

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНОЙ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ДОБАВКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Показана возможность использования лазерного излучения для осуществления структурных превращений в пленках из поливинилхлорида, модифицированного добавками наноглобулярного углерода с диаметром глобул 50–70 нм. Под действием лазерного излучения наблюдалось упорядочение графеновых слоев углеродных глобул с образованием нанокапсул диаметром 5–20 нм. Одновременно происходит обогащение углеродом полимерной фазы, обусловленное дегидрохлорированием поливинилхлорида. Результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии свидетельствуют, что указанные структурные трансформации имеют место только в приповерхностной области пленки толщиной не более нескольких микрон с формированием композитных структур, в которых конгломераты углеродных нанокапсул встроены в аморфную углеродную матрицу. Интерес к таким материалам обусловлен тем, что в них сочетаются полезные свойства углеродной матрицы с уникальным комплексом электрофизических и оптических свойств, характерных для углеродных наночастиц.

Ключевые слова: лазерное облучение, поливинилхлорид, углерод, углеродные наночастицы, нанокompозиты, электронная микроскопия.

Работа выполнена с использованием аналитического оборудования Омского центра коллективного пользования СО РАН. Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210228-5).

Введение. В настоящее время происходит активное развитие и внедрение лазерных технологий в наукоемкое промышленное производство. Лазерное излучение используется в различных технологических целях: сварка, резка и гравировка металлов и полимеров, нанесение покрытий и тонких слоев и т.д. [1, 2].

Процесс лазерной абляции представляет научный и прикладной интерес как с точки зрения формирования структур на поверхности мишени, так и с точки зрения генерации наночастиц [3].

Поглощение фотонов, генерируемых лазером, вызывает высокую плотность колебательного возбуждения атомов в облучаемой мишени. Кроме того, процесс импульсного лазерного воздействия приводит к высоким скоростям нагрева ($\sim 10^{6-11}$ К/с) и охлаждения ($\sim 10^{3-6}$ К/с) облучаемого материала [4]. Это позволяет инициировать структурные преобразования и химические реакции на поверхности

полимерных материалов. Толщина слоя, в котором протекают эти реакции и, следовательно, происходят химические и фазовые изменения, зависит от энергии и длины волны лазерного излучения [5]. Это обуславливает возможность формирования новых структур и фаз в приповерхностных слоях облучаемого полимерного материала, обладающих свойствами, отличными от свойств исходной мишени. В зависимости от конкретных характеристик лазерного излучения может варьироваться степень воздействия на полимерный материал, а следовательно, появляется возможность задавать определенную толщину, механические и физико-химические характеристики образующихся слоев.

В настоящей работе нами изучалось лазерное воздействие на пленки поливинилхлорида (ПВХ) как без добавок, так и содержащие добавки дисперсных частиц наноглобулярного углерода (НГУ). Выбор ПВХ в качестве полимерной матрицы обу-

словен тем, что в предшествующих публикациях нами было показана трансформация этого полимера при различных высокоэнергетических лучевых воздействиях в материал, обогащенный углеродом, с сохранением цельности облучаемых образцов и их геометрической формы. Так, электронное облучение ПВХ-пленок приводило к образованию пленок из аморфного углерода [6], а воздействие ионного пучка высокой мощности приводило к образованию слоя углеродных нановолокон на поверхности полимерной пленки [7].

Введение модифицирующей добавки НГУ в ПВХ-пленки представляло дополнительный интерес, так как ранее была показана возможность превращений НГУ под действием лазерного облучения в наноглобулярные структуры, обладающие повышенной упорядоченностью графеновых слоев — нанокapsулы и розоподобные частицы [8].

Результаты данного исследования могут быть использованы при создании покрытий, пленок, мембран и т.п. изделий, содержащих нанокomпозитные

углеродные слои, которые могут обладать комплексом специфических свойств, характерных для углеродных материалов и, в частности, для углеродных наночастиц (теплостойкость, коррозионная устойчивость, электропроводность углеродной матрицы в сочетании с уникальными электрофизическими свойствами углеродных наночастиц).

