

УДК 678.743.41:620.197:621.793

**ВЛИЯНИЕ АССИСТИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ФОРМИРУЕМЫХ
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЭТИЛЕН-СЕРЕБРО**

**Чжубо Лю¹, А.А. Рогачев¹, М.А. Ярмоленко¹,
Х.Н. Джанг², А.В. Рогачев¹, Д.Л. Горбачев¹**

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

²Нанкинский университет науки и технологии, Нанкин, КНР

**INFLUENCE OF ASSISTING LASER RADIATION
AT ELECTRON-BEAM DISPERSION ON THE MOLECULAR STRUCTURE
OF POLYETHYLENE-SILVER NANOCOMPOSITE COATINGS**

**Zhubo Liu¹, A.A. Rogachev¹, M.A. Yarmolenko¹,
X.H. Jiang², A.V. Rogachev¹, D.L. Gorbachev¹**

¹F. Scorina Gomel State University, Gomel, Belarus

²Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, PR China

Методом осаждения из активной газовой фазы, образованной электронно-лучевым диспергированием полиэтилена и нитрида серебра, сформированы нанокomпозиционные покрытия на основе полиэтилена и серебра, изучены их молекулярная структура и морфология. Определено влияние лазерного ассистирования при электронно-лучевом диспергировании и отжига покрытия на степень проявления плазмонного эффекта, химический состав и структуру слоев. Установлено, что при лазерном ассистировании наночастицы металла, образовавшиеся на стадии диспергирования, оказывают активное автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Нагрев покрытия приводит к формированию однородной структуры с меньшей высотой выступов.

Ключевые слова: электронно-лучевое диспергирование, лазерное ассистирование, нанокomпозиционное покрытие, полиэтилен, наночастицы серебра, термообработка.

The paper deals with the study of the molecular structure and morphology of polyethylene-silver nanocomposite coatings. Polyethylene-silver nanocomposite coatings were prepared from active gas phase by electron-beam dispersion of polyethylene and silver nitride. The influences of laser assisted electron-beam dispersion and annealing on the formation degree of plasmon effect, the chemical composition and structure of the layer were determined. The results show that metal nanoparticles could be produced by laser assisting at the dispersion stage affecting the autocatalytic process of decomposition of the salt. Annealing leads to a more homogeneous structure with a smaller protuberance on the surface of the coatings.

Keywords: electron-beam dispersion, laser assistant, nanocomposite coating, polyethylene, silver nanoparticles, heat treatment.

Введение

Известно, что серебро является металлом, обладающим явно выраженными антибактериальными свойствами. При низкой концентрации серебро не токсично и при этом снижает активность бактерий [1], [2]. Серебро, его химические соединения используются в качестве бактерицидных препаратов для лечения ожогов и подавления глазных инфекций, вводится в состав стоматологических и полимерных упаковочных материалов [3]–[5].

Антибактериальные свойства серебра зависят от размера частиц, их концентрации [6] и объясняются воздействием на среду ионов Ag^+ , образующихся при контакте среды с металлом. При этом массивное состояние серебра (Ag^0) является инертным. В работах [4], [7], [8] изучили поведение нано- и микрочастиц серебра в полимерном покрытии, особенности проявления

в такой системе антибактериального эффекта. Установлено, что скорость выхода ионов серебра в полимерном покрытии более медленная в сравнении с выходом ионов, например, в жидкую среду. При этом проявляется заметное влияние на эти процессы природы полимерной матрицы.

