

УДК 621.315

М.А. ЯРМОЛЕНКО, А.А. РОГАЧЕВ*, А.В. РОГАЧЕВ*, П.А. ЛУЧНИКОВ**, Д.Л. ГОРБАЧЕВ**

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ¹

Исследованы морфология и молекулярная структура нанокomпозиционных покрытий, сформированных из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования хлорида меди и полиэтилена при различных технологических режимах. Покрытия характеризуются наличием в объеме электропроводящих частиц размером 50–100 нм, имеющих в электронном спектре полосы плазмонного поглощения.

Ключевые слова: покрытие, полиэтилен, хлорид меди, синтез из газовой фазы, молекулярная структура, морфология, лазерная обработка.

Введение

В настоящее время особое внимание уделяется поиску новых высокоэффективных антибактериальных лекарственных препаратов, в частности на основе наночастиц серебра и меди [1–4]. Среди известных методов получения таких покрытий определенными преимуществами обладает метод осаждения нанокomпозиционных слоев из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием исходных компонент в вакууме [1]. Изменяя условия и режимы диспергирования, возможно регулировать в широких пределах состав, структуру покрытий, а соответственно и их свойства.

В настоящей работе изучены особенности формирования из газовой фазы и структура нанокomпозиционных медьсодержащих покрытий на основе полиэтилена, полученных при электронно-лучевом диспергировании исходных компонентов.

Методика эксперимента

Покрытия получались путем разложения соли меди и полиэтилена электронно-лучевым воздействием на исходные компоненты при совмещении с одновременной обработкой лазерным излучением. Покрытия формировали путем осаждения молекулярного потока из активной газовой фазы, генерируемой в процессе воздействия на однокомпонентный порошок или механическую смесь порошков потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

В качестве источника излучения использовали лазер L-2137U+HG-5 с диаметром пятна лазерного излучения – 7 мм и длиной волны излучения $\lambda = 266$ нм, что инициировал фотохимические реакции с участием продуктов электронно-лучевого диспергирования мишени. Длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности составляла 6 нс. Энергия лазерного импульса в системе генератор – усилитель в режиме модулированной добротности – 120 мДж. Диаметр пятна лазерного излучения – 7 мм.

Сформированные слои подвергались также обработке лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 266$ нм. Энергия импульса в системе генератор – усилитель в режиме модулированной добротности составляла – 107 мДж.

В качестве исходных материалов при формировании мишеней были использованы порошки меди хлорной ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4167-74), полиэтилена (ПЭ; ГОСТ 16337 – 77, марка 16803 – 070), а также их механические смеси в массовом соотношении 1:2 и 1:1. Для этого смесь порошков, тщательно перемешенную на вибромельнице, помещали между двумя фторопластовыми листами и осуществляли прессование. Время прессования менее 1 мин было недостаточным для сколь заметного окисления полимера.

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

Для всех анализируемых в работе покрытий характерно одно значение эффективной толщины, которое в перерасчете по плотности полиэтилена составляло ~ 1 мкм.

Подложками служили кварцевые пластины, монокристаллы NaCl и пластины монокристалла кремния.

Отжиг покрытий проводили на воздухе при температуре 125 и 225 °С в течение 1 ч.

Результаты исследований

Экспериментальные КР-спектроскопические исследования порошков хлорной меди (II) до и после их обработки электронами свидетельствуют о протекании необратимых изменений в молекулярной структуре исходного порошка соли меди, под действием потока электронов, результатом которых является образование оксида меди. В спектре комбинационного рассеяния порошка соли меди, прошедшего обработку потоком электронов, появляется интенсивное поглощение при 284 см^{-1} , которое можно соотнести с поглощением CuO. Воздействие потока электронов на порошок $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается не только протеканием интенсивных процессов дегидрирования, но и частичным разложением исходной соли, вследствие чего образуется оксид меди.

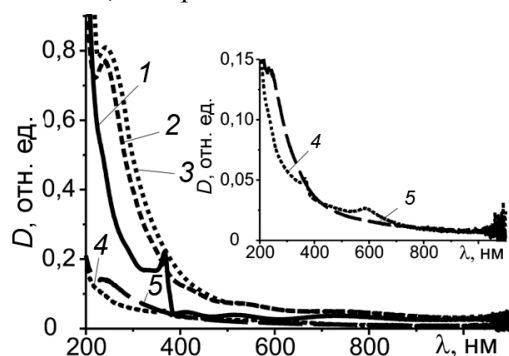


Рис. 1. Электронные спектры покрытий на основе матрицы ПЭ: кр. 1 – исходное покрытие; кр. 2 – после недели выдержки на атмосфере; кр. 3 – после 2 недель выдержки на воздухе; кр. 4 – прошедшее лазерную обработку; кр. 5 – выдержанное 2 недели на воздухе после лазерной обработки

На рис. 1 представлен электронный спектр покрытия, сформированного в процессе электронно-лучевого диспергирования хлористой меди. Для спектра характерно наличие составной полосы поглощения с максимумами вблизи 370 и 379 нм, относимых к экситонному поглощению $Z_{1,2}$ - и Z_3 -фазы CuCl соответственно.

