

**А. Е. Соломянский, Е. И. Дубатовка, В. Е. Агабеков**

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

### **ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА – БЛОДЖЕТТ 2,4-ГЕНЭЙКОЗАНДИОНА С ЧАСТИЦАМИ НИТРИДА БОРА**

Исследованы трибологические свойства композиционных монослоев Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) 2,4-генэйкозандиона (ГД) с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации ( $\alpha$ -BN), сформированных на кремниевой и стальной поверхностях методом горизонтального осаждения. Установлено, что введение  $\alpha$ -BN (средний размер частиц  $\sim 600$  нм) в ленгмюровский слой ГД увеличивает минимальную эффективную посадочную площадку его молекул от 0,27 до 0,34 нм<sup>2</sup> и износоустойчивость монослоя ГД. Композиционные пленки ГД с  $\alpha$ -BN могут быть использованы в качестве твердосмазочных защитных покрытий в прецизионных узлах трения.

*Ключевые слова:* пленки Ленгмюра–Блоджетт, 2,4-генэйкозандион, нитрид бора, трибометр, атомно-силовая микроскопия.

**A. E. Salamianski, K. I. Dubatouka, V. E. Agabekov**

*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

### **FORMATION AND PROPERTIES OF LANGMUIR–BLODGETT FILMS OF 2,4-HENEICOSANEDIONE WITH BORON NITRIDE PARTICLES**

Tribological properties of composite Langmuir–Blodgett monolayers of 2,4-heneicosanedione (HD) with particles of hexagonal ( $\alpha$ -BN) boron nitride formed on silicon and steel surfaces by the horizontal precipitation method have been studied. It was found that incorporation of  $\alpha$ -BN (the average particles size  $\sim 600$  nm) into the structure of the HD Langmuir layer resulted in an increase of minimal area per molecule from 0.27 to 0.34 nm<sup>2</sup> and wear stability of HD monolayer. Composite LB films of HD with  $\alpha$ -BN particles can be used as protective coatings in precision friction units.

*Keywords:* Langmuir–Blodgett films, 2,4-heneicosanedione, boron nitride, tribometer, atomic-force microscopy.

**Введение.** В настоящее время для получения твердосмазочных покрытий прецизионных узлов трения широкое распространение получили методы физического или химического осаждения из газовой фазы, например, ионно-плазменное азотирование, вакуумное осаждение многослойных покрытий на основе сульфидов и селенидов молибдена, нитридов титана и других соединений [1]. Композиционные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе высших жирных кислот, дикетонов с частицами дисульфида молибдена, нитрида бора, формирование которых не требует вакуумирования и высоких температур, также могут быть использованы в качестве защитных покрытий в данных узлах трения [1, 2]. Ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом ЛБ образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [2, 3].

Цель данной работы – разработать защитные покрытия для прецизионных узлов трения на основе композиционных монослоев ЛБ 2,4-генэйкозандиона (ГД) с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации ( $\alpha$ -BN).

Пленки ЛБ получали на кремниевой поверхности методом горизонтального осаждения (ГО), который позволяет сформировать более упорядоченные монослои, по сравнению с традиционной технологией ЛБ независимо от химической структуры амфифильных соединений и размера неорганических частиц [2–4].

**Экспериментальная часть.** Генэйкозандион был синтезирован ацилированием ацетона метилстеаратом в присутствии гидрида натрия [5]. Монослои ГД и ГД– $\alpha$ -BN формировали на

