

На правах рукописи



МИРОНЕНКО Александр Юрьевич

**ФОРМИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук,
Светлана Юрьевна БРАТСКАЯ
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии ДВО РАН
зав. лабораторией сорбционных процессов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Валерий Петрович ВАРЛАМОВ
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Центр «Биоинженерия» РАН
зав. лабораторией инженерии ферментов

доктор химических наук
Анатолий Григорьевич МИРОЧНИК
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии ДВО РАН
зав. лабораторией светотрансформирующих материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологий»

Защита состоится «__» октября 2013 г. в «__» часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан «__» сентября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.



Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие экологически безопасных технологий во многих областях науки и техники тесно связано с использованием возобновляемых природных ресурсов, среди которых большое значение имеют полисахариды. Наряду с динамично развивающимся биомедицинским направлением, в последнее время огромный интерес вызывает получение нанокompозитных материалов на основе полисахаридов для решения прикладных экологических задач, синтеза наночастиц металлов и оксидов металлов для сорбции и катализа. Не менее перспективным является применение природных полимеров в качестве альтернативы синтетическим и даже неорганическим материалам в оптике, в том числе, в оптических детекторах химических веществ различной природы, как в газовой среде, так и в растворах.

В отличие от многих синтетических полимеров, применение которых часто сопряжено с использованием органических растворителей, природные пленкообразующие полисахариды являются водорастворимыми, что существенно упрощает процесс их обработки и позволяет реализовать простые экологически чистые технологии изготовления оптических сенсоров с хемочувствительным полимерным слоем. Среди множества известных на сегодняшний день типов сенсоров для детектирования токсичных газов, оптические сенсоры, обладающие такими преимуществами, как быстрое время реагирования, хорошая воспроизводимость, высокая помехоустойчивость к электромагнитным полям, являются одними из наиболее перспективных.

Общий принцип действия сенсоров с полимерным чувствительным слоем основан на изменении оптических свойств покрытия, нанесенного на поверхность оптической матрицы, в зависимости от условий среды (влажности, температуры) или присутствия молекул определяемого вещества, взаимодействующего с полимером или оптически активным компонентом, внедренным в полимерный слой. Достижение требуемых характеристик сенсоров – малого времени отклика и релаксации, высокой чувствительности и воспроизводимости, в значительной степени зависит не только от правильного выбора полимерной матрицы, но и от наличия эффективных методов контроля толщины формируемого полимерного слоя и количества допирующих добавок, в роли которых могут выступать рН-индикаторы, наночастицы металлов и другие оптически активные материалы.

Высокая актуальность исследования свойств хитозана как полимера для создания оптических волноводов и хемочувствительных сенсорных покрытий определяется, во-первых, его широкой доступностью и отличными пленкообразующими свойствами, во-вторых, высокой сорбционной емкостью по отношению ко многим красителям и ионам металлов, что позволяет эффективно контролировать уровень допирования покрытий хитозана и получать оптические материалы различного назначения.

Цель работы заключалась в разработке способов формирования и исследовании оптических свойств хитозан-содержащих покрытий, в том числе, допированных рН-индикаторами и наночастицами благородных металлов, для применения в качестве чувствительных слоев оптических сенсоров влажности и мониторинга содержания паров кислот и аммиака в воздухе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **научные задачи**:

- исследование реологических свойств растворов различных солевых форм хитозана и оптимизация условий нанесения тонкопленочных покрытий на подложки из стекла, кварца и фторида магния для реализации в них режима волноводного распространения оптического излучения;
- формирование оптических волноводов на основе хитозана в различных солевых формах и доказательство их применимости в качестве высокоэффективных сенсоров для детектирования уровня относительной влажности воздуха;
- разработка способа получения и исследование оптических свойств композитных пленочных покрытий хитозан/металлические (биметаллические) наночастицы и оптических волноводов на их основе;
- разработка способа получения и исследование оптических свойств хитозан-содержащих хемочувствительных мультислойных покрытий, допированных рН-индикаторами, для детектирования паров кислот и оснований.

Научная новизна

Впервые проведены систематические исследования формирования покрытий из уксуснокислых и лимоннокислых растворов хитозана методом центрифугирования, оптимизированы условия получения оптических волноводов на основе хитозана, установлен диапазон относительной влажности, в котором данные волноводы могут быть использованы в качестве оптических детекторов влажности.

Разработан способ «*in situ*» получения нанокомпозитных покрытий хитозана, содержащих наночастицы Ag, Au и биметаллические наночастицы Ag/Au размером менее 10 нм; установлена зависимость длины волны максимума плазмонного резонанса от состава биметаллических частиц.

Исследованы особенности допирования нанесенных на планарный волновод мультислойных покрытий хитозан/λ-каррагинан анионными и амфотерными рН-индикаторами, установлено оптимальное количество бислоев для получения хемочувствительного слоя, обеспечивающего возможность оптического детектирования аммиака и соляной кислоты с пределом обнаружения менее 1 ppm.

Практическая значимость

Разработанный способ формирования оптических волноводов на основе хитозана является основой для создания оптических сенсоров для определения уровня относительной влажности воздуха в диапазоне 15–95%.

С помощью метода электростатической самосборки противоположно заряженных полиэлектролитов на поверхности коммерчески доступных волноводов решена задача воспроизводимого изготовления полимерного сенсорного слоя с контролируемой толщиной и содержанием рН-индикатора. Показано, что оптический химический сенсор на аммиак на основе таких покрытий имеет предел обнаружения менее 1 ppm и время отклика менее 1 с, что позволяет использовать его в системах мониторинга содержания аммиака в воздухе населенных мест и рабочих зон в режиме реального времени.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: п.3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 4 «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; п. 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования (эллипсометрия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, УФ-видимая спектроскопия, m-спектроскопия), хо-

рошей повторяемостью результатов, использованием статистических методов обработки экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

- способ получения однородных покрытий хитозана, обеспечивающих режим волноводного распространения излучения;
- доказательство возможности использования волноводных покрытий хитозана в нейтральной и солевой форме в качестве сенсоров относительной влажности;
- способ «*in situ*» получения покрытий хитозана, содержащих наночастицы Ag, Au и биметаллические наночастицы Ag/Au размером менее 10 нм и результаты исследования оптических свойств полученных композитных материалов;
- способ получения хемочувствительных мультислойных покрытий хитозан/λ-каррагинан, допированных индикаторами бромтимоловым синим и Конго красным, и доказательство возможности их использования для детектирования паров NH₃ и HCl.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на 10th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP–10) & 1st International Symposium on Super–hybrid Materials (ISSM–1) (Токио – Сендай, Япония, 2010); «SPIE Optics + Photonics» international conference (Сан-Диего, США, 2011); всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Черноголовка, 2011); 5-ом международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011); Asian school-conference on physics and technology of nanostructured materials (Владивосток, 2011); «Еуроп2011 – Biobased Polymers and Related Biomaterials» (Гарньяно, Италия, 2011); V научно–технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011); «10th International Conference of the European Chitin Society» (Advances in Chitin Science) (Санкт-Петербург, 2011); VII международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2011» (Санкт-Петербург, 2011); Одиннадцатой Международной Конференции "Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана" (Мурманск, 2012); 9th International Symposium on Polyelectrolytes ISP 2012 (Лозанна, Швейцария, 2012); международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2012» (Санкт-Петербург,

2012); 20th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology» (Нижний Новгород, 2012); 11th International Conference of the European Chitin Society (Порту, Португалия, 2013).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано **18** печатных работ из них **5** статей в изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных, получении и обработке основной части экспериментальных данных, участии в обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций и докладов на конференциях, в том числе международных. Исследования волноводных и сенсорных свойств покрытий на основе хитозана и сенсорного отклика полученных в работе оптических сенсоров были проведены Сергеевым А.А. под руководством д.ф.-м.н. Вознесенского С.С. Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Вознесенскому С.С., Сергееву А.А. за плодотворное сотрудничество.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 194 наименований. Работа изложена на 120 страницах, содержит 41 рисунок и 7 таблиц.

Связь работы с научными программами

Работа проводилась при поддержке грантов: Президиума ДВО РАН № 10-III-B-04-065, № 12-III-B-04-050; гранта РФФИ № 11-02-98512-р_восток_a, грантов по программе Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов» (№ 09-I-П27-12, № 12-I-0-02-011).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 «Оптические химические сенсоры» рассмотрены основные типы оптических сенсоров на основе интегральной и волоконной оптики, описаны принципы работы сенсоров с полимерным чувствительным слоем. При рассмотрении детекторов аммиака и влажности проведено сравнение различных методов детектирования, показаны преимущества волноводных оптических сенсоров перед другими типами сенсорных устройств. Проведен критический

анализ различных методов формирования тонкопленочных полимерных покрытий – ключевого элемента оптических сенсорных систем – и модификации их оптических свойств путем допирования органическими и неорганическими соединениями.

