

## ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ НА РОСТ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

В.С. Ковивчак

*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,  
пр. Мира 55а, 644077 Омск, Россия  
Омский научный центр СО РАН,  
пр. К. Марска 15, 644024 Омск, Россия, kvs\_docent@mail.ru*

Для выяснения механизма роста углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  проведено исследование влияния предварительного дегидрохлорирования на рост углеродных нановолокон на поверхности такого полимера при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности. Дегидрохлорирование выполнялось тремя методами: химической, термической обработкой и ультрафиолетовым облучением полимера перед воздействием мощного ионного пучка. Показано, что предварительное дегидрохлорирование снижает рост углеродных нановолокон, уменьшает длину волокон и их диаметр. Химическая и термическая обработка хлорполимера могут привести к существенному повреждению поверхностного слоя полимера при последующем облучении мощным ионным пучком. Ультрафиолетовое облучение не вызывает заметного повышения температуры полимера и связанного с ним окисления поверхностных слоев полимера. Обсуждено влияние дегидрохлорирования на изменение термодинамических и химических параметров хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена.

**Ключевые слова:** мощный ионный пучок; хлорированный поливинилхлорид; дегидрохлорирование; синтез углеродных нановолокон.

## THE INFLUENCE OF PRELIMINARY DEHYDROCHLORINATION ON THE GROWTH OF CARBON NANOFIBERS ON THE SURFACE OF CHLORINATED POLYVINYL CHLORIDE UNDER THE ACTION OF A HIGH-POWER ION BEAM NANOSECOND DURATION

Vladimir S. Kovivchak

*Dostoevsky Omsk State University, 55a Mira Ave., 644077 Omsk, Russia  
Omsk Scientific Center SB RAS, 15 K. Mars Ave., 644024 Omsk, Russia, kvs\_docent@mail.ru*

To find out the mechanism of growth of carbon nanofibers on the surface of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), the effect of preliminary dehydrochlorination on the growth of carbon nanofibers on the surface of such a polymer under the action of a powerful ion beam of nanosecond duration was studied. Dehydrochlorination was performed by three methods: chemical, thermal, and ultraviolet irradiation of the polymer before the action of a high power ion beam. It was shown that preliminary dehydrochlorination reduces the growth of carbon nanofibers, decreases the length of fibers and their diameter. Chemical and thermal treatment of chloropolymer can result in considerable damage of the polymer surface layer during the subsequent irradiation by a high power ion beam. Ultraviolet irradiation does not cause a marked increase in polymer temperature and associated oxidation of the polymer surface layers. The effect of dehydrochlorination on changes in the thermodynamic and chemical parameters of chlorinated polyvinyl chloride with ferrocene addition is discussed.

**Keywords:** high power ion beam; chlorinated polyvinyl chloride; dehydrochlorination; synthesis of carbon nanofibers.

### Введение

Слои наноструктурированного угле-

рода (НУ), сформированные на поверхности полимерного материала, являются

наиболее подходящим кандидатом для создания элементной базы устройств гибкой носимой электроники [1]. Для получения таких углеродных слоев в большинстве случаев используют воздействие на полимер импульсного лазерного излучения с различной длиной волны и различной длительностью. Наиболее часто в качестве полимера используют полиимид – высокотемпературный и достаточно дорогой полимер [2]. Однако сообщается о формировании слоев НУ и на других полимерах [3]. Использование импульсного лазерного излучения позволяет формировать углеродные слои, как в инертной атмосфере, так и непосредственно на воздухе. В последнем случае, газообразные продукты разложения полимера защищают образовавшийся углеродный слой от окисления. Однако у этого способа синтеза есть и существенные недостатки. Так, малый диаметр лазерного луча (~ 100 мкм) и неоднородное распределение энергии по сечению луча не позволяют получить однородный слой НУ на поверхности полимера.

Для получения слоев НУ на поверхности промышленных хлорполимеров может использоваться мощный ионный пучок (МИП) наносекундной длительности, который имеет существенно большую (~ 10 см<sup>2</sup>) площадь поперечного сечения [4]. При воздействии мощного ионного пучка на хлорполимер происходит быстрый нагрев, плавление, испарение и разложение полимера с выделением газообразных продуктов (прежде всего HCl – при дегидрохлорировании) и образование углеродного остатка. Интенсивное выделение HCl происходит в области температур 200-300°C и зависит от скорости нагрева хлорполимера. В литературе имеются данные о газовой выделении хлорполимеров при скорости нагрева не более 100°C/мин. Данные для более высоких скоростей нагрева (~10<sup>6</sup>°C/сек), характерных для воздействия МИП в литературе отсутствуют. Дегидрохлорирование (ДХ) является важным процессом в трансформации

хлорполимера в углерод, поэтому важно оценить влияние этого процесса на образование углеродных нановолокон при воздействии МИП на хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) с каталитической добавкой ферроцена. Для этого в работе проводится предварительное дегидрохлорирование хлорполимера различными способами с последующим облучением мощным ионным пучком. Меняя степень ДХ можно оценить его влияние на рост нановолокон.

### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследований выбраны тонкие слои ХПВХ, содержащие до 10 масс. % каталитической добавки (ферроцена), нанесенные на подложки из натрий-силикатного стекла. Химическое ДХ проводилось погружением образцов в растворе KCl в изопропиловом спирте. Термическое ДХ проводилось в диапазон температур 100-400°C в воздухе или инертной среде. Для ДХ так же использовалось ультрафиолетовое (УФ) излучение ртутной лампы сверхвысокого давления типа ДРШ 250-3 (спектр излучения 300-600 нм, основная линия - 365 нм) в воздушной среде, излучение лампы не подвергалось какой-либо фильтрации. Время облучения составляло 0,5, 1, 2 и 4 часа. Температура образца при УФ-облучении с максимальной длительностью не превышала 70°C. Облучение проводили на ускорителе «Темп» (ОмГУ им. Ф.М. Достоевского) ионным пучком (30% H<sup>+</sup> и 70% C<sup>+</sup>) с энергией частиц E≈200 кэВ, длительностью импульса облучения τ=60 нс, в диапазоне плотностей тока пучка 50-150 А/см<sup>2</sup>. Морфологию поверхности, структуру и состав полимерных слоев исследовали с помощью сканирующей (JSM-6610LV, JEOL) электронной микроскопии (СЭМ). На поверхность полимерного слоя, имеющего низкую электропроводность перед СЭМ исследованием наносили тонкий слой (~ 10 нм) платины.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1а представлено СЭМ изображение поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после однократного облучения МИП с плотностью тока  $150 \text{ А/см}^2$ . Образующиеся углеродные нановолокна имеют длину до  $10 \text{ мкм}$  и наиболее вероятный диаметр  $70 \text{ нм}$ . Предварительное химическое ДХ выполнялось в течение времени не более  $3 \text{ мин}$ . При больших временах наблюдалось отслаивание краев пленки полимера от стеклянной подложки. Вероятно, это связано с проникновением химического раствора под края пленки. После ДХ поверхностный слой пленки темнел. Фото облученной поверхности полимера показано на рис. 1б. Видно, что ДХ существенно меняет морфологию поверхности. Длина волокон не превышает  $1 \text{ мкм}$ , а наиболее вероятный диаметр увеличивается до  $85 \text{ нм}$ .

Предварительная термическая обработка, проведенная на воздухе при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 часа не приводит к существенным изменениям углеродных нановолокон образующих при облучение этого полимера МИП. Это связано с тем, что при данной температуре не происходит ДХ хлорполимера. Однако увеличение температуры термообработки до  $150^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению длины нановолокон в  $\sim 20$  раз. При этом наиболее вероятный диаметр изменяется незначительно (рис. 1в). При этой температуре начинается процесс ДХ, что заметно по потемнению полимерной пленки после термообработки. Понижение температуры начала дегидрохлорирования связано с наличием ферроцена – катализатора процесса ДХ. Повышение температуры термообработки до  $200^\circ\text{C}$  и выше приводит к почернению хлорполимера. Воздействие МИП на такой полимер вызывает разрушение поверхностного слоя с отколом дискообразных фрагментов поверхности, что связано с охрупчиванием полимера при ДХ. На локальных участках неповрежденной поверхности наблюдаются короткие нановолокна, с наиболее вероят-