Эксперимент. В качестве пленкообразующего полимера использовался ПВХ, не содержащий примесей (наполнителей, красителей, стабилизаторов и т.п.), производимый САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск по ТУ 2212-012-46696320-2008 ПВХ-С-СИ-70.

Для определения условий формирования углеродных структур в тонких слоях органических полимеров под действием лазерного облучения были приготовлены пленки на основе ПВХ — без добавок и модифицированная добавкой технического углерода, полученного на лабораторной установке термоокислительным пиролизом тяжелого газойля каталитического крекинга по описанной ранее методике [9].

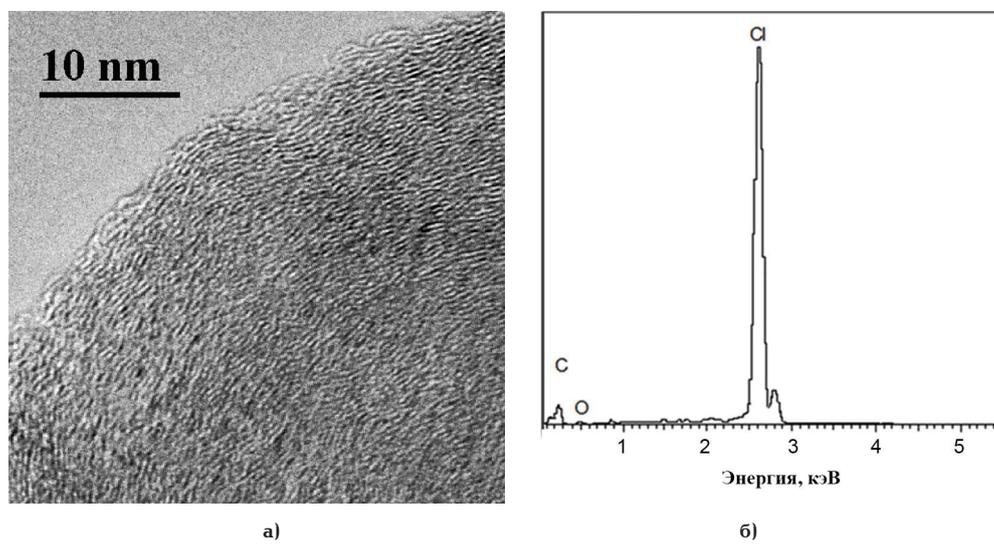


Рис. 1. ПЭМ изображение аморфной матрицы в образце ПВХ пленки после облучения (плотность мощности $I = 10^9$ Вт/см²). Спектр ЭДА СЭМ образца ПВХ пленки до облучения