В главе 2 «Объекты и методы исследования» приведены характеристики использованных полимеров, материалов и реагентов. Описаны способы приготовления растворов и формирования покрытий, а также использованные физико-химические методы исследований.

В главе 3 «Формирование и исследование оптических свойств волноводных покрытий хитозана» описано получение равномерных структурнооднородных покрытий хитозана контролируемой толщины на оптических матрицах для создания волноводных конструкций, применимых в оптической сенсорике для детектирования влажности воздуха.

Базовым элементом интегральной оптики является планарный волновод, который представляет собой прозрачную диэлектрическую пленку, нанесенную на прозрачную диэлектрическую подложку с меньшим, чем у пленки, показателем преломления. Задача получения планарных волноводов заключается в нанесении тонких пленок с контролируруемыми параметрами, такими как толщина, показатель преломления или уровень допирования оптически активным компонентом.

В данной работе, для получения таких покрытий использовали метод центрифугирования уксуснокислых и лимоннокислых растворов низко- (НМ) (Молекулярная масса (ММ) = 100-200 кДа, степень деацетилирования (СД) =

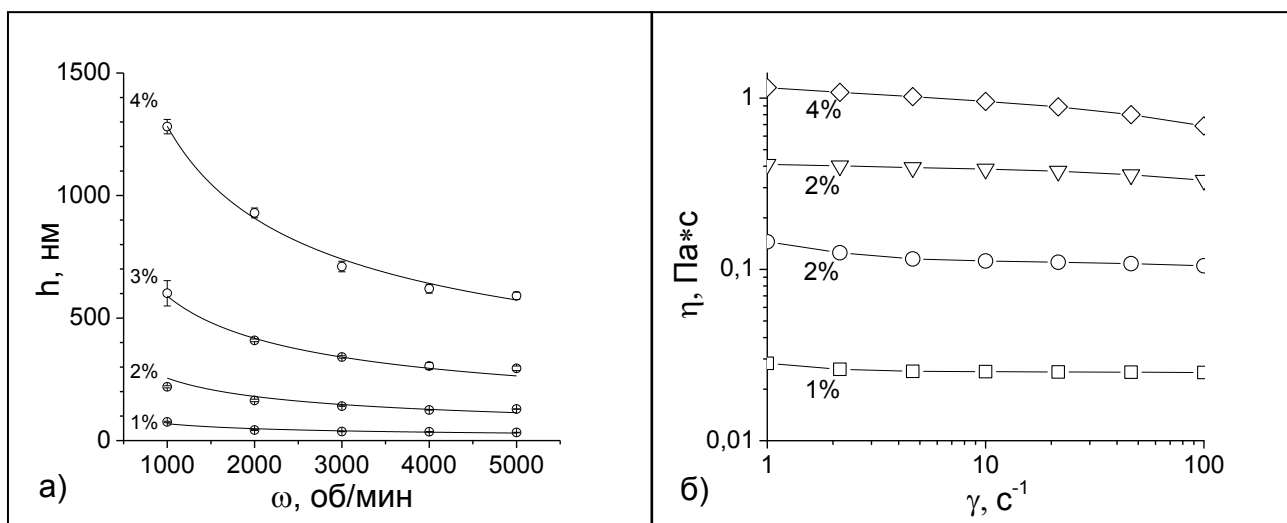


Рисунок 1 - Зависимость толщины (h) покрытия от скорости центрифугирования (ω) растворов ацетата СМ хитозана различных концентраций (а) и зависимость вязкости (η) таких растворов от скорости сдвига (γ) при 25° С (б)

70-80%), средне- (СМ) (ММ = 400-600 кДа, СД = 75-85%) и высокомолекулярного (ВМ) (ММ = 1000 кДа, СД = 70-80%) хитозана. Варьирование толщины покрытий достигалось изменением концентрации хитозана в диапазоне от 1 до 4% и скорости вращения подложки в диапазоне от 1000 до 5000 об/мин (Рисунок 1а). Поскольку для получения равномерного по толщине покрытия на всей площади подложки необходимо обеспечение режима ньютоновского течения раствора полимера, важно было определить область сдвиговых напряжений и соответствующих им скоростей вращения подложки, при которых растворы хитозана сохраняют свойства, близкие к ньютоновским жидкостям. На Рисунке 1б представлены кривые течения растворов ацетата хитозана с концентрацией от 1 до 4%, из которых видно, что вязкость растворов мало изменяется в диапазоне сдвиговых напряжений от 10 до 50 с⁻¹, что соответствует скорости вращения подложки при центрифугировании до 5000 об/мин (для подложек с линейными размерами до 30 см)¹.

При аппроксимации экспериментальных данных, приведенных на Рисунке 1а, по формуле

$$h = k_1 \omega^{-0.5} \quad (1)$$

где h – толщина покрытия, ω – скорость вращения подложки, для каждого раствора был рассчитан коэффициент k_1 , зависящий от ряда параметров, среди которых наибольший вклад вносит вязкость пленкообразующего раствора.

В качестве основной характеристики раствора хитозана, оптимизируемой при получении покрытия заданной толщины, представляется целесообразным использовать именно вязкость, а не концентрацию полимерного раствора, поскольку на реологические свойства растворов хитозана одной концентрации в той или иной степени оказывают влияние более двух десятков различных параметров, в том

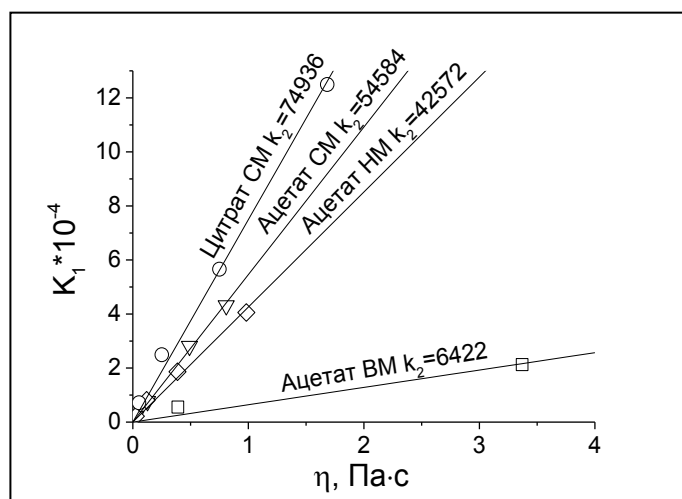


Рисунок 2 - Зависимость коэффициента k_1 (формула 1) от вязкости (η) растворов хитозана

¹ Burgess S.L., Wilson S.D. Phys. Fluid. 1996. Vol. 8, № 9. P. 2291.

числе, степень деацетилирования, молекулярная масса и характер молекулярно-массового распределения, происхождение и способ получения хитозана, содержание примесей². Так, на примере уксуснокислых и лимоннокислых растворов НМ, СМ и ВМ хитозанов нами было показано, что значение коэффициента k_1 (формула 1) находится в линейной зависимости от среднего значения вязкости в диапазоне скорости сдвига от 10 до 50 с^{-1} (Рисунок 2).

Учитывая полученную зависимость $k_1=k_2\eta$, формулу для расчета толщины хитозанового покрытия, получаемого методом центрифугирования уксусно- и лимоннокислых растворов, можно записать в следующем виде:

$$h=k_2\eta\omega^{-0.5} \quad (2)$$

где h – толщина покрытия, ω – скорость вращения подложки, η – вязкость, k_1 – константа.

Данное соотношение между вязкостью раствора хитозана, скоростью вращения подложки и толщиной получаемых покрытий позволяет рассчитать все параметры процесса для получения покрытий требуемой толщины.

В работе использование метода центрифугирования позволило воспроизводимо получать однородные покрытия хитозана толщиной от 30 до 5000 нм с относительной погрешностью не более 5%.

Высокая однородность полученных покрытий, отсутствие дефектов и трещин подтверждается результатами исследования поверхности методами АСМ и СЭМ (Рисунок 3). Показатель преломления пленок хитозана, измеренный методом эллипсометрии в сухом состоянии, равен 1.53, что позволяет использовать их для получения волноведущих структур на ряде оптических матриц – фториде магния ($n=1.38$), кварце ($n=1.46$), натрий-силикатном стекле

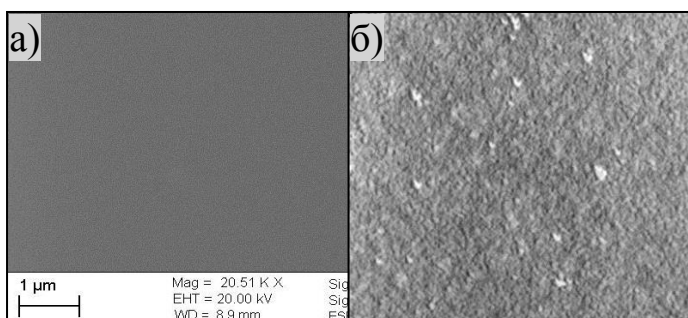


Рисунок 3 - Изображения поверхности пленки ацетата СМ хитозана толщиной 1 мкм, полученные, методами СЭМ (а) и АСМ (площадь сканирования 2х2 мкм) (б)

($n=1.51$), для которых выполняется условие волноводного распространения излучения $n_{\text{пленки}} > n_{\text{подложки}}$

Исследование волноводных свойств покрытий хитозана толщиной от 0.5 до 2.5 мкм на подложках из натрий-силикатного стекла показало, что в зависимости от толщины полимерной пленки в них

² Wang W. et al. Int. J. Bio. Macromol. 1991. Vol. 13, № 5. P. 281–285.

