

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И АЦЕТАТА МЕДИ

А.С. Руденков, М.А. Ярмоленко, С.А. Фролов

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF NANOCOMPOSITE COATINGS BASED ON STARCH AND COPPER ACETATE

A.S. Rudenkov, M.A. Yarmolenko, S.A. Frolov

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определены особенности влияния режимов формирования и термообработки покрытий на основе крахмала и ацетата меди на их морфологию и молекулярный состав. Установлено влияние интенсивности лазерного излучения и термообработки на распределение отдельных структурных образований. Показано, что нагрев покрытий на основе крахмала и ацетата меди способствует повышению степени дисперсности отдельных структурных образований.

Ключевые слова: крахмал, ацетат, медь, лазер, морфология, структура.

Для цитирования: Руденков, А.С. Влияние термообработки на морфологию и структуру нанокomпозиционных покрытий на основе крахмала и ацетата меди / А.С. Руденков, М.А. Ярмоленко, С.А. Фролов // Проблемы физики, математики и техники. – 2023. – № 1 (54). – С. 54–59. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_54. – EDN: OMDUPR

Abstract. The features of the influence of the modes of formation and heat treatment of coatings based on starch and copper acetate on their morphology and molecular composition are determined. The influence of the intensity of laser radiation and heat treatment on the distribution of individual structural formations has been established. It is shown that heat treatment of coatings based on starch and copper acetate promotes an increase in the degree of dispersion of individual structural formations.

Keywords: starch, acetate, copper, laser, morphology, structure.

For citation: Rudenkov, A.S. Effect of heat treatment on the morphology and structure of nanocomposite coatings based on starch and copper acetate / A.S. Rudenkov, M.A. Yarmolenko, S.A. Frolov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2023. – № 1 (54). – P. 54–59. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2023_1_54_54 (in Russian). – EDN: OMDUPR

Введение

Наноструктурированные системы на основе полисахаридов и наночастиц металлов активно используются в медицинской практике для лечения ран [1]–[9]. Это связано с тем, что наночастицы Ag и Cu ингибируют процессы синтеза белка, инициируют процессы перекисного окисления клеточной мембраны и разрушения нуклеиновых кислот бактерий и вирусов [1]. Медь участвует во всех стадиях процесса заживления ран. Использование наночастиц меди позволяет реализовывать высокоэффективную фототермическую антибактериальную терапию [2]. Синергетический эффект определяется нагревом частиц под действием лазерного ИК-излучения и быстрым высвобождением ионов меди. В настоящее время фототермическая антибактериальная терапия реализуется при использовании гидрогелей с наночастицами меди. При создании гидрогелей активно используются полисахариды, в частности крахмал [3]. Гидрогели обеспечивают низкую адгезию раневой поверхности к перевязочному материалу, позволяют реализовать пролонгированное высвобождение

лекарственного компонента. Повысить механические свойства гидрогелевых материалов позволяет введение углеродных наночастиц [4]. При этом углеродные наноматериалы характеризуются широкой антимикробной активностью в отношении инвазивных бактерий, грибов и вирусов [5]. Крахмал может быть использован в качестве прекурсора для получения углеродных наночастиц [6]. Лазерное воздействие на композиционную мишень на основе крахмала и ацетата меди может приводить к осаждению наноструктурированного слоя на основе полисахарида, содержащего наночастицы меди и углерода.

Целью настоящей работы является определение влияния режимов лазерного диспергирования исходной мишени и последующей термообработки на морфологические особенности и молекулярную структуру нанокomпозиционных покрытий на основе крахмала и ацетата меди.

1 Методика эксперимента

Экспериментальные образцы покрытий на основе ацетата меди $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ и покрытий на основе кукурузного крахмала и ацетата меди

были сформированы на кремниевой подложке в результате лазерного диспергирования однокомпонентной и композиционной мишени соответственно. Массовое соотношение компонентов в композиционной мишени (крахмал – ацетат меди) – 4 : 1. Для осаждения покрытий использовался лазер L-2137U+HG-5 со следующими параметрами: длина волны – 532 нм; длительность импульса накачки в режиме модулированной добротности – 6 нс; энергия импульса накачки – 42 мДж. Было выбрано два режима диспергирования с различной интенсивностью лазерного излучения: $1,6 \cdot 10^{12}$ Вт и $9 \cdot 10^{12}$ Вт.

