

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНОГО СЛОЯ, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

Исследовано влияние предварительной термической обработки на морфологию углеродного слоя, формирующегося на поверхности хлорированного поливинилхлорида с добавкой ферроцена (10 % от массы полимера) под действием мощного ионного пучка наносекундной длительности. Предварительная термообработка приводит к частичному дегидрохлорированию поверхностного слоя полимерной пленки и межцепной сшивке, создавая центры для начала реакции карбонизации, и таким образом влияет на процесс формирования углеродных наноструктур при последующем облучении мощным ионным пучком. Рассмотрены возможные механизмы влияния предварительной термической обработки на формирование углеродных наноструктур. Установлено, что различные температуры термической обработки приводят к различным морфологиям получаемых углеродных наноструктур.

Ключевые слова: хлорированный поливинилхлорид, термическая обработка, мощный ионный пучок, дегидрохлорирование, карбонизация, углеродные нановолокна.

Введение. На сегодняшний день известно большое количество различных углеродных наноструктур, которые находят широкое применение в современной промышленности, так как обладают рядом уникальных свойств [1]. В частности, углеродные нановолокна применяются в сферах хранения энергии, биомедицинской отрасли [2–3]. Нанокompозиты углеродных наноструктур с наночастицами оксидов металлов — в качестве селективных сенсоров, поглотителей электромагнитных волн, в сфере электрохимии [4–8]. В настоящее время углеродные наноструктуры рассматриваются как будущая элементная база нанoeлектроники. В связи с этим одним из важнейших направлений развития современного электронного производства является создание углеродных наноструктур на поверхности слоя полимерного материала, что значительно упростит создание нанoeлектронных компонентов [9]. Важным примером такого устройства являет-

ся микросуперконденсатор (МСК) — электронный компонент, ёмкость которого обусловлена ёмкостью двойного электрического слоя вблизи электрода с высокоразвитой поверхностью [10–12]. Это позволяет сочетать преимущества конденсатора (высокую скорость зарядки-разрядки, большой срок службы, низкую требовательность к условиям работы) с высокой удельной ёмкостью, сравнимой с показателями современных аккумуляторов. Важной задачей современной науки является создание электронных компонентов нанометровых размеров, в идеале — сразу на целевой подложке, предпочтительно тонкой и гибкой. Вариантом такого процесса является синтез углеродных наноструктур на поверхности органического полимера.

Одной из широко исследуемых в последние годы технологий является метод производства графена с помощью лазерного излучения [10–13]. Мощный лазерный луч направляется на тонкую плёнку

из коммерческого полимера, чаще всего полиимида или хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) [14–15]. Лазерный луч позволяет удалить большую часть водорода и гетероатомов, оставляя лишь углерод, который при этом формируется в виде пористой графеновой плёнки — так называемого лазерно-индуцированного графена (ЛИГ). Как показали проведённые исследования, этот пористый графен обладает достаточно большой эффективной площадью поверхности, что делает его подходящим материалом для производства МСК. Также установлено, что ЛИГ состоит преимущественно из графена, что объясняет его высокую электропроводность и электрохимическую стабильность. Было дано объяснение высокой развитости поверхности. При лазерном облучении поверхность плёнки сильно нагревается, в результате чего происходит термодеструкция, а при использовании ультрафиолетового лазера — и фотолиз. Углерод образует графеновые чешуйки, а водород и гетероэлементы, входившие в состав исходного полимера, удаляются с поверхности в составе различных неорганических и низкомолекулярных органических газообразных веществ. Если образование газообразных продуктов происходит в объёме полимера, то формируется газовый пузырёк, который затем выходит на поверхность. При этом канал выхода газового пузырька остаётся легкопроницаемым для электролита, что в дальнейшем обуславливает высокие электрохимические показатели МСК.

Альтернативной методикой получения углеродных наноструктур на поверхности полимера является облучение полимерной плёнки мощным ионным пучком наносекундной длительности (МИП) [16–17]. Преимуществами ионного воздействия по сравнению с лазерной технологией является гораздо большая площадь воздействия, что позволяет во многих случаях избежать нежелательных эффектов на стыке дорожек облучения, характерных для лазерной обработки образцов с большой площадью, и высокая эффективность передачи энергии любому материалу мишени, в то время как ряд материалов плохо поглощает оптическое излучение в некоторых диапазонах длин волн. В Омском государственном университете им. Ф. М. Достоевского (ОмГУ) проводились исследования облучения МИП ХПВХ с добавкой ферроцена. При облучении с плотностью тока ионного пучка 50 А/см^2 в поверхностном слое материала образуется массив выступов и мелких пор диаметром 100 и 75 нм соответственно, при этом среднее содержание хлора падает в четыре раза. При плотности ионного тока 100 А/см^2 на поверхности полимера формируется слой из коротких нановолокон длиной до 10 мкм и средним диаметром 80 нм. Основным механизмом взаимодействия МИП с материалом мишени при этом считают термическое воздействие.