кремниевых и стальных подложках прямоугольной формы площадью  $\sim 2 \text{ см}^2$ . Кремниевые пластины предварительно гидрофилизировали при 320 К в течение 15 мин в смеси  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$  в объемном соотношении 5:1:1 соответственно, затем их промывали бидистиллированной водой и сушили в токе азота. Стальные подложки (сталь 12X17) несколько раз промывали хлороформом. Для регистрации изотерм сжатия «поверхностное давление – площадь на молекулу» ( $\pi$ -А) ленгмюровских слоев ГД и ГД- $\alpha$ -BN, а также получения покрытий методом ГО при поверхностном давлении 30 мН/м использовали установку LT-201 [4]. Минимальную эффективную посадочную площадку, приходящуюся на молекулу в ленгмюровском слое, вычисляли экстраполяцией линейных участков изотерм сжатия к нулевому поверхностному давлению [2]. Монослои ГД- $\alpha$ -BN формировали из суспензии, полученной диспергированием технического нитрида бора гексагональной аллотропной модификации (средний размер частиц  $\sim 600 \text{ нм}$ ) в хлороформенном растворе ГД с концентрацией 1,0 мг/мл в течение 15 мин в ультразвуковой ванне (Сапфир, Россия) при частоте 35 кГц. Массовое соотношение ГД и  $\alpha$ -BN в суспензиях составляло 1,0:0,1; 1,0:0,5; 1,0:1,0; 1,0:2,0.

Триботехнические испытания покрытий осуществляли на микротрибометре возвратно-ступательного типа RPT-02 (Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси), регистрируя изменение коэффициента трения ( $k_T$ ) стального индентора по образцу в зависимости от числа циклов скольжения [2, 6]. Реализованная в приборе схема трения «сфера–плоскость» позволяет исключить влияние наклона индентора (сферы) и пластины на геометрию контакта [6]. Условия тестирования: приложенная нагрузка – 0,5 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95X18) с шероховатостью  $R_a \sim 0,1 \text{ мкм}$ , длина хода индентора – 3 мм, его линейная скорость – 4 мм/с. Граничным условием проведения эксперимента являлось значение  $k_T \sim 0,4$  и 0,5 для покрытий на кремнии и стали соответственно [2, 3].

Морфологию композиционных слоев исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIIA (Veeco, США). Условия сканирования: контактный режим, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,32 Н/м, скорость сканирования – 1–5 Гц, опорное значение силы взаимодействия – 1–10 нН, плотность

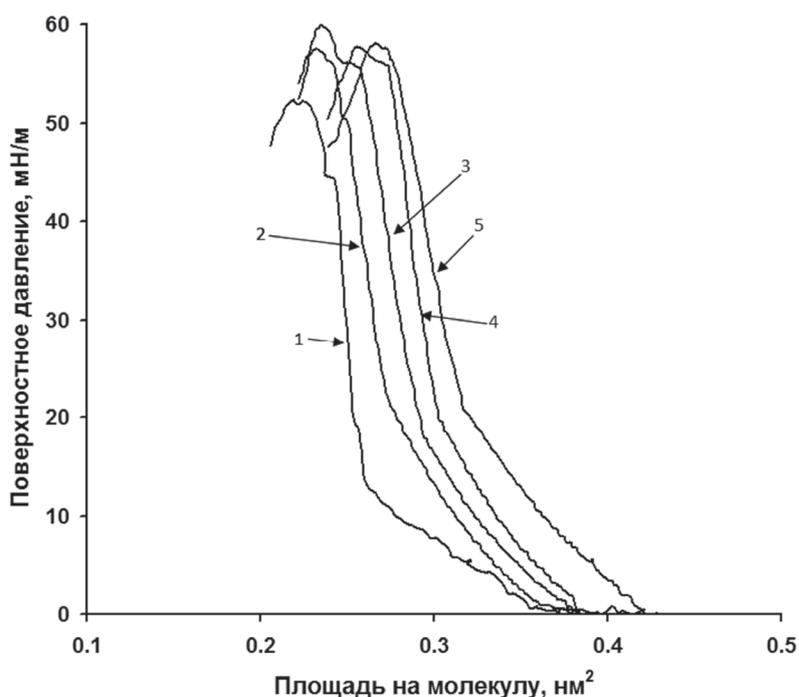


Рис. 1. Зависимость поверхностного давления от площади на молекулу на водной поверхности для 1 – монослоя ГД и композиционных монослоев ГД- $\alpha$ -BN с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 2 – 1,0:0,1; 3 – 1,0:0,5; 4 – 1,0:1,0; 5 – 1,0:2,0

Fig. 1. The dependence of surface pressure on the area per molecule at the water surface for 1 – HD monolayer and composite HD- $\alpha$ -BN monolayers with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 2 – 1,0:0,1; 3 – 1,0:0,5; 4 – 1,0:1,0; 5 – 1,0:2,0

информации составляла  $512 \times 512$  точек. Шероховатость немодифицированных стальных и кремниевых пластин измеряли на профилометре M2 (Mahr, Германия).

