

УДК 678.026

## ГАЗОСТРУЙНЫЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРЯНО-ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

А. К. Ребров, А. И. Сафонов, Н. И. Тимошенко,  
В. А. Варнек\*, И. М. Оглезнева\*, С. С. Косолобов\*\*

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск

\* Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск

\*\* Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск

E-mails: Rebrov@itp.nsc.ru, vika@itp.nsc.ru

Представлены результаты разработки нового метода газоструйного осаждения металлополимерных композитов, заключающегося в одновременном осаждении полимерных матриц и кластеров серебра из двух газодинамических источников. Описаны особенности осаждения кластеров, свойства композитных пленок. Приведены сведения об антибактериальном воздействии серебряно-полимерных композитов на штаммы различных бактерий.

**Ключевые слова:** газоструйное осаждение, металлополимерные композиты, кластеры, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасные спектры.

Антибактериальная активность серебра известна с давних времен. В последнее время интерес к агентам серебра возрос, что связано с необходимостью решения проблем использования антибиотиков (привыкание к ним микроорганизмов, уничтожение ими полезной микрофлоры и др.). Наиболее эффективным оказалось использование сред, содержащих ионы и наноразмерные кластеры серебра. Большинство методов синтеза кластеров основано на химическом преобразовании нитратов серебра в конечную продукцию, содержащую кластеры серебра с размерами  $5 \div 20$  нм. Полученные кластеры наносятся на поверхности различными способами. Известны экологически чистые “сухие” вакуумные технологии, основанные на переконденсации исходных продуктов в вакууме [1, 2].

В настоящей работе предложен новый метод — осаждение кластеров серебра в полимерную матрицу из сверхзвуковых струй, как это реализовано в [3, 4]. Один из вариантов данного метода — осаждение серебра и политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве полимерной матрицы, предшественником которой является тетрафторэтилен ( $C_2F_4$ ). Использование ПТФЭ в качестве матрицы обусловлено его высокой устойчивостью к тепловым и химическим воздействиям и биосовместимостью. Техническая реализация метода потребовала создания двух высокотемпературных источников: для формирования высокотемпературного потока  $C_2F_4$  и для испарения серебра в атмосфере аргона. Осуществлялось одновременное осаждение полимера и кластеров серебра на мишень, перемещаемую поочередно под первый и второй потоки (рис. 1).

Газ-предшественник ( $C_2F_4$ ) приобретает начальное состояние (параметры торможения) в реакторе, где при давлении, равном нескольким миллиметрам ртутного столба, и

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-08-00344, 09-08-00345), а также в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 85 и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (контракт 02.740.11.0109).

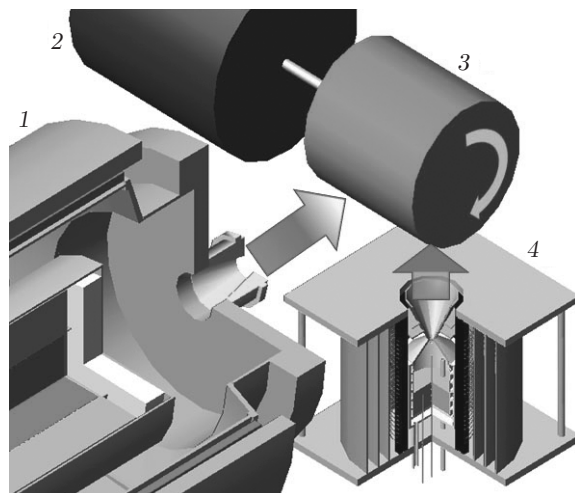


Рис. 1. Схема установки для осаждения серебряно-фторполимерной пленки:  
1 — реактор ПТФЭ, 2 — электродвигатель, 3 — вращающийся барабан, 4 — реактор Ag-Ag

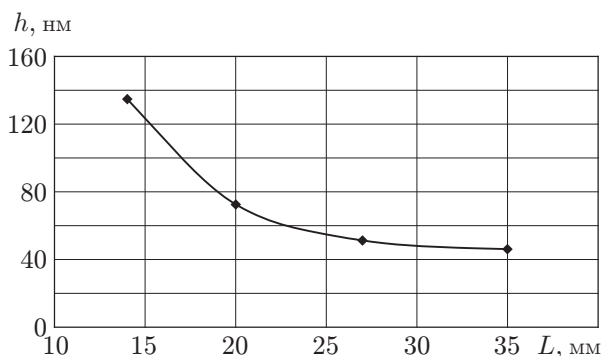


Рис. 2. Зависимость толщины осажденной пленки серебра от расстояния между соплом и мишенью при  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 333,3\text{ Па}$ ,  $t = 15\text{ мин}$

