

12;06

„Холодный“ синтез углерода из поливинилхлорида с использованием электронного пучка, выведенного в атмосферу

© Ю.Г. Кряжев^{1,3}, М.С. Воробьев², Н.Н. Коваль²,
М.В. Тренихин^{1,3}, В.С. Солодовниченко^{1,3},
С.А. Сулакшин², В.А. Лихолобов^{1,3}

¹ Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

² Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск

³ Омский научный центр СО РАН, Омск

E-mail: carbonfibre@yandex.ru, vorobyovms@yandex.ru

Поступило в Редакцию 29 апреля 2016 г.

Показана принципиальная возможность формирования углеродных структур в пленках поливинилхлорида без примесей, а также пленок поливинилхлорида, модифицированного добавкой 5 mass% ферроцена, путем радиационно-химического превращения в атмосфере, используя ускоритель электронов с плазменным катодом, работающий в импульсно-периодическом режиме при максимальной энергии электронов, не превышающей 160 keV, длительности импульсов 40 μ s и плотности тока 5 mA/cm². По результатам полуколичественного рентгеновского микроанализа содержание углерода в облученной пленке из поливинилхлорида без примесей составляет 92%, кислорода — 6%, хлора — 2% (mass), а облученный поливинилхлорид представляет собой аморфный углеродный материал. Обсужден возможный механизм наблюдаемого явления.

Радиационно-химические превращения природных и синтетических полимеров могут явиться альтернативой общепринятым технологиям получения углеродных материалов путем высокотемпературной обработки органического сырья. Необходимым условием решения этой задачи является создание пригодных для промышленного применения источников ионизирующего излучения высокой энергии, достаточной для обеспечения глубокой трансформации структуры исходного полимера, направленных на отщепление атомов и групп, препятствующих формированию углеродных цепей и их конденсации [1–4].

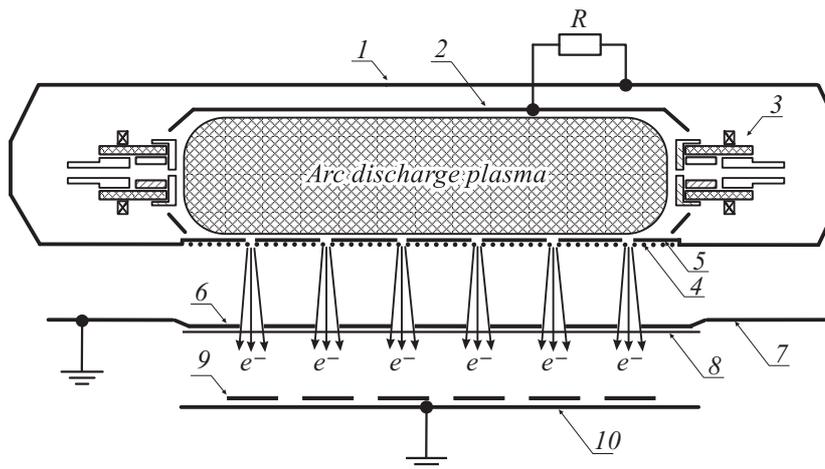


Рис. 1. Схема макета широкоапертурного ускорителя электронов „ДУЭТ“ с многоапертурным плазменным катодом: 1 — плазменный катод, 2 — полый анод, 3 — катодный узел, 4 — эмиссионная сетка, 5 — многоапертурный электрод, 6 — опорная решетка, 7 — вакуумная камера, 8 — выводная фольга, 9 — образцы из ПВХ, 10 — подложка для образцов.

В данной работе исследовалась возможность формирования углеродных структур в поливинилхлориде (ПВХ), используя разработанный в ИСЭ СО РАН импульсно-периодический широкоапертурный ускоритель электронов „ДУЭТ“ с эффективным выводом пучка большого сечения ($750 \times 150 \text{ mm}^2$) в атмосферу [5–7] (рис. 1). В таком ускорителе под действием постоянного ускоряющего напряжения величиной до 200 kV из плазмы дугового разряда низкого давления осуществляется отбор электронов, их ускорение до энергии, соответствующей приложенному ускоряющему напряжению, и их вывод через выпускное фольговое окно 6, 8 в атмосферу, где происходит облучение образцов, что сильно упрощает процесс обработки. За счет использования сеточной стабилизации границы эмиссионной плазмы и организации двухэлектродной многоапертурной электронно-оптической системы достигается высокая эффективность вывода пучка в атмосферу (до 80%). Также необходимо отметить, что выбор такого ускорителя обусловлен его

способностью генерировать электронный пучок большого сечения со слабой взаимозависимостью параметров пучка и широким диапазоном их перестройки [5].