**Результаты и их обсуждение.** Минимальная эффективная посадочная площадка молекул лентгмюровских слоев ГД– $\alpha$ -BN ( $A_0$ ) составляет  $\sim 0,29, 0,31, 0,32$  и  $0,34$   $\text{nm}^2$  при массовом соотношении  $\alpha$ -BN и ГД 0,1:1,0 0,5:1, 1,0:1,0 и 2,0:1,0 (рис. 1). Увеличение  $A_0$  по сравнению с лентгмюровским слоем ГД, для которого  $A_0 \sim 0,27$   $\text{nm}^2$  (рис. 1, кривая 1), свидетельствует о встраивании частиц  $\alpha$ -BN в структуру пленки ГД. Наличие кристаллов  $\alpha$ -BN, частично разрушенных в процессе приготовления суспензий, и их агрегатов размером от  $\sim 176$  нм до 4,2 мкм в слоях ГД также подтверждено методом АСМ (рис. 2). Износ кремниевой подложки модифицированной монослоями ГД– $\alpha$ -BN, полученными из суспензии с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 1,0:0,1, 1,0:0,5, 1,0:1,0 и 1,0:2,0, происходит после  $\sim 554, 2220, 2655$  и 1814 циклов скольжения соответственно (рис. 3). Увеличение износоустойчивости композиционного покрытия ГД– $\alpha$ -BN по сравнению со стабильностью в процессе трения монослоя ГД, который разрушается после  $\sim 345$  циклов, возможно, связано с тем, что частицы  $\alpha$ -BN и их агрегаты, имеющие «графитоподобную» структуру, остаются в зоне контакта поверхностей и предохраняют их от разрушения [2, 7]. Наибольшую стабильность в процессе трения имеет покрытие ГД– $\alpha$ -BN, полученное из суспензии с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 1,0:1,0:  $\sim 2655$  (рис. 3, кривая 5). Увеличение в нем количества частиц

