

УДК 546.55/.59; 53.03; 539.216.2.

Виноградов Виктор Владимирович

кандидат химических наук,
Институт Химии и Фитотехнологий Национальной Академии Наук
Кыргызской Республики

Виноградов Виктор Владимирович

химия илимдеринин кандидаты, Кыргыз Республикасынын Улуттук Илимдер
Академиясынын Химия жана Фитотехнологиялар Институту

Vinogradov Viktor Vladimirovich

candidate of chemical sciences, institute of chemistry and phytotechnology
of National Academy of Sciences

Кадыркулов Уланбек Субанкулович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт Химии и
Фитотехнологий Национальной Академии Наук Кыргызской Республики

Кадыркулов Уланбек Субанкулович

химия илимдеринин кандидаты, улуу илимий кызматкер, Кыргыз Республикасынын
Улуттук Илимдер Академиясынын Химия жана Фитотехнологиялар Институту

Kadyrkulov Ulanbek Subankulovich

Candidate of Chemical Sciences, senior researcher, Institute of Chemistry and
Phytotechnology of National Academy of Sciences, 720071,
Kyrgyzstan, Bishkek, Chui Avenue 267.

Токарев Андриан Валентинович

кандидат физико-математических наук, Кыргызско-Российский Славянский
Университет им. Б.Н. Ельцина

Токарев Андриан Валентинович

физика-математика илимдеринин кандидаты,
Б.Н. Ельцин ат. Кыргыз-Орус Славян университети,
Кыргыз Республикасы

Tokarev Andrian Valentinovich

candidate of physical and mathematical sciences,
Kyrgyz-Russian Slavic University. B.N. Yeltsin

**НАНЕСЕНИЕ СЕРЕБРЯНОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
В РАСПЛАВАХ НИТРАТОВ**

**НИТРАТ ЭРИТҮҮЛӨРҮНҮН ПОЛИМЕРЛЕР МАТЕРИАЛДАРЫНА
КҮМҮШ ЖАПКАНЫ КОЛДОНУУ**

**APPLICATION OF SILVER COATING ON POLYMER MATERIALS
IN NITRATE MELTS**

Аннотация. Исследовано выделение металлического серебра на поверхности полимеров при взаимодействии с расплавами нитрата серебра и аммония.

Ключевые слова: полимеры, нитрат серебра, нитрат аммония.

Аннотация. Cu-Zn-Al куймасынын каталитикалык активдүүлүгү жана селективдүүлүгүн коричтүү альдегидди суук чөйрөдө суутектөө (гидрлөө) менен изилдөө жүргүзүлдү.

Негизги сөздөр: полимерлер, күмүш селитрасы, аммоний селитрасы.

Abstract. The release of metallic silver on the surface of polymers upon interaction with melts of silver and ammonium nitrate has been studied.

Keywords: polymers, silver nitrate, ammonium nitrate.

Применение исследуемого нами механизма формирования каталитических слоёв серебра на углеродсодержащих материалах [1] может быть распространено не только на графит, но и на полимеры, которые имеют температуру размягчения выше 170°C. К таким полимерам относятся полиэтилентерефталат (лавсан), поликарбонаты, полиимиды, целлюлоза, фторопласты. Именно эти полимеры хорошо поляризуются в электрическом поле, благодаря чему из них и изготавливают электростатические фильтры. Нанесение покрытий из частиц серебра по разработанной нами методике воздействия расплава нитрата серебра может быть проведено в момент формирования электростатического заряда путём прогрева при температурах предплавления полимера. Таким образом на поверхности формируются как частицы серебра, концентрирующие на себе электростатический заряд, так и появляется сильно неоднородное электростатическое поле, которое сохранится после охлаждения полимера. В данном случае электрохимический механизм формирования серебряных центров отходит на второй план [1]. Сначала, в отличие от графита, происходит предокисление поверхности полимера, в результате формируется электропроводная углеродсодержащая плёнка. На следующем этапе реализуется гальванический механизм, подробно изучаемый нами на графитовых и углеродсодержащих материалах. Подобренные в ходе экспериментов опти-

мальные условия формирования каталитических центров могут быть применены для создания серебряных частиц на поверхности предлагаемых полимеров в качестве дезинфицирующего агента. Первые эксперименты дали обнадеживающие результаты, в настоящий момент подбираются температурные режимы для разных типов полимеров и добавки к нитрату серебра, понижающие температуру его плавления за счёт образования эвтектик.