Термообработка проводилась на воздухе в течение 1 часа при температуре 300° С.

Морфологические особенности поверхности полученных покрытий определены при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) средствами микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Москва, Россия), работающего в полуконтактном режиме (область сканирования – 4×4 мкм). В качестве основных параметров, характеризующих морфологию, были выбраны: Rms – параметр оценки рельефа поверхности, вычисляемый как корень квадратный из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии; Ra – среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки; средняя высота; распределение по размеру; количество и диаметр отдельных структурных образований – зерен.

Молекулярная структура покрытий определялась средствами инфракрасного (ИК) Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) (диапазон сканирования 4000 – 300 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1}). В качестве внутреннего стандарта были приняты спектры углеводородных покрытий по полосе С – Н при 1465 см^{-1} .

Фазовый состав покрытий устанавливался методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Senterra (Bruker, Германия) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, мощностью 5 мВт.

2 Результаты и их обсуждение

Анализ результатов АСМ (рисунок 2.1) свидетельствует о том, что наименьшей

субшероховатостью, наибольшим количеством отдельных образований (зерен) с наименьшими размерами из рассматриваемых образцов обладают покрытия на основе крахмала и ацетата меди, сформированные при интенсивности лазерного излучения $9,0 \cdot 10^{12}$ Вт. По всей видимости, данный факт обусловлен более интенсивными процессами деструкции ацетата меди и карбонизации крахмала.

Термообработка полученных покрытий, независимо от их состава и режимов работы источника лазерного излучения, способствует увеличению количества отдельных структурных образований, уменьшению их размеров (таблица 2.1) и субшероховатости Rms , что объясняется дальнейшим разрушением ацетата меди и полисахаридов.

Статистический анализ распределения отдельных структурных образований по размерам (модель эквивалентного диска) подтверждает приведенные ранее выводы (рисунок 2.2). Практически 90% зерен покрытий на основе крахмала и ацетата меди, сформированных при интенсивности лазерного излучения равной $9,0 \cdot 10^{12}$ Вт, характеризуется радиусом менее 100 нм. В общем случае термообработка покрытий на основе крахмала и ацетата меди приводит к более равномерному распределению зерен по размерам.

В ИК-спектрах покрытий на основе ацетата меди, сформированных лазерным излучением с различным значением плотности мощности, присутствуют одни и те же полосы поглощения (рисунок 2.3). Наиболее высокие значения оптической плотности характерны для полос поглощения при 1560 и 1417 см^{-1} . Отмеченные полосы обусловлены асимметричными и симметричными валентными колебаниями С – О группы – СОО-. Таким образом, в осаждаемых покрытиях присутствует определенная доля неразложившейся соли. Помимо отмеченных полос поглощения для ИК-спектра покрытий характерно поглощение в области волновых чисел (3600 – 3000) см^{-1} – валентные колебания ОН-групп, (3000 – 2800) см^{-1} – валентные колебания С – Н связей, 1340 см^{-1} – деформационные колебания С – Н связей, 1260, 1050, 1030 см^{-1} – валентные колебания С – О связей [10].