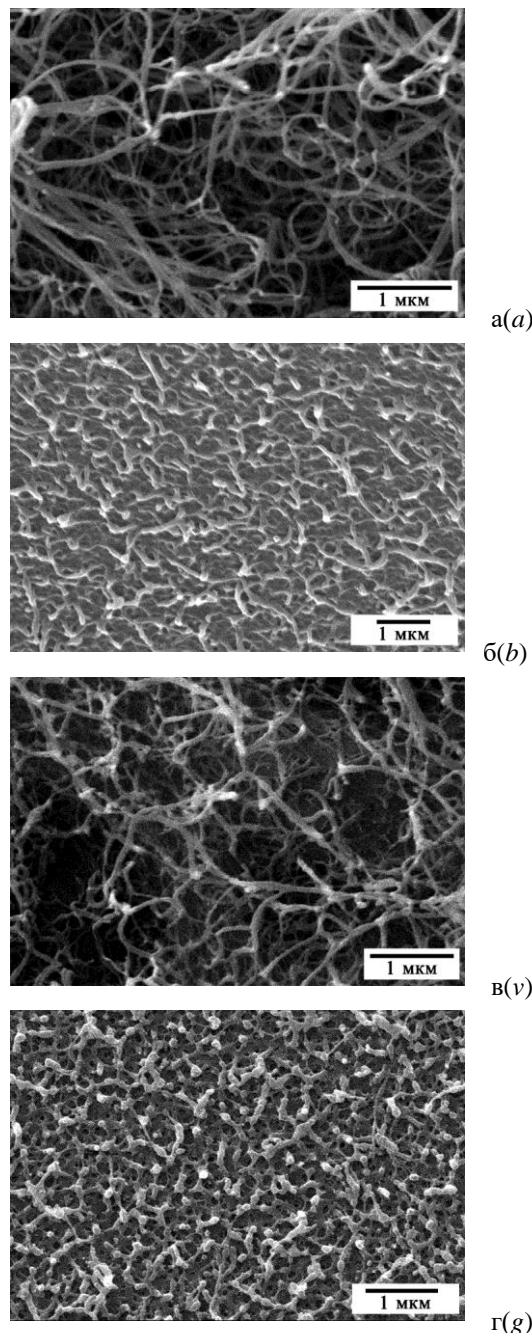


Рис. 1. Поверхность облученной МИП пленки ХПВХ с добавкой ферроцена: а – исходная; после предварительной обработки: б – химической; в – термической; г – УФ-облучения

Fig. 1 The surface of irradiated CPVC film with ferrocene addition: a – initial; after pretreatment: б – chemical; в – thermal; г – UV-irradiation

ным диаметром  $\sim 50 \text{ нм}$ . Термообработка на воздухе при температурах  $200^\circ\text{C}$  и выше вызывает частичное окисление образующихся нановолокон. Проведение термообработки при указанных температурах в вакууме не меняет характер поверхностной морфологии, но несколько уменьшает

содержание кислорода в поверхностном слое.

Использование для ДХ пленки ХПВХ УФ-излучения позволяет снизить окисление образующихся нановолокон за счет более низкой температуры дегидрохлорирования (~ 70°C). Облучения полимера в течение 0.5 ч слабо влияет на параметры нановолокон, образующихся при воздействии МИП. На рис. 1г показана морфология поверхности пленки ХПВХ с добавкой ферроцена после УФ-облучения в течение 1 ч и последующего однократного воздействия МИП с плотностью тока 150 А/см<sup>2</sup>. Наблюдается существенное изменение геометрических характеристик нановолокон. Образующиеся волокна имели среднюю длину ~ 0.4 мкм, а их наиболее вероятный диаметр составлял ~ 60 нм. При дальнейшем увеличении времени предварительного УФ-облучения наблюдается немонотонное изменение длины и диаметра углеродных нановолокон. Вероятно, это связано с изменением термодинамических и вязкостных свойств дегидрохлорированного полимера.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что предварительное дегидрохлорирование существенно влияет на параметры (длину, диаметр) образую-

щихся под действием МИП углеродных нановолокон. Вероятно, это связано с изменением термодинамических и вязкостных параметров поверхностного слоя полимера при протекании процесса дегидрохлорирования. Наиболее предпочтительным является использование для этих целей УФ-излучения, при воздействии которого температура полимера не превышает 70°C.

Предварительное дегидрохлорирование может быть использовано для получения углеродных нановолокон в заданном интервале геометрических параметров.

### Библиографические ссылки/ References

1. Day X., Wu J., Qian Z., Wang H., Jian J., Cao Y., et. al. Ultra-smooth glassy graphene thin films for flexible transparent circuit. *Sci. Adv.* 2016; (2): e1601574.
2. Lin J., Peng Z., Lui Y., Ruiz-Zereda F., Ye R., Samuel E.L.G. et. al. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers. *Nature Commun.* 2014; 5: 5714-5721.
3. Singh S.P., Li Y., Zhang J., Tour J.M., Arnusch C.J. Sulfur-doped laser-induced porous graphene derived from polysulfone-class polymers and membranes. *ACS Nano* 2018; 12: 289-297.
4. Kovivchak V.S., Kryazhev Y.G., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Likholobov V.A. Ultrafast catalytic synthesis of carbon nanofibers on a surface of commercial chlorinated polymers under the action of a power high ion beam of nanosecond duration. *Appl. Surf. Sci.* 2018; 448: 642-645.