Отметим, что, несмотря на большой научный и практический интерес, исследования поведения наночастиц серебра в полиэтиленовом слое, особенностей структурного состояния полимерной матрицы отсутствуют. Это объясняется, прежде всего, трудностями формирования нанокomпозиционных систем на основе полиэтилена; растворные методы не применимы из-за высокой стойкости полимера к действию органических растворителей, а введение наночастиц в расплав не обеспечивает формирование однородных тонких слоев. Вместе с тем, как показано в [9], формирование таких покрытий возможно

при использовании плазмохимического синтеза, включающего в качестве основных стадий электронно-лучевое диспергирование полимера, перевод в газовую фазу вещества-наполнителя и осаждение образовавшихся паров на поверхности подложки. Установлено, что структура и свойства покрытий, осажденных из активной газовой фазы, наряду с другими параметрами в значительной степени зависят от условий и режимов диспергирования. В частности, лазерное ассистирование процесса электронно-лучевого диспергирования оказывает влияние на молекулярную структуру и морфологию покрытия и его использование расширяет технологические возможности синтеза слоев с заданными свойствами [10].

Целью настоящей работы является изучение молекулярной структуры, морфологии нанопозиционных покрытий на основе полиэтилена и серебра, формируемых из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием, установление закономерностей влияния на процессы осаждения лазерного ассистирующего воздействия, термообработки сформированных слоев.

1 Методика эксперимента

Покрытия осаждали 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 по методике, приведенной в [10]. В качестве материала диспергируемой мишени использовали порошки серебра азотнокислого (AgNO₃, ГОСТ 1277–75), полиэтилена (ПЭ), механические смеси полимера и соли в массовом соотношении 1 : 1 и 1 : 2. Эффективную толщину покрытий определяли с помощью кварцевого измерителя толщины. 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 $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. В качестве источника лазерного излучения был выбран лазер L-2137U+HG-5, генерирующий излучение с длиной волны $\lambda = 266$ нм. Длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности составляла 6 нс. Энергия лазерного импульса в системе генератор-усилитель – 117 мДж. Диаметр пятна лазерного излучения – 7 мм. При осаждении покрытий в условиях лазерного ассистирующего воздействия использовали мишени диаметром, соответствующим пятну лазерного излучения. Термообработку сформированных слоев проводили на воздухе в печи при температуре 100 или 200°C, длительность отжига – 30 минут.

Подложками при осаждении слоев служили кварцевые пластины (при проведении спектроскопических измерений в видимой области), пленки металлизированного лавсана и пластины

NaCl (при регистрации ИК-спектра, проведении отжига), пластины монокристалла кремния (при проведении микроскопических исследований).

Спектроскопические исследования осуществляли с помощью УФ-Вид спектрофотометра Cary-50 (Varian) и ИК-Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker). Для исследования морфологии покрытия использовался сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 PRO, в котором реализована схема сканирования образцом.

2 Результаты и их обсуждение

Приведенные на рисунках 2.1 и 2.2 ИК-спектры покрытий AgNO₃ и композиционных покрытий на основе AgNO₃ и ПЭ, сформированных при отсутствии и в условиях лазерного ассистирования, свидетельствуют о заметном влиянии условий диспергирования на молекулярную структуру.

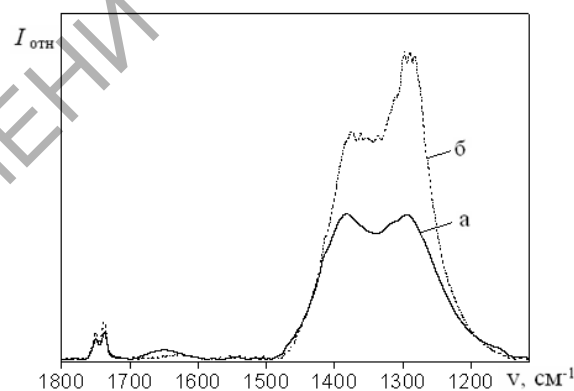


Рисунок 2.1 – ИК-спектр покрытий AgNO₃, сформированных при отсутствии (а) и в условиях лазерного ассистирования (б)