Установлено, что процесс образования углеродных нановолокон под действием МИП на хлорполимеры хорошо протекает при добавке в полимер ферроцена, в результате термического разложения которого образуются наночастицы железа, а сам ферроцен является кислотой Льюиса. Исходя из этого, можно предположить следующий механизм реакции [18–19]. По-видимому, сначала происходит дегидрохлорирование по ионному механизму, первой стадией которого является отщепление аниона хлора, происходящее преимущественно у третичных атомов углерода или в β -положении, что приводит к образованию сопряжённых двой-

ных связей. Затем происходит сшивка соседних цепей по реакции Дильса–Альдера. Результатом чередования этих реакций является образование полиароматических фрагментов, однако идеальная графеновая структура не может образоваться, что обуславливается малым временем воздействия МИП, а также неполным хлорированием исходного ХПВХ (обычно атомное отношение $\text{Cl}/\text{H} \approx 0,5$, то есть в β -положении к двойной связи может не оказаться атома хлора) [20].

Предварительное частичное дегидрохлорирование, например, термоокислительное старение, может ускорить начальные стадии реакции, поскольку результатом сшивки полимерных цепей будут третичные атомы углерода [21–22]. Следствием этого может стать более глубокое протекание реакции. Также положительным фактором предварительной термической обработки облучаемого исходного полимера независимо от среды, в которой она происходит, будет частичное предварительное дегидрохлорирование, создающее двойные связи [23–24]. Кроме того, сшивка, по нашему предположению, может способствовать снижению выхода побочной реакции разрушения углеродной цепи с образованием низкомолекулярных летучих органических соединений.

В ходе исследования мы планировали подтвердить гипотезу о положительном влиянии предварительной термической обработки на морфологию углеродных наноструктур, образующихся в результате облучения образца из ХПВХ с помощью МИП, а также установить наиболее подходящую температуру для такой обработки.

Методика эксперимента. Исследовано воздействие мощного ионного пучка на тонкие слои ХПВХ, содержащие в качестве катализатора ферроцен $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$. Слой ХПВХ (толщиной до 100 мкм) наносится на подложки из натрий-силикатного стекла из раствора данного полимера в ацетоне с добавлением ферроцена (10 % от массы полимера). Для удаления растворителя из нанесённого слоя образцы выдерживали в течение нескольких суток при комнатной температуре.

Облучение образцов проводилось на ускорителе «Темп» пучком ионов с энергией $E \approx 200 \text{ кэВ}$, длительностью $\tau = 60 \text{ нс}$, в диапазоне плотностей тока $50\text{--}150 \text{ А/см}^2$, состав пучка — 70 % C^+ и 30 % H^+ . Оценочные значения пробегов используемых в эксперименте ионов в ХПВХ составляют около 0,7 мкм для ионов углерода и около 4 мкм — для ионов водорода.

Было предположено, что на результате облучения может положительно сказаться предварительная обработка образца, направленная на частичное дегидрохлорирование и, в некоторых случаях, межцепную сшивку полимера. Поскольку время воздействия МИП на плёнку в процессе облучения мало, это может привести к повышению кристаллического качества образующихся углеродных наноструктур, однако, с другой стороны, отрицательным эффектом может стать снижение газовой выделенности, являющегося, вероятно, одной из движущих сил роста углеродных нановолокон [16, 25]. Для этого образцы перед облучением медленно, в течение 10–15 минут, доводились до температур 100, 150 и 200 °С в печи в атмосферном воздухе и при атмосферном давлении и выдерживались в течение 1 часа, после чего остывали на воздухе.