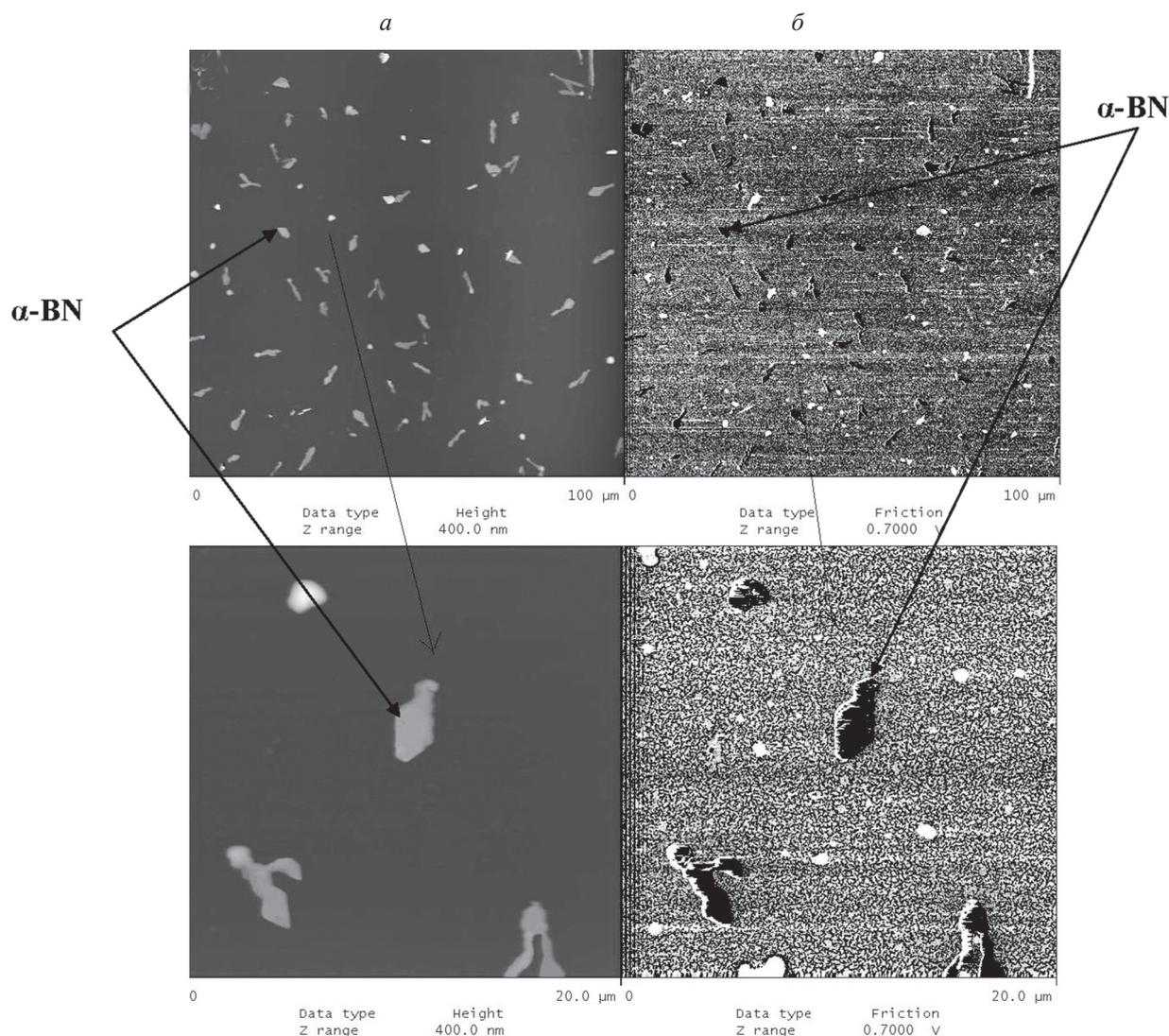


Рис. 2. АСМ изображения топографии (а) и фазового контраста (б) композиционного монослоя ГД– $\alpha$ -BN, полученного из суспензии с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 1,0:1,0

Fig. 2. AFM images of topography (a) and phase contrast (b) of the composite HD –  $\alpha$ -BN monolayer, prepared from the suspension with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 1,0:1,0

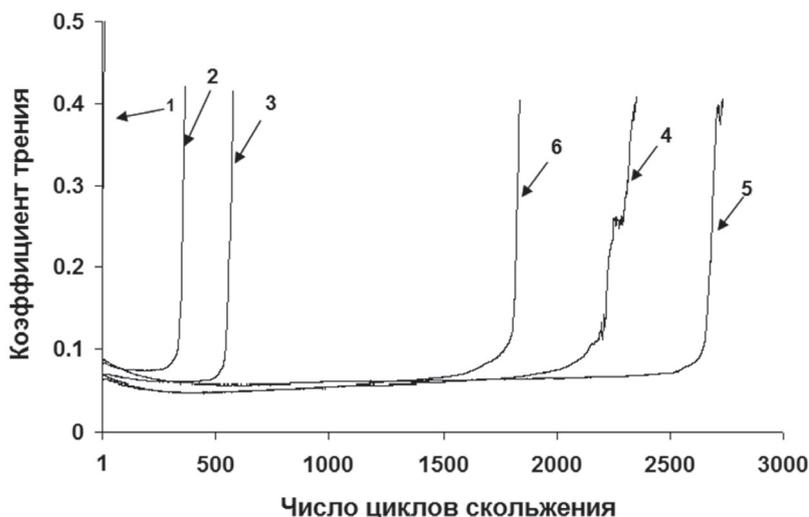


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная кремниевая поверхность; 2 – монослой ГД и композиционные монослои ГД- $\alpha$ -BN с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: 3 – 1,0:0,1; 4 – 1,0:0,5; 5 – 1,0:1,0; 6 – 1,0:2,0

Fig. 3. The friction coefficient as a function of number of sliding cycles and the friction constant: 1 – unmodified silicon surface; 2 – HD monolayer and composite HD- $\alpha$ -BN monolayers with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 3 – 1,0:0,1; 4 – 1,0:0,5; 5 – 1,0:1,0; 6 – 1,0:2,0