Как видно, ИК-спектр покрытий (рисунок 2.1), полученных диспергированием соли AgNO₃, характеризуется наличием интенсивной двойной полосы поглощения в частотной области 1200...1500 см⁻¹. Поглощение в указанной области, помимо всего прочего, связывают с присутствием ионов NO₃⁻ и NO₂⁻ [11]–[13]. В ИК-спектре композиционных покрытий AgNO₃ и ПЭ (рисунок 2.2) присутствуют полосы поглощения, характерные для ПЭ. В частности, интенсивные полосы поглощения, расположенные вблизи 1464 см⁻¹ и ответственные за колебания С-Н связей группы –CH₂–; малоинтенсивные полосы поглощения вблизи 1378 см⁻¹, обязанные деформационным колебаниям связей С-Н групп CH₃ [14]. В спектрах покрытий, полученных при диспергировании серебросодержащей смеси, наблюдаются полосы поглощения соли металла, которые в сравнении с полосами однокомпонентного покрытия AgNO₃ смещаются в длинноволновую область вследствие влияния полиэтиленовой матрицы на колебания молекул AgNO₃ [15]. Интенсивность пиков поглощения, характерных для

соли металла и полиэтилена, возрастает при проведении диспергирования в условиях лазерного воздействия, что объясняется формированием при этих режимах более толстых слоев.

Определены особенности изменения молекулярной структуры покрытий при их термообработке. Сравнительный анализ приведенных на рисунке 2.2 спектров композиционных покрытий на основе AgNO_3 и ПЭ, сформированных при отсутствии и в условиях лазерного ассистирования и подвергнутых термообработке при 100°C

или 200°C в течение 30 мин, показывает, что при отжиге возрастает интенсивность пиков поглощения вблизи 1700 см^{-1} , связанных с валентным колебанием карбонильных групп [13]. Изменение интенсивности полос наблюдается и в области $1200 \dots 1500\text{ см}^{-1}$, характерных для однокомпонентных покрытий AgNO_3 , что указывает на разложение нитрата серебра. Отметим, что влияние лазерного излучения при диспергировании в меньшей степени сказывается на химическом составе покрытий, подвергнутых термообработке.

