

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФОРМИАТ СВИНЦА

А.С. Руденков, М.А. Ярмоленко

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF NANOCOMPOSITE POLYMER COATINGS CONTAINING LEAD FORMATE

A.S. Rudenkov, M.A. Yarmolenko

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Определены особенности влияния природы полимерной матрицы на морфологию и структуру наноконпозиционных покрытий, сформированных лазерным диспергированием смеси полимеров и формиата свинца. Установлено влияние полярности полимера, термообработки на распределение отдельных структурных образований покрытий, ширину запрещенной зоны металлсодержащего наполнителя. Показано, что природа полимерного материала не оказывает заметного влияния на процесс разложения формиата свинца под действием лазерного излучения.

Ключевые слова: полимерные покрытия, свинец, формиат, политетрафторэтилен, поликапролактан, фторопласт-30, морфология, структура.

Для цитирования: Руденков, А.С. Морфология и структура наноконпозиционных полимерных покрытий, содержащих формиат свинца / А.С. Руденков, М.А. Ярмоленко // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4 (53). – С. 46–52. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_46. – EDN: OQAGKV

Abstract. The features of the influence of the polymer matrix nature on the morphology and structure of nanocomposite coatings formed by laser dispersion of a mixture of polymers and lead formate are determined. The influence of polymer polarity, heat treatment on the distribution of individual structural formations of coatings, the band gap of a metal-containing filler has been established. The nature of the polymeric material does not significantly affect the process of electron-beam decomposition of lead formate.

Keywords: polymer coatings, lead, formate, polytetrafluoroethylene, polycaprolactan, fluoroplast-30, morphology, structure.

For citation: Rudenkov, A.S. Morphology and structure of nanocomposite polymer coatings containing lead formate / A.S. Rudenkov, M.A. Yarmolenko // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 4 (53). – P. 46–52. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_46 (in Russian). – EDN: OQAGKV

Введение

В настоящее время наноконпозиционные покрытия, благодаря уникальным механическим, физико-химическим, электрофизическим и оптическим свойствам, широко используются при решении различных задач науки и техники [1]–[7]: разработка биомедицинских сенсоров на основе металлоорганики (в том числе для определения COVID-19 [3]); модифицирование поверхности медицинских имплантатов с целью придания антибактериальных свойств [4], [5]; повышение коррозионной стойкости и улучшение триботехнических характеристик поверхности [6]; разработка и производство элементов электронной техники [7] и др.

Полимерные наноконпозиционные покрытия представляют собой полимерную матрицу, содержащую различные химические элементы или наноструктуры, чаще всего это оксиды металлов и углеродные наночастицы [4], [5], [8]. Свойства таких покрытий существенным образом зависят от метода формирования, природы матрицы и

наполнителя, размеров допирующих наноструктур [8], [9]. Например, модуль упругости полимерных наноконпозитов в зависимости от диаметра углеродных нанотрубок может варьироваться от 300 ГПа до 1 ТПа [9]. Кроме того, большое влияние на свойства наноконпозиционных покрытий оказывает распределение наноструктур по объему [10]. Агрегация наночастиц в полимерной матрице может приводить к снижению эффективности допирования [8]. Еще одним из немаловажных факторов является взаимодействие наполнителя и полимера, зависящее от числа адсорбированных участков полимерных цепочек и от площади контакта наноструктур и матрицы [11]. Площадь контакта, в свою очередь, определяется формой и ориентацией допирующих наноструктур.

Таким образом, исследования, направленные на разработку методом формирования наноконпозиционных покрытий с заданным распределением наполнителя по объему, а также работы, посвященные изучению взаимодействия

наноструктур и матрицы, представляют научный и практический интерес.

Целью настоящей работы является изучение процессов формирования и определение влияния природы полимерной матрицы на морфологию и структуру нанокomпозиционных покрытий, сформированных лазерным диспергированием формиата свинца и его смеси с полимерами, отличающимися степенью полярности макромолекул.