Проведены эксперименты на двух термостойких полимерах – каптон (полиимид), лавсан (полиэтилентерефталат). Для выяснения механизма реакции необходимо использовать плёнки полимеров для возможности изучения структуры поверхности методом микроскопии. Эксперименты велись не в расплавах полимеров, а в расплавах нитрата серебра и нитрата аммония. Хотя многие полимеры имеют достаточно высокую температуру размягчения и условного плавления, не все из них могут быть применены для нанесения слоёв серебра при температурах 170-212°C (170°C – температура плавления нитрата аммония; 212°C – температура плавления нитрата серебра). Механизм образования серебряного слоя на графите и углеродсодержащих материалах, обладающих электропроводностью, предварительно определён как гальвано-электрохимический. Все полимеры также содержат углеродную составляющую, но являются диэлектриками. Поэтому не стоит ожидать на их поверхности гальваничес-

кого осаждения серебра, по крайней мере на начальных стадиях. Когда будет сформирован первый токопроводящий слой, появится возможность реализации гальванического механизма в зависимости от структуры распределения металла.

Эксперименты проводили без применения электростатического поля для определения температуры, времени и других технических условий формирования серебряных частиц на поверхности углеродсодержащих полимеров.

Полимеры, использованные в ходе экспериментов

Были выбраны наиболее термостойкие полимеры (каптон, лавсан), которые в ходе экспериментов могут быть превращены под действием электрического поля и прогрева в электреты.

Каптон

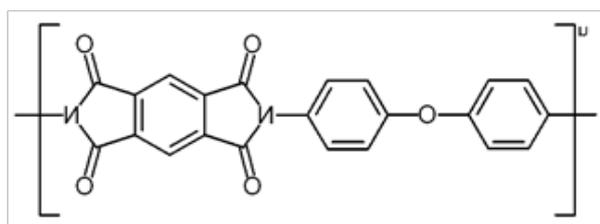


Рис. 1. Химическая формула каптона

Каптон — плёнка (материал) из полиимида, разработан химической компанией DuPont. Хороший диэлектрик, стабилен в широком диапазоне температур от -273 до $+400$ °C (-459 - 752 °F / 0 - 673 K) [2].

Для проведения экспериментов была применена методика нагрева каптоновых плёнок на плоском электронагревательном элементе с контролем поверхностной температуры. На поверхность плёнки наносились или кристаллы нитрата серебра или смесь нитрата серебра с нитратом аммония.

После прогрева при температуре близкой к температуре плавления плёнку охлаждали до комнатной температуры, остаток расплава смывали дистиллированной водой и поверхность исследовалась на наличие металлического серебра. Основным фактором, который вызывает интерес, было распределение серебра на поверхности полимера. Распределение исследовали с помощью оптической микроскопии.

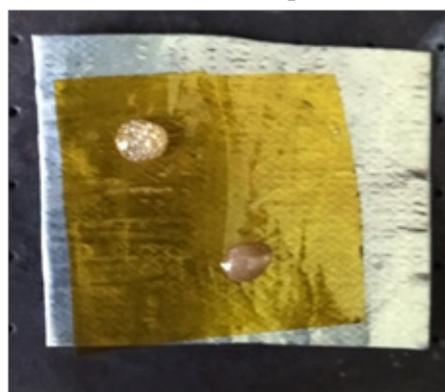


Рис. 2. Капли расплава NH_4NO_3 — сверху, $AgNO_3$ — снизу, на каптоновой подложке при $212^\circ C$.

Нитрат аммония дает небольшое газовыделение, но цвет в глубине капли не изменяется. Разложение нитрата аммония характерно для этого реагента при температуре $210^\circ C$, идет ровно и спокойно с медленным выделением закиси азота (веселящего газа) и парообразной воды. В расплаве нитрата серебра наблюдается потемнение, что свидетельствует о появлении металлического серебра. Процесс идет медленно и заметные изменения наблюдаются только через 30 минут прогрева. После охлаждения и промывки от избытка нитратов изменения поверхности образца наблюдались на точке воздействия расплава нитрата серебра рис.3.