температуре торможения  $T = 500 \div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит разложение ПТФЭ. Поток продуктов разложения ПТФЭ расширяется в звуковом сопле (использовались сопла диаметром 3 и 10 мм). Осаждение металлополимерной пленки осуществляется при обтекании мишени сверхзвуковыми струями  $\text{C}_2\text{F}_4$  и аргона с парами серебра.

Стационарный поток смеси аргона и паров серебра образуется с помощью высокотемпературного источника при температуре торможения  $T = 900 \div 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Струя формируется за коническим сверхзвуковым соплом с полным углом раствора  $54^{\circ}$ , диаметром критического сечения 3 мм, геометрическим числом Маха  $M = 10,5$ ; расстояние от сопла до мишени  $L = 15 \div 20\text{ мм}$ . Типичные массовые расходы  $\text{C}_2\text{F}_4$  и аргона составляют примерно 0,1 г/с, расход паров серебра в потоке аргона — приблизительно  $10^{-4}\text{ г/с}$ .

Для выявления особенностей формирования кластеров изучалось влияние расстояния от сопла до мишени на характер осаждения серебра в отсутствие полимера.

На рис. 2 показана зависимость толщины пленки  $h$  от расстояния  $L$  за время осаждения  $t = 15\text{ мин}$ . Рис. 2 отражает сложную зависимость скорости осаждения от конфигурации струи, омывающей мишень, при наличии периферийных зон струи, сформировавшихся вследствие влияния пограничного слоя в сопле. Из рис. 2 следует, что при удалении от

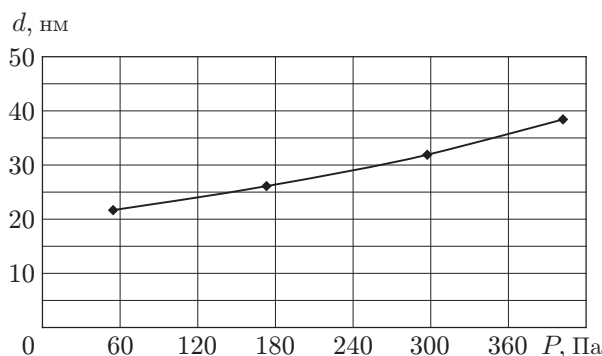


Рис. 3. Зависимость размеров кластеров от давления смеси Ar–Ag при  $L = 17$  мм,  $T = 940$  °C

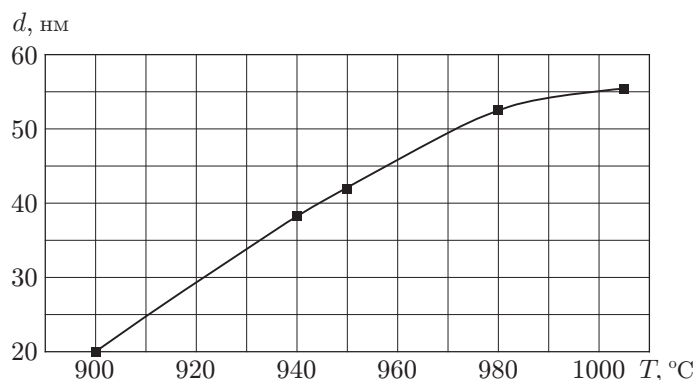


Рис. 4. Зависимость размеров кластеров от температуры торможения при  $L = 19$  мм,  $P = 333,3$  Па

сопла толщина пленки уменьшается вследствие уменьшения удельного массового потока серебра.

Рассмотрим процесс получения кластеров серебра, которые формируют структуру получаемой пленки. При этом важно установить влияние условий осаждения на характеристики кластеров. На рис. 3 для случая постоянной температуры торможения  $T = 940$  °C и расстояния  $L = 17$  мм показана зависимость размера частиц, осредненного по всему спектру кластеров, от суммарного давления торможения смеси аргона и паров серебра. На рис. 4 представлена зависимость размеров кластеров от температуры торможения при  $L = 19$  мм и  $P = 333,3$  Па. Для решения практических задач важной информацией является не только размер кластеров, но и характер влияния на них параметров потока.