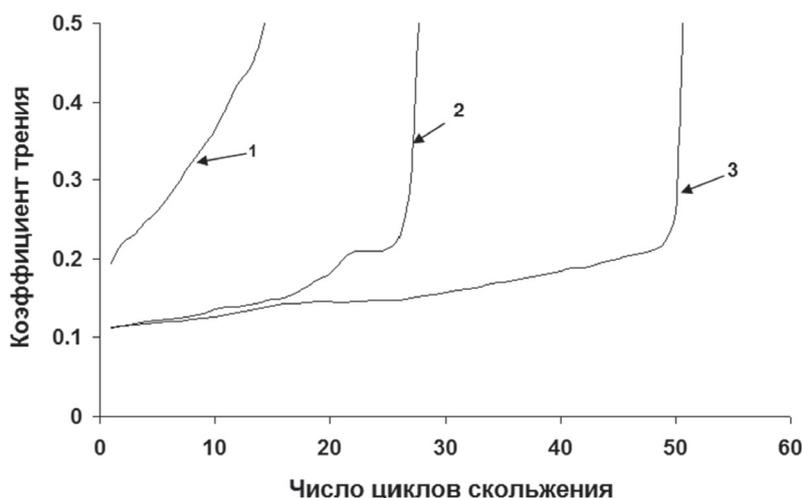


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: 1 – немодифицированная стальная поверхность; 2 – монослой ГД; 3 – композиционный монослой ГД- $\alpha$ -BN с массовым соотношением ГД и  $\alpha$ -BN: – 1,0:1,0

Fig. 4. The friction coefficient as a function of number of sliding cycles and the friction constant: 1 – unmodified steel surface; 2 – HD monolayer; 3 – composite HD- $\alpha$ -BN monolayers with HD and  $\alpha$ -BN mass ratio: 1,0:1,0

$\alpha$ -BN приводит к уменьшению стабильности монослоя ГД в процессе трения (рис. 3, кривая б), ввиду того что основная часть кристаллов  $\alpha$ -BN и их агрегатов находится вне матрицы ГД [2].

Необходимо отметить, что стабильность в процессе трения исследуемых пленок ГД- $\alpha$ -BN на стали 12X17 значительно меньше, чем на кремнии. Так, монослой ГД и композиционное покрытие ГД- $\alpha$ -BN, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0:1,0, разрушаются после ~23 и 48 циклов скольжения соответственно (рис. 4), при этом немодифицированная стальная подложка изнашивается после ~ 11 циклов скольжения (рис. 4, кривая 1). Для формирования упорядоченной и однородной по толщине пленки ЛБ поверхность подложки должна иметь шероховатость  $R_{\max}$  не более 50 нм [3, 8]. Данное условие соблюдается для кремниевых пластин ( $R_{\max} \sim 48$  нм), в то время как шероховатость используемой стали  $R_{\max} \sim 238$  нм.

**Заключение.** Установлено, что введение частиц нитрида бора гексагональной аллотропной модификации в монослой 2,4-генэйкозандиона значительно увеличивает его стабильность в про-

цессе трения. Наибольшую износостойчивость имеет композиционное покрытие, полученное при массовом соотношении компонентов 1,0:1,0. Композиционные пленки 2,4-генэйкозандиона с кристаллами  $\alpha$ -BN могут быть использованы в качестве твердосмазочных защитных покрытий в прецизионных узлах трения.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X15M102).

**Acknowledgements.** This work has been done with financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant # X15M102).