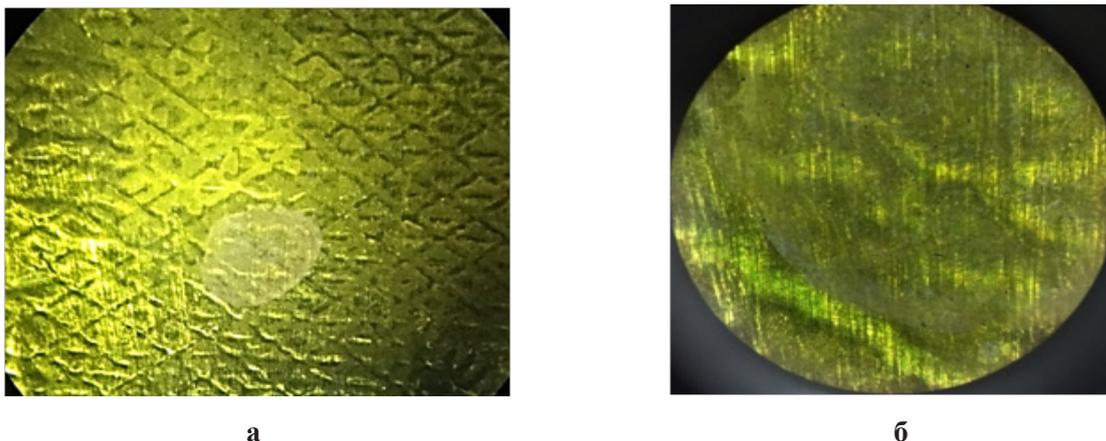


Рис. 3. Поверхность каптоновой пленки после обработки расплавом AgNO_3 при 212°C в течении 30 минут. а). увеличение 10, б). увеличение 60.

При небольшом увеличении изменения наблюдаются в виде белесого пятна. При большем масштабе видна округлая граница пятна, которая имеет более темный (светло-серый) цвет. Яркие светлые полосы – это текстура металлической подложки, на которую приклеивалась пленка.

Металл отлагался на каптоновом полимере равномерно по всей зоне контакта

расплава и очень тонким порошкообразным слоем. Это свидетельствует о большой устойчивости каптона к окислительному воздействию расплава нитрата серебра, о малой проницаемости расплава в глубину и о слабом протравливании поверхности.

Для определения тонкой структуры серебряного покрытия изучена структура распределения металла при большом увеличении - рис. 4.

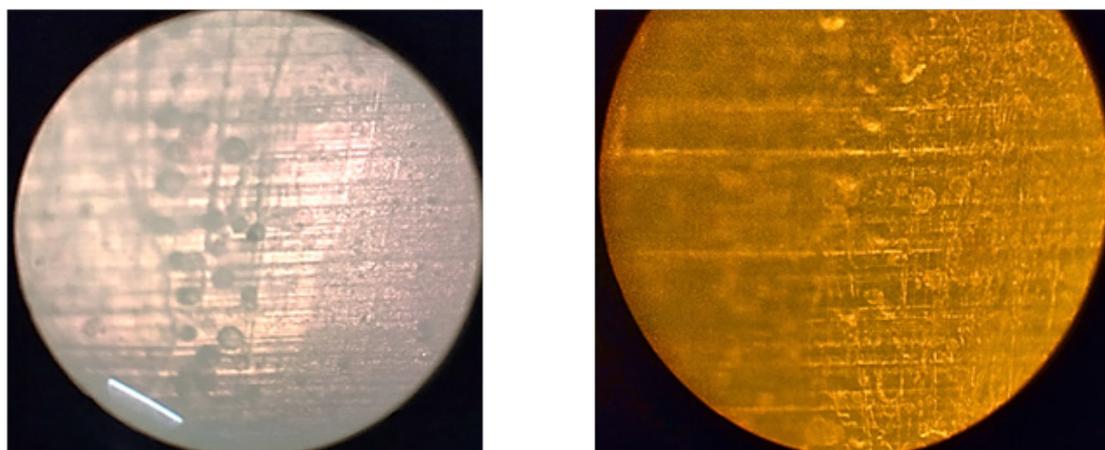


Рис. 4. Участок поверхности каптоновой подложки после обработки расплавом AgNO_3 при 212°C в течении 30 минут. а) съемка в отраженном свете б) съемка в темном поле

Отчетливо выявляется микроструктура отложений серебра (круглые шарообразные образования 7-10мкм и более мелкие точки, порядка 2мкм, на дефектах структуры вытяжки полимера)) *500.

Выяснено, что наиболее эффективным способом нанесения серебра на каптоновый

полимер является процесс воздействия расплава нитрата серебра в течении не менее 30 минут при 212°C . При этом серебро отлагается в виде шарообразных структур - в основном 7-10мкм - и частично по дефектам полимера размерами 1-2мкм. Это объясняется высокой стойкостью полимера

к агрессивным средам, в частности к расплаву нитрата серебра и нитрата аммония, а также беспористой структурой и большой термостойкостью каптона.

