

УДК 661.728.8+538.945

И.А. БАШМАКОВ, В.К. КСЕНЕВИЧ, В.А. ДОРОСИНЕЦ, Ф.Н. КАПУЦКИЙ

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

The physicochemical regularities of formation of thin continuous films, porous films with open network-like porous structure with the hexagonal cells symmetry and with porous structure concealed by polymeric granules as well as films with crater surface relief have been determined. Influence of thermal treatment on metamorphism of the salt forms of polymeric films has been studied. The obtained nanoscale planar metal-oxide structures due to variety of functional properties of metal-oxides can be used for different prototypes of micro- and nanoelectronics devices fabrication.

Полимеры с иммобилизованными наночастицами металлов и металлооксидов в последние годы постоянно привлекают внимание исследователей. Полимер, с одной стороны, обеспечивает стабилизацию наночастиц, а с другой - в результате взаимного влияния полимерной матрицы и наночастиц металлокомпозиция в целом приобретает качественно новые химические и физические свойства, что определяет ее большой прикладной потенциал в различных областях науки и техники [1].

Известно также применение ряда полимеров, включая и целлюлозу, как предшественников для создания элементоуглеродных [2], металлооксидных волокон [3]. Поэтому для получения планарных металлооксидных структур определенный интерес могут представлять также тонкие металлополимерные пленки, имеющие, в отличие от пленок Ленгмюра - Блоджетт, не молекулярный, а надмолекулярный уровень размерности. В этом случае тонкая металлополимерная пленка будет представлять собой своеобразный нанореактор, задающий форму и размеры синтезируемому металлооксидному материалу.

Цель нашей работы состояла в получении тонких полимерных пленок химически модифицированных полисахаридов со связанными ионами металлов и их использовании как предшественников планарных низкоразмерных металлооксидных структур. Принципиальная схема реализации поставленной цели включала три основных этапа: получение тонких полимерных пленок, допирование их неорганическими компонентами и термоокислительные превращения композитных полимерных пленок.

Одной из возможностей получения субмикронных полимерных пленок является формирование их за счет растекания капли раствора полимера в органическом растворителе на водной поверхности. Необходимое термодинамическое условие полного растекания пленки - понижение поверхностной энергии воды, когда

$$S = \sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера/воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера/вода}} > 0,$$

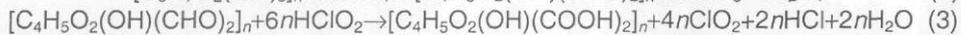
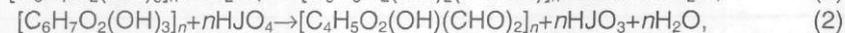
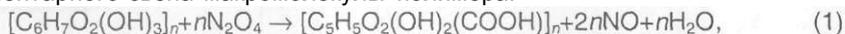
где S - коэффициент растекания, σ - поверхностное натяжение на соответствующей границе раздела.

В качестве исходных полимеров для формирования тонкопленочных структур нами были взяты химически модифицированные полисахариды (целлюлоза,

крахмал), в составе которых присутствуют нитроэфирные либо совместно нитроэфирные и карбоксильные группы.

Целлюлоза и крахмал с нитроэфирными группами - соответственно НЦ и НК - были получены обработкой данных полимеров смесью азотной и серной кислот [4].

Синтез карбоксилсодержащих нитрокрахмала (КНК) и нитроцеллюлозы (КНЦ) проводили путем частичного окисления C_6 (1) либо C_2 и C_3 ((2) и (3)) атомов элементарного звена макромолекулы полимера:



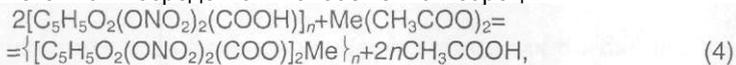
и последующего нитрования карбоксилсодержащих полисахаридов аналогично работе [4].

Содержание COOH-групп в образцах анализировалось кальцийацетатным методом [5], а связанного азота - по Кьельдалю [6]. Нами были получены и использованы образцы КНК и КНЦ, содержащие 10,0-16,0 мас. % COOH-групп и 9,5-7,0 мас. % связанного азота.