может быть реализован как одномодовый, так и многомодовый режим распространения излучения (Рисунок 4).

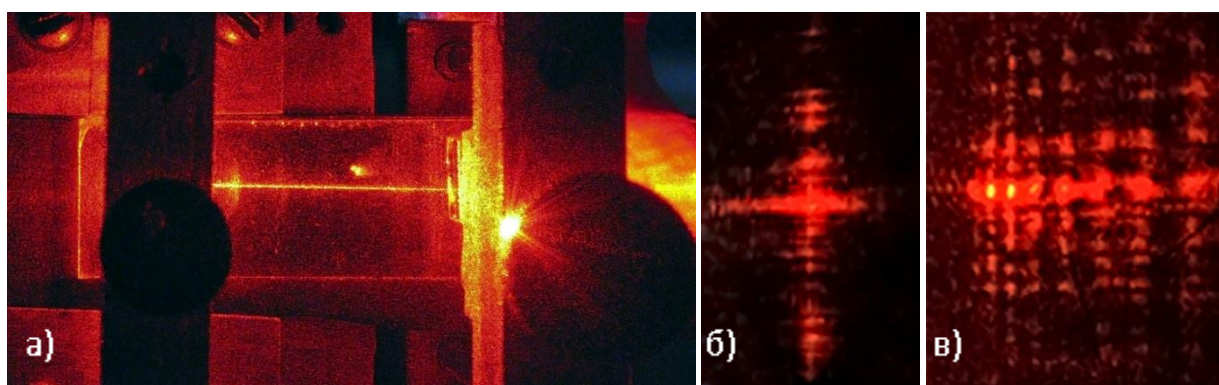


Рисунок 4 - Фотографии волновода (а) и t -спектра волноводов на основе ацетата СМ хитозана: б) одномодовый режим; в) многомодовый режим

В целях улучшения качества получаемых покрытий исходные растворы хитозана были подвергнуты дополнительной обработке. Растворы последовательно дегазировали, центрифугировали и фильтровали через целлюлозные фильтры с диаметром пор от 0.45 до 1.2 мкм. Проведенный анализ величин затухания излучения в полученных волноводах показал (Таблица 1), что предварительная подготовка растворов хитозана является важным инструментом снижения оптических потерь в полученных волноводах за счет уменьшения количества микронеоднородностей в полимерных покрытиях.

Таблица 1 - Коэффициенты затухания планарных волноводов на основе цитрата и ацетата хитозана, полученных центрифугированием растворов после фильтрования через фильтры с различным диаметром пор

Размер пор	1.5 мкм	1.2 мкм	0.45 мкм
Ацетат	8.63 дБ/см	5.28 дБ/см	5.10 дБ/см
Цитрат	6.24 дБ/см	1.12 дБ/см	0.83 дБ/см

Согласно литературным данным³, для интегрально-оптических волноводов приемлемыми считаются потери порядка 5 дБ/см и очень низкими – <1 дБ/см, что позволяет отнести хитозан к перспективным материалам, применимым в устройствах интегральной оптики.

Так как в полученных покрытиях хитозан находится в форме солей, они являются водорастворимыми и при хранении могут быть подвержены действию атмосферной влажности. Кроме того, последующее допирование таких покрытий оптически активными компонентами в водных растворах осложняется де-

³ Тамир Т. Интегральная оптика. М: Мир, 1978.

градацией полимерного слоя вследствие растворения. Для повышения стабильности покрытий ацетат и цитрат хитозана были переведены в форму свободного основания путем обработки разбавленным раствором аммиака. При этом толщина покрытия ацетата хитозана снижалась в среднем на 10%, цитрата – на 60%, но при условии обеспечения толщины порядка 1 мкм волноводные свойства образцов сохранялись. Значительное уменьшение толщины покрытия в последнем случае объясняется тем, что лимонная кислота, в отличие от уксусной, является кристаллическим нелетучим веществом и при испарении растворителя в процессе центрифугирования остается в пленке, внося вклад в суммарную толщину покрытия.

Независимо от формы нахождения хитозана наличие в его молекулярной структуре большого количества полярных гидроксидных и аминогрупп обуславливает его гидрофильные свойства и, как следствие, способность набухать при повышении уровня относительной влажности окружающей среды. Этот факт предполагает возможность использования волноводных покрытий хитозана для создания оптических сенсоров для определения влажности воздуха. Использование гидрофильных полимеров в сенсорах такого типа известно⁴, но в них полимерный слой, как правило, формирует оболочку кварцевого оптоволокна. В случае, когда волноводный слой является одновременно сенсорным, чувствительность оптического детектора может резко возрастать⁵. Реализация именно

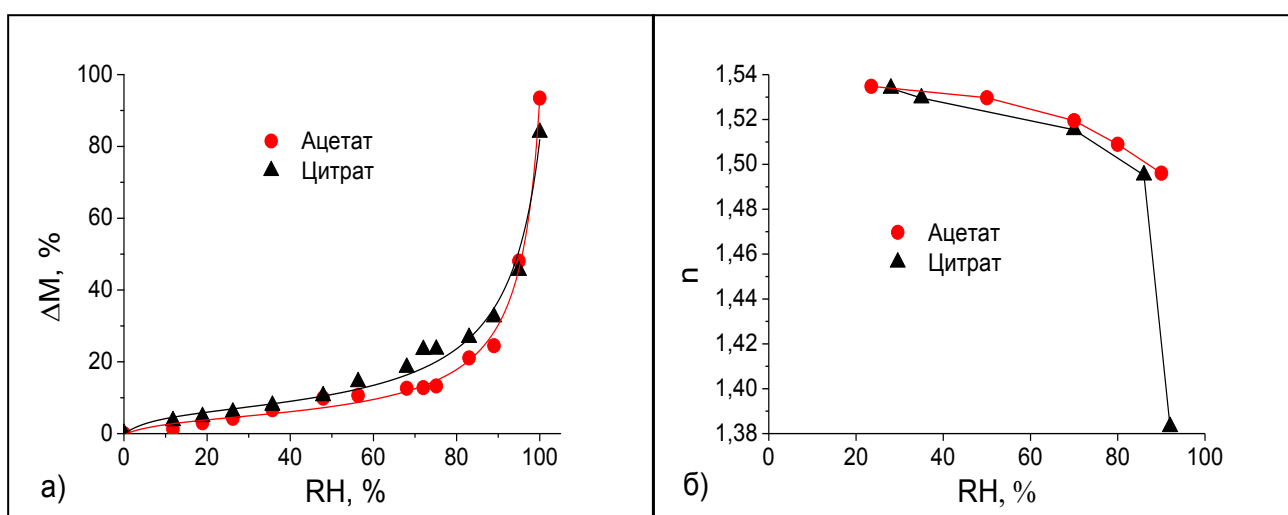


Рисунок 5 - Изотермы сорбции паров воды пленками ацетата и цитрата СМ хитозана (ΔM – увеличение массы пленки) (а) и показатель преломления (n) хитозановых пленок при различном уровне относительной влажности окружающей среды (RH) для $\lambda=633\text{нм}$ (б)

⁴ Yeo T., Sun T., Grattan K. Sens. Actuat. A. 2008. Vol. 144, № 2. P. 280–295.

⁵ Lambeck P. V. Meas. Sci. Tech. 2006. Vol. 17, № 8. P. R93–R116.

такого типа сенсора возможна с использованием волноводных покрытий хитозана. Оптический отклик в данном случае определяется изменением показателя преломления покрытия вследствие сорбции воды.

Для установления диапазона относительной влажности, в котором можно ожидать резкое изменение оптических свойств покрытия, были совместно проанализированы изотермы сорбции воды, полученные на свободных пленках хитозана, и зависимости показателя преломления покрытий хитозана от относительной влажности воздуха при длине волны $\lambda=633$ нм, на которой исследовались волноводные характеристики пленок (Рисунок 5). Видно, что для исследованных типов пленок хитозана характерно уменьшение показателя преломления при повышении относительной влажности, которое хорошо согласуется с изменением массы пленки вследствие сорбции паров воды. При этом при достижении уровня влажности воздуха 80% для ацетата и 70% для цитрата, показатель преломления покрытий хитозана становится меньше показателя преломления подложки из натрий–силикатного стекла ($n=1.51$), что ведет к нарушению условий волноводного распространения оптического излучения в таких покрытиях.