В рассматриваемых условиях диапазон размеров кластеров достаточно широкий — от 10 до 130 нм. Для сдвига функции распределения в сторону уменьшения среднего размера кластеров до  $5 \div 20$  нм следует оптимизировать условия осаждения путем изменения параметров торможения и геометрии рабочего участка.

Для определения механизма формирования наночастиц серебра при газоструйном осаждении были проведены дополнительные исследования. При этом предполагалось, что возможны пять мест формирования наночастиц серебра: 1) в форкамере источника перед критическим сечением сопла; 2) на поверхностях перед критическим сечением сопла; 3) на поверхностях сверхзвукового сопла; 4) в расширяющемся сверхзвуковом потоке; 5) непосредственно на поверхности мишени осаждения. В сверхзвуковую область струи вводились

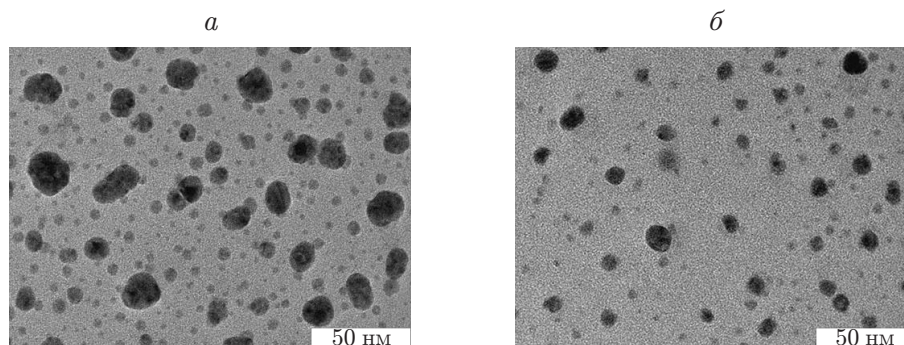


Рис. 5. Микрофотографии поверхности медных сеток с осажденными на ней серебряными наночастицами:

*a* — поверхность сетки, расположенной ближе к срезу сопла, *б* — поверхность сетки, расположенной дальше от среза сопла

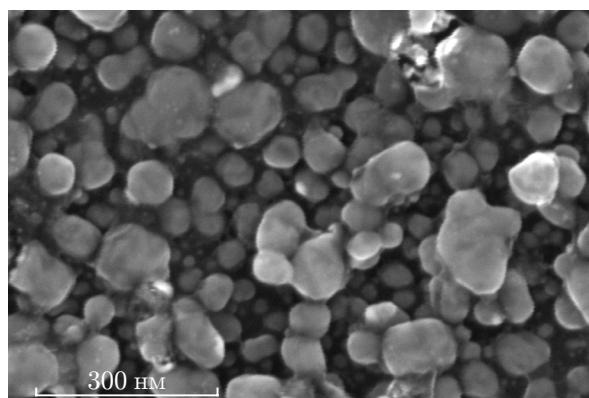


Рис. 6. Структура серебряно-фторполимерной пленки при концентрации серебра, равной 74 %

две небольшие ( $4 \times 4$  мм) медные сетки, покрытые тонкой углеродной пленкой, которая препятствует миграции наночастиц и кластеров серебра по поверхности мишени, тем самым практически исключая рост наночастиц на поверхности за счет миграции.

Основная идея экспериментального исследования заключалась в следующем. Если наночастицы серебра формируются в сверхзвуковой части струи, то на поверхности каждой медной сетки осядут наночастицы с различной функцией распределения по размерам, поскольку сетки расположены на разных расстояниях от сопла. В случае если формирование наночастиц серебра происходит из пара на поверхности мишени, получим тонкую сплошную или островную серебряную пленку. При формировании кластеров в форкамере или на поверхности сопла они попадут на мишени с одинаковым распределением по размерам на каждой из них. Покрытие на медных сетках анализировалось на просвечивающем электронном микроскопе. Микрофотографии поверхностей сеток представлены на рис. 5. Анализ микрофотографий показывает, что распределения по размерам осажденных на разных мишенях наночастиц аналогичны. Следовательно, кластеры образуются в форкамере или на поверхности сопла.

В соответствии со схемой, представленной на рис. 1, получены серебряно-фторполимерные пленки. Структура полученной пленки показана на рис. 6 при концентрации атомов серебра в ПТФЭ, равной 74 %.