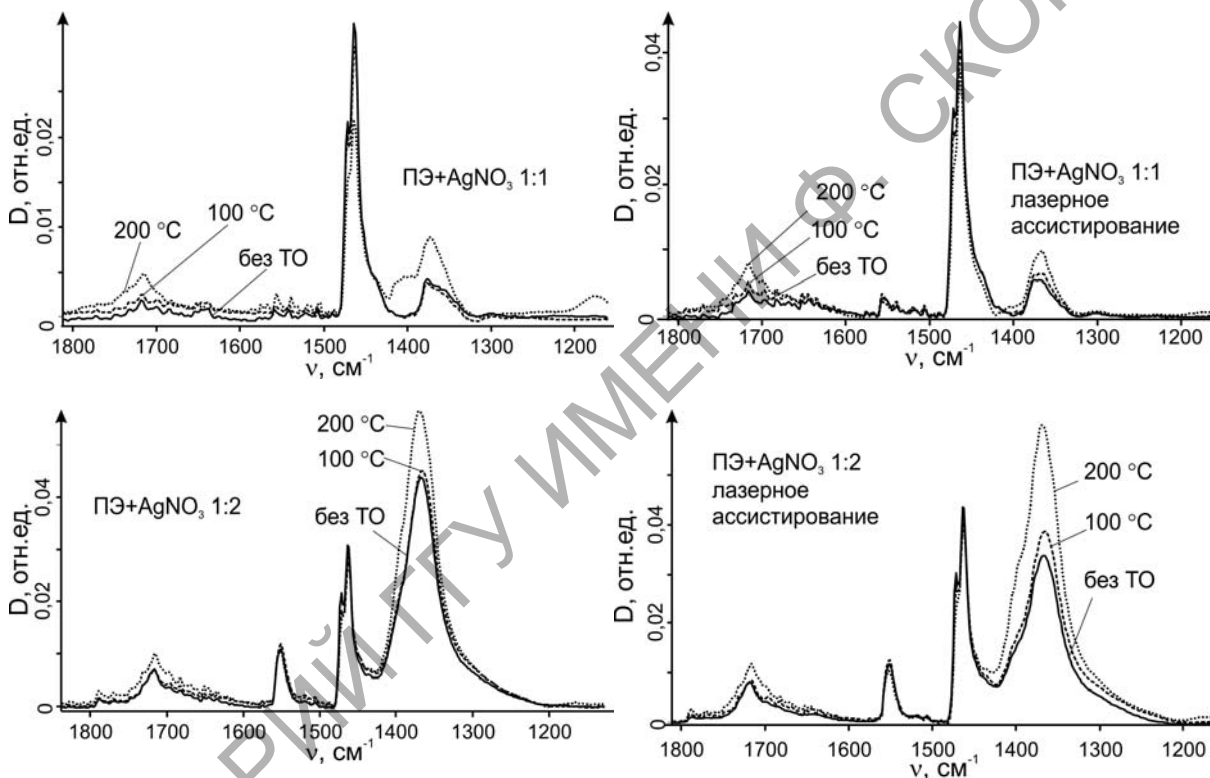


Рисунок 2.2 – ИК-спектр композиционных покрытий AgNO_3 и ПЭ, сформированных при отсутствии и в условиях лазерного ассистирования и подвергнутых отжигу при различных режимах

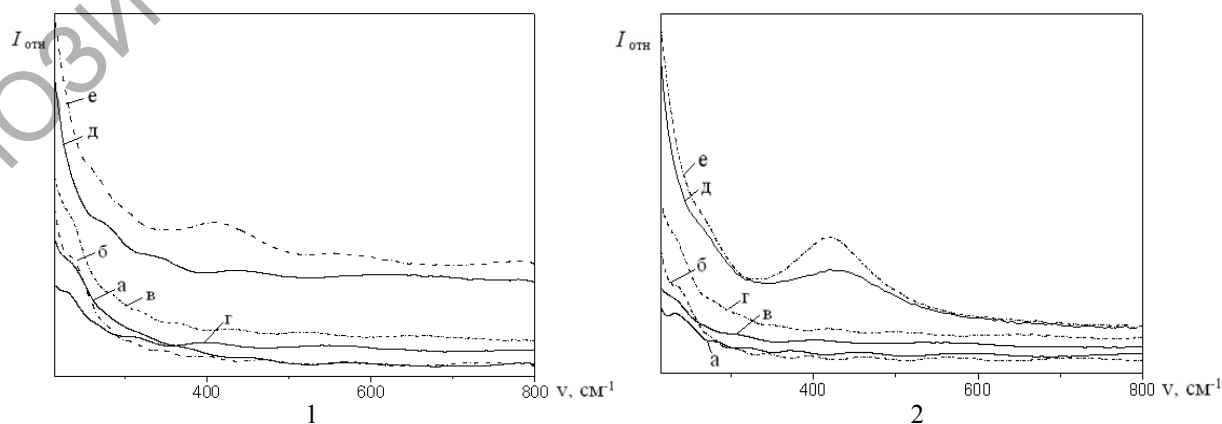


Рисунок 2.3 – Электронные спектры покрытий ПЭ (а, б) и композиционных покрытий AgNO_3 и ПЭ (соотношение компонент AgNO_3 : ПЭ = 1 : 1 (в, г), 2 : 1 (д, е)), сформированных при отсутствии (а, в, д) и в условиях лазерного ассистирования (б, г, е); 1 – без термообработки; 2 – отжиг при 100°C