#### Список использованных источников

1. Bhushan, B. Principles and Applications of Tribology / B. Bhushan – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2013. – 1006 p.
2. Salamianski, A. E. Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid / A. E. Salamianski, G. K. Zhavnerko, V. E. Agabekov // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 62–64.
3. Соломянский, А. Е. Трибологические свойства пленок Ленгмюра–Блоджетт дикетонов и жирных кислот / А. Е. Соломянский, Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков // Журн. прикл. химии. – 2012. – Т. 85, вып. 9. – С. 1539–1544.
4. Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений: МПК (2006) B05C 3/00 / Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков, А. Е. Соломянский, С. А. Чижик, А. А. Суслов, В. В. Чикунув; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» – № 15411; заявл.: 04.12.2008.
5. Chaney, A. The reaction of certain unsymmetrical  $\beta$ -diketones with ethylmagnesium bromide / A. Chaney, M. J. Astle // J. Org. Chem. – 1951. Vol. 16. – P. 57–63.
6. Комков, О. Ю. Микротрибомерт возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов / О. Ю. Комков // Трение и износ. – 2003. – Т. 24, № 6. – С. 642–648.
7. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers / L. Song [et al.] // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. – P. 3209–3215.
8. Пасюта, В. М. Комплекс для получения моно- и мультислойных органических наноконпозиций на основе метода Ленгмюра–Блоджетт / В. М. Пасюта, С. И. Голоудина // Петербург. журн. электроники. – 2001. – Т. 4. – С. 71–78.

#### References

1. Bhushan B., *Principles and Applications of Tribology*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, GB, 2013.
2. Solomyanskii A.E., Zhavnerko G.K. and Agabekov V.E., "Tribological behavior of composite Langmuir–Blodgett films of triacontanoic acid", *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 227, pp. 62–64.
3. Solomyanskii A.E., Zhavnerko G.K. and Agabekov V.E., "Tribological properties of Langmuir–Blodgett of diketones and fatty acids", *Zhurnal prikladnoi khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, no. 9, pp. 1539–1544.
4. Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Solomyanskii A.E., Chizhik S.A., Suslov A.A. and Chikunov V.V., GNU "Institut khimii novykh materialov NAN Belarusi", *Ustroistvo dlya polucheniya na tverdoi poverkhnosti mono- ili mul'tisloinykh plenok amfifil'nykh soedinenii* [A device for preparation of mono- or multilayer films of amphiphilic compounds on a solid surface], Baza patentov Belarusi, BY, Pat. 15411.
5. Chaney A. and Astle M.J., "The reaction of certain unsymmetrical  $\beta$ -diketones with ethylmagnesium bromide", *Journal of Organic Chemistry*, 1951, vol. 16, pp. 57–63.
6. Komkov O.Yu., "Reciprocating microtribometer operating under small loads: design features and the procedure for specimen testing", *Trenie i iznos* [Friction and wear], 2003, vol. 24, no. 6, pp. 642–648.
7. Song L., Ci L., Lu H., Sorokin P. B., Jin C., Ni J., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G., Lou J., Yakobson B.I. and Ajayan P.M., "Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride", *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 3209–3215.
8. Pasyuta V.M. and Goloudina S.I., "A device for preparation of mono- and multilayer organic nanocomposites by Langmuir – Blodgett method", *Peterburgskii zhurnal elektroniki* [St. Petersburg Electronics Journal], 2001, vol. 4, pp. 71–78.

#### Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаб. микро- и наноструктурированных систем, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф.Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: solasy@mail.ru.

Дубатовка Екатерина Ивановна – мл. науч. сотрудник лаб. микро- и наноструктурированных систем, Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф.Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: d\_katerina@tut.by.

#### Information about the authors

Salamianski Aliaksandr Efimovich – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solasy@mail.ru.

Dubatouka Katsiaryna Ivanovna – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: d\_katerina@tut.by.

*Агабеков Владимир Еноквич* – академик, д-р хим. наук, профессор, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси 220141 Беларусь, Минск (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

*Agabekov Vladimir Enokovich* – Academician, D. Sc. (Chemistry), Director of the Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: agabekov@ichnm.basnet.by.

#### Для цитирования

Соломянский, А. Е. Формирование и свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт 2,4-генэйкозандиона с частицами нитрида бора / А. Е. Соломянский, Е. И. Дубатовка, В. Е. Агабеков // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 31–36.

#### For citation

Salamiński A. E., Dubatouka K. I., Agabekov V. E. Preparation and properties of Langmuir–Blodgett films of 2,4-heneicosanedione with boron nitride particles. Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series, 2017, no. 1, pp. 31–36.