1 Методика эксперимента

Экспериментальные образцы нанокomпозиционных полимерных покрытий были сформированы на кремниевой подложке путем лазерного диспергирования композиционной мишени формиата свинца $Pb(HCOO)_2$. В качестве матрицы были выбраны следующие полимерные материалы: политетрафторэтилен (ПТФЭ), фторопласт-30, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ), поликапролактан. Соотношение компонентов в мишени (полимер-формиат свинца) – 1:1. При формировании покрытий использовался лазер L-2137U+HG-5 с длиной волны 532 нм, длительностью импульса накачки в режиме модулированной добротности 6 нс, энергией импульса накачки 43 мДж и энергией лазерного импульса 450 мДж.

Молекулярная структура покрытий была определена с помощью инфракрасного (ИК) Фурье спектрофотометра Vertex-70 (Bruker) (диапазон сканирования $4000\text{--}300\text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1}). В качестве внутреннего стандарта были приняты спектры углеводородных покрытий по полосе C – H при 1465 см^{-1} .

Значение ширины запрещенной зоны было установлено на основании анализа электронных спектров поглощения, получаемых с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian, США) согласно модели Таунса [12].

Морфология композиционных покрытий была изучена средствами атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи микроскопа Solver Pro (NT-MDT, Москва, Россия). Режим работы – полуконтактный, область сканирования – 4×4 мкм. Для анализа полученных результатов был использован специализированный программный комплекс Gwyddion. Указанный комплекс позволяет определить: Rms – параметр оценки рельефа поверхности, вычисляемый как корень квадратный из среднего квадрата расстояний вершин неровностей профиля до его средней линии; R_a – среднее арифметическое отклонение всех точек профиля шероховатости от средней линии на длине оценки; среднюю высоту; распределение по размеру; количество и диаметр отдельных структурных образований – зерен.

2 Результаты и их обсуждение

Процесс лазерного диспергирования формиата свинца условно можно разделить на два временных периода: начальный и заключительный. В начальный период воздействия лазерного излучения на соль происходит интенсивное газообразование (рисунок 2.1). Рост давления в вакуумной камере является результатом разложения соли. Разложение сопровождается постепенным изменением цвета порошка соли от белого до серого. В отмеченный период времени кварцевый измеритель толщины фиксирует лишь незначительную скорость осаждения. После того, как мишень полностью становится серой и начинает плавиться, происходит заметное снижение давления в вакуумной камере. Именно на заключительной стадии диспергирования фиксируется максимальная скорость осаждения.

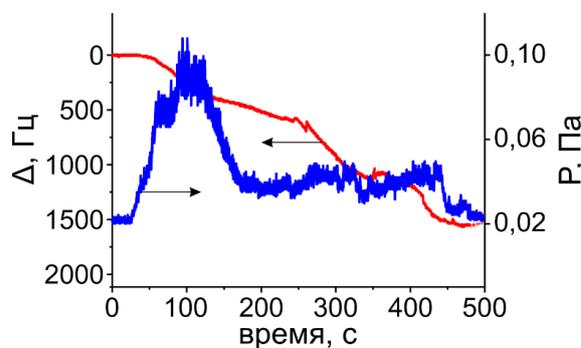


Рисунок 2.1 – Кинетика роста покрытия и изменение давления в процессе лазерного диспергирования формиата свинца

На разложение формиата свинца указывает ИК-спектроскопический анализ материала мишени после воздействия на нее лазерного излучения (рисунок 2.2).

В ИК-спектре материала мишени после воздействия лазерного излучения отсутствует заметное поглощение в области $(1610\text{--}1550)\text{ см}^{-1}$ и $(1400\text{--}1300)\text{ см}^{-1}$, характерное для ионизированных карбоксильных групп [13]. Разложение формиата свинца приводит к образованию в мишени металла и его плавлению. По этой причине покрытие на основе формиата свинца в ИК-спектре не является активным.