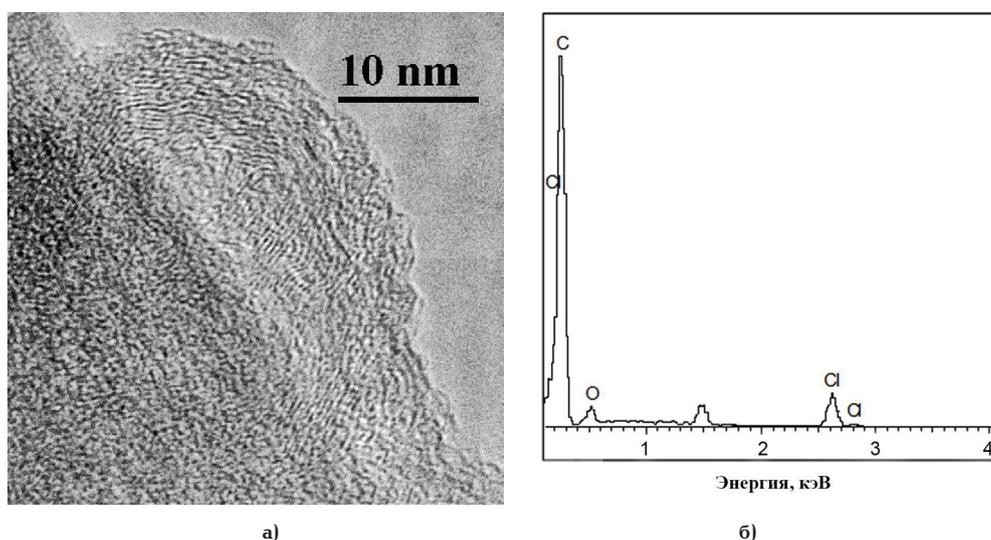


Рис. 2. ПЭМ изображения структуры и морфологии образца ПВХ пленки после облучения ($I = 10^{11}$ Вт/см²). Спектр ЭДА СЭМ образца ПВХ пленки после облучения

Пленки получали из 5 % раствора ПВХ в тетрагидрофуране (ТГФ). Добавку НГУ вводили в раствор ПВХ в ТГФ (1 % относительно ПВХ), обрабатывали ультразвуком в течение 15 мин. Стабильность полученных дисперсий контролировали методом оптической микроскопии. Пленки высушивали испарением растворителя. Толщина пленок составляла 100 мкм.

Образцы пленок ПВХ как без добавок, так и содержащие порошки НГУ (1 % масс.) подвергали импульсному лазерному облучению с плотностью мощности от 10^8 Вт/см² до 10^{11} Вт/см². Для облучения пленок использовали твердотельный Nd:YAG лазер со следующими характеристиками $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 8$ нс, $E_{max} = 0,9$ Дж (λ — длина волны, τ — длительность импульса, E_{max} — максимальная энергия в импульсе).

Исследования образцов композитных пленок до и после лазерного облучения проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JEM 2100 «JEOL» со спектрометром INCA-250 «Oxford Instruments». Ускоряющее напряжение электронного микроскопа составляло 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0,14 нм. Разрешение рентгеновского спектрометра 127 эВ. Также образцы пленок ПВХ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6610LV, JEOL с рентгеновским микроанализатором Inca-X act Oxford Instruments. В методе СЭМ ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 20 кВ. Для регистрации ЭМ изображений использовали детектор вторичных электронов.

Результаты и обсуждения. Лазерное облучение пленок ПВХ. Результаты ПЭМ показали, что исходный образец пленки ПВХ представляет собой вещество, состоящее из искривленных хаотически ориентированных в пространстве нанослоев протяженностью до 1 нм (рис. 1а). Электронограммы, полученные от данных нанослоев, представляют собой диффузное кольцо, что является характерным для аморфных структур. После воздействия на пленку лазерного излучения с плотностью мощности $I = 10^{10} - 10^{11}$ Вт/см² наблюдалось формирование

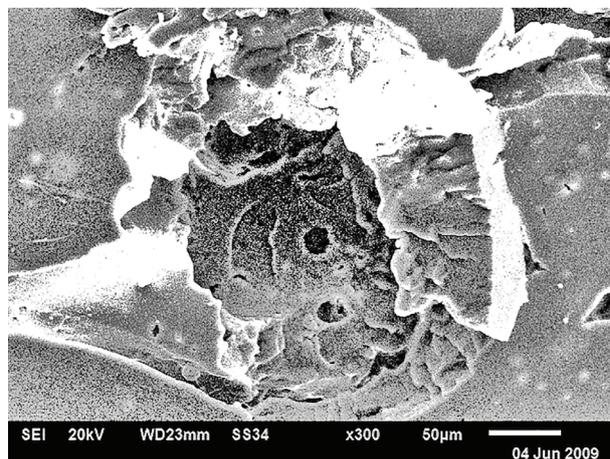


Рис. 3. СЭМ изображение кратера в ПВХ пленке

пакетов более протяженных нанослоев по сравнению с теми, которые имелись в исходном состоянии (рис. 2а).

Методом ПЭМ и ЭДС зафиксировано понижение содержания С1 в облученных лазером областях пленки ПВХ. Среднее значение содержания С1 снижается с 35 % масс. в необлученных образцах до ~ 3 % масс в образцах после облучения. Соответственно при этом, содержание углерода повышается на 20–30 % масс (рис. 1б, 2б).