Морфология поверхности исследовалась с использованием метода растровой электронной ми-

Статистические данные по волокнам, формируемым на поверхности ХПВХ

	Конт- рольный	100 °С	150 °С	200 °С
Наиболее вероятный диаметр, нм	30–50	50–70	30–50	30–50
Средний диаметр, нм	42	87	36	58
Средняя длина, нм	467	950	990	1110
Количество волокон на единицу площади, мкм ²	18	5	4	3
Площадь поверхности волокон относительно исходной площади подложки, %	121	150	54	62

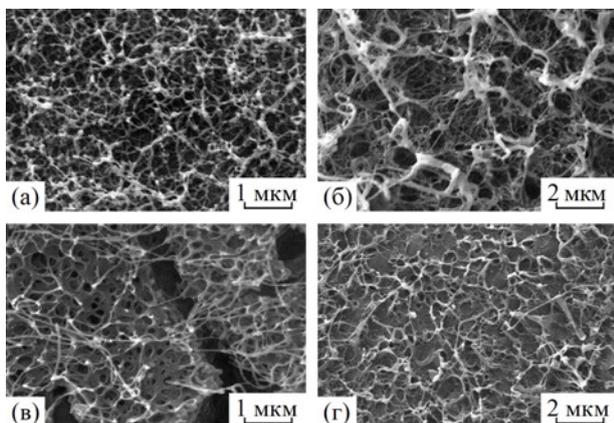


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности ХПВХ с добавкой ферроцена после облучения: (а) без предварительной термообработки; (б) после термообработки при 100 °С; (в) — при 150 °С; (г) — при 200 °С

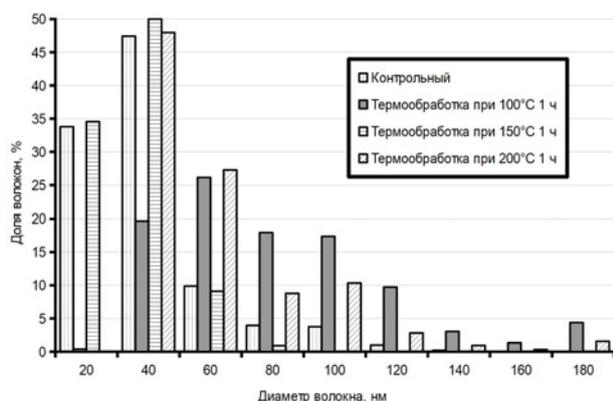


Рис. 2. Распределение волокон по диаметру

кроскопии (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350).

Результаты и их обсуждение. Из проведённых ранее исследований [16] известно, что при облучении МИП ХПВХ, не подвергнутого предварительной обработке, на поверхности образуется густая сеть волокон, состоящих из аморфного углерода, диаметр которых составляет несколько десятков нанометров. При облучении МИП ХПВХ, подвергнутого предварительной термической обработке, морфология поверхности отличается от контрольного (без предварительной термообработки) образца (рис. 1). На образце, подвергнутом предварительной термообработке при 100 °С (рис. 1б), по-прежнему наблюдается большое количество густо переплетённых между собой волокон, однако они отличаются от волокон контрольного образца по геометрическим размерам. Как и на первом образце, на поверхности образца не наблюдается никаких других видов наноструктур, кроме волокон. Для образца, подвергнутого предварительной термообработке при 150 °С (рис. 1в), видны отличия морфологии поверхности. Наиболее крупные волокна, наблюдаемые ранее, здесь отсутствуют, вместо этого наблюдается пористый массив, над которым присутствуют многочисленные длинные тонкие волокна. Предварительная термообработка при 200 °С приводит практически к полному ис-

чезновению пор, над поверхностью образуется неравномерная сеть волокон (рис. 1г).

Как видно из экспериментальных гистограмм распределения количества волокон по диаметру (рис. 2), для всех исследованных образцов распределение демонстрирует сходное поведение: на небольших диаметрах наблюдается довольно отчётливый единственный максимум, после которого с ростом диаметра в следующих интервалах, как правило, количество волокон существенно меньше. При этом в данной части распределения характерным является плато, природа которого неизвестна. Между количеством волокон с диаметрами 70–90 и 90–110 нм разница несущественна. Также для двух температур обработки наблюдается небольшой локальный максимум распределения в области диаметров 170–190 нм.

Также из приведённых гистограмм и СЭМ-изображений поверхности видно, что предварительная термообработка материала при температуре 150 °С приводит к иной морфологии, чем наблюдается при других температурах предварительной термической обработки и у контрольного образца. Максимум распределения в этом случае является существенно более резким, то есть большинство волокон близки между собой по диаметру, а крупные поры, то есть практически губчатая структура вещества под волокнами, могут быть полезными в некоторых применениях.