Электронные спектры поглощения косвенно подтверждают вывод о деструкции (рисунок 2.3). Отметим, что значение ширины запрещенной зоны E_g для оксида свинца (II) $\approx 2,9\text{ эВ}$ [14]. Низкотемпературный отжиг не приводит к заметному окислению покрытия с образованием оксида. Влияние термообработки, по-видимому, проявляется в дополнительном разложении продуктов диспергирования формиата свинца. Смещение величины E_g с $4,46\text{ эВ}$ к $4,35\text{ эВ}$ может являться следствием укрупнения структурных элементов покрытия.

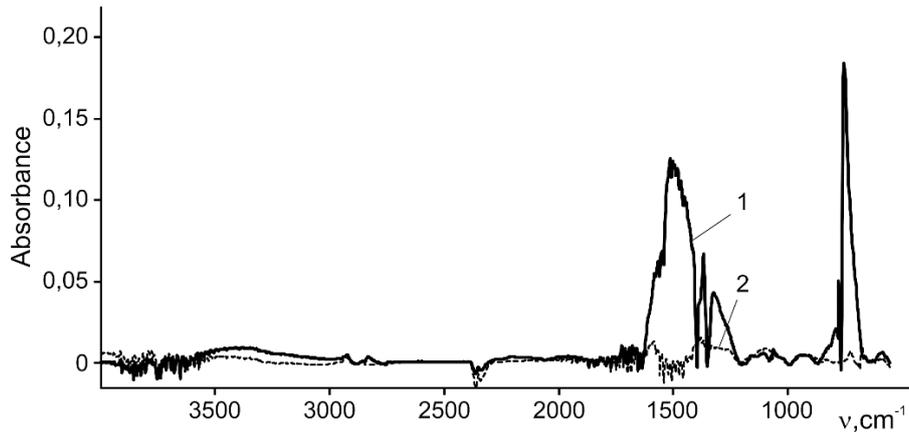


Рисунок 2.2 – ИК-спектры порошка формиата свинца до и после воздействия на него лазерного излучения: 1 – до; 2 – после

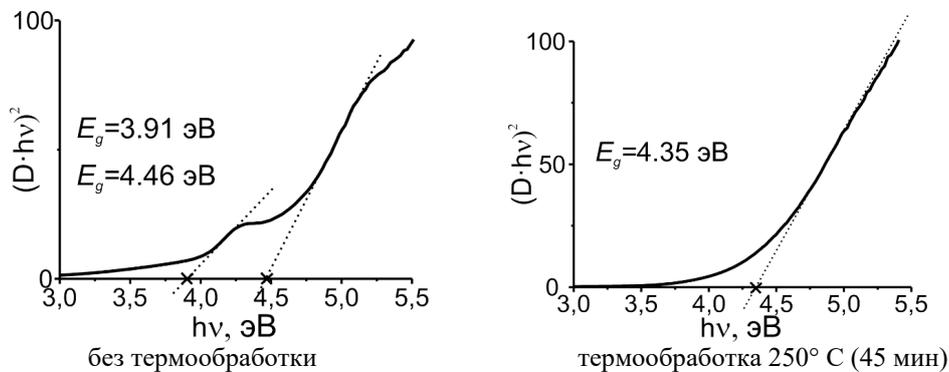


Рисунок 2.3 – Расчет значения E_g для покрытий на основе формиата свинца

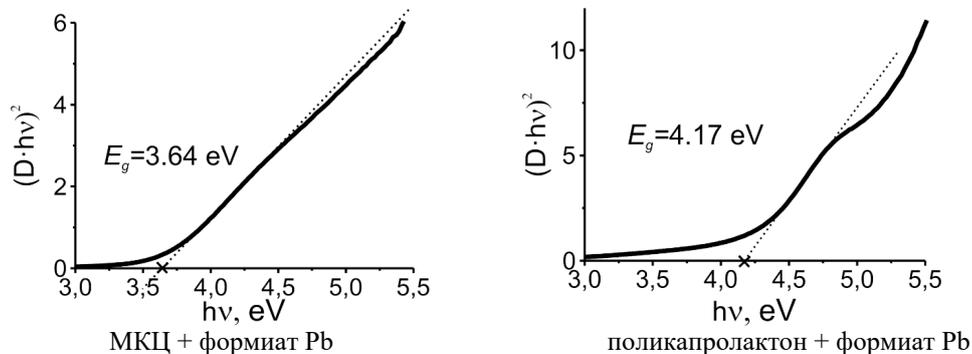


Рисунок 2.4 – Расчет значения E_g для нанокomпозиционных покрытий после термообработки (250° С, 45 мин)

