

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. Подобранные 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-

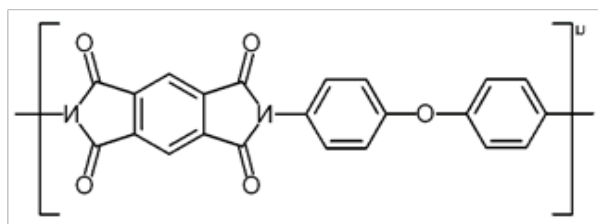
кого осаждения серебра, по крайней мере на начальных стадиях. Когда будет сформирован первый токопроводящий слой, появится возможность реализации гальванического механизма в зависимости от структуры распределения металла.

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

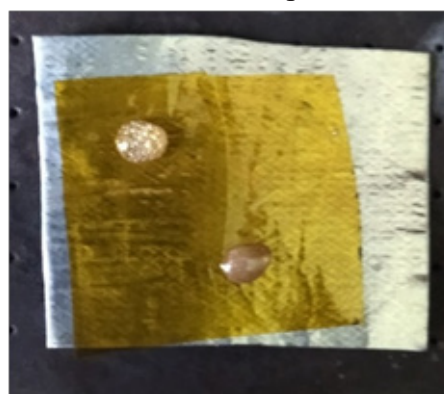


**Рис. 1.** Химическая формула каптона

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].

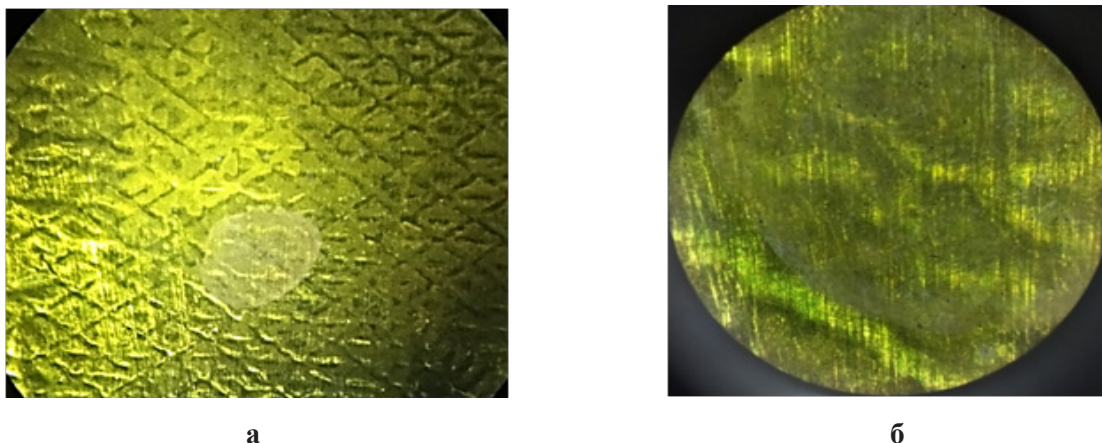
Для проведения экспериментов была применена методика нагрева каптоновых плёнок на плоском электронагревательном элементе с контролем поверхностной температуры. На поверхность плёнки наносились или кристаллы нитрата серебра или смесь нитрата серебра с нитратом аммония.

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.



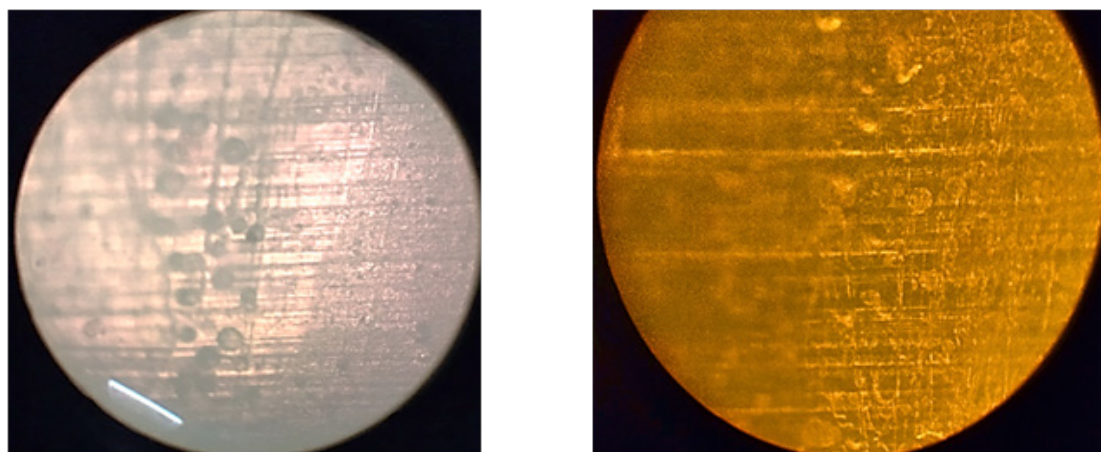
**Рис. 3.** Поверхность каптоновой пленки после обработки расплавом  $AgNO_3$  при  $212^\circ C$  в течении 30 минут. а). увеличение 10, б). увеличение 60.

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  $212^\circ C$  в течении 30 минут. а) съемка в отраженном свете б) съемка в темном поле

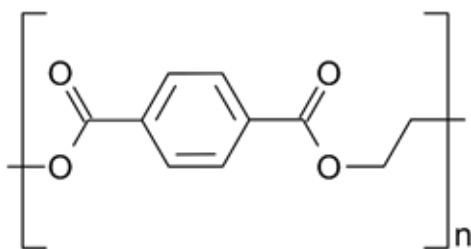
Отчетливо выявляется микроструктура отложений серебра (круглые шарообразные образования 7-10мкм и более мелкие точки, порядка 2мкм, на дефектах структуры вытяжки полимера)) \*500.

