

УДК 661.728.8

В. И. ШАДРИНА, И. А. БАШМАКОВ, Г. К. ЖАВНЕРКО,  
В. Е. АГАБЕКОВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

## УПОРЯДОЧЕННЫЕ СЕТЧАТЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛИРОВАННОЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

К актуальным проблемам современного материаловедения относится получение нано- и микроструктурированных материалов, что обусловлено высоким потенциалом их практического применения. Так, микроструктурированные сетчатые пленки могут быть использованы в микроэлектронике, биотехнологии, оптике, при создании каталитических систем, сенсорных устройств, мембран различного функционального назначения [1—3].

Формирование упорядоченных сетчатых пленок возможно как «bottom up»-методами (разновидности процессов литографии и микроконтактной печати), так и путем «самоорганизации» микрокапель воды в жидкой полимерной пленке [1—4].

Сущность «bottom up»-способа заключается в переносе определенного рисунка с одного носителя на другой с использованием фотошаблона либо маски [4]. Такой метод получения сетчатых пленок обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Однако длительность процесса, необходимость использования сложного дорогостоящего оборудования и шаблонов, высокое потребление энергии (в случае литографии) ограничивают его практическое применение.

Получение регулярных сетчатых пленок посредством «самоупаковки» микрокапель воды в жидкой полимерной пленке является более перспективным.

Цель данной работы— изучить особенности формирования сетчатых пленок из нитротрикарбоксилцеллюлозы (НТКЦ), а также тонкопленочных композиционных материалов НТКЦ — наночастицы никеля.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материалы:* НТКЦ получали из вискозы путем ее частичного окисления с последующим нитрованием окисленного полимера [5, 6]. Содержание карбоксильных групп, определенное барий-ацетатным методом, составило 13,9 масс. %.

*Методика получения сетчатых пленок:* 0,02 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора НТКЦ в *изо*-амилацетате или бинарном растворителе (*изо*-амилацетат : алифатический спирт в соотношении 3 : 1 по объему) наносили на поверхность воды, охлажденной до 0—2 °С. Через 5—10 с сформированную жидкую полимерную пленку обдували потоком воздуха, насыщенного водяным паром. Относительная влажность воздуха составляла 75 %, а скорость его подачи варьировалась от 2,3 до 4,6 дм<sup>3</sup>/мин.

*Получение наночастиц никеля на поверхности сетчатой пленки из НТКЦ:* сетчатую пленку из НТКЦ, закрепленную на поликоревой подложке, погружали в раствор хлорида олова(II) (1 ч), затем промывали дистилли-

рованной водой и обрабатывали раствором хлорида палладия в течение 30 мин. При этом происходило образование наночастиц палладия, являющихся катализатором осаждения никеля, на полимерной матрице. Модифицированную палладием пленку НТКЦ обрабатывали никелевым физическим проявителем, состав которого приведен в работе [7]. Температура реакции составляла 310 К. Продолжительность варьировали от 2 до 30 мин.

Поверхностное натяжение растворов НТКЦ на границе с воздухом и водой определяли методом сталагмометрии [8]. Коэффициент растекания раствора полимера по поверхности воды рассчитывали по формуле:

$$f = \sigma_{\text{вода—воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера—воздух}} - \sigma_{\text{раствор полимера—вода}}$$

Морфологию пленок изучали атомно-силовой микроскопией (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope MultiMode (Veeco, USA). Условия сканирования: скорость 3—5 Гц; кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0,12 Н/м. Плотность информации составляла  $512 \times 512$  точек. Изображения обрабатывали, используя программное обеспечение микроскопа.

Электрическое сопротивление пленок измеряли на комбинированном цифровом приборе ЦС-300.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сетчатые тонкие пленки с гексагональной симметрией ячеек образуются в результате действия водяного пара на жидкую полимерную пленку, сформированную на границе раздела «раствор полимера—вода». Конденсация водяных паров, по-видимому, является ключевым фактором в процессе формирования сетчатой структуры. Испарение растворителя охлаждает поверхность раствора, вызывая тем самым конденсацию на ней микрокапель воды. Из-за большей плотности микрокапли погружаются в жидкую полимерную пленку. Для образования регулярной структуры необходимо предотвратить их коалесценцию.

Микрокапли воды, погруженные в раствор полимера, можно рассматривать как своеобразную эмульсию «вода в масле». Регулировать агрегационную устойчивость эмульсий можно, варьируя термодинамические параметры системы и кинетику процессов. Так, размер капель определяется кинетикой образования полимерной пленки на их поверхности. Тонкие вязкие полимерные прослойки между микрокаплями воды образуют структурно-механический барьер, тем самым предотвращая их слияние. Снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз также препятствует коалесценции.

При выборе растворителя для НТКЦ руководствовались такими критериями, как «хорошие» термодинамические свойства растворителя (параметр взаимодействия Флори-Хаггинса ( $\chi$ )  $< 1/2$ ), ограниченное смешение с водой, полное растекание по поверхности воды ( $f > 0$ ). Для НТКЦ этим условиям удовлетворяет *изо*-амилацетат. Для изучения влияния низкомолекулярных ПАВ на регулярность сетчатых пленок были использованы бинарные растворители на основе *изо*-амилацетата и алифатического спирта (этанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол) в объемном соотношении 3 : 1.