В дальнейшем были рассмотрены электронные спектры композиционных покрытий на основе формиата свинца, микро- и нанокристаллической целлюлозы, поликапролактона после термической обработки. Следует отметить, что высокомолекулярные органические соединения в процессе термической обработки и под действием лазерного излучения способны претерпевать заметные структурные изменения [15]. Для композиционного покрытия на основе микрокристаллической целлюлозы и формиата свинца значение E_g равно 3,64 эВ (рисунок 2.4). Близкие значения фиксируются после низкотемпературного

отжига покрытий микрокристаллической целлюлозы. Согласно данным работы [15] термообработка слоя целлюлозы инициирует разрушение пиранозных циклов с образованием аморфных углеродных структур, которые также могут оказать влияние на значения E_g .

Для термообработанного композиционного слоя на основе поликапролактона и формиата свинца величина E_g равна 4,17 эВ. Снижение величины E_g может быть связано с взаимодействием металлического свинца с кислородными группами полимера.

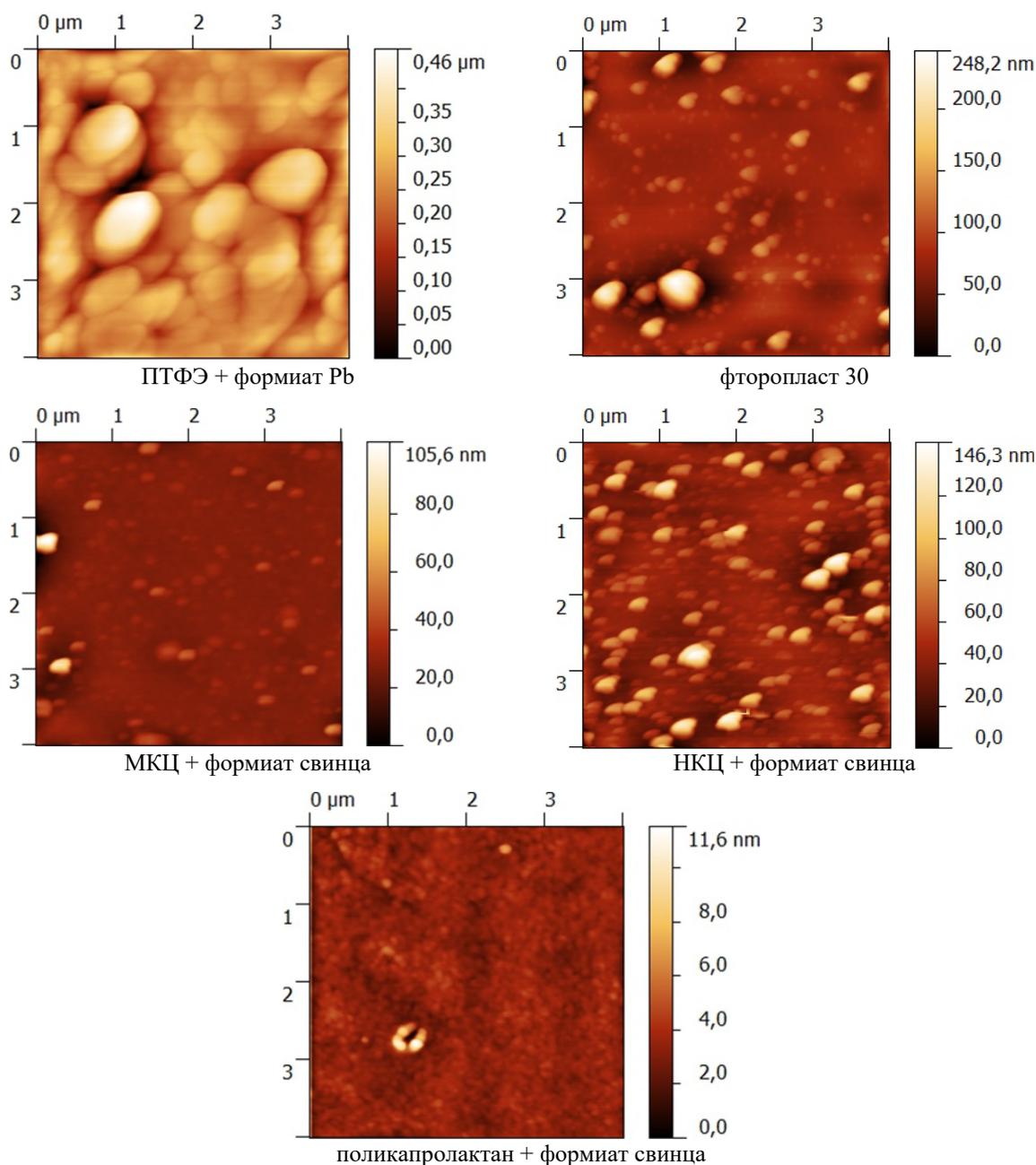


Рисунок 2.5 – АСМ изображения нанокomпозиционных полимерных покрытий, содержащих формиат свинца

Результаты АСМ свидетельствуют о том, что наиболее развитой морфологией обладают покрытия на основе поликапролактана и формиата свинца (рисунок 2.5). Данный факт обусловлен наименьшей температурой плавления среди рассматриваемых образцов. Покрытия на основе политетрафторэтилена, наоборот, характеризуются наибольшими субшероховатостью, размерами зерен и их наименьшим числом на площади сканирования (таблица 2.1), что объясняется отсутствием полярных групп, способных образовывать прочные химические связи со свинцом и формировать таким образом более латеральные структуры.