Такая химическая модификация целлюлозы и крахмала обеспечивала их растворимость в эфирах или спирто-эфирных смесях, при этом $S > 0$. Так, для раствора НЦ в органическом растворителе изоамилацетате с концентрацией 1,0 г/100 мл

$$S = \sigma_{\text{вода/воздух}} - \sigma_{\text{раствор НЦ/воздух}} - \sigma_{\text{раствор НЦ/вода}} = 72,75 - 24,60 - 11,50 = 39,50 \text{ (мН/м)} > 0.$$

Измерение поверхностного натяжения проводилось при температуре 20 оС по методу отрывающейся капли. В то же время наличие COOH-групп в химически модифицированных полисахаридах позволяет вводить в их состав неорганические катионы металлов посредством ионообменной сорбции:



где $Me = Co^{2+}, Ni^{2+}$ и др.

Тонкие пленки формировали путем нанесения капли раствора полимера в изоамилацетате на водную поверхность. При этом происходило полное растекание капли с образованием тонкой пленки, которая после испарения растворителя и затвердевания переносилась на твердотельную подложку из поликора или сапфира. Сорбция катионов металлов проводилась при погружении закрепленной на подложке пленки КНК или КНЦ в 0,1 М водный раствор ацетата либо хлорида металла.

Толщина пленки задавалась объемом наносимой на поверхность воды капли раствора и площадью водной поверхности и рассчитывалась по формуле: $h = V \cdot C / 78,5 \cdot d_2 \cdot p$, где h - толщина пленки (см), C - концентрация раствора (г/100 см³), p - плотность полимера (1,58-1,60 г/см³). Нами использовались пленки толщиной 50-500 нм.

На рис. 1 показана топология сплошной пленки НЦ, полученной из хлопковой целлюлозы со степенью полимеризации (СП) 2600. Пленка неоднородна по высоте - 3-5 нм, что, вероятнее всего, связано с высокой СП НЦ. По мере испарения растворителя и затвердевания пленки НЦ в первую очередь происходит выделение макромолекул с большой СП, ассоциаты которых и создают нанонеоднородности (см. рис. 1). Пленки НЦ, полученные на основе предварительно гидролизованной азотной кислотой [7] хлопковой целлюлозы (СП=100-110) и гидратцеллюлозы (СП=40-50), в отличие от пленок НЦ, более однородны. По той же причине более однородными по рельефу поверхности были пленки из КНЦ и КНК, при получении которых исходные полимеры на стадии окисления претерпевают сильные гидролитические превращения.

Внесение в методику формирования наноразмерных сплошных пленок стадии воздействия паров воды на жидкую охлажденную полимерную пленку позволило перейти от сплошной к качественно новой морфологии полимерной пленки - микросетчатой структуре с гексагональной симметрией ячеек.

Методика получения сетчатых полимерных пленок включала две основные стадии.

На первой каплю раствора полимера с концентрацией 1-3 г/100 мл в бинарном растворителе изоамилацетат - этанол (объемное соотношение 3:1) нано-

силы на поверхность охлажденной до 1-3 °С воды, при этом образовывалась жидкая полимерная пленка. Второй стадией, определяющей сетчатую структуру пленки, является конденсация паров воды из воздуха на ее поверхности.

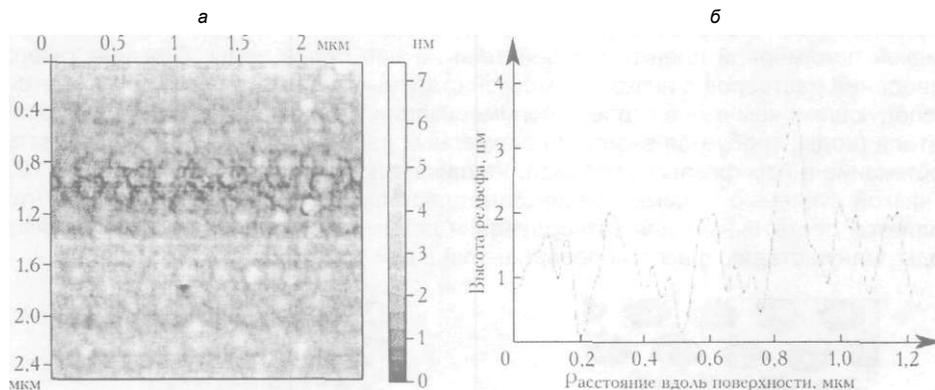


Рис. 1. Атомно-силовая микроскопия пленки НЦ:
а - топология пленки, б - рельеф поверхности