Значение коэффициента растекания 2%-ных растворов НТКЦ во всех изучаемых растворителях находится в диапазоне от 36,0 до 42,8 мН/м, что свидетельствует о полном, равномерном растекании раствора по поверхности охлажденной воды (таблица).

**Поверхностное натяжение 2%-ных растворов НТКЦ**

Растворитель	Поверхностное натяжение на границе с воздухом, мН/м	Поверхностное натяжение на границе с водой, мН/м	Коэффициент растекания, мН/м
Изо-амилацетат	27,4	12,0	36,0
Изо-амилацетат : этанол = 3:1	27,2	—	—
Изо-амилацетат : <i>n</i> -бутанол = 3:1	26,2	6,0	42,8
Изо-амилацетат : <i>n</i> -пентанол = 3:1	27,0	6,3	41,7

Установлено, что при использовании бинарных растворителей, таких как *изо*-амилацетат—*n*-бутанол и *изо*-амилацетат—*n*-пентанол, формируются пленки НТКЦ с наиболее регулярной структурой, характеризующейся гексагональной упаковкой пор-ячеек (рис. 1, *a*). Ячейки однородны по размеру ( $\bar{d} \approx 700$  нм), коэффициент полидисперсности близок к единице. Как видно из рис. 1, *a*, сетчатые пленки характеризуются доменной структурой, при этом в рамках каждого домена наблюдается гексагональная упаковка ячеек. Считается, что немаловажную роль в формировании ячеистой структуры играют конвекционные потоки, циркулирующие в растворе в начале процесса испарения. Они обусловлены локальными изменениями межфазного натяжения (конвекция Марангони) [1—3]. Следствием конвекционных потоков является доменная структура формируемых сетчатых пленок (см. рис. 1, *a*).

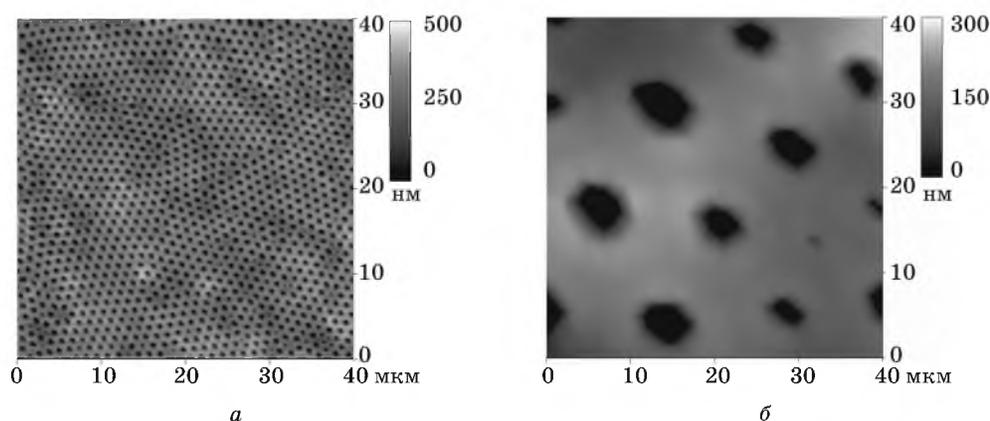


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности сетчатых пленок НТКЦ, полученных из 2%-ного раствора в бинарном растворителе (*изо*-амилацетат—*n*-бутанол) при скорости потока воздуха 2,3 дм<sup>3</sup>/мин (*a*) и 4,6 дм<sup>3</sup>/мин (*б*)

Поверхностное натяжение *n*-бутанола и *n*-пентанола на границе с водой составляет небольшую величину: 1,8 и 4,1 мН/м соответственно [9]. В то же время применение бинарных растворителей снижает поверхностное натяжение раствора НТКЦ на границе с водой примерно в 2 раза по сравнению с раствором в чистом *изо*-амилацетате (см. таблицу). При этом поверхностное натяжение на границе с воздухом остается практически неизменным. В процессе формирования сетчатых пленок, на первом этапе, по-видимому, *n*-бутанол и *n*-пентанол адсорбируются на микрокаплях воды, снижая поверхностное натяжение на границе раздела «раствор полимера — вода», затем макромолекулы полимера диффундируют к поверхности микрокапель, образуя вязкие прослойки между ними, а также обеспечивая энтропийное отталкивание благодаря участию углеводородных цепей в тепловом движении.

