нагрева, не превышающей 200-300°C/мин. При воздействии МИП реализуются скорости нагрева полимера на 8-10 порядков выше. Поэтому неясно, насколько эти кривые достоверны для воздействия МИП. Есть единичные работы по моделированию процессов воздействия МИП на полимеры, но они не учитывают разложения полимера. Обобщение данных по воздействию МИП на полимеры представляется важным для дальнейшего исследования этого класса материалов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследований выбраны как тонкие слои полимеров, нанесенные на подложки из натрий-силикатного стекла, так и тонкие пластинки полимера. Исследованы полимеры, обладающие различными термодинамическими параметрами: полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ), хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиимид. Облучение проводили на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) ионным пучком (30% H⁺ и 70% C⁺) с E≈200 кэВ, длительностью импульса облучения τ=60 нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см². Морфологию поверхности и состав поверхностных слоев исследовали с помощью сканирующей (JSM-6610LV, “JEOL”) электронной мик-

роскопии (СЭМ). На поверхность полимерного слоя перед СЭМ исследованием наносили тонкий слой (~ 10 нм) платины.

Результаты и их обсуждение

Несмотря на небольшие различия в термодинамических параметрах полимеров изменения в их поверхностных слоях после облучения могут существенно отличаться. Для большинства полимеров характерно образование пор в поверхностном слое после облучения. Облучение ПММА показало, что наряду с порами наблюдается и частичное разрушение поверхностного слоя (рис. 1а). Это было связано как с высокой хрупкостью ПММА, так и высоким давлением образующихся газообразных продуктов. ПММА относится к полимерным материалам, которые при нагреве не испаряются, а деполимеризуются, создавая большое давление мономера над облучаемой поверхностью.

Для хлорполимеров, включая ПВХ, ХПВХ, так же характерно интенсивное порообразование в поверхностном слое при облучении МИП. При этом, вероятно, температура, при которой наступает интенсивное испарение хлорполимера, оказывается ниже температуры, при которой происходит разложение хлорполимера. Если бы разложение наступало раньше испарения, то на поверхности бы образовывался углеродный слой (как конечный продукт разложения). Однако, если в хлорполимер добавить соединение железа, например, ферроцен, который является катализатором процесса дегидрохлорирования, то температура начала разложения снизится и станет меньше температуры испарения. В результате этого на поверхности облученного хлорполимера образуется тонкий углеродный слой [3], содержащий углеродные нановолокна (рис. 1б).

Исследование воздействия МИП на ПЭТ показало, что в отличие от остальных полимеров образование пор в поверхностном слое у него минимально.

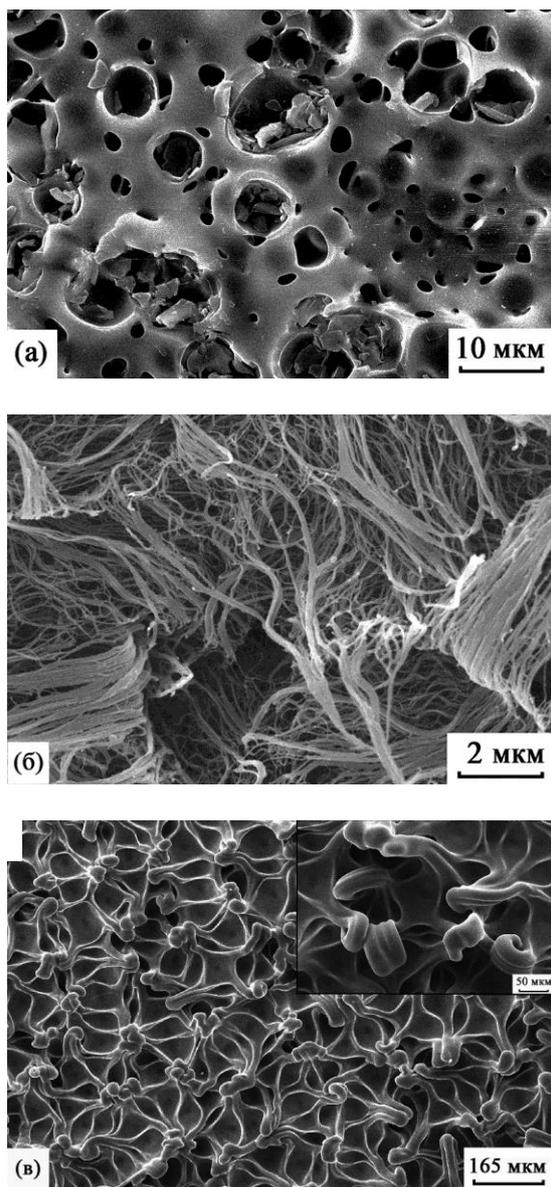


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности полимеров после облучения МИП с плотностью тока 150 А/см²: ПММА, 1 имп. (а), ХПВХ+ферроцен, 1 имп. (б) и ПЭТ, 15 имп. (в)

При росте числа импульсов облучения (>10) на его поверхности формируется сложная система квазипериодических выступов сложной формы (рис. 1в). Вероятно, на первых импульсах облучения происходит модификация свойств облученного ПЭТ, а формирование выступов происходит из расплава полимера с фиксацией

при охлаждении. Добавляя в ПЭТ полимерные присадки можно полностью подавить образование такого рельефа.

При воздействии МИП на высокотемпературный полимер - полиимид - на его поверхности могут образовываться тонкие углеродные нановолокна без добавления какого-либо катализатора. При этом на поверхности полиимида сложно получить однородный углеродный слой, вероятно, из-за зарядки полиимида ионным пучком. Это связано с низкой радиационной проводимостью полиимида.

Заключение

Анализ результатов исследования воздействия МИП на различные полимеры показал, что морфология облученной поверхности в значительной степени зависит не от термодинамических свойств необлученного материала, а от изменения его свойств в процессе облучения уже первым импульсом МИП.

Работа частично выполнена по госзаданию ОНЦ СО РАН (госрегистрации проекта № 121121700062-3). При выполнении работы использовано оборудование Омского регионального ЦКП СО РАН.

Библиографические ссылки

1. Ремнев Г.Е., Тарбоков В.А., Павлов С.К. Модифицирование материалов при воздействии мощных ионных пучков. *Физика и химия обработки материалов* 2021; (2): 5-26.
2. Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г. Синтез наноструктурированного углерода на поверхности промышленных полимеров при воздействии мощного ионного пучка. *Поверхность* 2019; (5): 35-38.
3. Kovivchak V.S., Kryazhev Y.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., V. A. Likholobov. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration. *Appl. Surf. Sci.* 2018; 448: 642-645.