Покрытия на основе микроцеллюлозы и формиата свинца характеризуются менее развитой морфологией: относительно низкой субшероховатостью, относительно низкими значениями средней высоты отдельных структурных образований.

Приведенные выше выводы подтверждаются статистическим анализом распределения отдельных структурных образований по размерам (радиус эквивалентного диска) (рисунок 2.6).

Все полученные распределения, за исключением покрытий на основе политетрафторэтилена и формиата свинца, являются унимодальными, и большая часть зерен имеют диаметр менее 200 нм

(рисунок 2.6). Наибольшей дисперсностью и наименьшим отклонением по размерам отдельных структурных образований характеризуются покрытия на основе поликапролактана и формиата свинца.

Согласно результатам ИК-спектроскопии, присутствие в составе мишени полимерного компонента препятствует полному разложению формиата свинца в зоне воздействия лазерного излучения (рисунок 2.7).

Таблица 2.1 – Влияние природы полимерной матрицы на морфологию нанокomпозиционных покрытий, содержащих формиат свинца

Полимерная матрица	Средняя высота, нм	R_{av} , нм	R_{ms} , нм	Плотность зерен, шт.	Средний диаметр зерен, нм
Политетрафторэтилен	256,7	41,6	57,0	21	390,0
Фторопласт-30	87,1	12,4	21,2	109	116,7
Микроцеллюлоза	29,1	3,6	7,7	134	113,0
Наноцеллюлоза	68,9	12,5	18,3	123	144,0
Поликапролактан	3,41	1,2	1,6	243	80,0