Образование микросетчатой структуры пленки в этих условиях, очевидно, связано с тем, что пары воды из-за переохлаждения вблизи поверхности жидкой пленки конденсировались с образованием микрокапель, которые, попадая на поверхность раствора НЦ, не растекались, так как в этом случае по отношению к микрокаплям воды, находящимся на поверхности жидкой полимерной пленки, $S < 0$. Из-за большей плотности воды по сравнению с раствором полимера микрокапли погружались в жидкую полимерную пленку и удерживались в ней силами поверхностного натяжения. Под действием конвективных потоков микрокапли воды самоорганизовывались в полимерной пленке в плотную гексагональную упаковку на границе раздела между полимерной пленкой и охлажденной водой. Именно такой упаковке соответствует наименьшая поверхность и, следовательно, наименьшая поверхностная энергия.

Формирование пористой пленки полимера проводилось из раствора, в состав которого помимо изоамилацетата введен второй компонент - этанол. Роль этанола связана с диффузией его в микрокапли воды, что обеспечивает уменьшение поверхностной энергии микрокапель и повышение их устойчивости к коалесценции. Состав растворителя изоамилацетат - этанол 3:1 обеспечивает наименьшую вязкость раствора НЦ, что благоприятно сказывается на скорости растекания капли раствора по поверхности воды и обволакивания микрокапель воды, осевших на жидкой полимерной пленке, раствором полимера.

Стабилизация микрокапель воды в жидкой полимерной пленке, очевидно, не ограничивается только уменьшением их поверхностной энергии. Тонкие вязкие полимерные прослойки между микрокаплями придают системе в целом дополнительную устойчивость и предотвращают коалесценцию микрокапель воды вплоть до затвердевания пленки.

Основные физико-химические закономерности формирования микросеток из НЦ описаны нами ранее в [8]. Однако ввиду сложного и многостадийного механизма процесса пленкообразования до определенного времени оставалось неясным влияние ряда факторов на морфологию сетчатой пленки. К их числу относятся степень полимеризации и полидисперсности полимера, концентрация его раствора.

Как и в случае сплошных пленок, морфология пористой пленки также зависит от СП полимера.

Как видно из рис. 2 а, при использовании НЦ с низкой степенью полимеризации массив микросетки состоит из ячеек размером около 2 мкм, имеющих гексагональную симметрию. Для высокомолекулярных НЦ образуется сетка с большими неправильной формы ячейками порядка 10 мкм (рис. 2 б). Такое различие в морфологии микросеток для выбранных образцов мы объясняем различным

механизмом структурирования. В первом случае преобладающим фактором является образование эмульсионной пленки типа вода/масло, когда микрокапли воды инкапсулируются полимером в жидкой пленке и подобно твердым частицам образуют плотную гексагональную упаковку, во втором - ячеистый полимерный каркас формируется в результате фазового распада в тонком слое жидкой полимерной пленки при действии на нее паров воды. Причина такого поведения растворов с низкой и высокой степенью полимеризации заключается в следующем: чем выше степень полимеризации, тем меньше количество осадителя (воды) требуется ввести в полимерный раствор для того, чтобы вызвать протекание в нем фазового распада. Увеличение количества осадителя для НЦ с низкой степенью полимеризации замедляет процесс фазового распада, что является достаточным для затвердевания полимерной пленки с микрокаплями воды, минуя стадию фазовых превращений в ней.