Таблица 2.1 – Влияние термообработки на морфологию покрытий на основе ацетата меди и покрытий на основе кукурузного крахмала и ацетата меди

Покрытие	Интенсивность лазера, $\cdot 10^{12}$ Вт	Средняя высота, нм	Ra , нм	Rms , Нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	1,6	127,4 / 114,1	23,6 / 12,4	35,2 / 20,5	77 / 51,0	166 / 142
	9,0	274,3 / 118,5	62,5 / 23,2	80,0 / 31,8	37 / 45	313 / 307
крахмал $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$	1,6	101,0 / 54,5	12,5 / 8,4	17,2 / 12,6	43 / 73	232 / 143
	9,0	92,0 / 36,5	11,5 / 5,5	20,7 / 7,9	80 / 129	113 / 95

*до / после термообработки

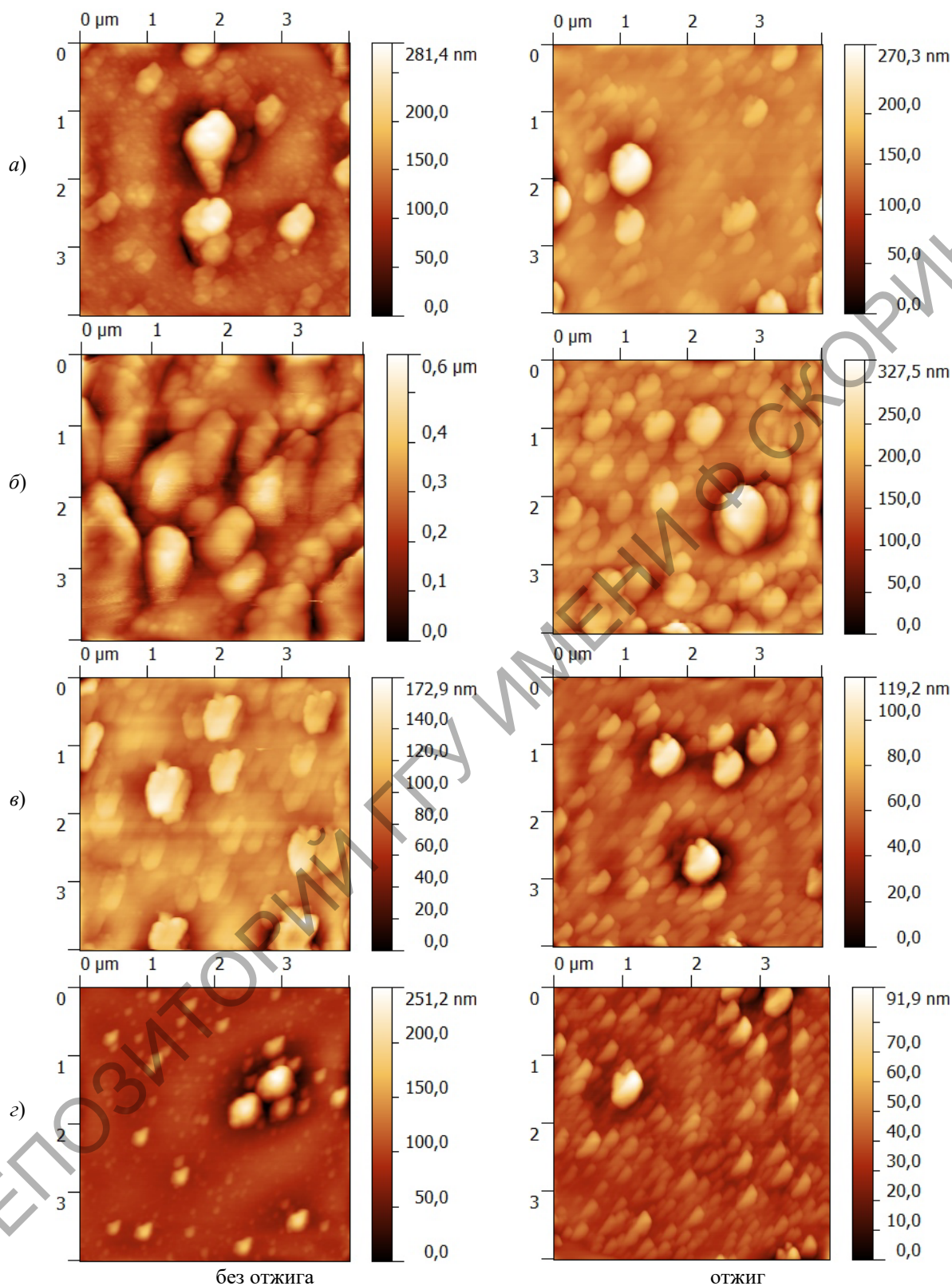


Рисунок 2.1 – АСМ изображения покрытий:
 а) на основе ацетата меди ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);
 б) на основе ацетата меди ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт);
 в) на основе крахмала и ацетата меди ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);
 г) на основе крахмала и ацетата меди ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт)