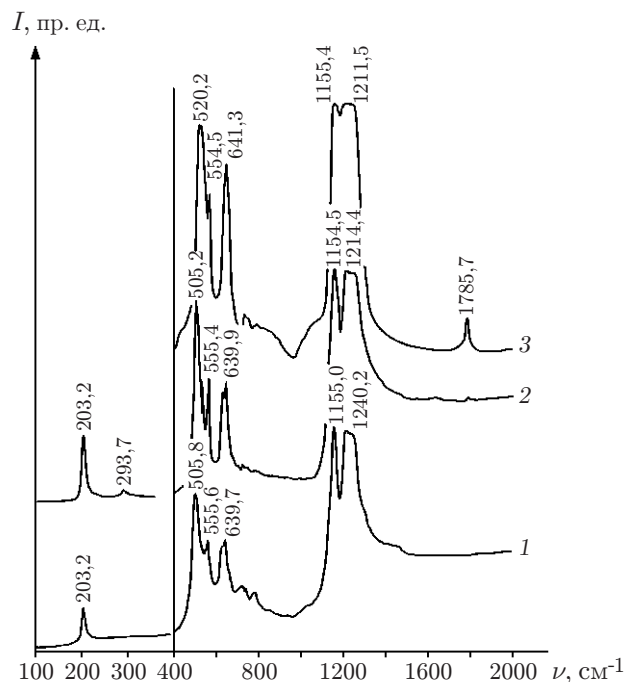


Рис. 7. Инфракрасные спектры:

1 — исходного ПТФЭ; 2 — осажденного ПТФЭ (порошка); 3 — пленки ПТФЭ на поверхности кремния

Особенности атомного состава и структуры металлополимерных пленок, а также состояния атомов серебра исследовались с использованием инфракрасной (ИК) спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). ИК-спектры получены в области частот  $\nu = 400 \div 2000 \text{ см}^{-1}$  с помощью фурье-спектрометра "Scimitar FTS 2000" и в области  $\nu = 100 \div 600 \text{ см}^{-1}$  — с помощью фурье-спектрометра "Vertex 80". Образцы изготавливались в виде таблеток (для области  $\nu = 400 \div 2000 \text{ см}^{-1}$ ) или в виде полиэтиленового порошка (для области  $\nu = 100 \div 400 \text{ см}^{-1}$ ). ИК-спектры пленок на кремнии получены без учета сигнала кремниевой поверхности. На рис. 7 приведены ИК-спектры исходного ПТФЭ и фторполимеров на его основе. Представлены интенсивности поглощения  $I$  (в произвольных единицах) в различных областях спектра  $\nu$ .

Наиболее интенсивные полосы в спектре в области  $\nu = 1100 \div 1300 \text{ см}^{-1}$  соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям  $-\text{CF}_2$ -групп и цепочек  $-\text{C}-\text{C}-\text{ПТФЭ}$ ; полосы в области  $\nu = 500 \div 700 \text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям  $-\text{CF}_2$ -групп; полоса при  $\nu = 203 \text{ см}^{-1}$  — внеплоскостным колебаниям этих групп [5]. При  $\nu = 1785 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu = 293 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре порошка и пленки появляются дополнительные слабые полосы, отсутствующие в спектре исходного ПТФЭ. Аналогичные полосы наблюдаются в спектре ультрадисперсного ПТФЭ [5]. С использованием метода магнитного резонанса [5] и квантово-химических расчетов [6] показано, что первая полоса соответствует концевым олефиновым группам  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ , вторая — маятниковым колебаниям  $-\text{CF}_3$ -групп. Наличие этих полос подтверждает деполимеризацию цепочек ПТФЭ и образование олигомеров. В ИК-спектрах металлокомпозитов полосы олефиновых и  $-\text{CF}_3$ -групп отсутствуют, что можно объяснить слабой интенсивностью спектров этих образцов или возможным взаимодействием металла с полимерной матрицей.