Выбор ПВХ в качестве объекта исследования обусловлен не только его доступностью, поскольку он является одним из наиболее доступных в крупнотоннажном масштабе полимерных материалов, но и высоким (около 60 mass%) содержанием в нем хлора. Отщепление хлора по реакции дегидрохлорирования приводит к образованию из ПВХ обогащенных углеродом полимеров с системой сопряженных кратных углерод-углеродных связей [8]. Кроме того, сообщалось, что при облучении ПВХ γ -лучами (^{60}Co) использование дозы облучения выше 10 MGy позволяет получить частично-кристаллические углеродо-подобные структуры [9], а повышение дозы облучения до 20 MGy может приводить к формированию углеродных нанопроволок, нанотрубок и луковичных структур [10].

Эксперименты по облучению электронным потоком на ускорителе электронов „ДУЭТ“ проводились на образцах 9 пленки из ПВХ (рис. 1) толщиной $\approx 200 \mu\text{m}$, диаметром 50–60 mm, которые укладывались на медную подложку 10, расположенную на расстоянии $\approx 40 \text{ mm}$ от выводной фольги 8 в воздухе атмосферного давления при следующих параметрах: ускоряющее напряжение $U_0 = 160 \text{ kV}$, амплитуда тока пучка (в атмосфере) $I_b \approx 5 \text{ A}$, длительность импульсов тока пучка $t = 40 \mu\text{s}$, частота следования импульсов $f = 2 \text{ s}^{-1}$, количество импульсов $N = 2100$, максимальная импульсная мощность пучка (в атмосфере) составляла $P_m \approx 800 \text{ kW}$, а средняя мощность выведенного в атмосферу пучка не превышала $P_{av} \leq 100 \text{ W}$. В указанном режиме за 1 импульс тока пучка в атмосферу выводится электронный пучок с энергией $E_1 \approx 25 \text{ J}$, а суммарная энергия пучка за 2100 импульсов составляет $E_{av} \approx 50 \text{ kJ}$. Поскольку площадь обработки каждого образца ПВХ составляет $\approx 25 \text{ cm}^2$, то вложенные в каждый образец суммарная энергия и суммарная доза не превышают $E_{av1} \leq 1.5 \text{ kJ}$ и $D_{av1} \leq 1.5 \text{ MGy}$ соответственно.

В качестве исходного полимерного материала в работе использовали суспензионный ПВХ со средней молекулярной массой 47000 (ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск), не содержащий примесей наполнителей, красителей, стабилизаторов и т.п. Пленки полимера получали из 10% раствора ПВХ в тетрагидрофуране испарением растворителя при комнатной температуре в течение 24 h. Таким же образом были

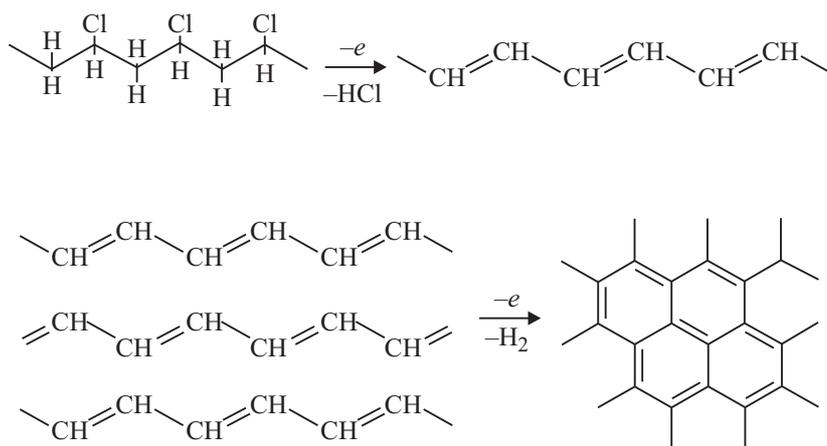


Рис. 2. Схема трансформации ПВХ в углеродные наноструктуры в результате импульсного электронного облучения.