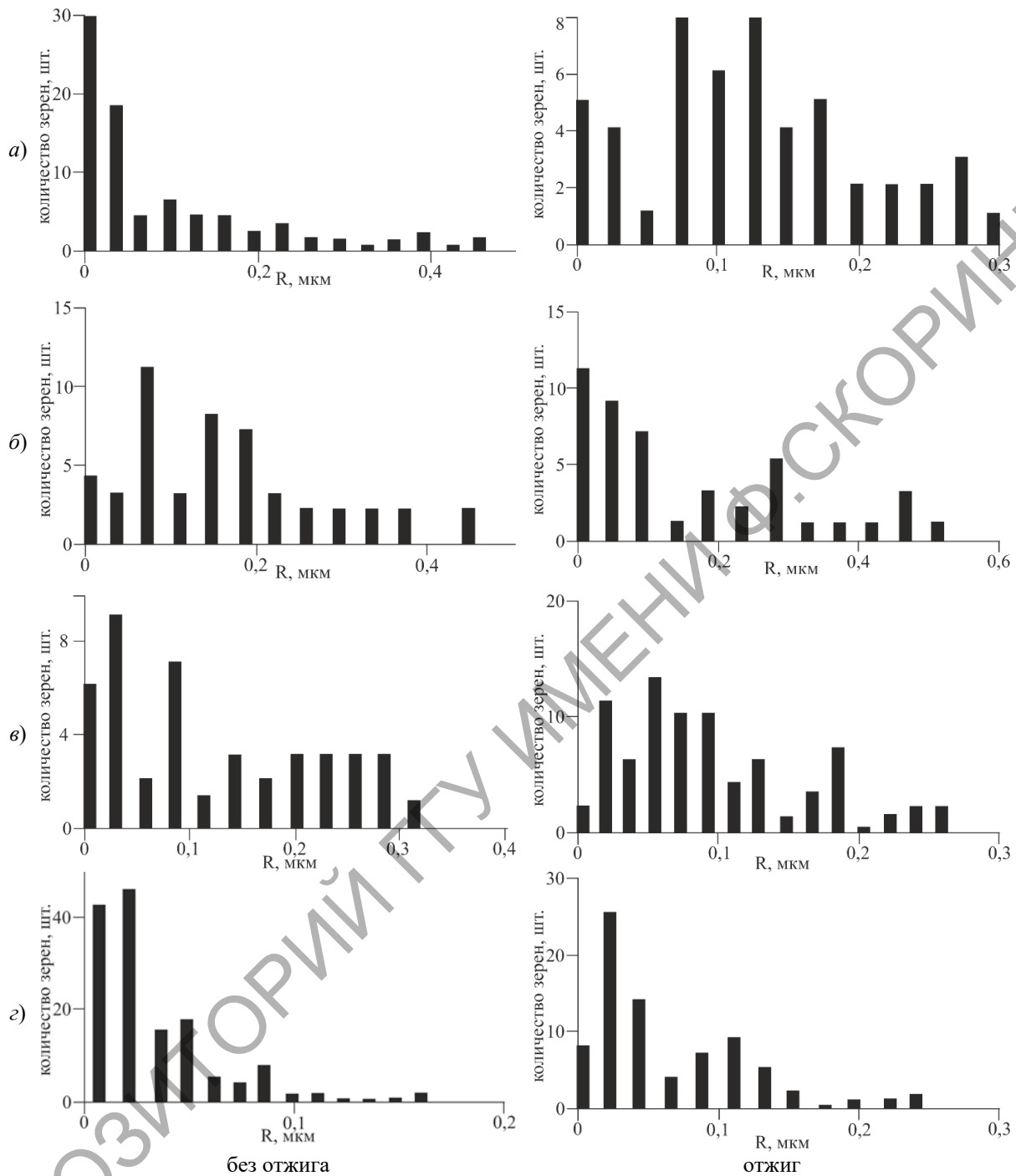


Рисунок 2.2 – Распределение отдельных структурных образований покрытий:

а) на основе ацетата меди ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);

б) на основе ацетата меди ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт);

в) на основе крахмала и ацетата меди ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);

з) на основе крахмала и ацетата меди ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт)

ИК-спектры покрытий отличаются только значениями оптической плотности полос поглощения. Для покрытия, сформированного с применением более интенсивного лазерного излучения, характерны более низкие значения оптической плотности полос поглощения карбоксилатов и более высокие значения полос поглощения

C – H связей. При этом эффективная толщина сформированных покрытий, определяемая с помощью кварцевого измерителя толщины, одинакова. Таким образом, рост интенсивности лазерного излучения повышает степень деструкции соли меди. Это способствует обогащению генерируемого потока продуктов разрушения соли

углеводородными фрагментами. Термообработка покрытий способствует разложению соли. В ИК-спектре исчезают полосы поглощения углеводородных фрагментов и заметно снижается оптическая плотность полос кислородсодержащих связей.

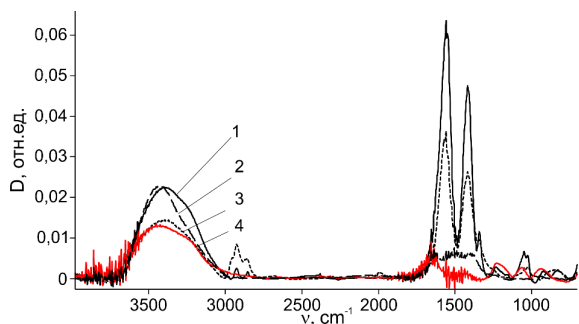


Рисунок 2.3 – ИК-спектры покрытий на основе ацетата меди:

- 1 – без отжига ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);
- 2 – после отжига ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);
- 3 – без отжига ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт);
- 4 – после отжига ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт)

Воздействие лазерного излучения на спресованный порошок крахмала не сопровождается генерацией газовой фазы и осаждением покрытия. Отмеченное может являться результатом низкого поглощения оптического лазерного излучения полисахаридом.

В ИК-спектрах покрытий, сформированных воздействием наносекундного лазерного излучения на механическую смесь порошков ацетата меди и крахмала, помимо полос поглощения ацетата, присутствуют полосы поглощения полисахарида: валентные колебания С–О, С–О–С, С–С, С–ОН связей в области волновых чисел ($1200 - 900$) см^{-1} (рисунок 2.4) [10]. Соль меди интенсивно поглощая лазерное излучение, способствует нагреву и разрушению молекул полисахарида. Низкомолекулярные фрагменты разрушения крахмала принимают участие в формировании потока летучих соединений. После термообработки композиционного покрытия в ИК-спектре исчезают полосы поглощения, характерные для полисахарида. Результат является следствием термодеструкции фрагментов полисахарида.

В КР-спектрах покрытий на основе крахмала и ацетата меди присутствуют пики вблизи 1545 см^{-1} , которые можно соотнести с G-пиком, соответствующим упорядоченным кластерам графита [12], образующимся в результате карбонизации. Однако вблизи 1550 см^{-1} существует пик, обусловленный асимметричными валентными колебаниями С–О группы, что не позволяет однозначно утверждать, что пик 1545 см^{-1} соответствует колебаниям пары sp^2 -гибридизированных атомов.