Из данных по волокнам, формируемым на поверхности ХПВХ в зависимости от температуры предварительной обработки (табл. 1), следует, что количество волокон, приходящихся на единицу площади образца, при облучении предварительно подвергнутого термообработке на воздухе ХПВХ оказывается в несколько раз меньшим, чем при облучении контрольного образца. Причём чем выше температура термообработки, тем меньше оказывается концентрация волокон на поверхности облучённого полимера. Отношение площади волокон к площади исходной поверхности образца после термообработки при 100 °С увеличивается на четверть, однако при увеличении температуры предварительной обработки существенно уменьшается, что уже было отмечено выше как изменение морфологии поверхности. Вместе с тем остаётся невыясненной тенденция изменения полной площади поверхности образующихся на поверхности облучённого полимера структур, поскольку скани-

рующая электронная микроскопия поверхности не позволяет изучить структуры на всю глубину модифицированного облучением слоя образца.

Предварительная термообработка также влияет и на геометрические размеры самих волокон. Предварительная термообработка при 100 °С приводит к резкому росту всех параметров волокон — средней длины, наиболее вероятного и среднего диаметров. Далее средняя длина волокон продолжает расти, что, по-видимому, связано с уменьшением их взаимодействия между собой в процессе роста ввиду уменьшения их концентрации. Наиболее вероятный диаметр увеличивается для образца, термообработанного при 100 °С, по сравнению с контрольным образцом, но возвращается к исходным (с учётом погрешностей измерения) значениям при больших температурах термообработки. Средний же диаметр волокна демонстрирует немонотонную зависимость от температуры предварительной термообработки. При 100 °С наблюдается резкое увеличение, а при 150 °С — существенное уменьшение.

Заключение. Проведённые эксперименты показали, что импульсное ионное облучение приводит к дегидрохлорированию поверхностного слоя полимера и образованию углерода, в частности углеродных нановолокон, позволили оценить влияние предварительной термообработки облучаемого полимера на воздухе на морфологию поверхности облучённого образца. Установлено, что предварительная термообработка приводит к различным морфологиям поверхности облучённых образцов. Часть волокон при повышении температуры предварительной термообработки постепенно замещаются массивом беспорядочно сросшихся перфорированных углеродных чешуек. Оставшиеся волокна заметно удлиняются, данные по диаметрам при этом не показывают монотонной зависимости. Вместе с тем остаются невыясненными причины существенного утолщения волокон при предварительной термической обработке при 100 °С и значительного увеличения количества тонких волокон после предварительной обработки при температуре 150 °С. Предварительная термическая обработка при температуре 150 °С в течение часа позволяет получить средний диаметр нановолокон 36 нм, что является минимальным значением в исследуемом диапазоне. Уменьшение размера волокон приводит к значительному увеличению площади взаимодействующей поверхности.