Для реализации волноводного распространения излучения во всем диапазоне значений относительной влажности окружающей среды в качестве подложек для покрытий хитозана использовали полированный MgF_2 ($n=1.38$, $\lambda=633$ нм). Зависимость интенсивности излучения, прошедшего через такие волноводы, от относительной влажности воздуха (Рисунок 6) говорит о воз-

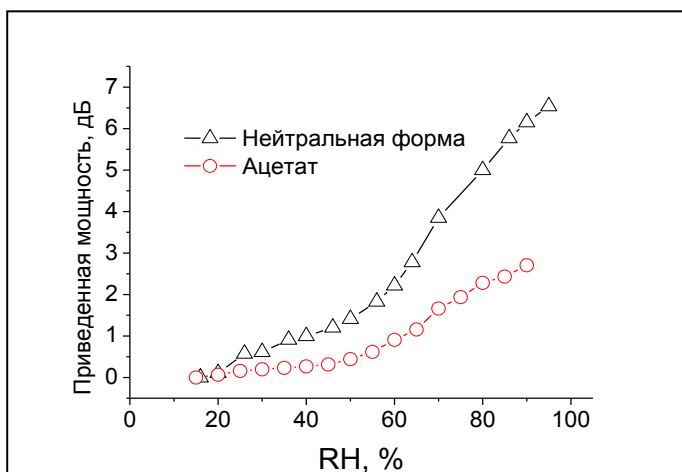


Рисунок 6 - Зависимости мощности выходного излучения волноводов на основе хитозана от уровня относительной влажности окружающей среды (RH)

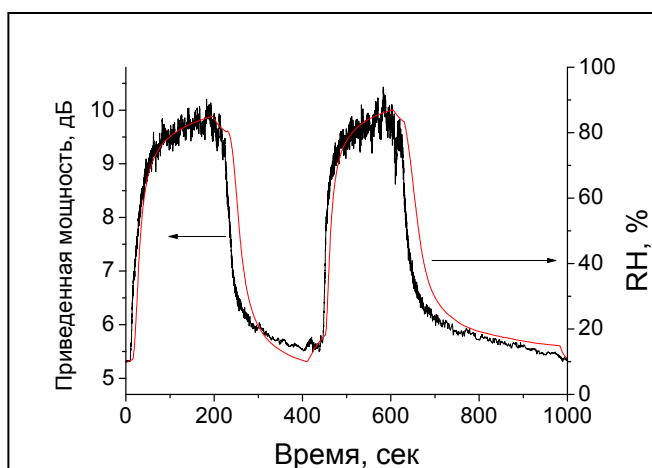


Рисунок 7 - Отклик оптического сенсора на основе хитозана в нейтральной форме — черная кривая, отклик гигрометра Testo 635— красная кривая

возможности их использования в качестве оптических сенсоров в диапазоне относительной влажности от 15 до 95%. Исследование оптического отклика полученного сенсора (Рисунок 7) подтвердило, что сенсор обеспечивает стабильное изменение сигнала во всем исследованном диапазоне изменения относительной влажности, а время его отклика и релаксации на 20 секунд превосходит параметры коммерчески доступного гигрометра Testo 635 (№17740-12 в Государственном реестре средств измерений РФ).

В главе 4 «Композитные покрытия хитозан/наночастицы металлов с контролируруемыми оптическими свойствами» описано получение композитных покрытий хитозана и волноводов, допированных наночастицами золота, серебра и биметаллическими наночастицами Au/Ag, методом восстановления ионов металлов-прекурсоров «*in situ*» в предварительно сформированном покрытии требуемой толщины. Интерес к таким покрытиям в оптике обусловлен возможностью изменения показателя преломления волноводного полимерного слоя, обеспечением поглощения электромагнитного излучения в определенных участках спектрального диапазона, улучшением сенсорных свойств за счет усиления электромагнитного поля вблизи наночастиц металлов, максимум плазмонного поглощения которых можно варьировать, изменяя состав частиц.

За счет наличия первичной аминогруппы хитозан проявляет хорошие сорбционные свойства как по отношению к катионным, так и анионным формам благородных металлов в зависимости от pH среды⁶, что позволяет допировать ими покрытия хитозана, в том числе волноводные, и получать после восстановления «*in situ*» композитные оптические материалы, содержащие наночастицы металлов.

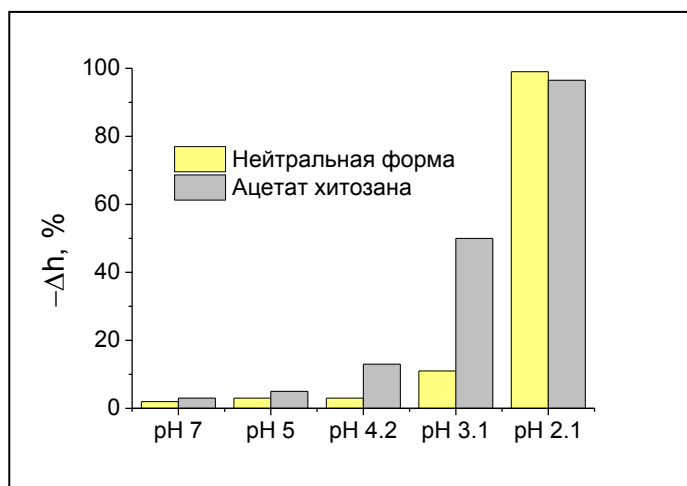


Рисунок 8 - Уменьшение толщины покрытий (-Δh) ацетата и нейтральной формы СМ хитозана при 10 минутной выдержке при различных значениях pH

Из Рисунок 8 видно, что в широком диапазоне pH минимальная потеря толщины покрытия вследствие частичного растворения наблюдается для покрытий хитозана в нейтральной форме, что определяет предпочтительность

⁶ Guibal E. Sep. Purif. Technol. 2004. Vol. 38, № 1. P. 43–74.

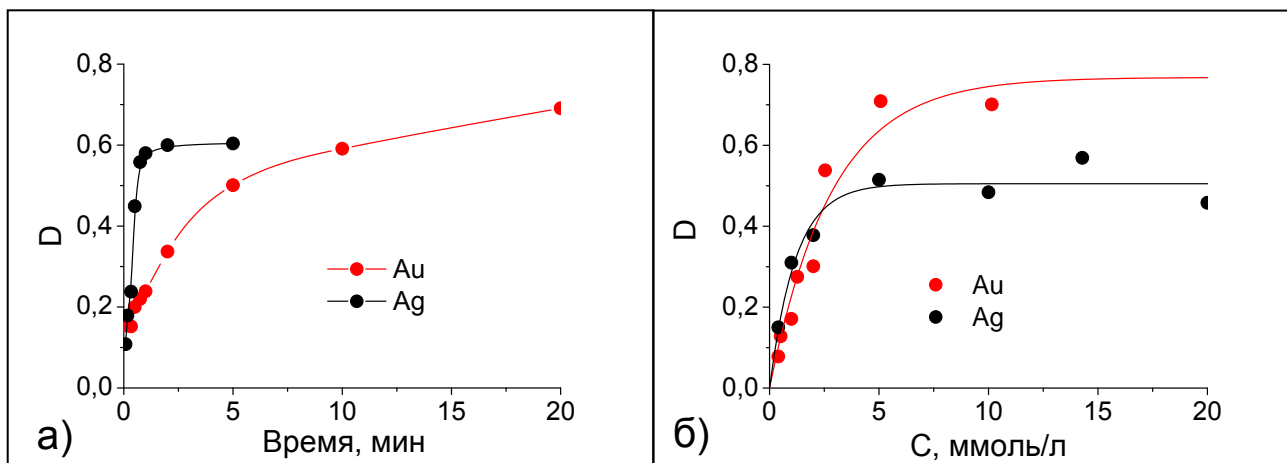


Рисунок 9 - Зависимость оптической плотности (D) на длине волны максимума поглощения покрытий хитозана, допированных наночастицами золота и серебра, от времени контакта с раствором, содержащим ионы металла-прекурсора – $0.002M H[AuCl_4]$, $0.005M AgNO_3$ (а) и концентрации раствора (б). Исследование оптических свойств проводилось после восстановления ионов металлов-прекурсоров $0.01\% NaBH_4$ в течение 30 минут

их использования для получения композитных покрытий, допированных наночастицами металлов

Для установления зависимости уровня допирования покрытий хитозана наночастицами благородных металлов от условий введения ионов металлов-прекурсоров и их последующего восстановления были проведены систематические исследования, результаты которых приведены на Рисунках 9 и 10. Видно, что уровень допирования может варьироваться как за счет изменения концентрации иона металла в растворе, так и за счет времени контакта покрытия с раствором. Для насыщения покрытия хитозана толщиной 250 нм ионами серебра достаточно 2 минут контакта с раствором, тогда как сорбция ионов $[AuCl_4]^-$ происходит значительно медленнее, и полное насыщение не достигается в течение 20 минут (Рисунок 9а).