Известно, что при взаимодействии ПВХ с лазерным излучением происходит поглощение фотонов [4, 10], что приводит к фото- и термохимическим превращениям. В процессе проведения эксперимента по лазерному облучению пленок ПВХ нами было выделено три стадии структурных трансформаций в материале мишени.

На первой стадии происходит нагрев пленки ПВХ, но при этом плотность мощности лазерного луча ($I = 10^8$ Вт/см²) не достаточна для начала структурных преобразований полимерного материала. Иными словами — сохраняется исходная структура материала, подобная той, что представлена на рис. 1а. При этом практически отсутствуют хи-

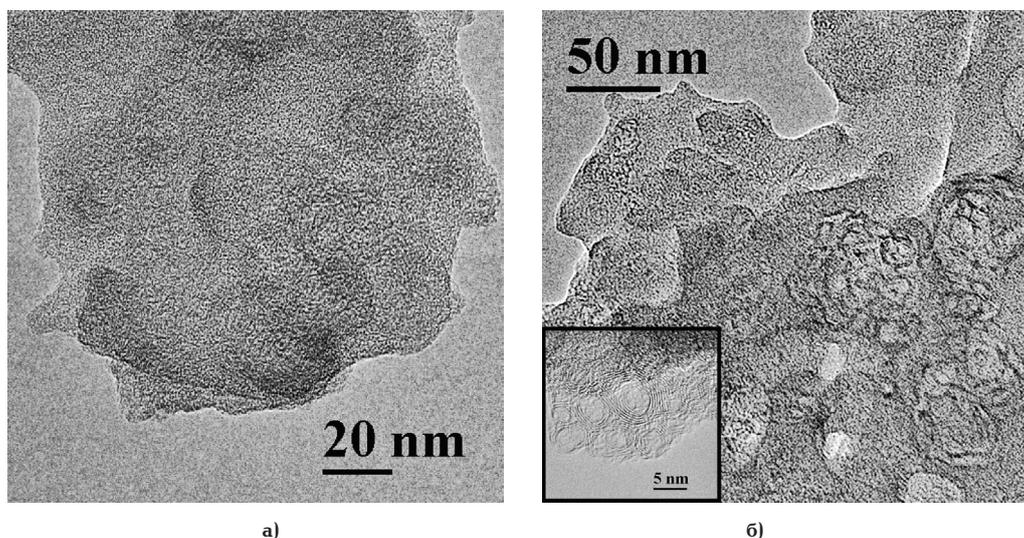


Рис. 4. ПЭМ изображения глобул НГУ в ПВХ пленке до лазерного облучения — (а) и нанокapsул в ПВХ пленке после облучения образца ПВХ-НГУ — (б). На врезке показана структура и морфология нанокapsул

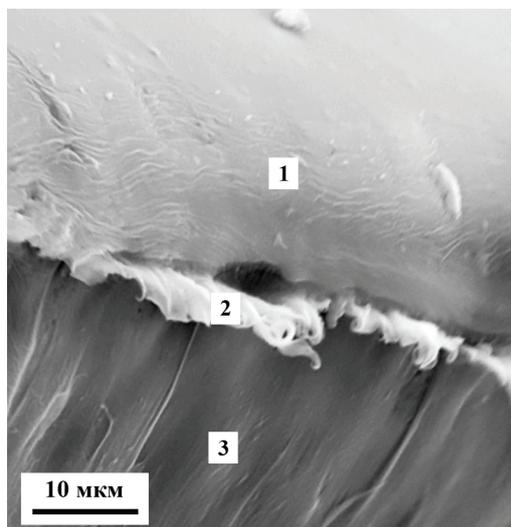


Рис. 5. СЭМ изображение облученной поверхности и поверхности холодного излома в образце ПВХ-НГУ (обозначения указаны в тексте)