Библиографический список

1. Агеев О. А., Ильин О. И., Климин В. С. [и др.]. Исследование режимов формирования и модификации ориентированных массивов углеродных нанотрубок методом PECVD на нанотехнологическом комплексе НАНОФАБ НТК-9 // Известия ЮФУ. Технические науки (Тематический выпуск: нанотехнологии). 2011. № 4 (117). С. 69–77.
2. Zhou X., Wang Y., Gong C. Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 402. P. 126189. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126189.
3. Yadav D., Amini F., Ehrmann A. Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review // *European Polymer Journal*. 2020. Vol. 138. P. 109963. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109963.
4. VEDIYAPPAN V., SIVAKUMAR M., CHEN S.-M. [et al.]. Nanolayers of carbon protected copper oxide nanocomposite for high performance energy storage and non-enzymatic glucose sensor // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 875. P. 160063. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160063.
5. Sridara T., Upan J., Saianand G. [et al.]. Non-Enzymatic Amperometric Glucose Sensor Based on Carbon Nanodots and Copper Oxide Nanocomposites Electrode // *Sensors*. 2020. Vol. 20, no. 3. P. 808. DOI: 10.3390/s20030808.
6. Shu R., Li W., Wu Y. [et al.]. Fabrication of nitrogen-doped cobalt oxide/cobalt/carbon nanocomposites derived from heterobimetallic zeolitic imidazolate frameworks with superior microwave absorption properties // *Composites Part B*. 2019. Vol. 178. P. 107518. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107518.
7. Shu R., Wu Y., Zhang J. [et al.]. Facile synthesis of nitrogen-doped cobalt/cobalt oxide/carbon/reduced graphene oxide nanocomposites for electromagnetic wave absorption // *Composites Part B*. 2020. Vol. 193. P. 108027. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108027.
8. Wang K., Liu C., Wang W. [et al.]. Synthesis and electrochemical performance of nickel–cobalt oxide/carbon nanocomposites for use in efficient oxygen evolution reaction // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 4144–4151. DOI: 10.1007/s10854-019-00706-5.
9. Chyan Y., Ye R., Li Y. [et al.]. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, no. 3. P. 2176–2183. DOI: 10.1021/acsnano.7b08539.
10. Peng Z., Lin J., Ye R. [et al.]. Flexible and Stackable Laser Induced Graphene Supercapacitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, no. 5. P. 3414–3419. DOI: 10.1021/am509065d.
11. Lamberti A., Perrucci F., Caprioli M. [et al.]. New insights on laser induced graphene electrodes for flexible supercapacitors: tunable morphology and physical properties // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, no. 17. P. 174002. DOI: 10.1088/1361-6528/aa6615.
12. Lamberti A., Clerici F., Fontana M. [et al.]. A Highly Stretchable Supercapacitor Using Laser-Induced Graphene Electrodes onto Elastomeric Substrate // *Advanced Energy Materials*. 2016. Vol. 6. P. 1600050. DOI: 10.1002/aenm.201600050.
13. Lin J., Peng Z., Liu Y. [et al.]. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers // *Nature communications*. 2014. Vol. 5. P. 5714. DOI: 10.1038/ncomms6714.
14. Shimoyama M., Niino H., Yabe A. A KrF excimer laser induced dehydrochlorination of a chlorinated poly(vinylchloride): preparation of conjugated polyene and polyune // *Macromol. Chem.* 1992. Vol. 193 (3). P. 569–574. DOI: 10.1002/macp.1992.021930301.
15. Liu J., Shimano H., Ko S. [et al.]. Highly Chlorinated Polyvinyl Chloride as a Novel Precursor for Fibrous Carbon Material // *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 2. P. 328. DOI: 10.3390/polym12020328.
16. Ковивчак В. С., Кряжев Ю. Г., Запелова Е. С. Формирование наноструктурированного углеродного материала на поверхности полимера, содержащего ферроцен, при воздействии мощного ионного пучка // *Письма в журнал технической физики*. 2016. Т. 42, № 3. С. 84–90.
17. Ковивчак В. С. Особенности воздействия мощного ионного пучка наносекундной длительности на полиэтилен-терефталат // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2023. № 3. С. 11–15. DOI: 10.31857/S1028096023030068.
18. Ковивчак В. С., Кряжев Ю. Г. Формирование наноструктурированного углерода на поверхности хлорполимеров при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 12-й Междунар. конф., 19-22 сент. 2017 г. Минск, Беларусь*, 2017. С. 56-57.
19. Донцов А. А., Лозовик Г. Я., Новицкая С. П. Хлорированные полимеры. Москва: Химия, 1979. 232 с.

20. Ковивчак В. С., Парыгин А. А. Влияние предварительного ультрафиолетового облучения на формирование углеродных нановолокон на поверхности хлорированного поливинилхлорида при воздействии мощного ионного пучка // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 3. С. 44–49. DOI: 10.31857/S1028096022030116.

21. Liu J., Lv Y., Luo Z. [et al.]. Molecular chain model construction, thermostability, and thermo-oxidative degradation mechanism of poly (vinyl chloride) // RCS Advances. 2016. Vol. 6. P. 31898–31905. DOI: 10.1039/c6ra02354a.

22. Тарасов И. Ю. Стабилизация поливинилхлорида // Современная наука: эксперимент и научная дискуссия: сб. науч. тр. по материалам II Междунар. науч.-практ. конф., 25 апреля 2022 г. Анапа, 2022. С. 60–66.

23. Стрехинев А. А., Деревицкая В. А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Москва: Химия, 1976. 440 с.

24. Та К. К., Бондалетов В. Г., Огородников В. Д. [и др.]. Термоокислительная деструкция композиций полидициклопентадиена с хлорсодержащими антипиренами // Пластические массы. 2020. № 11-12. С. 8–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-8-10.

