

УДК 678.743.41:620.197:621.793

М.А. ЯРМОЛЕНКО, А.А. РОГАЧЕВ*, П.А. ЛУЧНИКОВ**,***, А.В. РОГАЧЕВ****СТРУКТУРА ВАКУУМНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИМЕР – СЕРЕБРО, ОСАЖДЕННЫХ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ РАСПЫЛЕНИИ КОМПОНЕНТОВ¹**

Рассмотрены технологические особенности получения нанокomпозиционных покрытий на основе полимерной матрицы с добавкой серебра, получаемых осаждением из активной молекулярной газовой фазы при электронно-лучевом распылении в тигле смеси исходного полимера и нитрата серебра. Показано, что получаемые композиционные покрытия содержат полимерную матрицу, наночастицы серебра и его соль. Термическая обработка покрытий интенсифицирует процессы формирования наночастиц металла серебра и реакции с участием азотсодержащих групп. При использовании матрицы из полярных полимеров формирование наночастиц серебра протекает при более высокой температуре нагрева.

Ключевые слова: композит, полимерная матрица, нитрат серебра, наночастицы серебра, молекулярная структура, электронно-лучевое диспергирование, покрытие, термообработка.

Введение

Формирование полимерных металлсодержащих нанокomпозиционных покрытий является перспективным направлением придания изделиям специальных свойств. Так, такие покрытия эффективны при их использовании в качестве активных элементов сенсоров [1], при нанесении на изделия медицинского назначения достигаются высокие, в ряде случаев пролонгированные антибактериальные свойства [2]. В последнем случае к покрытиям предъявляются достаточно высокие требования, обусловленные обеспечением высокой стерильности, строго контролируемого химического состава покрытия, отсутствием химических соединений, оказывающих токсичное действие на клеточном уровне или же способных снизить лечебный эффект. Особый интерес вызывают нанокomпозиционные полимер-серебряные покрытия, проявляющие высокую бактерицидную активность в отношении различных штаммов микроорганизмов [2, 3]. В работе [4] показана перспективность использования азотнокислого серебра для получения наночастиц металла плазмохимическим методом. Однако при его реализации возможно присутствие соли металла в составе покрытия, что является крайне нежелательно. В связи с этим практический и научный интерес представляет поиск технологических решений, обеспечивающих разложение таких соединений и позволяющих регулировать состояние нанокomпозиционной среды.

Основной целью настоящей работы является исследование влияния режимов термической обработки, природы полимера на молекулярную структуру полимер-серебряных покрытий, формируемых из активной газовой фазы, генерируемой плазмохимическим методом.

Методика эксперимента

Нанокomпозиционные слои на основе полимеров и серебра осаждали по методике, приведенной в [2]. Создание активной газовой фазы производили путем электронно-лучевого диспергирования составной мишени. Использовались потоки электронов с энергией 0,8–1,6 кэВ и плотностью 10–30 мА/см². Эффективная толщина покрытий во всех случаях превышала 1 мкм. Расстояние от электронной пушки до мишени составляло 150 мм, а от мишени до подложки – 120 мм. Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере ~ 4·10⁻³ Па. Контроль скорости осаждения и толщины покрытия определяли с помощью кварцевого измерителя.

В качестве материала диспергируемой мишени использовали порошки серебра азотнокислого (AgNO₃, ГОСТ 1277-75), полиметилметакрилата (ПММА, Дакрил 2М), полиэтилена (ПЭ), полилактида (ПЛА), механические смеси полимеров и солей в массовом соотношении 1:1.

Подложками при осаждении покрытий служили кварцевые пластины (при проведении спектроскопических измерений в видимой области), пластины NaCl (при регистрации ИК-спектров).

¹ Работа выполнена в рамках НИР по Госзаданию «Наука».