Электронные спектры покрытий ПЭ и композиционных покрытий на основе AgNO_3 и ПЭ, сформированных при отсутствии и в условиях лазерного ассистирования, представленные на рисунке 2.4, также имеют свои особенности. Покрытия ПЭ и композиционные покрытия при соотношении компонент в тигле 1 : 1 содержат в спектре характерные для полиэтилена полосы поглощения с $\lambda = 231$ нм (рисунок 2.3). В электронном спектре покрытия, сформированного при соотношении AgNO_3 : ПЭ = 2 : 1 без лазерного стимулирования, отсутствует пик плазменного поглощения, а в спектре покрытия, сформированного в условиях лазерного ассистирующего воздействия, наблюдается пик плазменного поглощения с максимумом при длине волны $\lambda = 410$ нм, что указывает на образование в слое наночастиц серебра. После термообработки покрытия при 100°C в течение 30 мин в спектре покрытия (рисунок 2.3), сформированного при соотношении AgNO_3 : ПЭ = 2 : 1 в условиях лазерного стимулирования и без него, также появляется пик плазменного поглощения. Известно, что нитрат серебра разлагается при температуре выше 300°C , температура его плавления – $209,6^\circ\text{C}$ [14]. В этой связи появление пика поглощения при температуре отжига 100°C для покрытия, сформированного при соотношении AgNO_3 : ПЭ = 2 : 1 без лазерного стимулирования, показывает, что процесс образования частиц серебра является в определенной степени автокаталитическим; на его протекание оказывают влияние серебряные нанокластеры, образовавшиеся в результате диссоциации соединений на стадии электронно-лучевого диспергирования.

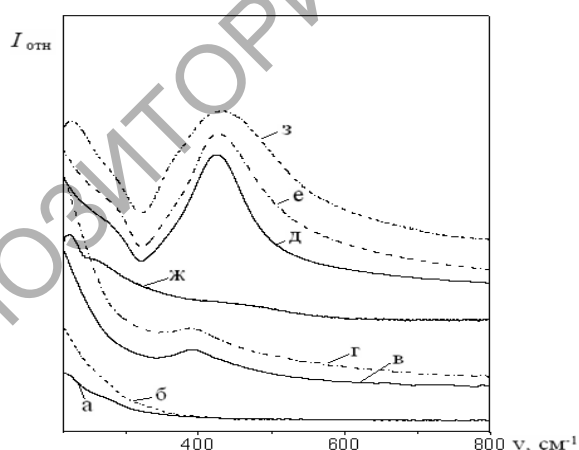


Рисунок 2.4 – Электронные спектры покрытий ПЭ (а, б) и композиционных покрытий на основе AgNO_3 и ПЭ (соотношение компонент AgNO_3 : ПЭ = 1 : 1 (в, г), 2 : 1 (д, е)), покрытий AgNO_3 (ж, з), сформированных при отсутствии (а, в, д и ж) и в условиях лазерного ассистирования (б, г, е и з) после термообработки при 200°C в течение 30 мин

Термообработка композиционных покрытий интенсифицирует проявление плазменного эффекта. Из представленных на рисунке 2.4 электронных спектров покрытий, подвергнутых термообработке при 200°C , следует, что малоинтенсивные пики плазменного поглощения появляются в области длин волн 380 нм при диспергировании смеси с соотношением AgNO_3 : ПЭ = 1 : 1. При этом лазерное стимулирование не оказывает заметного влияния на образование наночастиц серебра. Данный вывод согласуется и с результатами анализа ИК-спектров покрытий, представленных на рисунке 2.2.

Для композиционных покрытий, сформированных при диспергировании смеси с соотношением AgNO_3 : ПЭ = 2 : 1, интенсивное плазменное поглощение появляется вблизи 410 нм. В сравнении с покрытием, сформированным в результате диспергирования нитрата серебра в условиях лазерного ассистирующего воздействия, пик плазменного поглощения для композиционного полимерного покрытия является более узким, что указывает на высокую монодисперсность образующихся наночастиц [15].