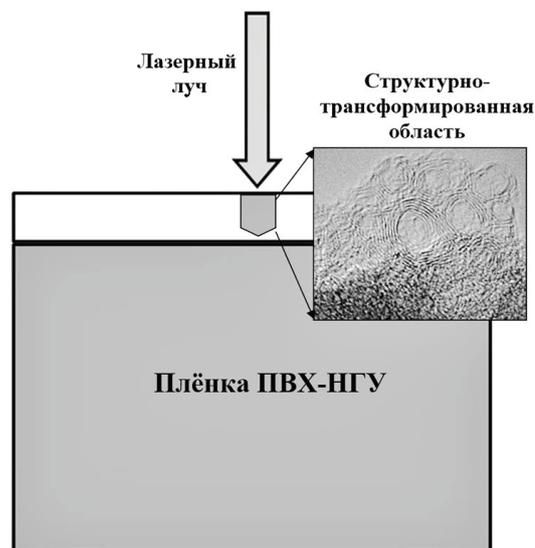


Рис. 6. Структурные трансформации в ПВХ пленке после лазерного облучения (модель)

Таблица 1

Результаты локального полуколичественного анализа пленки ПВХ-НГУ

Точка анализа	C	O	Cl	Итого
№ 1	78,63	5,47	15,90	100
№ 2	83,71	7,27	9,02	100
№ 3	67,58	6,07	26,35	100

мические реакции и, следовательно, не происходит изменение химического состава пленки ПВХ.

Для второй стадии (плотность мощности лазерного луча $10^{10} - 10^{11}$ Вт/см²) характерно формирование в пленке ПВХ пакетов нанослоев протяженностью до 5 нм, которые ориентированы параллельно друг другу (рис. 2а). На этой стадии происходят значительные изменения химического состава пленки ПВХ.

На третьей стадии (плотность мощности лазерного луча более 10^{11} Вт/см²) происходит поглощение такого количества энергии, которое достаточно для деструкции облучаемого полимера. Этот процесс приводит к образованию кратера в пленке ПВХ (рис. 3).

Лазерное облучение пленок ПВХ-НГУ.

Анализ методом ПЭМ показал, что исходный образец пленки ПВХ-НГУ представляет собой вещество, состоящее из искривленных хаотически ориентированных в пространстве нанослоев протяженностью до 1 нм, образующих аморфную матрицу пленки. В данной матрице распределены агрегаты НГУ (рис. 4а). После лазерного облучения образцов пленок ПВХ-НГУ методом ПЭМ зафиксировано образование нанокапсул, распределенных в аморфной матрице (рис. 4б). Среднее межслоевое расстояние в них составляло 0,35 нм. Размеры нанокапсул варьируются в диапазоне от 5 до 20 нм. Согласно результатам ПЭМ и ЭДА, содержание углерода в нанокапсулах составляет 100 %.

С целью получения информации об особенностях взаимодействия лазерного излучения с плен-

кой ПВХ проведено исследование облученной лазером поверхности излома (раскола) образца ПВХ-НГУ.

Данная поверхность была получена после охлаждения пленки жидким азотом с последующим ее механическим изломом в направлении перпендикулярном плоскости лазерного облучения.

Морфология излома пленки ПВХ-НГУ показана на рис. 5. На ЭМ изображении четко наблюдается приповерхностная область, которая по данным СЭМ и ЭДА имеет повышенное содержание углерода по сравнению с остальной частью области излома. На рис. 5 показано:

- точка 1 — облученная лазером поверхность пленки;
- точка 2 — структурно- и химически-трансформированная область;
- точка 3 — поверхность излома.

Анализируя СЭМ изображения поверхности холодного излома и результаты локального химического анализа (табл. 1), можно полагать, что структурные трансформации пленки под действием лазерного излучения имеют место только в приповерхностной области пленки ПВХ-НГУ, что схематично представлено на рис. 6. По предварительным оценкам толщина данной структурно-трансформированной области может составлять от долей до единиц микрона.