получены образцы пленок ПВХ, модифицированного добавкой 5 mass% ферроцена $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, расчетное количество которого вводили в раствор полимера.

Общее время обработки ПВХ пучком электронов не превышало 5 min. Средняя температура образцов за время облучения увеличивалась от комнатной $T_1 \approx 20^\circ\text{C}$ не более чем на $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$ и не превышала $T_2 \approx 70^\circ\text{C}$. При этом первоначально прозрачные бесцветные образцы пленок приобретали черную окраску, но нарушения их целостности и геометрической формы не наблюдалось.

Все образцы пленок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM 2100 JEOL (ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение по кристаллической решетке 0.14 nm), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 „Oxford Instruments“. Подготовку образцов для исследования методом ПЭМ проводили следующим образом: образцы растирали в агатовой ступке в течение 30 s, затем диспергировали в этиловом спирте; полученную суспензию напыляли в ультразвуковом режиме на медные сетки с нанесенной на них перфорированной аморфной углеродной пленкой. Данный способ подготовки образцов

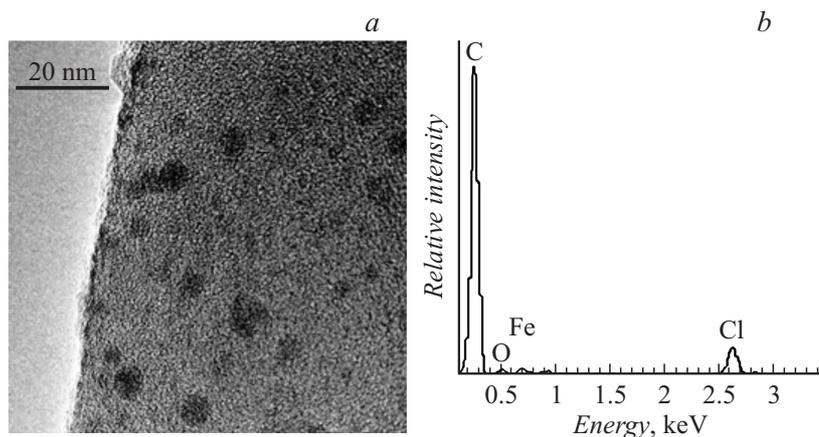


Рис. 3. ЭМ-изображение аморфной структуры пленки ПВХ с ферроценом после электронного облучения (а), рентгеновский спектр данного участка (b).

позволял проводить анализ как внешних, так и внутренних участков получаемых пленок.

Согласно результатам ПЭМ, в образцах пленки ПВХ после облучения пучком электронов наблюдаются агрегаты частиц геометрически неправильных форм. Электронограммы, полученные от таких частиц, имеют вид диффузного кольца, что характерно для аморфного состояния вещества.

По результатам полуколичественного рентгеновского микроанализа содержание углерода в облученной пленке составляет 92%, кислорода — 6%, хлора — 2% (mass.).

Наличие кислорода в полученном материале объясняется его частичным окислением в процессе облучения в воздушной среде с образованием кислородсодержащих групп.

Таким образом, можно заключить, что облученный ПВХ представляет собой аморфный углеродный материал. Формирование углеродных структур обусловлено стимулированными электронным облучением процессами дегидрохлорирования макромолекул хлорполимера и последующей межцепной конденсацией образующихся полиеновых цепей по схеме, представленной на рис. 2.