Выяснено, что наиболее эффективным способом нанесения серебра на каптоновый

полимер является процесс воздействия расплава нитрата серебра в течении не менее 30 минут при  $212^\circ C$ . 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 полиэфигов, известен под разными фир-

менными названиями. характеристическая вязкость, определяемая длиной молекулы полимера.

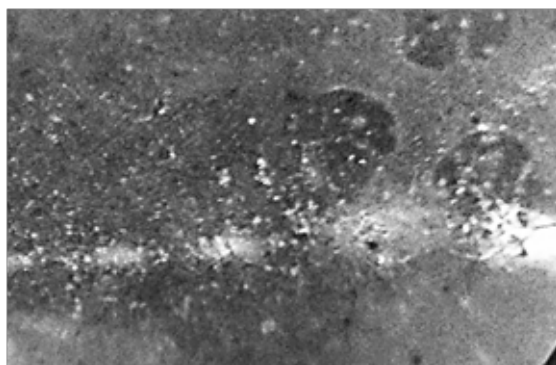
Физические свойства: плотность- 1,38- 1,4 г/см<sup>3</sup>, температура размягчения (t разм.) - 245 °С, температура плавления (t пл.) - 260 °С, температура разложения - 350 °С, нерастворим в воде и органических растворителях. Полиэфирные полимеры иногда применяют с добавками пластификаторов. В связи 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.



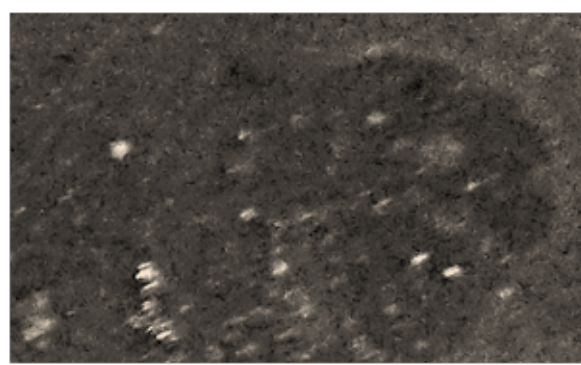
*Рис.6. Капля расплава  $AgNO_3$  на лавсановой пленке при 212° С а) макросъемка; б) увеличение  $\times 10$ ; в) увеличение  $\times 40$ .*

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 ( $CO_2$ ,  $N_2$  и пары  $H_2O$ ) состоят из множества мелких пузырьков объединенных в скопления.



а)

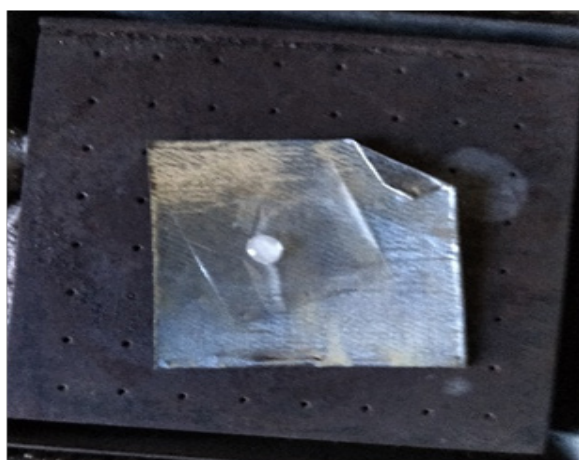


б)

**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.

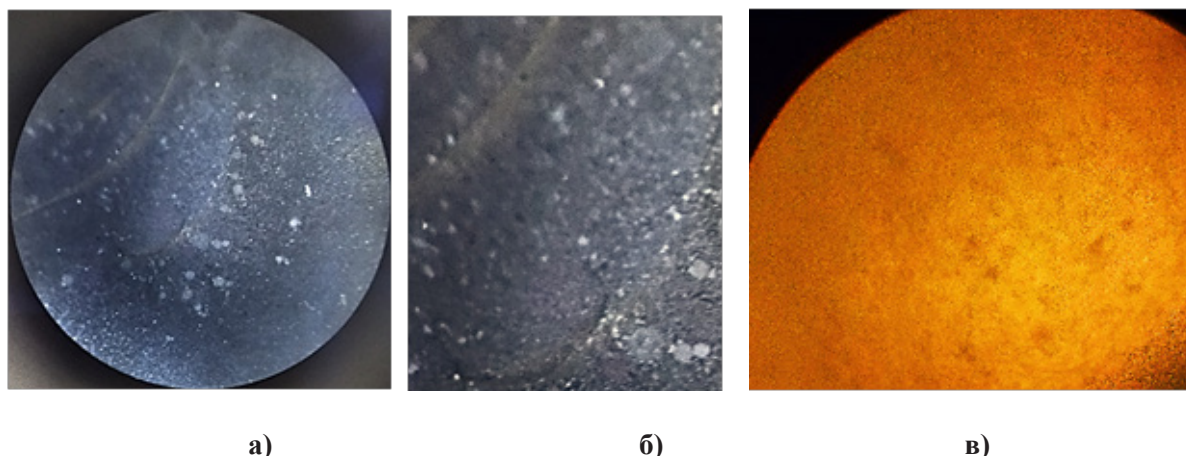
Для устранения «коробления» пленки температуру обработки в ходе экспериментов снизили рис. 8., обработав пленку смесью  $AgNO_3$  50% и  $NH_4NO_3$  50%.



**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  $170^\circ C$  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  $170-180^\circ C$  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  $170-180^\circ C$  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.