Заключение. При воздействии лазерного излучения на нанокompозитные пленки из ПВХ, модифицированного добавками НГУ, наблюдаются структурные трансформации как полимерной матрицы,

так и наноразмерного компонента: дегидрохлорирование ПВХ приводит к обогащению материала углеродом, а из углеродных наноглобул формируются нанокапсулы с повышенной упорядоченностью графеновых слоев.

Результаты СЭМ и ЭДС свидетельствуют, что указанные структурные превращения в пленках ПВХ-НГУ наблюдаются только в приповерхностной области пленки. По предварительным оценкам толщина данной структурно-трансформированной области может составлять от долей до единиц микрона.

В нанокompозитных структурах с конгломератами углеродных нанокапсул, встроенных в аморфную углеродную матрицу, полезные свойства углеродной матрицы должны сочетаться с уникальным комплексом электрофизических и оптических свойств углеродных наночастиц.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение свойств, описанных в данной работе, материалов и определение перспективных областей их использования.

Библиографический список

1. Григорьянц А. Г., Шиганов И. Н., Мисюров А. И. Технологические процессы лазерной обработки. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. 664 с. ISBN 978-5-7038-2701-7.
2. Полушкин С. А. Эффективное управление комплексом лазерной гравировки // Фотоника. 2010. № 6 (24). С. 10–13.
3. Miller J. C. A brief history of laser ablation // AIP Conference Proceedings. 1993. Vol. 288, Issue 1. P. 619–622. DOI: 10.1063/1.44865.
4. Blazevska-Gileva J., Kupcika J., Subrt J. [et al.]. IR laser-induced modification of poly(vinyl acetate): Elimination of monomer and deposition of polar crosslinked films // Polymer. 2005. Vol. 46, Issue 21. P. 8973–8980. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.107.
5. Толстопятов Е. М. Лазерная абляция полимеров (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 1. С. 6–20.
6. Кряжев Ю. Г., Воробьев М. С., Коваль Н. Н. [и др.]. «Холодный» синтез углерода из поливинилхлорида с использованием электронного пучка выведенного в атмосферу // Письма в журнал технической физики. 2016. Т. 42, № 19. С. 13–19.
7. Kovivchak V. S., Kryazhev Y. G., Trenikhin M. V. [et al.]. 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. 2018. Vol. 448. P. 642–645. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.093.
8. Павлюченко П. Е., Серопян Г. М., Тренихин М. В., Дроздов В. А. Структурные трансформации углеродного наноматериала при воздействии высокоэнергетического лазерного излучения // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII, № 1–2. С. 171–180.
9. Аникеева И. В., Кряжев Ю. Г., Солодовниченко В. С., Дроздов В. А. Получение композитов с наночастицами глобулярного углерода, распределенными в аморфной углеродной матрице // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 70.
10. Duy L. X., Peng Z., Liat. Y. [et al.]. Laser-induced graphene fibers // Carbon. 2018. Vol. 126. P. 472–479. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.10.036.

ТРЕНИХИН Михаил Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН; старший научный сотрудник Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН).

SPIN-код: 8372-2053

AuthorID (РИНЦ): 38817

ResearcherID: F-5447-2014.

Адрес для переписки: tremv@yandex.ru

АНИКЕЕВА Ирина Валерьяновна, младший научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН.

SPIN-код: 7926-8333

AuthorID (РИНЦ): 880760

Адрес для переписки: irina_anikeeva@inbox.ru.

КРЯЖЕВ Юрий Гаврилович, доктор химических наук, профессор (Россия), заведующий сектором наноструктурированных углеродных материалов ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 9770-7269

AuthorID (РИНЦ): 42879

Адрес для переписки: carbonfibre@yandex.ru

Для цитирования

Тренихин М. В., Аникеева И. В., Кряжев Ю. Г. Получение углерод-углеродных слоев при лазерном облучении поливинилхлоридной пленки, содержащей добавки углеродных наночастиц // Омский научный вестник. 2018. № 5 (161). С. 130–134. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-130-134.

Статья поступила в редакцию 06.07.2018 г.

© М. В. Тренихин, И. В. Аникеева, Ю. Г. Кряжев