25. Парыгин А. А. Влияние предварительной дегидрохлорирующей обработки на поверхностную морфологию хлорированного поливинилхлорида, облученного мощным ионным пучком // Научный форум: технические и физико-математические науки: сб. ст. по материалам LVIII Междунар. науч.-практ. конф., 07 ноября 2022 г. Москва, 2022. Т. 8, № 58. С. 27–31.

КОВИВЧАК Владимир Степанович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), доцент кафедры общей и экспериментальной физики Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского (ОмГУ), г. Омск; старший научный сотрудник лаборатории функциональной электроники Института радиофизики и физической электроники Омского научного центра СО РАН, г. Омск.

SPIN-код: 2028-1503

AuthorID (РИНЦ): 37657

AuthorID (SCOPUS): 6603186738

ResearcherID: A-3942-2014

Адрес для переписки: kvs_docent@mail.ru

ПАРЫГИН Аркадий Алексеевич, аспирант направления подготовки «Физика и астрономия» ОмГУ, г. Омск.

Адрес для переписки: rusik2462@yandex.ru

Для цитирования

Ковивчак В. С., Парыгин А. А. Влияние предварительной термической обработки на морфологию углеродного слоя, формирующегося на поверхности хлорированного поливинилхлорида при воздействии мощного ионного пучка // Омский научный вестник. 2023. № 4 (188). С. 125–131. DOI: 10.25206/1813-8225-2023-188-125-131.

Статья поступила в редакцию 09.06.2023 г.

© В. С. Ковивчак, А. А. Парыгин

THE INFLUENCE OF PRELIMINARY HEAT TREATMENT ON MORPHOLOGY OF CARBON LAYER FORMED ON SURFACE OF CHLORINATED POLYVINYL CHLORIDE UNDER THE IMPACT OF A HIGH-POWER ION BEAM

The effect of preliminary heat treatment on the morphology of carbon layer formed on the surface of chlorinated polyvinyl chloride with the addition of ferrocene (10 % of polymer weight) under the impact of a high-power nanosecond-durable ion beam has been studied. Preliminary exposure of samples in an oven at different temperatures for 1 hour leads to partial dehydrochlorination of the surface layer of the polymer film and interchain crosslinking, creating centers for the start of the carbonization reaction, and thus affects the formation of carbon nanostructures during subsequent irradiation with a high-power ion beam. The possible mechanism of carbon nanostructures formation from chlorinated polyvinyl chloride under the impact of a high-power ion beam and the mechanism of the influence of preliminary heat treatment on it are considered. It has been established that different heat treatment temperatures lead to different morphologies of the resulting carbon nanostructures. On the control sample and the sample subjected to heating to 100 °C, only nanofibers are formed, preheating to 150 °C leads to the formation of a porous structure with nanosized pores under the nanofibers, and preheating to 200 °C leads to a significant decrease in the porosity and concentration of nanofibers.

Keywords: chlorinated polyvinyl chloride, heat treatment, high-power ion beam, dehydrochlorination, carbonization, carbon nanofibers.

References

1. Ageyev O. A., Il'in O. I., Klimin V. S. [et al.]. Issledovaniye rezhimov formirovaniya i modifikatsii oriyentirovannykh massivov uglerodnykh nanotrubok metodom PECVD na nanotekhnologicheskom komplekse NANOFAB NTK-9 [Investigation of modes of formation and modification of oriented arrays of carbon nanotubes by the PECVD method on the nanotechnological complex NANOFAB NTK-9] // *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskiye nauki (Tematicheskiy vypusk: nanotekhnologii). Proceedings of the Southern Federal University. Engineering Sciences (Thematic Issue: Nanotechnologies)*. 2011. Vol. 4 (117). P. 69–77. (In Russ.).
2. Zhou X., Wang Y., Gong C. Production, structural design, functional control, and broad applications of carbon nanofiber-based nanomaterials: A comprehensive review // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 402. P. 126189. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126189. (In Engl.).
3. Yadav D., Amini F., Ehrmann A. Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review // *European Polymer Journal*. 2020. Vol. 138. P. 109963. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109963. (In Engl.).
4. Vedyappan V., Sivakumar M., Chen S.-M. [et al.]. Nanolayers of carbon protected copper oxide nanocomposite for high performance energy storage and non-enzymatic glucose sensor // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 875. P. 160063. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160063. (In Engl.).
5. Sridara T., Upan J., Saianand G. [et al.]. Non-Enzymatic Amperometric Glucose Sensor Based on Carbon Nanodots and Copper Oxide Nanocomposites Electrode // *Sensors*. 2020. Vol. 20, no. 3. P. 808. DOI: 10.3390/s20030808. (In Engl.).
6. Shu R., Li W., Wu Y. [et al.]. Fabrication of nitrogen-doped cobalt oxide/cobalt/carbon nanocomposites derived from heterobimetallic zeolitic imidazolate frameworks with superior microwave absorption properties // *Composites Part B*. 2019. Vol. 178. P. 107518. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107518. (In Engl.).
7. Shu R., Wu Y., Zhang J. [et al.]. Facile synthesis of nitrogen-doped cobalt/cobalt oxide/carbon/reduced graphene oxide nanocomposites for electromagnetic wave absorption // *Composites Part B*. 2020. Vol. 193. P. 108027. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108027. (In Engl.).

