

Д.В. Сапсалёв¹, Г.Б. Мельникова², Д.А. Котов³,
Т.Н. Толстая², А.В. Аксючиц³, С.А. Чижик²

¹Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,
Минск, Беларусь

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь

ДВУХСЛОЙНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Введение. Применение полимерных материалов в науке и технике позволяет решать многие проблемы современности. Среди областей практических приложений полимеров отметим создание на их основе активных элементов химических сенсорных систем, что актуально в связи с возросшим антропогенным воздействием на окружающую среду [1].

Несмотря на явные преимущества применения полимеров при создании датчиков (возможность изменения свойств в достаточно широких пределах, химическая и термическая устойчивость), существует необходимость в разработке новых материалов с целью улучшения эксплуатационных характеристик (селективность, время отклика, пределы обнаружения) конструируемых устройств. Среди используемых методов решения данной задачи следует выделить функционализацию полимеров наночастицами [2]. Такой подход относительно прост в исполнении, не требует особых условий или специального аппаратного оформления; различные варианты его реализации позволяют проводить модифицирование свойств как поверхности полимерного материала, так и его объема.

Цель работы: изучение структуры и гидрофильных характеристик двухслойных покрытий на основе ПММА с функционализированными наночастицами кремния.

Материалы и методы. Модифицируемые покрытия представляли собой полимерные монослои на основе ПММА с наночастицами диоксида кремния, сформированные по технологии Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) способом горизонтального осаждения (установка «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями», институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь) на предварительно гидрофилизированных кремниевых

подложках (ориентация 111, линейные размеры: 1,5×1,5 см). Формирование монослоев ПММА (Sigma-Aldrich, $M_r \sim 10000$) осуществляли из раствора полимера в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл при поверхностном давлении выделения 25 мН/м.

Для получения материалов с более развитой поверхностью в состав полимерных покрытий вводили наночастицы диоксида кремния (нч SiO_2) согласно методике, описанной в работе [3]. В результате были сформированы монослойные пленки составов ПММА и ПММА + SiO_2 (41,7, 83,3, 167 моль нч SiO_2 на 1 моль полимера).

Затем поверхность полимерных покрытий обрабатывали низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда (ПДБР) с целью ее дополнительной активации и очистки. Обработку низкотемпературной ПДБР проводили на протяжении 30 сек, мощность источника плазмы составляла 10–30 Вт, расстояние от источника до образца равнялось 20 мм.

Формирование слоя наночастиц кремния, функционализированных 3-аминопропил (3-оксобутановой кислотой) осуществляли из их раствора в диметилформамиде (2,5 % масс., $d = 15$ нм, Sigma-Aldrich) методом спин-коатинга. Для его реализации аликвоту раствора функц. нч Si объемом 7 мкл прикапывали на подложки, вращающиеся со скоростью 3200 об/мин, вращение не прекращали в течение 2 мин для удаления растворителя.

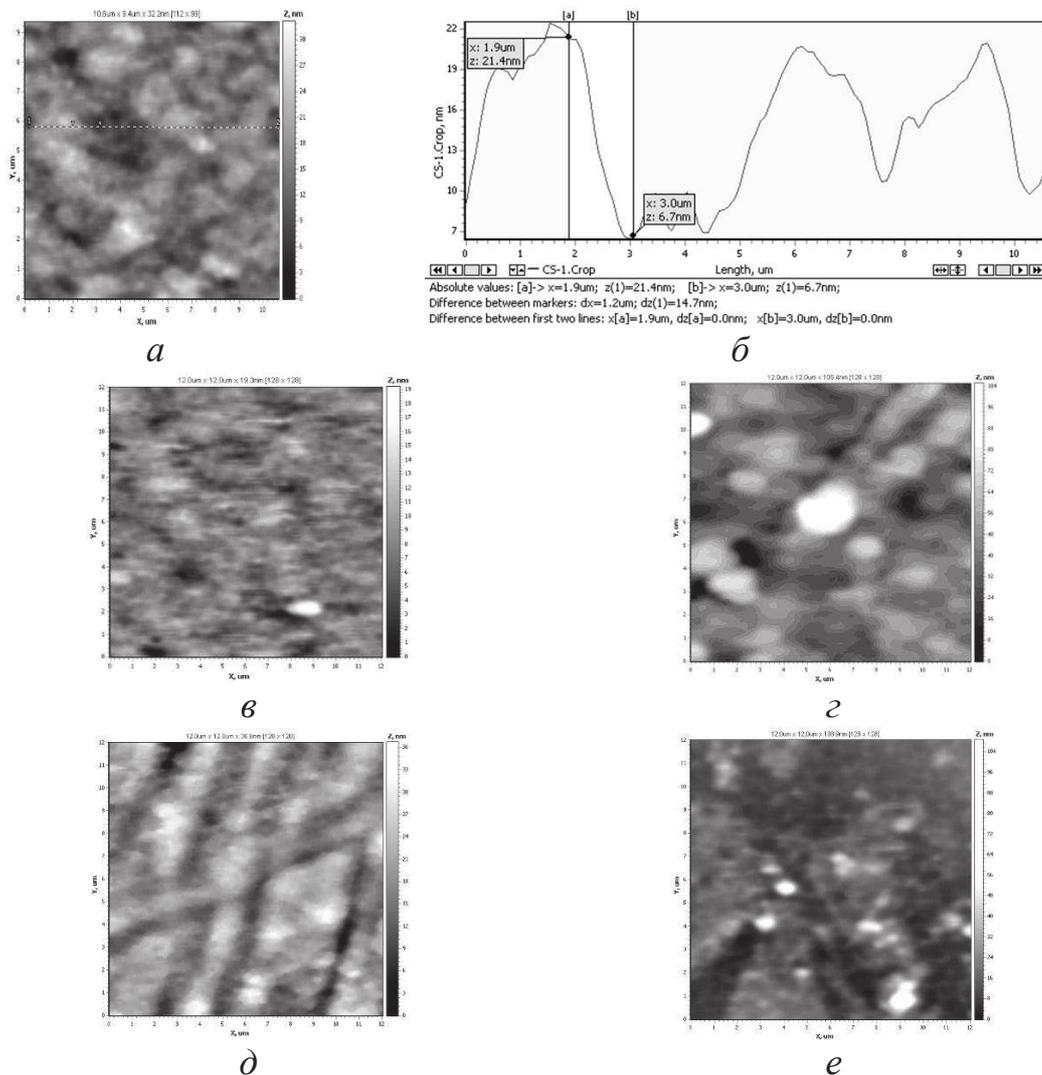
Структуру поверхности полученных образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NT-206 с использованием кремниевых кантилеверов NSC11A (“Mickromasch”, Эстония). Гидрофильные свойства поверхности оценивали методом лежащей капли на установке DSA 100E (KRUSS, Германия).

