

Использование мощного ионного пучка наносекундной длительности для карбонизации полимеров

В.С. Ковивчак^{1,2,}*

¹*Омский научный центр СО РАН (Институт радиофизики и физической электроники), Омск, Россия*

²*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*

**kvs_docent@mail.ru*

Аннотация. Исследовано воздействие мощного ионного пучка наносекундной длительности на слои ряда полимеров (полиметилметакрилат, хлорированный поливинилхлорид, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат). Показано, что такое воздействие приводит к образованию в поверхностном слое большинства полимеров пор (закрытых и открытых) различных размеров. В случае добавки к хлорполимерам ферроцена (органическое соединение железа) после облучения мощным ионным пучком на их поверхности образуется тонкий слой углеродных нановолокон со средним диаметром ~ 60–80 нм и длиной до десятков микрон. Рассмотрены процессы, происходящие при воздействии мощного ионного пучка на различные полимеры и возможные механизмы образования углеродного слоя (в т.ч. нановолокон) на их поверхности.

Keywords: мощный ионный пучок, полимеры, каталитическая добавка, карбонизация, углеродные нановолокна.

1. Основной раздел

Бурное развитие в настоящее время различных портативных радиоэлектронных устройств поставило задачу создания гибких электронных элементов на основе наноструктурированных углеродных слоев на поверхности гибкой полимерной подложки. Традиционно для создания такого углеродного слоя используют импульсное лазерное излучение различной длительности [1–3]. Основным недостатком лазерного излучения при использовании для этих целей является малый диаметр пучка (до ~100 мкм) и сильная неоднородность распределения интенсивности лазерного излучения по сечению пучка, что не позволяет добиться высокой однородности получаемых углеродных слоев даже при высокой степени перекрытия при сканировании таким пучком по поверхности полимера [4]. Однако у этого метода получения углеродных слоев есть и большой плюс – возможность формирования таких слоев либо непосредственно в воздушной среде, либо в защитной атмосфере, без использования вакуумных систем. В этом случае защита образующегося на поверхности углеродного слоя от атмосферного окисления обеспечивается углеводородсодержащими газообразными продуктами разложения поверхностного слоя полимера. Получение углеродных слоев (преимущественно лазерно-индуцированного графена) с использованием импульсного лазерного излучения с различной длиной волны и длительностью импульса было продемонстрировано на различных полимерных материалах [5]. При таком воздействии углеродный слой может быть образован на поверхности полимера, если при стационарном нагреве такой полимер можно трансформировать в углеродный материал и температура разложения полимера при импульсном лазерном воздействии будет ниже температуры существенного испарения поверхностного слоя полимера при таком импульсном воздействии [4].

Для трансформации поверхностных слоев полимеров в слои наноструктурированного углерода можно использовать воздействие импульсного электронного пучка микросекундной длительности [6]. Такой пучок имеет большую площадь сечения – до ~100 см². Однако электронный пучок сложно использовать для полимеров с низкой радиационной проводимостью, на которых наблюдается зарядка поверхностного слоя, приводящая к неоднородному образованию углерода на их поверхности. С этой точки зрения

большие перспективы у мощного ионного пучка (МИП) наносекундной длительности, имеющего высокую зарядовую компенсацию. Площадь сечения ионного пучка (до $\sim 10 \text{ см}^2$), меньше чем у электронного пучка, но намного больше чем у лазерного излучения, что позволяет получить высокую однородность углеродного слоя на площади, соответствующей размерам большинства используемых в промышленности подложек [7].

Следует отметить, что для полимеров характерны малые температуры плавления, испарения и разложения, низкая теплопроводность. Их теплофизические параметры существенно зависят от температуры. Известные на сегодня термогравиметрические кривые (зависимость потери массы полимера от температуры нагрева) для полимеров сняты при скорости нагрева не превышающей $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. При воздействии МИП реализуются скорости нагрева полимера на 8–10 порядков выше. Поэтому неясно, в какой степени эти кривые можно использовать для интерпретации результатов, полученных при воздействии МИП на полимеры.