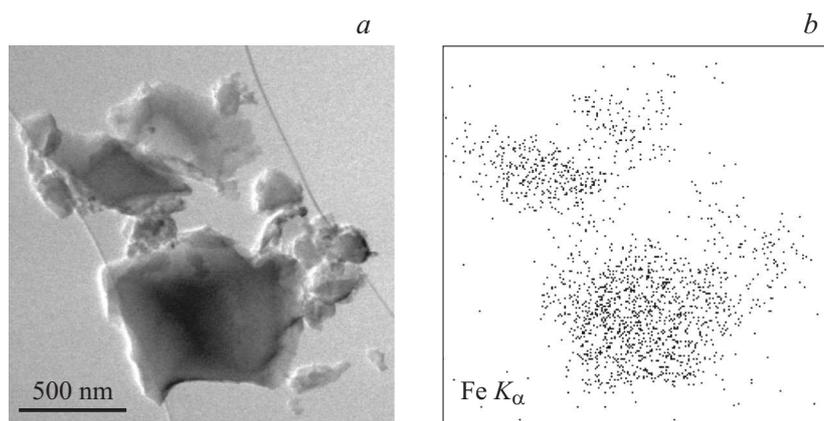


Рис. 4. ЭМ-изображение Fe-содержащего углеродного материала (a), соответствующая ему рентгеновская карта распределения железа в частицах образца (b).

Электронное облучение ПВХ, модифицированного ферроценом, согласно данным ПЭМ и рентгеновского микроанализа, представляет собой металлоуглеродный наноккомпозит, в котором в аморфную углеродную матрицу встроены железосодержащие наночастицы глобулярной формы с размерами от 3 до 10 nm (рис. 3), что согласуется с данными работы [3]. Рентгеновский микроанализ, выполненный в режиме регистрации карт характеристического излучения линии FeK_{α} , показал равномерное распределение этих частиц в углеродной матрице (рис. 4). Разрешающая способность рентгеновского спектрометра не позволила четко локализовать железосодержащие наночастицы ввиду их малых размеров и довольно низкой (для данного метода анализа) концентрации железа. Результаты рентгеновского микроанализа показали, что содержание железа в данной углеродной матрице находится на уровне 2%, кислорода — 2% и хлора — 3% (mass.).

Термообработка облученных образцов в среде CO_2 при $200^{\circ}C$ в течение 2 h не привела к существенным изменениям их структуры и элементного состава по данным ПЭМ и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Это свидетельствует о формировании достаточно стабильных углеродных структур при выбранных условиях

электронного облучения, а также о слабом влиянии температуры на этот процесс.

Использование описанного выше эффекта формирования углеродных структур при электронном облучении ПВХ значительно расширяет возможности контролируемого синтеза углеродных материалов, в частности, путем встраивания в их структуру модифицирующих добавок и придания конечному продукту заданной морфологии и геометрии на стадии подготовки полимерного прекурсора.

Кроме того, развиваемый подход может послужить основой для разработки бездиоксиновых методов утилизации отходов хлорполимеров, позволяя осуществлять дехлорирование последних в мягких условиях без использования высокотемпературных воздействий (в том числе при мусоросжигании), приводящих к выделению хлордиоксинов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00018). Исследование материалов методами физико-химического анализа выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.

Список литературы

- [1] *Huang S.M., Lu Y.F., Sun Z., Luo X.F.* // Surf. Coatings Technol. 2000. V. 125. P. 25. 10.1016/S0257-8972(99)00565-4
- [2] *Zhang X., Manohar S.* Chem. // Commun. 2006. V. 23. P. 2477. 10.1039/B603925A
- [3] *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 3. С. 84–90.
- [4] *Ковивчак В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Лихолобов В.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 4. С. 1–4.
- [5] *Воробьев М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А.* // ПТЭ. 2015. № 5. С. 112–120.
- [6] *Воробьев М.С., Денисов В.В., Коваль Н.Н.* и др. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 169–172.
- [7] *Koval N.N., Shugurov V.V., Suslov A.I.* // Proc. 10th Intern. Conf. on Modif. of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, 2010. P. 687–690.
- [8] *Берлин А.А.* и др. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 271 с.
- [9] *Adem E., Avalos-Borjai M., Cota L., Burillo G.* // Radiat. Phys. Chem. 1992. V. 39. N 5. P. 397–400.
- [10] *Adem E., Galvan D.H., Cotaand L., Burillo G.* // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct. 2010. V. 18. N 3. P. 179–185.