Условия диспергирования, состав мишени оказывают заметное влияние и на морфологию образующихся слоев. Из рисунка 2.5 видно, что на поверхности покрытия ПЭ, сформированного электронно-лучевым диспергированием при отсутствии лазерного ассистирующего воздействия, образуются сфероподобные частицы высотой 40...150 нм. Лазерное стимулирование процесса диспергирования при осаждении покрытия ПЭ не приводит к заметному изменению морфологии покрытия. С введением AgNO_3 в матрицу ПЭ морфология покрытий характеризуется значительно меньшей шероховатостью (30...90 нм). Применение в этом случае лазерного стимулирования при диспергировании вызывает формирование на поверхности более монодисперсных образований. Отметим, что термообработка покрытия при температуре 200°C , как правило, смещает максимум распределения микровыступов в область меньших значений и способствует формированию более однородной структуры.

Выводы

Определены особенности влияния условий диспергирования и термообработки покрытий, осажденных методом электронно-лучевого диспергирования смеси полиэтилена и нитрида серебра, на их молекулярную структуру и морфологию. Показано, что при формировании покрытий в условиях лазерного ассистирования электронно-лучевого диспергирования более активно протекают процессы образования наночастиц серебра, которые при последующем отжиге оказывают автокаталитическое влияние на процессы разложения соли. Структура поверхностного слоя