В работе приведены результаты исследования особенностей воздействия МИП на хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ), полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилентерефталат (ПЭТ). Образцы облучали на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком ($30\% \text{ H}^+ + 70\% \text{ C}^+$, $E \sim 200 \text{ кэВ}$, $j \leq 150 \text{ А}/\text{см}^2$, $\tau = 60 \text{ нс}$) с различной плотностью тока и числом импульсов облучения. Оценочные значения пробегов ионов пучка в используемых полимерах составляют $\sim 0.8 \text{ мкм}$ для ионов углерода и $\sim 4 \text{ мкм}$ для протонов. Морфологию поверхности и элементный состав поверхностных слоев полимеров исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (JSM-6610LV, «JEOL» с энергодисперсионным анализатором Inca – 350). Из-за низкой проводимости полимера на его поверхность перед электронно-микроскопическим исследованием наносили тонкий ($\sim 10 \text{ нм}$) слой платины.

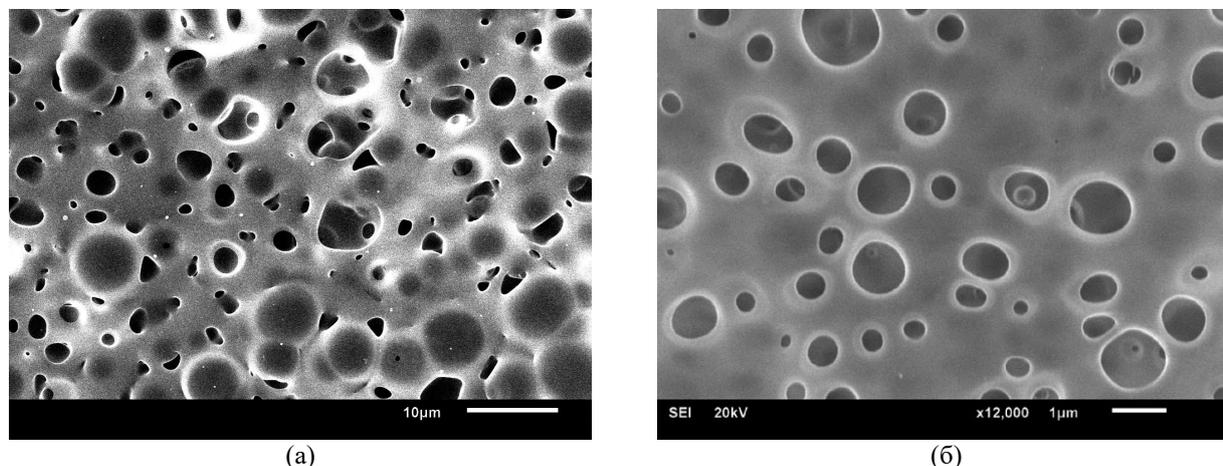


Рис. 1. Поверхность полиметилметакрилата (а) и хлорированного поливинилхлорида (б) после однократного воздействия МИП с плотностью тока $100 \text{ А}/\text{см}^2$.

На рис.1 показана поверхность ПММА (а) и ХПВХ (б) после воздействия МИП. В обоих случаях происходит образование пор различных размеров в приповерхностном слое (для полиметилметакрилата более интенсивное). В первом случае при воздействии МИП происходит деполимеризация ПММА с образованием мономера – метилметакрилата (жидкость с температурой кипения $\sim 101 \text{ }^\circ\text{C}$), а во втором испарение и частичное разложение ХПВХ. При этом на поверхности обоих полимеров не обнаружено формирования каких-либо углеродных остатков. Если к этим полимерам добавить ферроцен (органическое соединение железа – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, или другие неорганические соли ряда металлов), то после однократного

облучения МИП на поверхности ПММА никаких существенных изменений не будет. Однако поверхность ХПВХ кардинально изменится – на ней образуются углеродные нановолокна со средним диаметром ~ 80 нм и длиной до 15 мкм (рис. 2а). При многократном облучении МИП поверхность ХПВХ с добавкой ферроцена трансформируется в ячеистую углеродную структуру (рис. 2б). Добавка ферроцена в ХПВХ снижает температуру его дегидрохлорирования и ускоряет процесс трансформации в углеродный материал. Механизм образования углеродных нановолокон на сегодняшний день точно не установлен. В работе [8] показано, что возможен следующий механизм образования таких нановолокон во время импульса облучения МИП: на поверхности расплавленного слоя из-за гидродинамического движения расплава образуются полимерные волокна диаметром до ~ 1 мкм, далее при возникающих высоких температурах происходит карбонизация этих волокон (с потерей до 90% массы) до углеродных нановолокон.