Спектроскопические исследования проводили с помощью УФ-ВИД-спектрофотометра Cary-50 (Varian) и ИК-фурье-спектрофотометра Vertex-70 (Bruker). Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что при воздействии электронного луча на механическую смесь порошков нитрата серебра и полиэтилена или полилактида в тигле по истечении некоторого индукционного периода формируется расплав темно-зеленого цвета. На этой стадии фиксируется наибольшая скорость осаждения покрытия. Цвет осаждаемого покрытия соответствует цвету образующегося под действием электронов расплава. Результаты рентгеноструктурного анализа расплава показывают, что наблюдается интенсивное разложение в тигле соли металла под действием потока электронов, т.е. отсутствуют пики, характерные для азотнокислого серебра.

На основании анализа полученных результатов, а также данных, приведенных в работах [5, 6], можно заключить, что в зоне диспергирования наряду с процессами восстановления серебра протекают реакции нитрования углеводородных фрагментов, которые и определяют цвет покрытия и материала тигля. Такой вывод согласуется с результатами ИК-спектроскопии сформированных слоев, представленных на рис. 1. Для сравнения приведены спектры покрытий, осажденных из активной газовой фазы, созданной электронно-лучевым диспергированием только нитрата серебра и цинка (рис. 1, а). ИК-спектры покрытий на основе солей металлов характеризуются наличием интенсивной двойной полосы поглощения в частотной области ($1500\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), которые связывают с присутствием в анализируемом веществе ионов NO_3^- и NO_2^- [7–9].

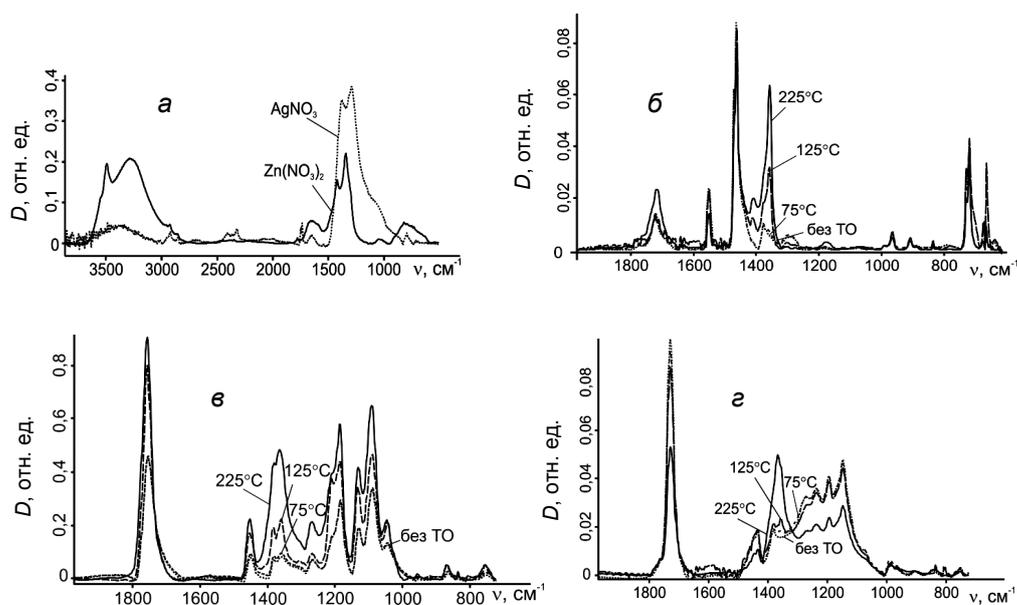


Рис. 1. ИК-спектры полученных композиционных покрытий, подвергнутых термическому отжигу (ТО) при различных температурах на основе: а – AgNO_3 и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; б – ПЭ и AgNO_3 ; в – ПЛА и AgNO_3 ; г – ПММА и AgNO_3 . Температура отжига образцов составляла: 23 (без ТО), 75, 125 и 225 °С

Таким образом, данный результат указывает на присутствие в составе сформированных покрытий высокодисперсных частиц исходной соли, которая не регистрируется методом рентгеноструктурного анализа. В сравнении со спектром однокомпонентного покрытия ПЭ в ИК-спектре композиционных слоев фиксируется наличие слабовыраженного поглощения при 1290 см^{-1} , уширение полос в области $1380\text{--}1340\text{ см}^{-1}$ и появление полосы поглощения при 1550 см^{-1} (рис. 1, б). За подобные изменения в ИК-спектре ответственны валентные колебания $-\text{C}-\text{NO}_2$ -групп [8–10]. Слабовыраженный характер поглощения в области колебаний NO_3^- и NO_2^- может быть следствием препятствия полимерной матрицы процессам сорбции влаги из атмосферы. Подтверждением этому является отсутствие в ИК-спектре композиционного слоя заметного поглощения в области валентных колебаний гидроксильных связей $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$.