8. Wang K., Liu C., Wang W. [et al.]. Synthesis and electrochemical performance of nickel–cobalt oxide/carbon nanocomposites for use in efficient oxygen evolution reaction // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 4144–4151. DOI: 10.1007/s10854-019-00706-5. (In Engl.).
9. Chyan Y., Ye R., Li Y. [et al.]. Laser-Induced Graphene by Multiple Lasing: Toward Electronics on Cloth, Paper, and Food // *ACS Nano*. 2018. Vol. 12, no. 3. P. 2176–2183. DOI:10.1021/acsnano.7b08539. (In Engl.).
10. Peng Z., Lin J., Ye R. [et al.]. Flexible and Stackable Laser Induced Graphene Supercapacitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, no. 5. P. 3414–3419. DOI: 10.1021/am509065d. (In Engl.).
11. Lamberti A., Perrucci F., Caprioli M. [et al.]. New insights on laser induced graphene electrodes for flexible supercapacitors: tunable morphology and physical properties // *Nanotechnology*. 2017. Vol. 28, no. 17. P. 174002. DOI: 10.1088/1361-6528/aa6615. (In Engl.).
12. Lamberti A., Clerici F., Fontana M. [et al.]. A Highly Stretchable Supercapacitor Using Laser-Induced Graphene Electrodes onto Elastomeric Substrate // *Advanced Energy Materials*. 2016. Vol. 6. P. 1600050. DOI: 10.1002/aenm.201600050. (In Engl.).
13. Lin J., Peng Z., Liu Y. [et al.]. Laser-induced porous graphene films from commercial polymers // *Nature communications*. 2014. Vol. 5. P. 5714. DOI: 10.1038/ncomms5714. (In Engl.).
14. Shimoyama M., Niino H., Yabe A. A KrF excimer laser induced dehydrochlorination of a chlorinated poly(vinylchloride): preparation of conjugated polyene and polyene // *Macromol. Chem.* 1992. Vol. 193 (3). P. 569–574. DOI: 10.1002/macp.1992.021930301. (In Engl.).
15. Liu J., Shimanoe H., Ko S. [et al.]. Highly Chlorinated Polyvinyl Chloride as a Novel Precursor for Fibrous Carbon Material // *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 2. P. 328. DOI: 10.3390/polym12020328. (In Engl.).
16. Kovivchak V. S., Kryazhev Yu. G., Zapevalova E. S. Formirovaniye nanostrukturirovannogo uglerodnogo materiala na poverkhnosti polimera, sodержashchego ferrotsen, pri vozdeystvii moshchnogo ionnogo puchka [Formation of nanostructured carbon material on the surface of a ferrocene-containing polymer under the influence of a high-power ion beam] // *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki. Technical Physics Letters*. 2016. Vol. 42, no. 3. P. 84–90. (In Russ.).
17. Kovivchak V. S. Osobennosti vozdeystviya moshchnogo ionnogo puchka nanosekundnoy dlitel'nosti na polietilentereftalat [Features of the effect of a high-power ion beam of nanosecond duration on polyethylene terephthalate] // *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2023. No. 3. P. 11–15. DOI: 10.31857/S1028096023030068. (In Russ.).
18. Kovivchak V. S., Kryazhev Yu. G. Formirovaniye nanostrukturirovannogo ugleroda na poverkhnosti khloropolimerov pri vozdeystvii moshchnogo ionnogo puchka nanosekundnoy dlitel'nosti [Formation of nanostructured carbon on a surface of chlorinated polymers under the action of a high power ion beam of nanosecond duration] // *Vzaimodeystviye izlucheniya s tverdyim telom. Interaction of Radiation with Solids*. Minsk, 2017. P. 56–57. (In Russ.).
19. Dontsov A. A., Lozovik G. Ya., Novitskaya S. P. Khlorirovannyye polimery [Chlorinated polymers]. Moscow, 1979. 232 p. (In Russ.).