Полиэтилентерефталат (полиэтиленглюкольтерефталат, ПЭТФ, ПЭТ, ПЭТГ, лавсан, майлар)

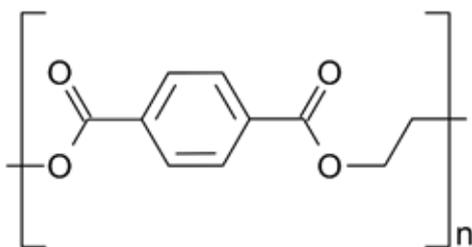


Рис. 5. Химическая формула лавсана

Лавсан - термопластик, наиболее распространённый представитель класса полиэфиров, известен под разными фир-

менными названиями. характеристическая вязкость, определяемая длиной молекулы полимера.

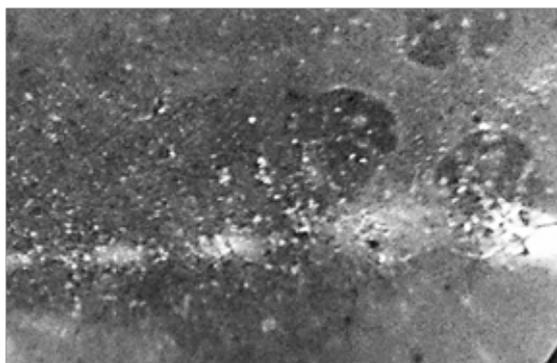
Физические свойства: плотность- 1,38- 1,4 г/см³, температура размягчения (t разм.) - 245 °С, температура плавления (t пл.) - 260 °С, температура разложения - 350 °С, нерастворим в воде и органических растворителях. Полиэфирные полимеры иногда применяют с добавками пластификаторов. В связи с чем материалы, изготовленные из полимеров данного класса теряют свою термостойкость при температурах 170 -230°С. Один из полимеров, который можно ограниченно применять при таких температурах, является плёнка, для приготовления пищи в жарочных шкафах. Поэтому для экспериментов для выяснения структуры поверхности, обработанной расплавами нитратов серебра и аммония был выбран именно этот полимер, выпускаемый промышленно.



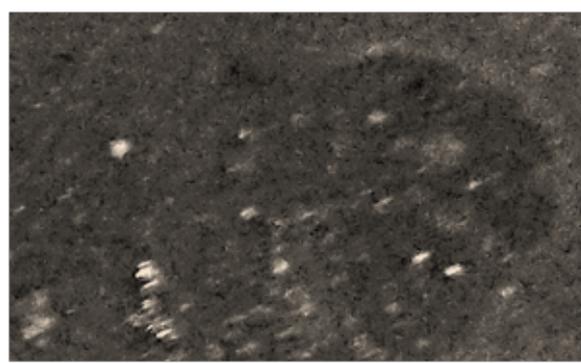
Рис.6. Капля расплава AgNO₃ на лавсановой пленке при 212° С а) макросъемка; б) увеличение x10; в) увеличение x40.

На снимках а) и б) видно сильное «коробление» пленки за счет термоусадки и размягчения, т. к. температура обработки высока и ведет к снятию внутреннего напряжения в пленке, но при выпрямлении и повторном прогреве происходит такое же

«коробление». На снимке б) в центре видна капля расплава с газовыми пузырьками, прилегающими к поверхности полимера под расплавом. На снимке в) видно, что газовые пузырьки (СО₂, N₂ и пары Н₂О) состоят из множества мелких пузырьков объединенных в скопления.



а)



б)

Рис. 7. Поверхность лавсановой подложки после обработки расплавом $AgNO_3$ при $212^\circ C$ в течении 15 минут. Увеличение: а) $\times 20$ и б) $\times 60$.

Видно изменение структуры поверхности и отложение серебра: сплошные овальные темные участки мелкодисперсный металл; более светлые точки - редкие крупные кристаллиты.

Для устранения «коробления» пленки температуру обработки в ходе экспериментов снизили рис. 8., обработав пленку смесью $AgNO_3$ 50% и NH_4NO_3 50%.

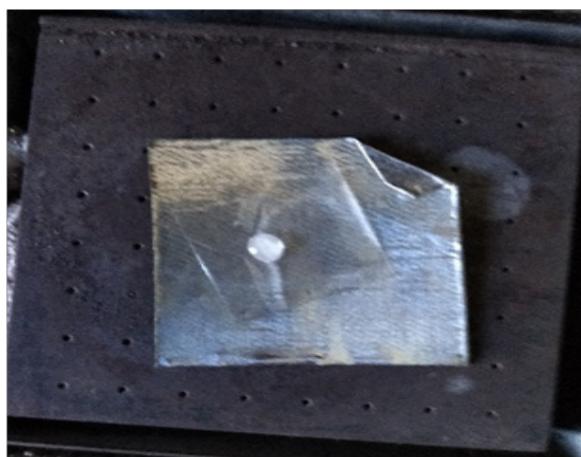


Рис. 8. Капля расплава смеси $AgNO_3$ 50% и NH_4NO_3 50% при $170^\circ C$ на поверхности полиэтилентерефталатной пленки (макросъемка)

«Коробление» пленки практически устранено. По сравнению с образцами, обработанными при $210^\circ C$ (в которых поверхность искривлялась – «коробилась» -

по высоте на 3-5 мм), наблюдались только небольшие изгибы в пределах 0,5мм. Такие образцы удалось рассмотреть при среднем и большом увеличении рис. 9.