Нагрев композиционных покрытий на основе полиэтилена способен инициировать возможные химические реакции между компонентами тонкого слоя. Термообработка композиционного слоя на основе ПЭ сопровождается ростом в его ИК-спектре значений оптических плотностей полос поглощения при 1720, 1410, 1350, 1170 и 836 см^{-1} . Данные изменения однозначно указывают на процессы окисления углеводородных фрагментов макромолекул полиэтилена, активируемые при нагреве. Отметим снижение значения оптической плотности полосы поглощения при 1550 см^{-1} с одновременным существенным увеличением значения оптической плотности полосы поглощения при 1350 см^{-1} , которые относят к валентным колебаниям нитрогрупп $-\text{C}-\text{NO}_2$ [9, 10]. Одновременное несогласованное изменение значений оптических плотностей данных полос указывает на возможность протекания при нагреве реакций с участием нитрогрупп, входящих в состав различных соединений.

Результаты спектроскопических исследований полученных покрытий показали, что в составе композиционного материала слоя имеются соли серебра, т.е. слой покрытия является двухфазным, содержащим наночастицы серебра и азотнокислой соли. Появление дополнительного пика поглощения в коротковолновой части спектра при нагревании до температуры 225 °С (температура плавления нитрата серебра составляет 209,6 °С) свидетельствует о возможности образования наночастиц серебра в результате диссоциации соли.

Композиционный слой на основе ПЛА содержит в своем составе значительную долю полимера, не подвергнутого воздействию термически активированных молекул соли. Термообработка полученного покрытия сопровождается существенным ростом значений оптических плотностей полос поглощения при 1750 см^{-1} , в частотном интервале 1400–1300 см^{-1} , появлением поглощения при 835 см^{-1} . Фиксируемые изменения в ИК-спектрах композиционного слоя на основе ПЛА схожи с изменениями в спектрах композиционного слоя на основе полиэтилена. Это указывает на единую природу химических процессов, протекающих при синтезе таких покрытий.

Сравнение ИК-спектров композиционных слоев на основе полиэтилена, полилактида и полиметилметакрилата показывает, что воздействие пучка ускоренных электронов на механическую смесь порошков ПММА и нитрата серебра не сопровождается формированием расплава. Нагрев выше 125 °С сопровождается появлением в ИК-спектре композиционного покрытия полос поглощения при 835 и 1360 см^{-1} . Одновременно с появлением новых полос поглощения наблюдается заметное уменьшение значения оптической плотности полосы поглощения при 1730 см^{-1} , что можно связать с процессами термодеструкции полимера.

Таким образом, независимо от природы полимерной матрицы, электронно-лучевое воздействие на смесь полимера с нитратом серебра приводит к осаждению покрытия, в составе которого присутствуют наночастицы серебра и соль (нитрат или нитрит серебра).

Необходимо отметить, что отжиг однокомпонентных покрытий ПЛА и ПММА сопровождается снижением значения оптической плотности полосы поглощения, ответственной за валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ -групп, что указывает на термоокислительную деструкцию полимерного слоя с последующим переходом образующихся низкомолекулярных соединений в газовую фазу. Для композиционных слоев снижение значения оптической плотности рассматриваемой полосы поглощения не наблюдается. Это связано с более высокой термостойкостью композиционного слоя, причиной которой является образование наночастиц металла серебра в полимерном слое в процессе отжига.