Обсуждение результатов и выводы. Согласно данным АСМ-структуры, толщина сформированного слоя функционализированных наночастиц составила порядка 15 нм, что соответствует характеристическим размерам наночастиц (рис. 1, а, б).

В результате модифицирования функционализированными наночастицами пленок ПММА и ПММА + SiO_2 на кремнии, поверхность приобретает гидрофильные свойства. Значения краевого угла смачивания (КУС) лежат в диапазоне 14–20° (рис. 2), что свидетельствует об образовании плотного слоя (рис. 1, а–е).

Морфология поверхности сформированного слоя функц. нч зависит от структуры поверхности пленок ПММА и содержания наночастиц диоксида кремния в первом слое (рис. 1), что влияет и на значения КУС: для покрытий, содержащих 41,7 и 83,3 моль

наночастиц на 1 моль ПММА характерны более низкие значения КУС после модификации, что обусловлено увеличением полярной составляющей удельной поверхностной энергии пленок.



a – Si; *б* – профиль поверхности; *в* – Si / ПММА;
г – Si / (ПММА + 41,7 моль SiO₂); *д* – Si / (ПММА + 83,3 моль SiO₂);
е – Si / (ПММА + 167 моль SiO₂)

Рис. 1. Структура слоя функционализированных наночастиц, сформированных на поверхности кремния (*a*) и покрытий ПММА (*в*); ПММА + SiO₂ (*г–е*) на кремниевых подложках

Рост величины КУС для двухслойных образцов [Si / (ПММА + 167 моль нч SiO₂) / функц. нч] связан с увеличением числа и размеров конгломератов, ростом значений шероховатости в пленке ПММА, что служит причиной формирования неоднородностей в покрытии из функционализированных наночастиц.

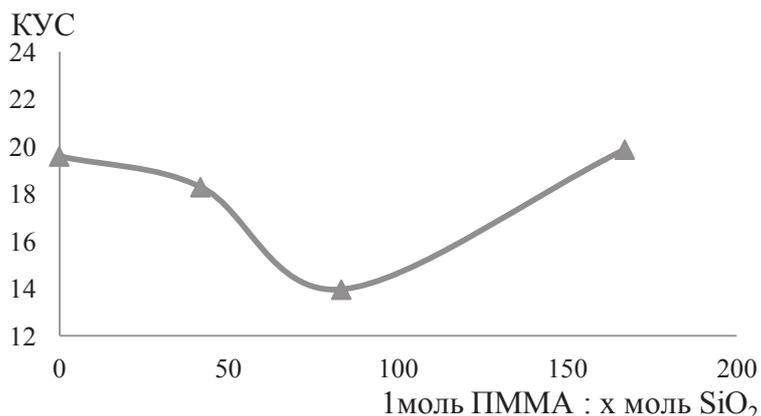


Рис. 2. Значения КУС функционализированных покрытий ПММА с различным содержанием наночастиц SiO₂

Таким образом, функционализация поверхности покрытий ПММА и ПММА + SiO₂ наночастицами кремний–3-аминопропил (3-оксобутановая кислота) приводит к формированию плотных двухслойных материалов с выраженными гидрофильными свойствами, что актуально при решении задачи конструирования активных элементов химических сенсорных систем анализа водных сред. Полученные материалы могут быть использованы при анализе содержания тяжелых металлов в питьевых и сточных водах.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. "Энергетические и ядерные процессы и технологии", подпрограммы "Энергетические процессы и технологии" (задание 2.25).

ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин, С.Б. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 7–16.
2. Soni, G. Optical properties of PMMA/ZnO/SiO₂ composite thin film / G. Soni, N. Gouttam, P. Soni // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 30, Part 1. – P. 35–38.
3. Сапсалёв Д.В. Структура и свойства композиционных пленок Ленгмюра – Блоджетт на основе полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния / Д.В. Сапсалёв, Г.Б. Мельникова, С.А. Чижик [и др.] // Пленки и покрытия–2021: труды 15-й Международной конференции, Санкт-Петербург, 18 мая – 20 мая 2021 г.; редкол. В.Г. Кузнецов [и др.]. СПб: Изд-во ООО "РПК АМИГО-ПРИНТ", 2021. – 436 с.