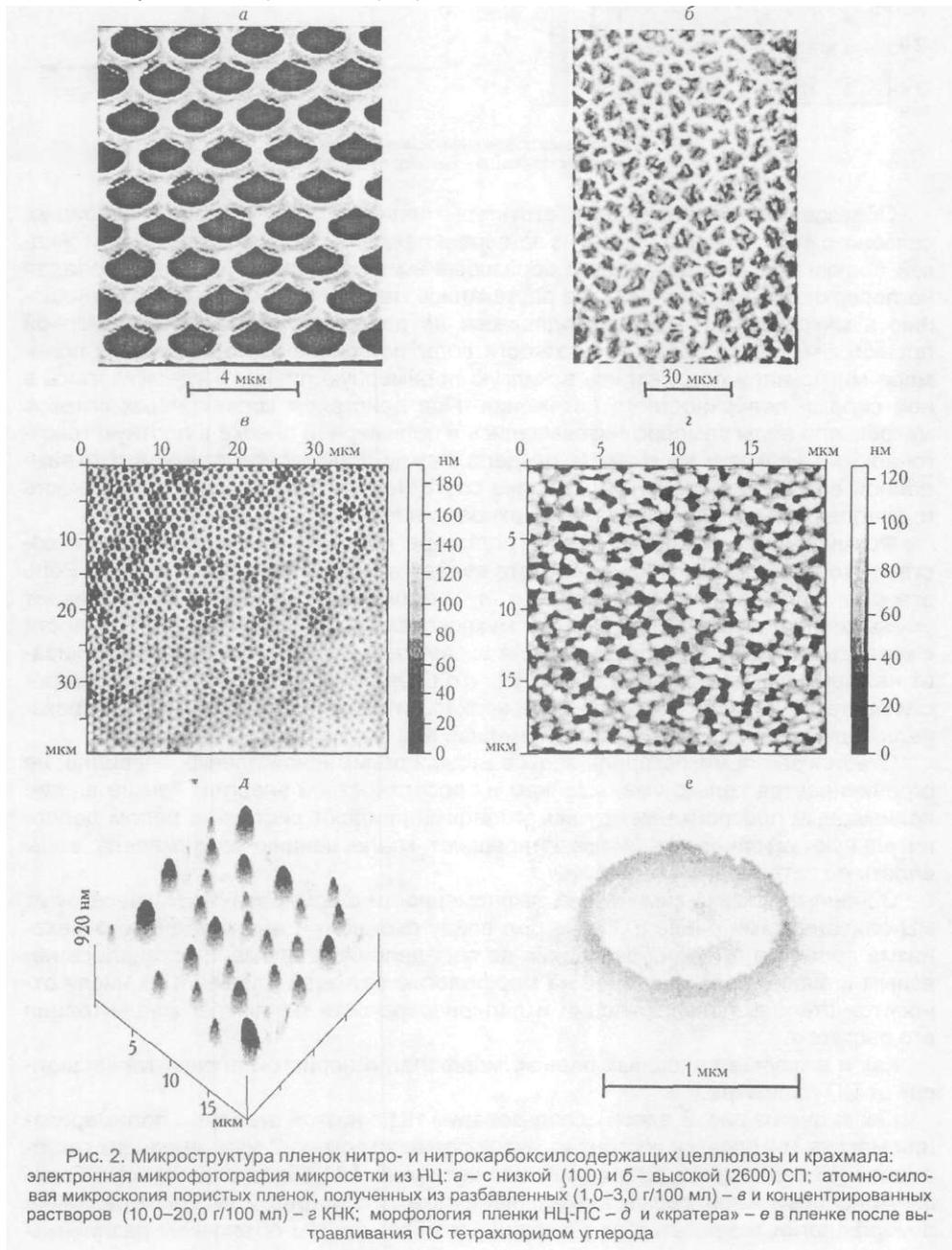


Рис. 2. Микроструктура пленок нитро- и нитрокарбоксилсодержащих целлюлозы и крахмала: электронная микрофотография микросетки из НЦ: а – с низкой (100) и б – высокой (2600) СП; атомно-силовая микроскопия пористых пленок, полученных из разбавленных (1,0–3,0 г/100 мл) – в и концентрированных растворов (10,0–20,0 г/100 мл) – г НК; морфология пленки НЦ-ПС – д и «кратера» – е в пленке после вытравливания ПС тетрахлоридом углерода