Электронно-лучевое диспергирование порошка хлористой меди сопровождается формированием покрытий, состоящих из CuCl-фазы. Термический отжиг покрытий изменяет оптическую плотность полос экситонного поглощения, что являлось следствием изменения количества CuCl. Температура подложки и термообработка сформированных слоев при всех рассматриваемых в работе условиях не приводят к заметному разложению CuCl-фазы.

Наиболее высокое содержание CuCl-фазы характерно для покрытий, осаждаемых на нагретую до 170 °С подложку. Как и в случае лазерного ассистирующего воздействия, нагрев подложки не инициирует процессы разложения соли с образованием наночастиц меди (рис. 2).

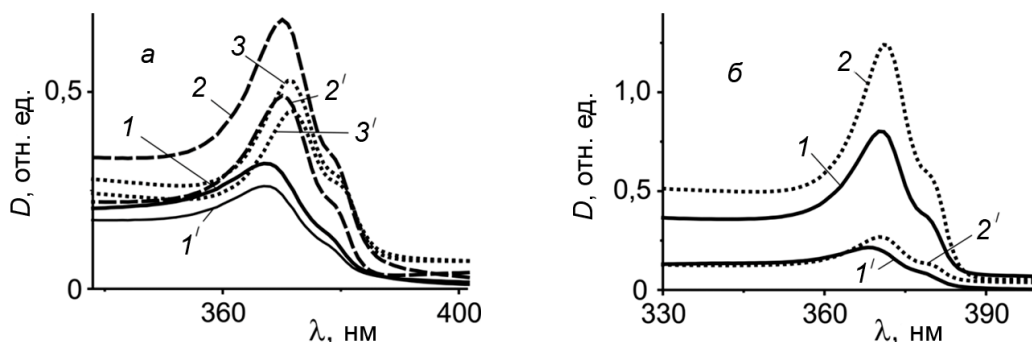


Рис. 2. Электронные спектры сформированных слоев покрытий: а – на основе хлорной меди и полиэтилена (1:1), сформированные без лазерного ассистирования и в условиях лазерного ассистирования ('); кр. 1, 1' – исходное покрытие, кр. 2, 2' – отжиг при 125 °С, кр. 3, 3' – отжиг при 225 °С; б – кр. 1, 1' – температура подложки 25 °С, кр. 2, 2' – температура подложки 170 °С, кр. 1, 2 – покрытия на основе хлорной меди, кр. 1', 2' – покрытия на основе хлорной меди и полиэтилена (1:1)

Далее рассмотрены особенности формирования композиционных слоев на основе хлорной меди и полиэтилена. Для покрытий на основе хлористой меди увеличение значения температуры отжига сопровождалось увеличением доли CuCl -фазы, а для композиционного слоя подобная зависимость не прослеживалась. Отжиг при температуре 225°C сопровождался снижением доли CuCl -фазы. Возможно, причина указанного явления кроется в химическом взаимодействии соли с водородом, образующимся в результате термодеструкции полиэтилена.

Определена молекулярная структура композиционных покрытий. В ИК-спектре покрытий отсутствуют полосы поглощения, не характерные для полиэтилена. Введение в состав диспергируемой мишени соли меди приводит к существенному перераспределению соотношения двойных связей в молекулярной структуре осаждаемого покрытия: возрастает содержание *транс*-виниленовых связей (полоса поглощения 965 см^{-1}) на фоне существенного снижения содержания винильных групп (полоса поглощения 908 см^{-1}). Известно, что образование *транс*-виниленовых связей происходит в результате взаимодействия свободных радикалов друг с другом, т.е. обусловлено радиационной составляющей электронно-лучевого воздействия, в отличие от образования винильных групп, возникновение которых связывают с тепловой составляющей [5].

Воздействие лазерного ассистирующего излучения дополнительно инициирует процессы разложения соли с реализацией вышеуказанных реакций. При этом в результате лазерного ассистирования возможно увеличение упорядоченности композиционного слоя как явление, вполне ожидаемое и закономерное [6].