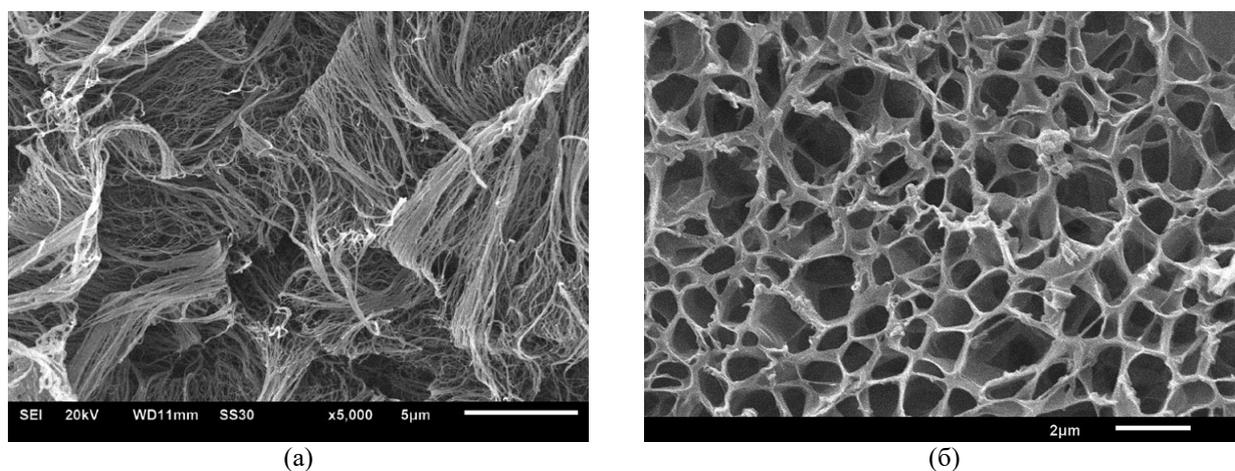


Рис. 2. Поверхность хлорированного поливинилхлорида после однократного (а) и 10-ти кратного (б) воздействия МИП с плотностью тока 150 A/cm^2 .

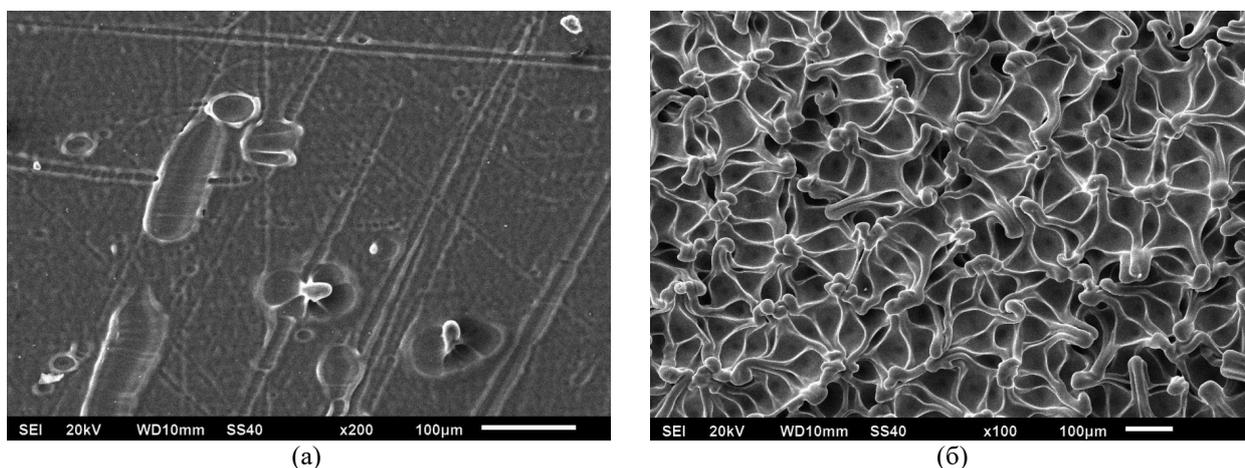


Рис. 3. Поверхность полиэтилентерефталата после воздействия МИП с плотностью тока 150 A/cm^2 : 1 импульс (а) и 15 импульсов (б).