В литературе [9] приводятся данные о влиянии разветвленности макромолекулярных цепей на формирование однородных пористых пленочных структур для ряда полимеров. Однако нами при использовании разветвленного КНК и линейного КНЦ не было выявлено заметного воздействия этого фактора на морфологию микросеток. Более существенным оказалось влияние концентрации полимерных растворов, и прежде всего для образцов с низкой СП, из которых возможно приготовление высококонцентрированных растворов.

На рис. 2 в, з показан рельеф поверхности пленок, полученных из разбавленных (1-3 г/100 мл) и концентрированных (10-20 г/100 мл) растворов КНК при соблюдении прочих равных условий методики. Видно, что поверхность пленки, полученной из разбавленных растворов, представляет собой пористую ячеистую хорошо упорядоченную систему, тогда как пленка из высококонцентрированных растворов имеет наряду с порами гранульный рельеф поверхности. Особенности структурирования из высококонцентрированных растворов состоят в том, что наряду с образованием эмульсионной пленки по типу вода/масло в приповерхностном слое раствора протекает фазовый распад с выделением полимерной фазы в виде отдельных гранул. Такой распад может протекать как за счет быстрого испарения растворителя из приповерхностного слоя, так и за счет диффузии молекул осадителя - воды в полимерную прослойку между микрокаплями воды. Отличие этого типа структурирования от описанного нами для НЦ с высокой степенью полимеризации состоит в том, что полимерная фаза в концентрированных растворах НЦ с низкой степенью полимеризации выделяется не в виде каркасной ячеистой структуры, а представляет собой отдельные гранулы.

И наконец, интересные по морфологии пленки получены нами из смеси полимеров, в частности НЦ и полистирола (ПС). При сохранении условий получения сплошных пленок в первую очередь из смеси полимеров в результате гетерофазного разделения выделяется ПС в виде отдельных сферических частиц микронного размера (см. рис. 2 д). Плотность их упаковки в пленке НЦ зависит от соотношения НЦ и ПС в исходном растворе двух полимеров. Действием на затвердевшую пленку из НЦ и ПС растворителем, избирательным для ПС, были получены пленки с «кратерным» рельефом поверхности. На рис. 2 е показана поверхность отдельного «кратера» после вытравливания в бикомпонентной пленке НЦ-ПС полистирола тетрахлоридом углерода.

Как показали специально проведенные опыты, при термической обработке нитро- и нитрокарбоксилпроизводных полисахаридов в виде тонких пленок из-за быстрого отвода первичных газообразных продуктов, катализирующих их распад, и эффективного рассеивания выделяющейся теплоты в окружающее пространство они не претерпевали полного автокаталитического взрывного разложения до простейших газообразных продуктов, что характерно для массивных образцов нитропроизводных полисахаридов [4, 10]. Это обстоятельство оказалось решающим при осуществлении третьей стадии - термического превращения на воздухе полимерных пленок с неорганическими катионами, приводящего к постепенному выгоранию полимера и образованию на подложке фазы оксида металла. Толщина оксидного слоя составляла в среднем 1/10 толщины металлополимерной пленки. Изменения размеров в плоскости пленки были незначительны.

Термическую обработку полимерных пленок различной морфологии проводили на воздухе до температуры 500 °С. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. По достижении заданной температуры следовала изотермическая выдержка в течение 30 мин и медленное охлаждение пленок.

На рис. 3 а представлена морфология пленки из оксида никеля, полученной термической обработкой на воздухе при 500 °С никелевой соли КНК в виде сплошной пленки-предшественника.

Как следует из рис. 3, размеры частиц оксида никеля (необходимо отметить, что схожая морфология наблюдается и для ряда других оксидов металлов) в диаметре составляют 50-75 нм, а высота частиц равна примерно 15 нм, что существенно превышает неоднородности рельефа поверхности в полимерной пленке-предшественнике.