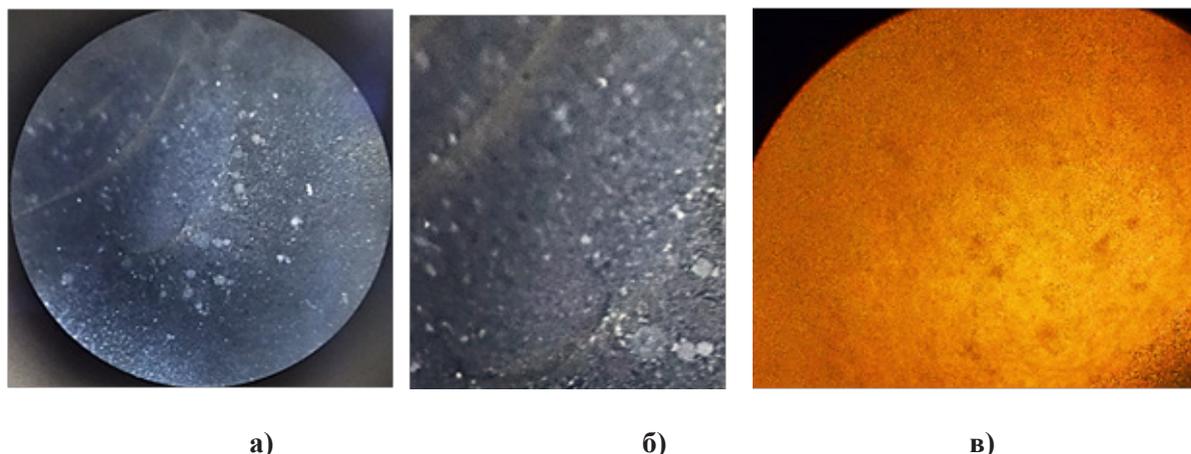


Рис. 9. Поверхность полиэтилентерефталатной пленки после обработки расплавом смесью AgNO_3 50% и NH_4NO_3 50% при 170°C в течении 15 минут. Увеличение а) $\times 20$; б) $\times 60$; в) $\times 500$.

Видны отложения серебра тонким дисперсным слоем (темный цвет) и более крупными шарообразными светлыми участками а) $\times 20$ и б) $\times 60$. На рис. в) $\times 500$ можно рассмотреть распределение тонкодисперсного серебра: кроме достаточно сплошного покрытия наблюдаются участки размером приблизительно 2 мкм с повышенной концентрацией металла (съемка велась в отраженном свете в темном поле).

В результате экспериментов выяснилось, что для работы с лавсаном нельзя применять сильно пластифицированную пленку и нежелательно поднимать температуру выше $170\text{--}180^\circ\text{C}$ ввиду возможности слипания и искажения структуры материала полимера. Поэтому хорошие результаты по покрытию полимера серебром можно получить обработкой его расплавом из смесей нитрата серебра и нитрата аммония. Обработку можно вести при температуре $170\text{--}180^\circ\text{C}$ в течении 10-15 минут, при более длительной

обработке начинается процесс роста более крупных капель металла на отдельных точках его выделения.

Выводы. Подобранные в ходе экспериментов оптимальные условия формирования каталитических центров могут быть применены для создания серебряных частиц на поверхности предлагаемых полимеров в качестве дезинфицирующего агента. Первые эксперименты дали обнадеживающие результаты, в настоящий момент подбираются температурные режимы для разных типов полимеров и добавки к нитрату серебра, понижающие температуру его плавления за счёт образования эвтектик.

В статье были приведены результаты экспериментов на двух наиболее термостойких полимерах – каптон (полиимид), лавсан (полиэтилентерефталат). Экспериментальные работы на целлофане (целлюлоза) и фторопласте (политетрафторэтилене) требуют отдельного освещения ввиду особенности их состава и строения.

Литература

1. Виноградов Н.В. Разложение нитрата аммония в графитоподобных материалах при различных температурных режимах. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва (г. Томск, 29 мая – 1 июня 2017 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – С. 30-32.