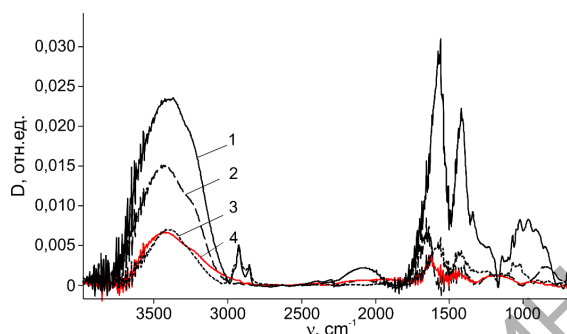


Рисунок 2.4 – ИК-спектры покрытий на основе ацетата меди и кукурузного крахмала:

- 1 – без отжига ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);
- 2 – после отжига ($1,6 \cdot 10^{12}$ Вт);
- 3 – без отжига ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт);
- 4 – после отжига ($9,0 \cdot 10^{12}$ Вт)

Выводы

Показано, что степень деструкции ацетата меди и полисахаридов определяется интенсивностью лазерного излучения. При ее увеличении осаждаемые композиционные слои характеризуются наименьшей микрошероховатостью, более высокой плотностью структурных образований. Для покрытия, сформированного с применением более интенсивного лазерного излучения, характерны более низкие значения оптической плотности полос поглощения карбоксилатов и более высокие значения поглощения С–Н связей.

Установлено, что термообработка покрытий на основе крахмала и ацетата меди, независимо от интенсивности лазерного излучения, способствует увеличению количества отдельных структурных образований, уменьшению их размеров и субшероховатости, что объясняется разрушением ацетата меди и полисахаридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salvo, J. Role of copper nanoparticles in wound healing for chronic wounds: literature review / J. Salvo, C. Sandoval // *Burns & Trauma*. – 2022. – Vol. 10. – Article tkab047.
2. Copper-nanoparticle-embedded hydrogel for killing bacteria and promoting wound healing with photothermal therapy / В. Tao [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2019. – Vol. 7. – P. 2534–2548.
3. The production and application of hydrogels for wound management: A review / A. Gupta [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2019. – Vol. 111. – P. 134–151.
4. Low-drug resistance carbon quantum dots decorated injectable self-healing hydrogel with potent antibiofilm property and cutaneous wound healing / P. Lia [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 403. – Article 126387.
5. Carbon-based Nanomaterials: Carbon Nanotubes, Graphene, and Fullerenes for the Control

of Burn Infections and Wound Healing / M.A. Rahman, H.A. Barkat, R.K. Harwansh, R. Deshmukh // Current Pharmaceutical Biotechnology. – 2022. – Vol. 23. – P. 1483–1496.

6. *A review of recent advances in starch-based materials: Bionanocomposites, pH sensitive films, aerogels and carbon dots* / S.K. Mary [et al.] // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2022. – Vol. 3. – Article 100190.

7. *Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase* / A.A. Rogachev [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 351. – P. 811–818.

8. *Features of the formation of nanoparticles based on copper in thin-layer systems* / A.V. Rogachev [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 317. – P. 449–456.

9. *Влияние лазерного ассистирования на процессы генерации летучих продуктов диспергирования композиционных мишеней на основе ПЭ, их реакционную активность* / М.А. Ярмоленко [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4 (53). – С. 64–72.

10. *Беллами, А. Инфракрасные спектры сложных молекул* / А. Беллами. – Москва: Мир, 1963. – 592 с.

11. *Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* / A.C. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. 4095–4107.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках НИР «Разработка основ комбинированной технологии формирования планарно-структурированных углеродных покрытий из импульсной катодной углеродной плазмы и продуктов лазерного диспергирования полимерных материалов», комплексное 1.12 задание «Синтез нанокomпозиционных пленочных структур, формирование материалов с высокими функциональными свойствами с использованием электронно-лучевых, ионных, лазерных методов обработки» ГПНИ «Фотоника и электроника для инновации», подпрограмма «Фотоника и ее применения».

Поступила в редакцию 11.01.2023.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.ф.-м.н., доцент
Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., доцент
Фролов Сергей Анатольевич – стажер мл.н.с.