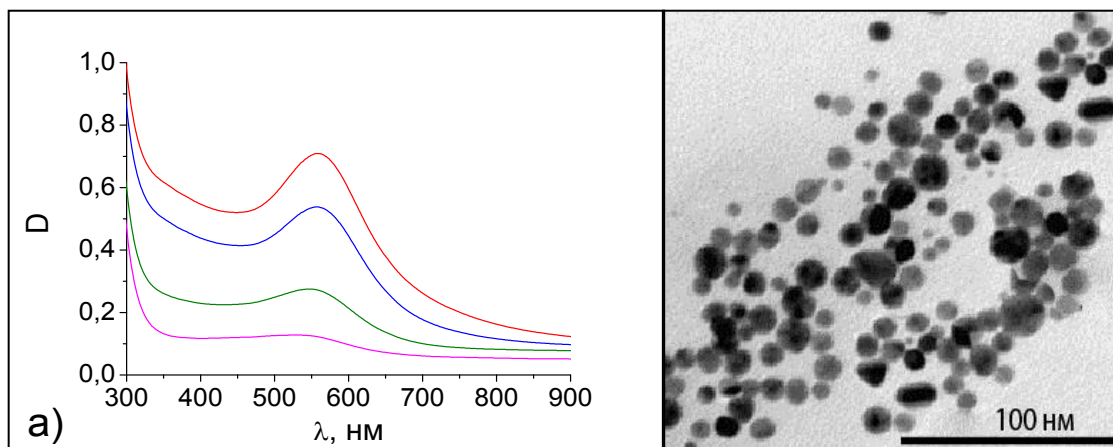


Рисунок 10 - Спектры поглощения покрытий хитозана толщиной 250 нм, допированных различным количеством наночастиц золота (а) и ПЭМ изображения наночастиц золота в покрытии (б)

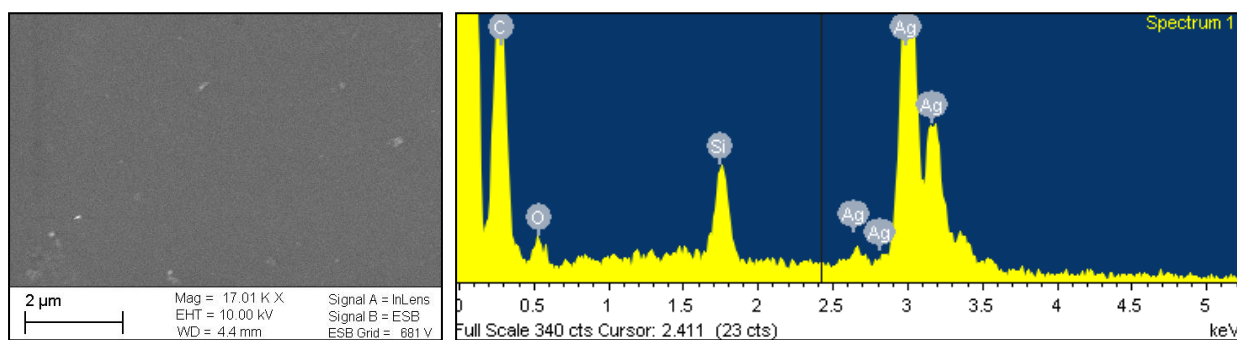


Рисунок 11 - СЭМ изображение композитного покрытия хитозан/Ag

Рисунок 10а демонстрирует, что характер спектров поглощения покрытий, допированных наночастицами золота, мало изменяется в зависимости от уровня допирования. Узкие пики поглощения и отсутствие длинноволнового плеча спектра свидетельствуют о том, что агломерации наночастиц не происходит даже при высоких степенях наполнения полимерного покрытия. При этом методом ПЭМ отчетливо идентифицируются наночастицы со средним размером менее 10 нм (Рисунок 10б). Аналогичная картина наблюдается и при допировании покрытий хитозана наночастицами серебра.

Для оптических покрытий, особенно применяющихся в композитных волноводах, крайне важно сохранение структуры волноводного слоя после допирования и предотвращение значительных оптических потерь за счет использования допирующих наночастиц малого размера. СЭМ-изображение на Рисунке 11 подтверждает, что допирование покрытий хитозана методом «*in situ*» восстановления ионов серебра обеспечивает высокую гладкость и однородность покрытия даже при высоких степенях заполнения.

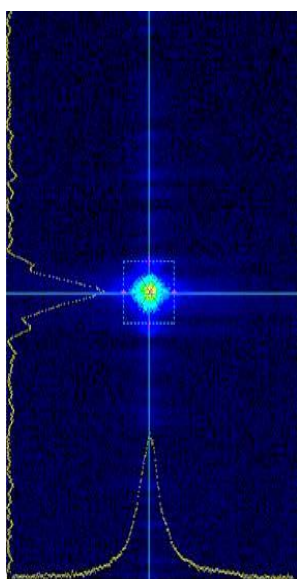


Рисунок 12 - *m*-спектр хитозанового волновода с внедренными наночастицами серебра

Описанным выше способом было проведено допирование наночастицами серебра предварительно полученного волновода на основе хитозана. Поскольку максимум плазмонного резонанса серебряных наночастиц составляет 418 нм, а рабочая длина волны используемого в эксперименте HeNe лазера – 632 нм, полученный композитный материал не поглощает излучение и позволяет ему распространяться в тонкой пленке на значительные расстояния. Анализ модового спектра волновода (Рисунок 12) подтверждает

отсутствие рассеяния излучения на наночастицах. Одно из преимуществ таких композитных волноводов заключается в заметном изменении показателя преломления полимерной пленки уже при низком уровне допирования. Так, например, в рассматриваемом случае показатель преломления волноводного слоя увеличился с 1.53 до 1.58 (Рисунок 13) при включении в покрытие хитозана 1.3% серебра. Варьирование длины волны максимума плазмонного поглощения наночастиц в композитном покрытии может обеспечиваться за счет изменения состава биметаллических частиц.

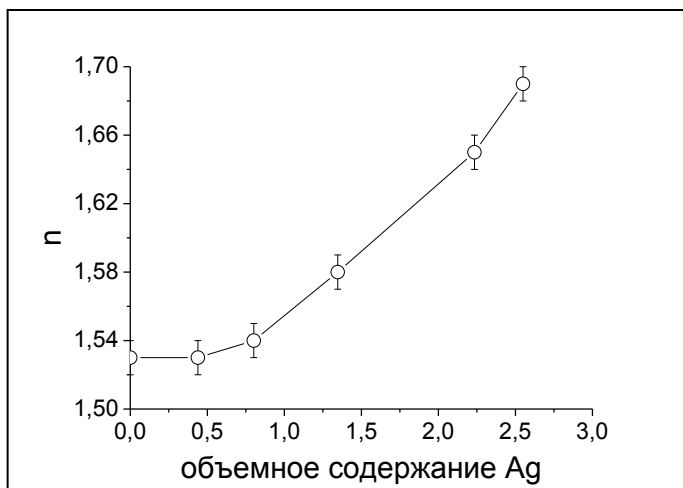


Рисунок 13 – Зависимость показателя преломления (n) нанокompозитного покрытия хитозан/Ag от объемного содержания серебра ($\lambda=633$ нм)

Предложенный метод получения нанокompозитных материалов непосредственно в ионообменной матрице позволяет легко получать и биметаллические наночастицы Au/Ag, при использовании полимеров, проявляющих хорошие комплексообразующие свойства по отношению к ионам обоих металлов-прекурсоров. Процесс получения таких композитов включает формирование на первом этапе полимерного покрытия, допированного