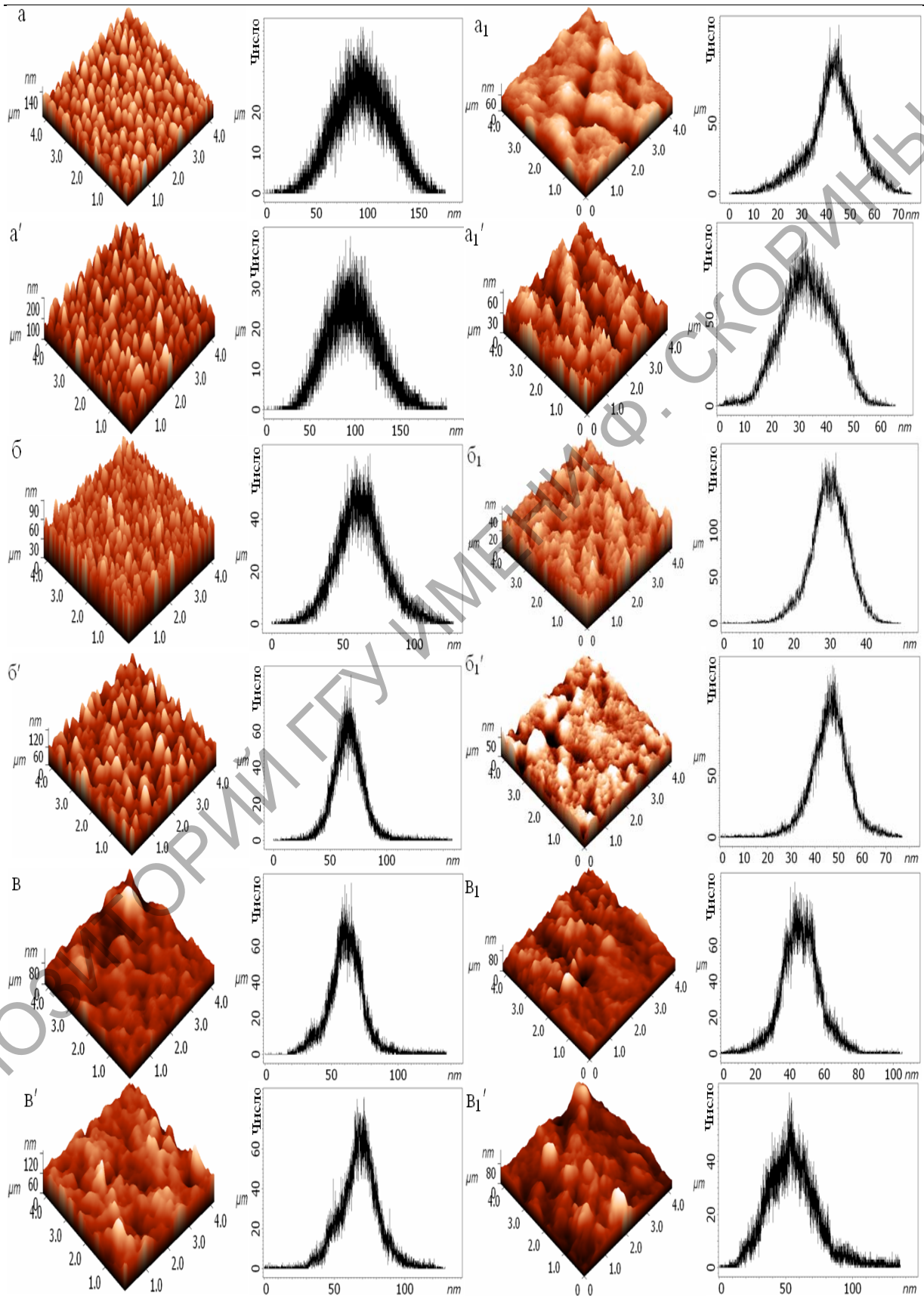


Рисунок 2.5 – АСМ-изображения поверхности и распределения по высоте элементов рельефа покрытий ПЭ (а) и композиционных покрытий AgNO_3 и ПЭ (соотношение компонент AgNO_3 : ПЭ = 1 : 1 (б) и 2 : 1 (в)), сформированных электронно-лучевым диспергированием: ' – в условиях лазерного ассистирования; ₁ – после термообработки 200°C

синтезируемых покрытий характеризуется шероховатостью с высотой микровыступов 40...100 нм, практически не зависящей от условий генерации активной газовой фазы. Термообработка приводит к формированию более однородной структуры с меньшей высотой выступов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material* / R.M. Garza [et al.] // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – Vol. 39. – P. 431–444.

2. *Antibacterial effect of silver–zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions* / K. Kawahara [et al.] // *Dent. Mater.* – 2000. – Vol. 16. – P. 452–455.

3. *Mode of action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate* / Y. Matsu-mura [et al.] // *Appl. Microbiol.* – 2003. – Vol. 69. – P. 4278–4281.

4. *Characterization of pure and silver ex-changed natural zeolite filled polypropylene composite films* / H. Pehlivan [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 65. – P. 2049–2058.

5. *Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites – Ag⁺ release measured by anode stripping voltammetry* / C. Radheshukumar [et al.] // *React. Funct. Polym.* – 2006. – Vol. 66. – P. 780–788.

6. *Плазмохимический синтез наноконпозиционных биосовместимых покрытий, обладающих антибактериальным пролонгированным действием* / М.А. Ярмоленко [и др.] // *Научно-технические технологии.* – 2011. – Т. 12, № 35. – С. 26–34.

7. *Preparation and characterization of antibacterial zeolite–polyurethane composites* / K. Kamiso-glu [et al.] // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2008. – Vol. 110. – P. 2854–2861.

8. *PVC silver zeolite composites with antimicrobial properties* / D. Zampino [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46. – P. 6734–6743.

9. *Рогачев А.В. Плазмохимический синтез наноконпозиционных плазмонных покрытий* / А.В. Рогачев [и др.] // *Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины.* – 2001. – № 6 (69). – С. 110–117.

10. *A preparation of polyethylene coatings by pulse laser-assisted electron beam deposition* / Zhubo Liu [et al.] // *Progress in Organic Coatings.* – 2011. – Vol. 136. – P. 28–31.

11. *Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Учеб. для вузов ; 2-е изд., испр.* – М. : Высш. шк., 2003. – 615 с.

12. *Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.* – М. : Мир, 1963. – 592 с.

13. *Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство.* – М. : Мир, 1965. – 216 с.

14. *Некрасов, Б.В. Основы общей химии. Т. 2.* – М. : Химия, 1973. – 688 с.

15. *Егорова, Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез, свойства и применение. Автореф. дис... докт. хим. наук: 03.01.06 / Е.М. Егорова; Рос. хим. акад.– М., 2011. – 53 с.*

Поступила в редакцию 01.02.13.