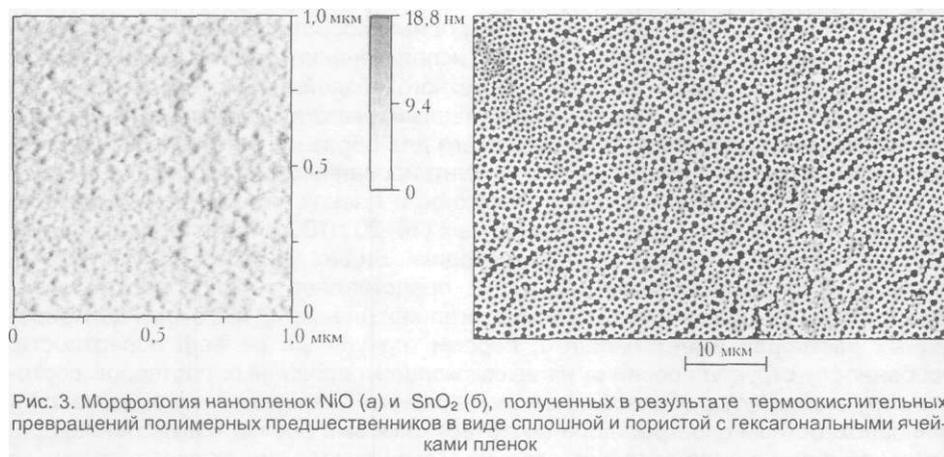


Рис. 3. Морфология нанопленок NiO (а) и SnO₂ (б), полученных в результате термоокислительных превращений полимерных предшественников в виде сплошной и пористой с гексагональными ячейками пленок

При термическом разложении на воздухе микросетки из КНЦ с введенными в ее состав катионами олова образуется пористая пленка диоксида олова (рис. 3 б), практически полностью воспроизводящая фактуру полимерного предшественника.

На рис. 4 показана морфология пленки оксида кобальта, полученной термической обработкой при тех же условиях кобальтсодержащей полимерной пленки с гранульным рельефом поверхности. Как видно из рис. 4, оксидный слой, толщина которого не превышает 3,5 нм, включает в себя гексагонально расположенные поры. Очевидно, что такая морфология может иметь место только в том случае, когда аналогичные поры присутствуют в скрытом виде в полимерном предшественнике. Их визуализация при термической обработке происходит вследствие потери массы и прежде всего существенного уменьшения толщины пленки. При этом полимерные гранулы перестают маскировать гексагонально упорядоченную пористую структуру пленки оксида кобальта.

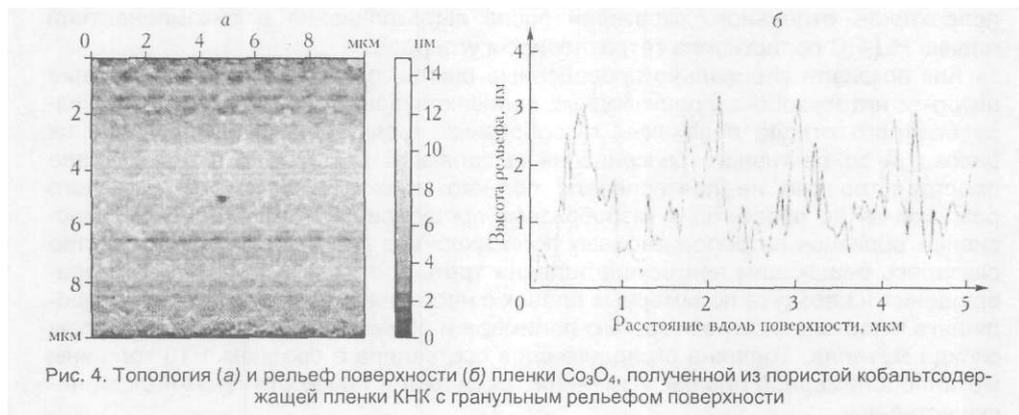


Рис. 4. Топология (а) и рельеф поверхности (б) пленки Co₃O₄, полученной из пористой кобальтсодержащей пленки КНЦ с гранульным рельефом поверхности