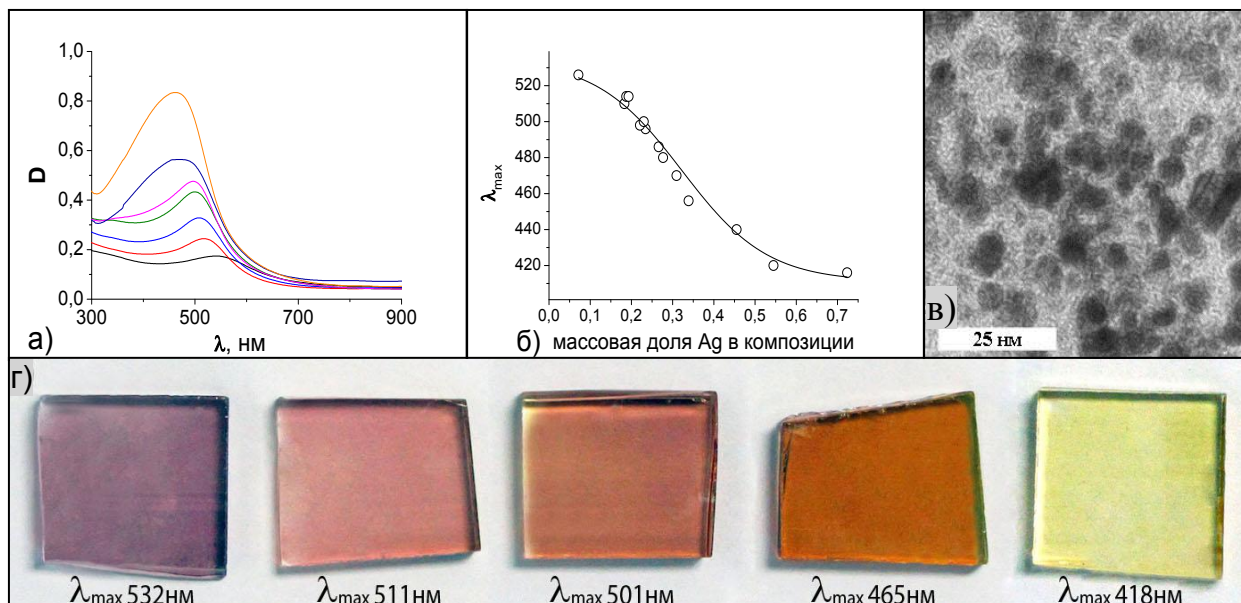


Рисунок 14 - Спектры поглощения (а), зависимость длины волны максимума плазмонного поглощения от состава наночастиц (б), ПЭМ изображение биметаллических наночастиц Au/Ag с массовым отношением компонентов 1.33 и фотографии (г) покрытий хитозана, допированных биметаллическими частицами Ag/Au

наночастицами золота или серебра, удаление из покрытия свободных ионов (в первую очередь Cl^-), сорбцию ионов второго металла и последующее восстановление. Варьируя концентрацию ионов-металлов прекурсоров и время контакта раствора с покрытием, аналогично процессу получения наночастиц индивидуальных металлов, возможно получение биметаллических наночастиц различного состава, максимум плазмонного поглощения которых изменяется в интервале длин волн от 420 до 520 нм (Рисунок 14).

В главе 5 «Мультислойные покрытия хитозан/каррагинан с внедренными рН-индикаторами для оптического детектирования паров NH_3 и HCl » описано получение волноводных сенсоров, конструктивно представляющих собой стеклянный ионообменный планарный волновод, на поверхность которого нанесен хемочувствительный слой.

Оптимальная толщина полимерного покрытия, используемого в качестве чувствительного слоя, определяется глубиной проникновения эванесцентного поля и ограничена несколькими сотнями нанометров. Среди методов нанесения тонких пленок, метод послойной электростатической самосборки (Layer-by-Layer или LbL), отличается предельной простотой и возможностью прецизионного контроля толщины получаемых покрытий. Суть метода заключается в последовательной адсорбции на поверхности подложки противоположно заряженных полиэлектролитов, в данном случае, хитозана и λ -каррагинана, из водных растворов. Один слой хитозана и один слой λ -каррагинана формируют один бислой (БС).

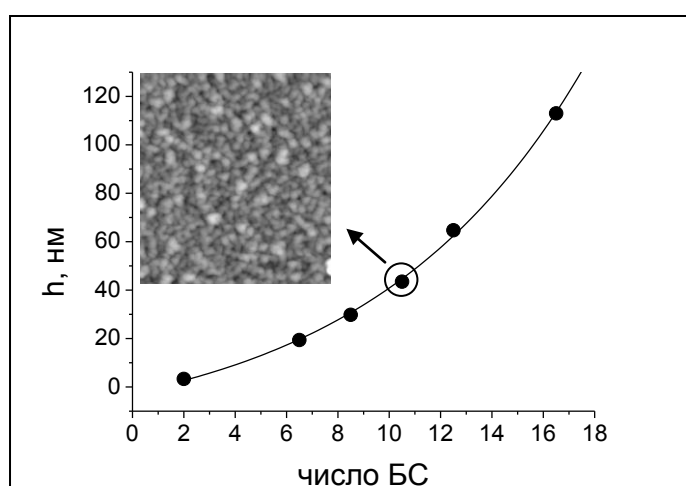


Рисунок 15 - Зависимость толщины (h) мультислойного покрытия хитозан/ λ -каррагинан от количества нанесенных бислоев и АСМ изображение поверхности покрытия 10 БС

Согласно данным эллипсометрических измерений, толщина мультислойных покрытий (Рисунок 15), достаточная для применения этих покрытий в интегральных оптических химических сенсорах, достигается при нанесении от 4 до 20 БС. Для придания пленкам хитозан/ λ -каррагинан сенсорных свойств по отношению к газообразному аммиаку и хлороводороду, их можно допировать рН инди-

каторами. Хитозан легко взаимодействует с водорастворимыми анионными и амфотерными красителями, однако эффективность взаимодействия существенно зависит от природы красителей. Для внедрения в хемочувствительный слой были выбраны индикаторы бромтимоловый синий (БТС) и Конго красный (КК) для детектирования паров аммиака и хлороводорода соответственно. Одним из основных параметров, подлежащих оптимизации при изготовлении

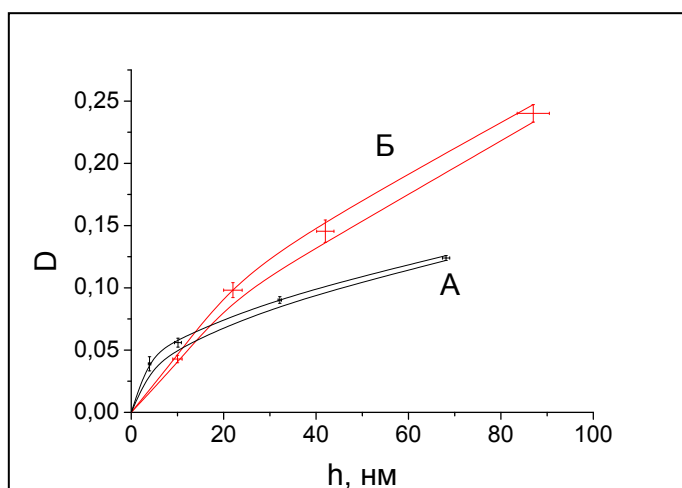


Рисунок 16 - Зависимость оптической плотности (D) на $\lambda_{\text{max}}=420$ нм от толщины (h) для покрытий, допированных БТС, полученных методом электростатической самосборки (А), методом центрифугирования (Б)

сенсорного слоя, является содержание красителя. Важным преимуществом многослойных структур является возможность точно контролировать количество красителя, вводимого в полимерный слой, регулируя толщину пленки.

Для сравнения оптических свойств покрытий, сформированных методами электростатической самосборки и центрифугирования, нами была получена серия покрытий хитозана толщиной до 100 нм, допированных БТС, и рассчитана относительная погрешность оптической плотности для каждого из методов. Результаты сравнения показывают (Рисунок 16), что метод электростатической самосборки противоположно заряженных полиэлектролитов является более воспроизводимым. Заданное значение оптической плотности при толщине по-

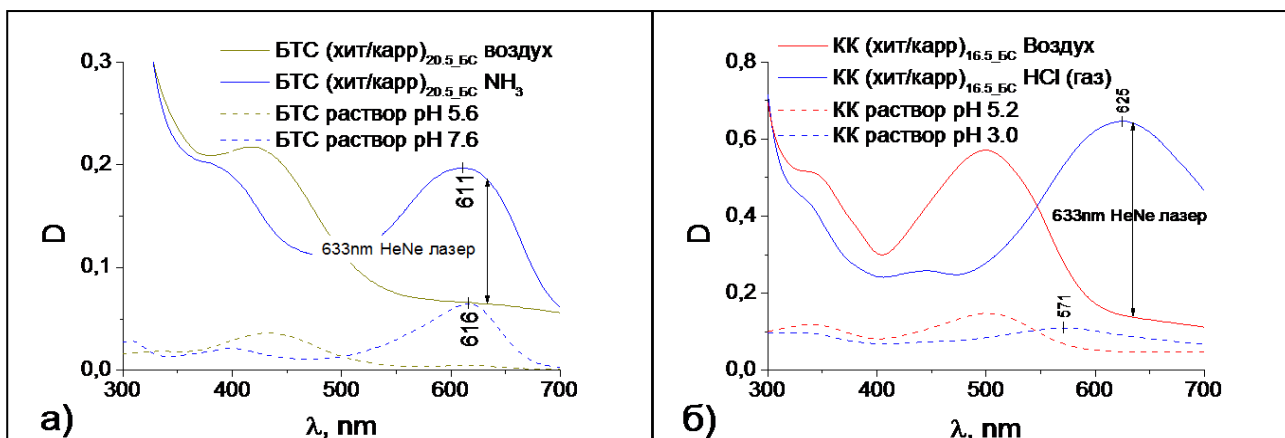


Рисунок 17 - Спектры поглощения рН-индикаторов в растворах и в многослойных пленках хитозан/каррагинан в зависимости от рН среды и присутствия паров аммиака и соляной кислоты: а) – БТС, б) – КК

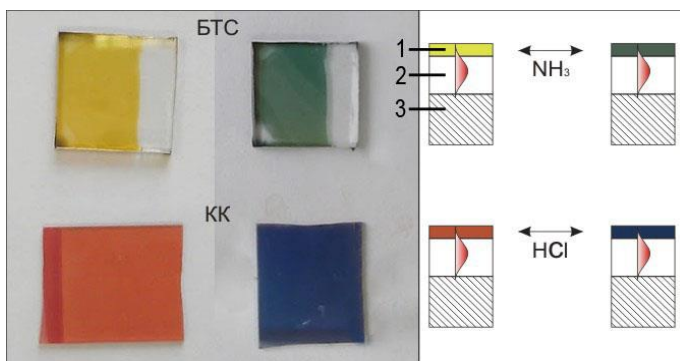


Рисунок 18 - Фотографии пленок, модифицированных КК и БТС на воздухе и в присутствии HCl и NH₃ (а), структура интегральных оптических сенсоров (б), 1 – сенсорный слой, 2 – волноводный слой, 3 - подложка

ную пленку (Рисунок 17). Это свойство позволяет использовать такие покрытия для изготовления оптических газовых сенсоров. Под воздействием HCl допированная КК пленка быстро меняет окраску с красной на синюю. В случае допирования БТС изменение происходит с желтого на синий цвет в присутствии аммиака (Рисунок 18).