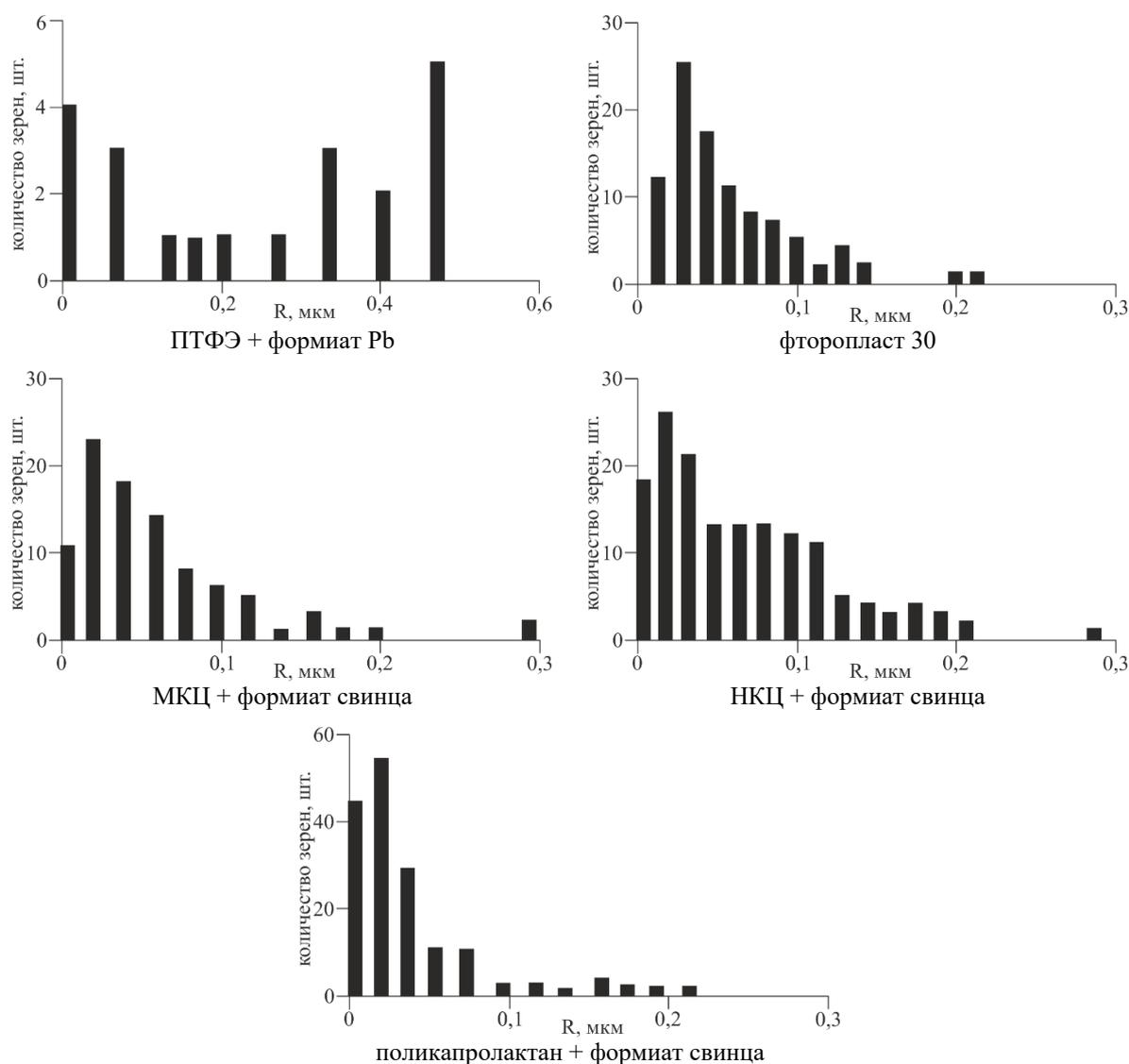
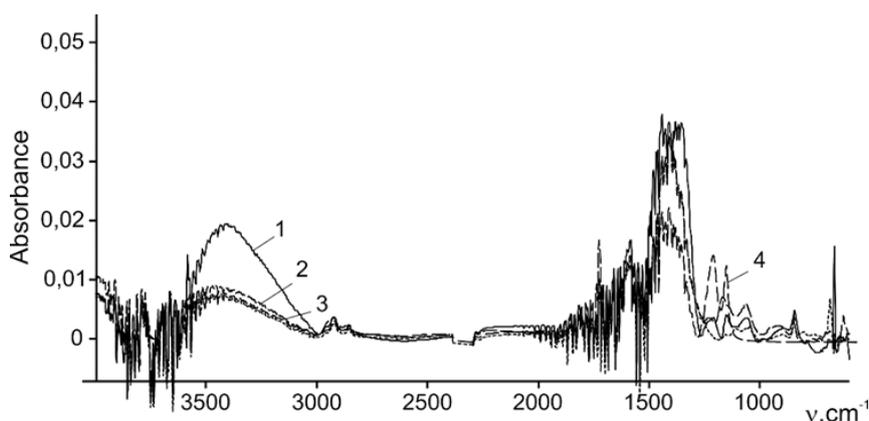