На рис. 2 представлены электронные спектры покрытий, сформированных методом электронно-лучевого диспергирования смесей нитрата серебра AgNO_3 с полимерами ПЭ (а), ПЛА (б) и ПММА (в) с последующей температурной обработкой при 23 (без ТО), 75, 125 и 225 °С. Данные свидетельствуют о формировании наночастиц серебра в полимерной матрице в процессе термообработки покрытия. Так, для всех покрытий после термообработки при 225 °С характерно появление в электронных спектрах плазмонных пиков поглощения, однозначно свидетельствующих о присутствии в составе композиционного слоя наночастиц серебра. При этом характер изменения интенсивности плазмонных полос при нагреве зависит от природы полимера. Образование наночастиц, определяющих плазмонный эффект, наблюдается при более высокой температуре нагрева при использовании в качестве матрицы полярных полимеров.

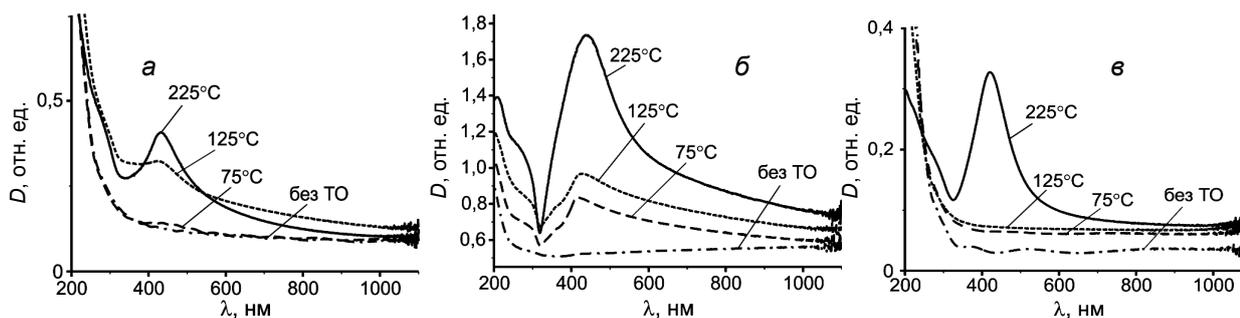


Рис. 2. Электронные спектры покрытий, сформированных методом электронно-лучевого распыления смесей нитрата серебра AgNO_3 с полимерами: ПЭ (а), ПЛА (б) и ПММА (в). Температура отжига образцов составляла: 23 (без ТО), 75, 125 и 225 °С.

Заключение

Определено влияние на молекулярную структуру покрытий, осажденных из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования смесей нитрата серебра и полимеров, природы полимера и режима термообработки. Показано, что формируемые вакуумные покрытия представляют собой композиционную систему, состоящую из полимерной матрицы с распределенными в ней наночастицами серебра и его соли. При отжиге композиционных покрытий интенсифицируются процессы формирования наночастиц металла и реакции с участием азотсодержащих групп. Процессы выделения наночастиц металла в покрытиях с неполярной матрицей протекают при их относительно невысоком нагреве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогачев А.В., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Горбачев Д.Л. // Журн. прикл. химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 9. – С. 1552–1558.
2. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В. и др. // Научно-технические технологии. – 2011. – Т. 12. – № 5. – С. 26–34.
3. Ярмоленко М.А., Тапальский Д.В., Рогачев А.В. и др. // Антибиотики и химиотерапия. – 2007. – Т. 52. – № 11–12. – С. 3–7.
4. Рогачев А.В., Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Горбачев Д.Л. // Известия Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины. – 2011. – № 6(69). – С. 110–117.
5. Feng Hong-Liang et al. // J. Korean Phys. Soc. – 2010. – V. 56. – No. 4. – P. 1176–1179.
6. Genov K. // J. Univ. Chem. Technol. Metall. – 2011. – V. 46. – No. 4. – P. 363–368.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): в 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник для вузов. – 2-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2003. – 615 с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Мир, 1963. – 592 с.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
10. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.

*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины,
г. Гомель, Республика Беларусь

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

***Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики, г. Москва, Россия
E-mail: rogachevav@mail.ru; rogachevfv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.13.

Ярмоленко Максим Анатольевич, к.т.н., ст. науч. сотр.;
Рогачев Александр Александрович, к.т.н., ст. науч. сотр.;
Лучников Петр Александрович, зав. лабораторией;
Рогачев Александр Владимирович, чл.-кор. НАНБ, д.х.н., профессор.