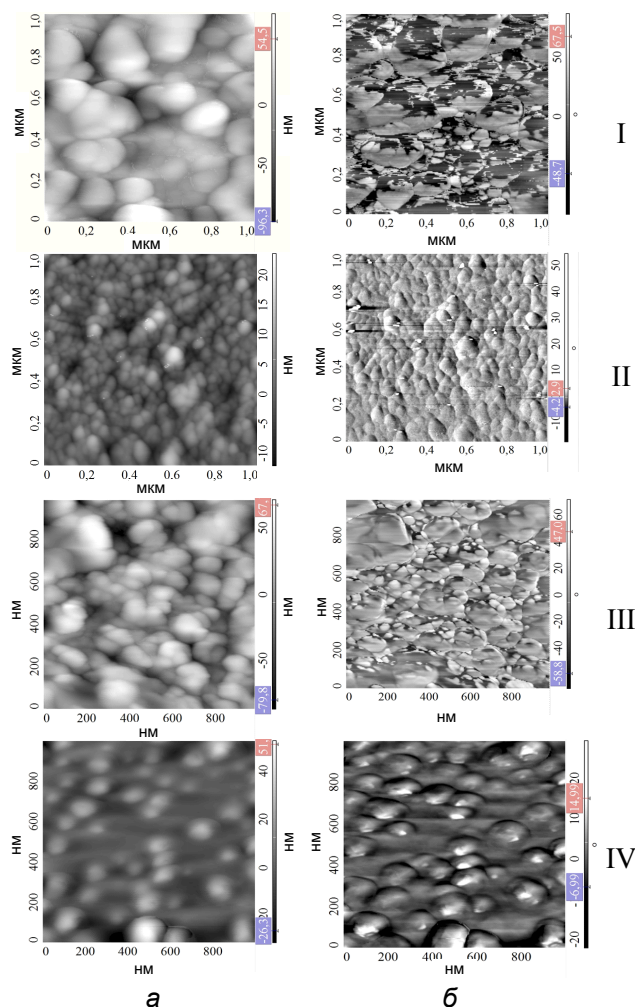


Рис. 3. Результаты АСМ-исследований покрытий: а – топология, б – фазовый контраст. Покрытие: I – на основе хлористой меди; II – на основе CuCl_2 после обработки; III – ПЭ – хлористая медь (1:1); IV – ПЭ – хлористая медь (1:1) после обработки

Полученные результаты эксперимента покрытий, осажденных в условиях лазерного ассистирования, показывают более низкое содержание CuCl -фазы по сравнению с покрытиями, полученными без лазерной обработки.

В таблице представлены результаты определения содержания меди и хлора в сформированных слоях до и после лазерной обработки. Видно, что лазерная обработка активно инициирует реакции разложения соли. Увеличение доли высокомолекулярного соединения в исходной мишени снижает содержание хлора в осажденном покрытии, что показывает активное участие полимерной матрицы в процессах разложения соли.

Химический состав покрытий

Вид покрытия	Содержание элементов, ат. %	
	Cu	Cl
Хлористая медь	33,72	66,28
Хлористая медь *	83,32	16,68
ПЭ+хлористая медь (2:1)	96,08	3,92
ПЭ+хлористая медь (2:1)*	93,74	6,26
ПЭ+хлористая медь (1:1)	84,22	15,78
ПЭ+хлористая медь (1:1)*	89,83	10,17

* – лазерная обработка.

На рис. 3 представлены результаты микроскопических исследований получаемых покрытий до и после лазерной обработки. Здесь воздействие лазерного излучения на однокомпонентный слой сопровождается измельчением зерен, формирующих покрытие.

При этом средний размер зерен после обработки составляет ~ 50 нм. Поверхность композиционного покрытия, прошедшего лазерную обработку, не является однородной и на ряде участков поверхности подложки покрытие практически отсутствует. На остальных участках фиксируются капельные образования, средний размер которых превышает 100 нм.

Выводы

Получение однокомпонентных и нанокмпозиционных медьсодержащих покрытий на основе полиэтилена путем осаждения из активной газовой фазы при электронно-лучевом диспергировании смеси хлорной меди и полиэтилена протекает на твердой поверхности с образованием полимерного слоя, содержащего наночастицы меди размером ~ 50 –100 нм.

Покрытия, полученные диспергированием хлорида меди, при лазерной обработке, характеризуются наличием в объеме электропроводящих частиц с электронным спектром полосы плазмонного поглощения. Термообработка таких покрытий инициирует процессы восстановления меди в структуре и приводит к уменьшению размера образующихся частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярмоленко М.А., Рогачёв А.А., Рогачёв А.В. и др. // Наукоемкие технологии. – 2011. – Т. 12. – № 5. – С. 26–34.
2. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфеньюк В.И. // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – Вып. 10. – С. 116–119.
3. Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В., Пучинь Д.М. // Саратовский научно-медицинский журнал. – 2010. – Т. 6. – № 1. – С. 11–14.
4. Рогачев А.А., Ярмоленко М.А., Лучников П.А., Рогачев А.В. // Нанотехнологии: разработка, применение. – 2011. – № 2. – С. 25–33.
5. Zhubo Liu, Rogachev A.V., Bing Zhou, et al. // Progress in Organic Coatings. – 2011. – V. 72. – No. 3. – P 321–324.
6. Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В., Горбачев Д.Л. // Проблемы физики, математики и техники. – 2010. – № 2(3). – С. 10–20.

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

Поступила в редакцию 15.01.13.

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия
E-mail: rogachevav@mail.ru; rogachevf@mail.ru; xamdex@gmail.com

Ярмоленко Максим Анатольевич, ст. науч. сотр.;

Рогачев Александр Александрович, ст. науч. сотр.;

Рогачев Александр Владимирович, д.х.н., профессор, чл.-кор. НАНБ;

Лучников Петр Александрович, зав. лабораторией НИ ТПУ;

Горбачев Дмитрий Леонидович, аспирант.