20. Kovivchak V. S., Parygin A. A. Vliyaniye predvaritel'nogo ul'traioletovogo oblucheniya na formirovaniye uglerodnykh nanovolokn na poverkhnosti khlorirovannogo polivinilkhlorda pri vozdeystvii moshchnogo ionnogo puchka [Influence of UV pre-irradiation on the formation of carbon nanofibers on the surface of chlorinated polyvinyl chloride under the action of a high power ion beam] // *Poverkhnost'. Rentgenovskiy, sinkhrotronnyy i neytronnyy issledovaniya. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2022. No. 3. P. 44–49. DOI: 10.31857/S1028096022030116. (In Russ.).
21. Jia Liu, Yin Lv, Zhidong Luo [et al.]. Molecular chain model construction, thermostability, and thermo-oxidative degradation mechanism of poly (vinyl chloride) // *RCS Advances*. 2016. Vol. 6. P. 31898–31905. DOI: 10.1039/c6ra02354a. (In Engl.).
22. Tarasov I. Yu. Stabilizatsiya polivinilkhlorda [Stabilization of polyvinyl chloride] // *Sovremennaya nauka: eksperiment i nauchnaya diskussiya. Modern Science: Experiment and Scientific Discussion*. Anapa, 2022. P. 60–66. (In Russ.).
23. Strepikheyev A. A., Derevitskaya V. A. Osnovy khimii vysokomolekulyarnykh soyedineniy [Fundamentals of chemistry of macromolecular compounds]. Moscow, 1976. 440 p. (In Russ.).
24. Ta K. K., Bondaletov V. G., Ogorodnikov V. D. [et al.]. Termookislitel'naya destruktsiya kompozitsiy poliditsiklopentadiyena s khlorosoderzhashchimi antipirenami [Thermo-oxidative degradation of compositions of polydicyclopentadiene with chlorine-containing flame retardants] // *Plasticheskiye massy. Plastic Masses*. 2020. No. 11-12. P. 8–10. DOI: 10.35164/0554-2901-2020-11-12-8-10. (In Russ.).
25. Parygin A. A. Vliyaniye predvaritel'nogo degidrokhlorigiruyushchey obrabotki na poverkhnostnyuyu morfologiyu khlorirovannogo polivinilkhlorda, obluchennogo moshchnym ionnym puchkom [Influence of preliminary dehydrochlorinating treatment on the surface morphology of chlorinated polyvinyl chloride irradiated with a high-power ion beam] // *Nauchnyy forum: tekhnicheskoye i fiziko-matematicheskoye nauki. Scientific Forum: Technical and Physical and Mathematical Sciences*. 2022. Vol. 8, no. 58. P. 27–31. (In Russ.).

KOVIVCHAK Vladimir Stepanovich, Candidate of Physics and Mathematics Sciences, Associate Professor, Associate Professor of General and Experimental Physics Department, Dostoevsky Omsk State University (OmsSU), Omsk; Senior Researcher of Functional Electronics Laboratory, Institute of Radiophysics and Physical Electronics, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk.

SPIN-code: 2028-1503

AuthorID (RSCI): 37657

AuthorID (SCOPUS): 6603186738

ResearcherID: A-3942-2014

Correspondence address: kvs_docent@mail.ru

PARYGIN Arkadiy Alekseyevich, Graduate Student in the field Physics and Astronomy, OmsSU, Omsk.

Correspondence address: rusik2462@yandex.ru

For citations

Kovivchak V. S., Parygin A. A. The influence of preliminary heat treatment on morphology of carbon layer formed on surface of chlorinated polyvinyl chloride under the impact of a high-power ion beam // *Omsk Scientific Bulletin*. 2023. No. 4 (188). P. 125–131. DOI: 10.25206/1813-8225-2023-188-125-131.

Received June 09, 2023.

© V. S. Kovivchak, A. A. Parygin