Из спектров поглощения модифицированных красителями пленок видно (Рисунок 19а), что содержание красителя увеличивается с ростом числа БС, однако для КК зависимость экспоненциальная, в то время как для БТС она близка к линейной (Рисунок 19б).

В отличие от линейно растущих пленок для экспоненциально растущих покрытий хитозан/λ–каррагинан при условии, что краситель проникает по всей

крытий до 100 нм для мультислойных покрытий и покрытий, полученных методом центрифугирования, может быть достигнуто с точностью 1.6% и 6.4% соответственно.

Значительная разница в поглощении кислой и основной формы КК и БТС на длине волны HeNe лазера (633 нм) сохраняется при введении красителей в мультислой-

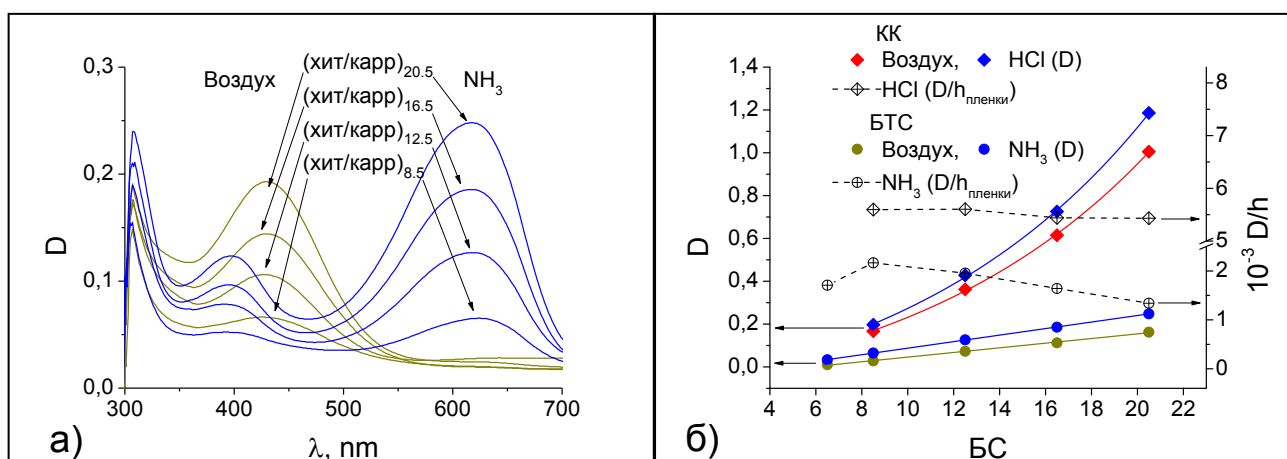


Рисунок 19 - Спектры поглощения модифицированных БТС пленок хитозан/λ–каррагинан на воздухе и в среде аммиака – (а). Зависимость оптической плотности модифицированных красителями пленок (D , сплошные) и приведенная оптическая плотность (D/h , где h – толщина пленки в нм, пунктирные) от количества БС на длине волны λ_{max} . $\lambda_{max}=500$ нм (КК, Воздух); 625 нм (КК, HCl); 420 нм (БТС, Воздух); 610 нм (БТС, NH₃) – (б)

глубине пленки, можно ожидать экспоненциальной зависимости оптической плотности от числа БС, что соответствует линейной зависимости от толщины пленки. Из Рисунка 20 видно, что оптическая плотность допированных КК пленок в кислой и основной формах, действительно, находится в линейной зависимости от толщины, в то время, как для пленок, допированных БТС, отклонение от линейности, начинающееся с толщины 60 нм (12 БС) свидетельствует, что краситель сорбируется не во всем объеме покрытия. Данная тенденция отчетливо видна на Рисунке 19б, где показано изменение удельной оптической плотности на 1 нм толщины пленки. В то время как для КК ее значение практически не изменяется с увеличением толщины пленки, для БТС оно снижается, начиная с 12 БС.

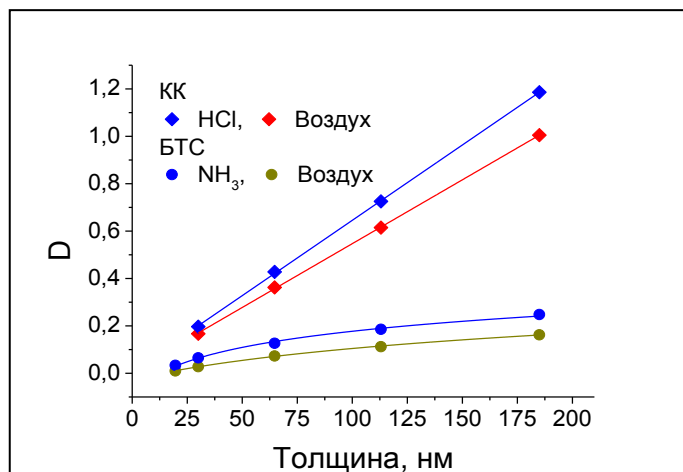


Рисунок 20 - Зависимость оптической плотности (D) допированных красителями пленок от толщины на длине волны λ_{max} . $\lambda_{max}=500$ нм (КК, Воздух); 625 нм (КК, HCl); 420 нм (БТС, Воздух); 610 нм (БТС, NH₃)

Принцип действия оптического сенсора сорбционного типа основан на изменении мощности излучения, прошедшего через оптический волновод вследствие взаимодействия с поглощающей средой, которая в данном случае представляет собой рН-индикатор, внедренный в мультислойную пленку. Для гелий-неонового лазера (633 нм), использованного в качестве источника излучения, допированные рН-индикаторами пленки без воздействия аналита являются прозрачными, а в присутствии NH₃ (для БТС) или HCl (для КК) поглощают свет, что приводит к снижению мощности передаваемого через сенсор сигнала.

На Рисунке 21 видно, что полученный нами сенсор позволяет регистрировать присутствие аммиака с концентрацией менее 1 ppm. Оптический отклик волноводного датчика на основе пленки хитозан/ λ -каррагинан (12.5 БС), допированной БТС, имел линейную зависимость от концентрации NH₃ до 300 ppm.

В отличие от многочисленных работ по волноводным оптическим датчикам для обнаружения аммиака, попытки изготовить сенсоры для детектирования газообразных кислот крайне редки. На основе индикатора КК, введенного в мультислойные покрытия аналогично описанным сенсорам аммиака, нами были получены оптические датчики для детектирования паров кислот. Типичная

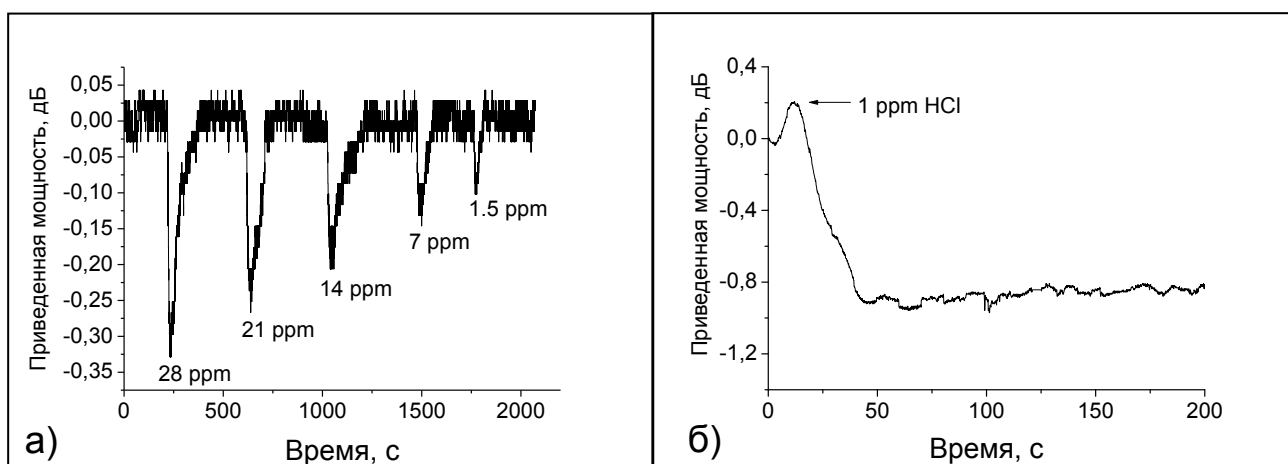


Рисунок 21 - Отклик сенсоров с модифицированным БТС сенсорным слоем на пары аммиака (а) и с модифицированным КК сенсорным слоем на пары HCl (б)