Рисунок 2.6 – Распределение отдельных структурных образований нанокomпозиционных полимерных покрытий, содержащих формиат свинца, по размерам



1 – фторопласт 30 + формиат свинца; 2 – поликапролактон + формиат свинца;
3 – МКЦ + формиат свинца; 4 – ПТФЭ + формиат свинца

Рисунок 2.7 – ИК-спектры композиционных покрытий на основе формиата свинца

В ИК-спектрах композиционных покрытий, независимо от природы полимерной матрицы, присутствует значительное количество неразложившейся соли. Поток летучих продуктов лазерного диспергирования полимерного материала захватывает частицы формиата свинца и переносит на подложку.

Выводы

Определены особенности влияния природы полимерного материала на процесс разложения формиата свинца под действием лазерного излучения, морфологию образующихся покрытий.

Показано, что наибольшей дисперсностью обладают покрытия на основе поликапролактана, что обусловлено наименьшей, среди рассматриваемых образцов, температурой плавления. Отсутствие полярных групп, способных образовывать прочные химические связи со свинцом, и наихудшая смачиваемость являются причинами низкой дисперсности и наибольшей субшероховатости покрытий на основе политетрафторэтилена и формиата свинца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saleh, T.A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities / T.A. Saleh // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – Vol. 20. – Article 101067.
2. Витязь, П.А. Наноматериаловедение: учеб. пособие для студентов вузов / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.
3. Sheta, S.M. Nanomaterials and metal-organic frameworks for biosensing applications of mutations of the emerging viruses / S.M. Sheta, S.M. El-Sheikh / *Analytical Biochemistry*. – 2022. – Vol. 648. – 114680.
4. *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.

5. *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.

6. *Recently Emerging Nanotechnological Advancements in Polymer Nanocomposite Coatings for Anti-corrosion, Anti-fouling and Self-healing* / C.I. Idumah, C.M. Obele, E.O. Emmanuel, A. Hassan // *Surfaces and Interfaces*. – 2020. – Vol. 21. – Article 100734.

7. *Recent trends in functionalized nanoparticles loaded polymeric composites: An energy application* / T.A. Saleh [et al.] // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2020. – Vol. 3. – P. 515–525.

8. *Fabrication of graphene oxide / multi-walled carbon nanotube / urushiol formaldehyde polymer composite coatings and evaluation of their physico-mechanical properties and corrosion resistance* / L. Zhang [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 127. – P. 131–139.

9. *Carbon fiber / epoxy composites: effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties* / G.K. Maron [et al.] // *Polymer Bulletin*. – 2018. – Vol. 75. – P. 1619–1633.

10. *Althues, H. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers* / H. Althues, J. Henle, S. Kaskel // *Chemical Society Reviews*. – 2007. – Vol. 36. – P. 1454–1465.

11. *Ciprari, D. Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties* / D. Ciprari, K. Jacob, R. Tanenbaum // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – P. 6565–6573.

12. *Magnesium containing coatings formed by a low-energy electron beam* / Jintao Xiao [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 349. – P. 61–70.

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

14. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца / Э.П. Суевой, С.В. Бин, Л.Н. Бугерко, В.Э. Суевая // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89, № 1. – С. 85–91.

15. *Structure and properties of microcellulose-based coatings deposited via a low-energy electron beam and their effect on the properties of wound dressings* / Y. Liu [et al.] // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2021. – Vol. 2. – Article 100146.

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 нанокмпозиционных 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 24.06.2022.

Информация об авторах

Руденков Александр Сергеевич – к.т.н., доцент
Ярмоленко Максим Анатольевич – д.т.н., доцент