Измерение рентгеноэлектронных спектров проведено на спектрометре "Specs" (Германия) при возбуждении монохроматизированным излучением линии  $\text{AlK}\alpha$  рентгеновской

Результаты экспериментального исследования воздействия полученных материалов на рост некоторых патогенных бактерий

Микроорганизмы	Титры микроорганизмов после обработки (КОЕ/мл)			
	Ag — фтор-полимер 1	Ag — фтор-полимер 2	Ag	Контрольная группа
<i>Escherichia coli</i>	$1,7 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^8$
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	$4,6 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^8$	$7,4 \cdot 10^8$
<i>Salmonella typhimurium</i>	$4,4 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$

трубки. Для исключения эффектов неоднородной подзарядки образцов последние облучались низкоэнергетичными электронами из специального источника. Линия  $C1s$  на поверхности углеводородной пленки обнаруживается при энергии фотоэлектронов  $E = 285$  эВ, линии  $C1s$  и  $F1s$  полимерной матрицы — при  $E = 292,5; 687,9$  эВ, что соответствует сигналам углерода и фтора в исходном образце ПТФЭ.

Спектр  $Ag3d_{5/2}$  показывает, что в отсутствие ПТФЭ частицы серебра на кремниевой подложке находятся только в металлическом состоянии ( $E = 368,3$  эВ).

Изучение состояния частиц серебра в полимерной матрице значительно осложняется вследствие неоднородной подзарядки образцов, в результате которой линии  $Ag3d_{5/2}$  имеют аномально большие положительные сдвиги ( $E = 370,2 \div 371,5$  эВ). Данный эффект обусловлен отсутствием электрического контакта между частицами серебра на поверхности и свидетельствует о том, что они капсулированы в полимерной матрице.

После устранения неоднородной подзарядки образцов путем их облучения электронным пучком установлено, что линия  $Ag3d_{5/2}$  является суперпозицией линий нескольких фаз — частиц металлического серебра и продуктов его взаимодействия с атомами полимерной матрицы, предположительно в форме оксидов и фторидов серебра ( $E = 367,6$  эВ), концентрация ионов серебра в которых составляет примерно 15 %.

Проведено исследование антимикробного воздействия полученных материалов на культуры патогенных бактерий *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium*. Изучался процесс подавления роста микроорганизмов по оптической плотности и биологическому титру в жидкой среде в присутствии образцов, содержащих кластеры серебра, и проводилось сравнение с контрольной группой. Полученные результаты представлены в таблице (КОЕ — колониеобразующие единицы).

Экспериментальное исследование показало, что образцы Ag — фторполимер, полученные в разное время, обладают бактериостатическим эффектом более существенным, чем при использовании серебра без полимера. Обнаружена штаммовая зависимость данного эффекта серебросодержащих образцов. Установлено, что бактерицидное воздействие образцов, содержащих кластеры серебра в полимерной матрице, существенно сильнее, чем у образцов, содержащих чистое серебро.

Результаты исследований различных свойств, включая бактерицидные, нанокompозитов серебра и фторполимеров свидетельствуют о перспективности использования газодинамического метода получения металлополимерных материалов и возможности их применения в практических приложениях, в частности в медицине.

Авторы выражают благодарность В. И. Зайковскому за анализ образцов на просвечивающем электронном микроскопе и И. В. Сараниной за анализ бактерицидных свойств полученных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Zaporozhchenko V., Podschum R., Schürmann U., et al.** Physico-chemical and antimicrobial properties of co-sputtered Ag-Au/PTFE nanocomposite coatings // *Nanotechnology*. 2006. N 17. P. 4904–4908.
2. **Biswas A., Eilers H., Hidden F., et al.** Large broadband visible to infrared plasmonic absorption from Ag nanoparticles with a fractal structure embedded in a teflon AF matrix // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. 013103.
3. **Rebrov A. K., Sharafudinov R. S., Shishkin A. V., Timoshenko N. I.** Free C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> jet deposition of thin teflon-like films // *Plasma Processes Polymers*. 2005. V. 2, iss. 6. P. 464–471.
4. **Ребров А. К., Сафонов А. И., Тимошенко Н. И. и др.** Наночастицы серебра во фторполимерной матрице: получение и свойства // *Докл. АН*. 2009. Т. 428, № 1. С. 41–43.
5. **Игнатьева Л. Н., Цветников А. К., Лившиц А. Н. и др.** Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена // *Журн. структур. химии*. 2002. Т. 43, № 1. С. 69–73.
6. **Игнатьева Л. Н., Белолипецв А. Ю., Козлова С. Г., Бузник В. М.** Квантово-химическое исследование конформеров C<sub>n</sub>F<sub>2n+2</sub>. Структура, ИК-спектры // *Журн. структур. химии*. 2004. Т. 45, № 4. С. 632–643.

*Поступила в редакцию 1/III 2010 г.*

---