кривая отклика такого датчика на пары HCl представлена на Рисунке 21б. КК, введенный в пленку, реагирует с парами HCl медленнее, чем БТС с NH₃, что может быть связано с высоким уровнем сшивки пленки красителем, однако время отклика сохраняется на уровне 30 секунд при концентрации аналита 1 ppm, что является хорошим результатом для оптического датчика. Чувствительность полученных датчиков позволяет обнаружить пары кислоты при концентрации намного ниже 1 ppm, однако, их существенным недостатком является очень медленное время релаксации (до нескольких часов), при этом время восстановления сенсоров на основе БТС составляет меньше 5 минут в закрытой камере (Рисунок 20а), а на открытом воздухе релаксация проходит практически мгновенно. Таким образом, описанные сенсоры на основе КК могут быть использованы только в качестве оптических переключателей для обнаружения малых количеств кислоты в атмосфере.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы получения хитозан-содержащих покрытий заданной толщины с контролируемым уровнем допирования рН-индикаторами и наночастицами благородных металлов для применения в устройствах интегральной оптики.
2. Впервые проведены систематические исследования формирования покрытий из уксуснокислых и лимоннокислых растворов хитозана методом центрифугирования. Оптимизированы условия получения однородных оптически прозрачных покрытий хитозана на натрий-силикатном стекле, кварце и фториде магния, обеспечивающих режим волноводного распространения оптического излучения с низкими потерями. Установлено, что оптические потери зависят

как от солевой формы хитозана, так и от способа предварительной подготовки раствора полимера.

3. Установлена зависимость между уровнем относительной влажности и оптическими свойствами покрытий хитозана. Доказана возможность использования покрытий хитозана в нейтральной форме толщиной 1.5 мкм в качестве волноводного и сенсорного слоя для определения относительной влажности в диапазоне от 15 до 95%, с чувствительностью не менее 0.02 дБ на 1% относительной влажности.

4. Предложен способ получения композитных покрытий хитозана, содержащих наночастицы золота, серебра и биметаллические наночастицы Au/Ag методом «in situ» восстановления ионов металлов–прекурсоров в объеме предварительно сформированного полимерного покрытия. Для покрытий, содержащих биметаллические частицы, установлена зависимость положения максимума плазмонного резонанса от состава частиц. Показано, что метод обеспечивает контролируемый уровень допирования полимерных покрытий наночастицами размером менее 10 нм. Установлено, что при допировании хитозанового покрытия наночастицами серебра до объемного содержания 1.3% возможно увеличение показателя преломления покрытия на 0.04 ед. ($\lambda=633$ нм) при сохранении в нем режима волноводного распространения излучения с длиной волны 633 нм.

5. Разработан способ получения на коммерчески доступных оптических волноводах из натрий-силикатного стекла допированных рН-индикаторами хемочувствительных мультислойных покрытий хитозан/ λ -каррагинан, обеспечивающих обнаружение паров NH_3 и HCl в воздухе при содержании от 1 ppm. Установлено, что оптимальная толщина покрытия для реализации интегральных оптических детекторов NH_3 и HCl в газовой среде составляет 30–70 нм.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Mironenko A., Sergeev A., Voznesenskiy S., Marinin D., Bratskaya S. pH-indicators doped polysaccharide LbL coatings for hazardous gases optical sensing // Carbohydrate polymers. 2013. Vol. 92, № 1. P. 769–774.
2. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Колчинский В.А. Влияние относительной влажности среды на оптические и волноводные характеристики тонких хитозановых пленок // Письма ЖТФ. 2012. Т. 38, № 5. С. 56-62.
3. Mironenko A., Sergeev A., Bratskaya S., Nepomnyashiy A., Avramenko V., Voznesenskiy S. Design and fabrication of a chitosan based integrated optical device for humidity sensing // SPIE Proceedings. 2011. Vol. 8093. P.20-27.
4. Kolchinskiy V., Mironenko A., Voznesenskiy S., Bratskaya S., Nepomnyaschiy A. Investigation of the humidity influence on optical properties of chitosan thin films by spectroscopic ellipsometry // Physics Procedia. 2012. Vol. 23, № 2011. P. 110–114.
5. Sergeev A., Voznesenskiy S., Bratskaya S., Mironenko A., Lagutkin R. Investigation of humidity influence upon waveguide features of chitosan thin films // Physics Procedia. 2012. Vol. 23, № 2011. P. 115–118.

Публикации в сборниках и материалах конференций

1. Вознесенский С.С., Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А. Исследование свойств хитозана, как перспективного материала для создания планарных волноводов и оптических сенсоров // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. 2011. Т. 4. С. 16–27.
2. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Мироненко А.Ю., Войтенко О.В., Пустовалов Е.В. Полимерные покрытия с включением наноразмерных неорганических материалов для модификации оптических свойств // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. 2010. Т. 3. С. 11–19.
3. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А., Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А., Вознесенский С.С. Исследование свойств хитозана, как перспективного материала для создания планарных волноводов и оптических сенсоров // Сборник научных трудов 5-го международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток. 2011. С. 89-90.

4. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А., Братская С.Ю., Непомнящий А.В., Авраменко В.А., Вознесенский С.С. Оптические волноводы и сенсоры на основе природного полисахарида хитозана // Сборник тезисов докладов всероссийской конференции «Фотоника органических и гибридных наноструктур». Черноголовка. 2011. С. 108.
5. Mironenko A., Sergeev A., Bratskaya S., Nepomnyashiy A., Avramenko V., Voznesenskiy S. Chitosan as an optical waveguide material // Proceedings of «10th International Conference of the European Chitin Society» (Advances in Chitin Science). St. Petersburg. 2011. Vol. XI. P. 48–53.
6. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А. Оптические свойства планарных волноводов и сенсоров на основе хитозана и его полиэлектролитных комплексов с анионными полисахаридами // Сборник тезисов докладов V научно-технической конференции молодых ученых «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты. 2011. С. 81-85.
7. Bratskaya S., Marinin D., Mironenko A., Busscher H., Turkutykov V., Simon F. Marine Polysaccharides in Design of Materials with Controlled Biological and Optical Properties // Proceedings of «Eupoc2011 – Biobased Polymers and Related Biomaterials». Gargnano. 2011. P. 87.
8. Mironenko, A. Sergeev, S. Bratskaya, D. Marinin, V. Avramenko, S. Voznesenskiy, Y. Kul'chin «Optical waveguides and humidity sensors based on chitosan and chitosan/silica hybrid materials» // Proceedings of «10th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-10)» & «1st International Symposium on Super-hybrid Materials (ISSM-1)». Tokyo-Sendai. 2010. P. 47.
9. Мироненко А.Ю., Сергеев А.А., Братская С.Ю., Авраменко В.А. Хитозансодержащие покрытия для оптических сенсоров // материалы XI Международной Конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». Мурманск. 2012. С. 73-78
10. Mironenko A., Sergeev A., Marinin D., Voznesenskiy S., Bratskaya S. pH-indicators doped polysaccharide multilayers for hazardous gases optical sensing // Proceedings of 9th International Symposium on Polyelectrolytes ISP 2012. Lausanne. 2012. P. S4-4
11. Сергеев А. А., Вознесенский С. С., Непомнящий А. В., Мироненко А. Ю., Братская С. Ю. Оптические и сенсорные характеристики многослойных биополимерных покрытий с иммобилизованным рН индикатором // Сборник трудов

Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики - 2012». Санкт-Петербург. 2012. С. 260-263.

12. Voznesenskiy S. S., Sergeev A. A., Kulchin Yu. N., Bratskaya S. Yu., Mironenko A. Yu., Demchenkov M. A. Optical sensor systems based on nanostructured films of natural polymers for control of gas parameters of environment // Proceedings of 20th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". Nizhny Novgorod. 2012. P. 76-77

13. Сергеев А.А., Мироненко А.Ю., Колчинский В.А., Вознесенский С.С., Братская С.Ю. Влияние относительной влажности окружающей среды на волноводные характеристики хитозановых пленок // Сборник трудов VII международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика - 2011». Санкт-Петербург. 2011. С. 50-53.