Таким образом, определены физико-химические закономерности формирования из растворов химически модифицированных полисахаридов тонких сплошных пленок, пористых пленок, имеющих открытую структуру в виде микросетки с гексагональной симметрией ячеек и скрытую, когда поры замаскированы плотноупакованными полимерными гранулами, а также пленок с «кратерным» рельефом поверхности. Изучен метаморфизм солевых форм полимерных пленок под действием температуры. Получены наноразмерные пленочные металлооксидные структуры, которые из-за многообразия присущих металлооксидам функциональных свойств могут представлять определенный практический интерес в плане изготовления прототипов различных устройств микро- и наноэлектроники.

1. Помогайло А. Д. //Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750.
2. Ермоленко И.Н., Люблинер Н.П., Гулько Н.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Мн., 1982.
3. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А. и др. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Мн., 1991.
4. Бытенский В.Я., Кузнецова Е. П. Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974.
5. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Мн., 1959.
6. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.
7. Герт Е. В. //Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 78.
8. Bashmakov I.A., Govor L.V., Kaputski F. N.// Makromolecular Chemistry and Physics. 2000. Vol. 201. P. 2721.
9. Karthaus O., Maruyama N., Cieren X.//Langmuir. 2000. Vol. 16. № 15. P. 6071.
10. Сарыбаева Р.И., Щелохова Л. С. Химия азотнокислых эфиров целлюлозы. Фрунзе, 1985.

Поступила в редакцию 20.06.05.

Игорь Аркадьевич Башмаков - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.
Виталий Казимирович Ксеневич - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий НИЛ физики электронных материалов.

Владимир Адамович Доросинец - кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ физики электронных материалов.

Федор Николаевич Капуцкий - академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий ЛФХМЦ НИИФХП БГУ.

УДК 543.257.2

В.В. ЕГОРОВ, В.А. НАЗАРОВ, Е.Б. ОКАЕВ

СУЛЬФАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЧАС НЕСИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ (МОЧИ)

The influence of quaternary ammonium cations steric accessibility on the electrode selectivity to sulfate over single-charged anions at different concentrations of the neutral carrier of anions in the membrane has been investigated. The electrode with the optimal selectivity developed as a result of the current study has been applied for the sulfate determination in urine by direct potentiometry and potentiometric titration methods.

Содержание сульфата в моче характеризует метаболизм серосодержащих белков и аминокислот (преимущественно L-цистеина) в организме человека и является контролируемым параметром при диагностике ряда заболеваний [1, 2]. В настоящее время описано большое количество методов определения сульфата, включая как классические методы гравиметрии, нефело- и турбидиметрии, обратного титрования по ионам осадителя (бария или свинца) [3, 4], так и современные инструментальные методы ионной и электрофоретической хроматографии [5, 6]. Длительность и трудоемкость классических методов, а также высокая стоимость хроматографического оборудования обусловили актуальность проблемы разработки простого, быстрого и дешевого метода определения сульфат-ионов. В этом плане весьма перспективным выглядит потенциометрический метод с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ), обратимых к сульфат-иону. Попытки создания таких ИСЭ предпринимались на протяжении ряда лет [7-10], однако их нельзя назвать вполне успешными ввиду низкой селективности, проявляемой данными сенсорами. Лишь в последнее время благодаря достижениям в химии соединений типа «хозяин - гость» появились ИСЭ на основе нейтральных и заряженных переносчиков [11-18], способные специфически взаимодействовать с ионом сульфата и обеспечивающие, таким образом, приемлемый уровень селективности к данному иону. Однако все электроактивные вещества указанных ИСЭ являются коммерчески недоступными.

В предыдущих работах [19] нами было показано, что использование в качестве анионообменников высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) с повышенной стерической доступностью обменного центра позволяет существенно улучшить селективность ИСЭ к двухзарядным анионам, в частности к сульфат-иону, в присутствии однозарядных. Введение в мембрану нейтрального пере-