При воздействии МИП на ПЭТ [9] поверхностная морфология существенно отличается от случая других полимеров (рис. 3). ПЭТ имеет несколько более высокие температуры плавления и разложения. Можно предположить, что при высокоскоростном нагреве МИП его термостойкость еще увеличивается и под действием испаряющегося полимера и продуктов его частичного разложения в вязком расплаве формируется сложная поверхностная структура, которая фиксируется при дальнейшем охлаждении поверхностного

слоя. Наиболее сильно это проявляется при многократном воздействии МИП, когда увеличивается температура поверхностного слоя из-за низкой теплопроводности полимера.

2. Заключение

Проведенные исследования показали, что результат воздействия МИП на различные полимерные материалы зависит как от природы полимера, так и от изменения их термодинамических свойств в результате радиационно-термического воздействия наносекундной длительности. Отсутствие данных по поведению полимерных материалов при высоких скоростях нагрева, характерных для воздействия МИП затрудняет интерпретацию полученных данных и выяснение механизма образования углеродного слоя (в т.ч. углеродных нановолокон) на поверхности ряда полимеров.

Благодарности

Работа частично выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 124022500291-6). При проведении исследований использовалось оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

3. Литература

- [1] J. Lin, Z. Peng, Y. Liu, F. Ruiz-Zepeda, R. Ye, L.G. Samuel Errol, M.J. Yacaman, B.I. Yakobson, J.M. Tour, Laser-induced porous graphene films from commercial polymers, *Nature communications*, vol. **5**, 5714, 2014, doi: 10.1038/ncomms6714
- [2] Z. Zhang, M. Song, J. Hao, K. Wu, C. Li, C. Hu, Visible light laser-induced graphene from phenolic resin: A new approach for directly writing graphene-based electrochemical devices on various substrates, *Carbon*, vol. **127**, 287, 2018; doi: 10.1016/j.carbon.2017.11.014
- [3] L.X. Duy, Z. Peng, Y. Li, J. Zhang, Y. Ji, J.M. Tour, Laser-induced grapheme fibers, *Carbon*, vol. **126**, 472, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.10.036
- [4] Y. Chyan, R. Ye, Y. Li, S.P. Singh, C. Arnusch, J.M. Tour, Laser-induced graphene by multiple lasing: Toward electronics on cloth, paper and food, *ACS Nano*, vol. **12**(3), 2176, 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b08539
- [5] F. Wang, K. Wang, B. Zeng, X. Dong, X. Mei, J. Lv, W. Duan, W. Wang, Laser-induced grapheme: preparation, functionalization and applications, *Mater. Technol.*, vol. **33**, 340, 2018, doi:10.1080/10667857.2018.1447265
- [6] V.S. Kovivchak, A.V. Kazakov, S.N. Nesov, A.B. Arbuzov, M.V. Trenikhin, E.M. Oks, Large-scale and low-cost synthesis of porous carbon on the surface of commercial chlorinated polymers under the action of an intense electron beam of microsecond duration, *Vacuum*, vol. **198**, 110885, 2022, doi:10.1016/j.vacuum.2022.110885
- [7] V.S. Kovivchak, Y.G. Kryazhev, M.V. Trenikhin, A.B. Arbuzov, E.S. Zapevalova, V.A. Likhobov, 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, *Applied Surface Science*, vol. **448**, 642, 2018,
- [8] V.S. Kovivchak, A.B. Arbuzov, M.V. Trenikhin, Effect of the preliminary heat treatment of chlorinated polyvinyl chloride on the formation of carbon nanofibers on its surface under high-power ion-beam irradiation, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, vol. **14**(4), 691, 2020, doi: 10.1134/S1027451020040138
- [9] V.S. Kovivchak, Features of the effect of a high-power ion beam of nanosecond duration on polyethylene terephthalate, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, vol. **17**, 328, 2023, doi: 10.1134/S1027451023020064