Пленки, получаемые из растворов НТКЦ в *изо*-амилацетате и бинарном растворителе *изо*-амилацетат—этанол, характеризуются нерегулярной структурой и большим разбросом ячеек по размеру ( $d_{\max} : d_{\min} \approx 3$ ). По-видимому, этанол, вследствие хорошей растворимости, диффундирует непосредственно в воду, на поверхности которой формируется пленка. Напротив, растворимость в воде *n*-бутанола и *n*-пентанола незначительна и составляет 9,0 г и 2,7 г на 100 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O соответственно. Таким образом, эти спирты не переходят в водную фазу, а адсорбируются на межфазной границе, тем самым снижая поверхностное натяжение микрокапель воды. Введение *n*-бутанола и *n*-пентанола в состав растворителя НТКЦ способствует формированию регулярных сетчатых пленок с практически однородными по диаметру ячейками.

Известно, что на регулярность структуры сетчатых пленок также оказывает влияние скорость подачи воздуха, насыщенного водяным паром [1]. Установлено, что при формировании сетчатых пленок НТКЦ оптимальной является скорость продува в диапазоне 2,3—3,5 дм<sup>3</sup>/мин. При повышении скорости до 4,6 дм<sup>3</sup>/мин образуются неоднородные пленки с размером ячеек порядка 10 мкм и большим разбросом по размеру (коэффициент полидисперсности 5) (рис. 1, б). Вероятно, увеличение скорости подачи воздуха приводит, в свою очередь, к увеличению скорости испарения растворителя, в результате чего сконденсированные микрокапли воды оседают на полимерной пленке с высокой вязкостью, коалесцируют на поверхности и «прорывают» пленку под действием силы тяжести только при достижении определенного размера. Как видно из рис. 1, б, вокруг каждой ячейки имеется «избыток» вещества, который, возможно, образовался в результате «выдавливания» полимера при прохождении микрокапель воды через пленку.

На основе упорядоченных сетчатых пленок НТКЦ были получены наногетерогенные композиционные материалы, в которых наночастицы металла (никеля) включены в диэлектрическую полимерную матрицу. Такие гибридные материалы представляют интерес в связи с необычными фото- и электрическими свойствами, вызванными взаимным влиянием диэлектрической матрицы и наночастиц металлокомпозиции [10].

Показано, что при осаждении никеля в течение 2 мин, наночастицы никеля ровным слоем покрывают перемишки сетчатых пленок (рис. 2). Средний размер частиц составляет 30 нм. В то же время сопротивление таких образцов близко к сопротивлению пленки НТКЦ (~ 1 Ом), что свидетельству-

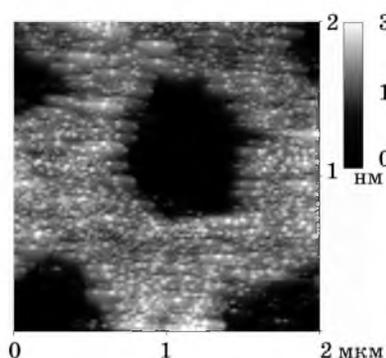


Рис. 2. АСМ-изображение наночастиц Ni в полимерной матрице НТКЦ, продолжительность никелирования 2 мин

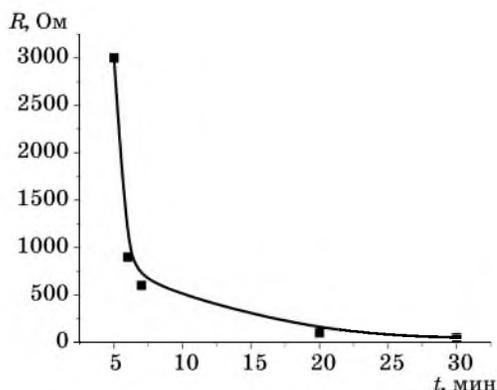


Рис. 3. Зависимость сопротивления микросетки НТКЦ—Ni от времени обработки ее никелевым физическим проявителем

ет об их диэлектрических свойствах. Увеличение продолжительности никелирования до 5 мин приводит к резкому падению сопротивления образца, которое через 20—30 мин достигает величины, характерной для металлов (рис. 3). При этом происходит образование наночастиц никеля не только на перемычках, но и внутри ячеек полимерной матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием метода самоорганизации микрокапель воды в жидкой полимерной пленке сформированы сетчатые пленки нитротрикарбоксил-целлюлозы. Показано, что введение добавок *n*-бутанола и *n*-пентанола в состав растворителя полимера способствует формированию регулярных сетчатых пленок с практически однородными по размеру ячейками ( $\bar{d} \approx 700$  нм). Получены металл-полимерные сетчатые пленки нитротрикарбоксилцеллюлозы, содержащие наночастицы никеля, химически осажденного из растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kadla J. F., Asfour F. H., Bar-Nir B. // *Biomacromolecules*. 2007. Vol. 8. P. 161—165.
2. Yu Ch., Zha J., Gao X. et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 4586—4589.
3. Kasai W., Kondo T. Fabrication of honeycomb-patterned cellulose films // *Macromol. Biosci.* 2004. Vol. 4. P. 17—21.
4. Braun H.-G., Meyer E. // *Macromol. Rapid Commun.* 1999. Vol. 20. P. 325—327.
5. Бытенский В. Я., Кузнецова В. П. Производство эфиров целлюлозы. Л., 1974.
6. Башмаков И. А., Ксенович В. К., Доросинец В. А. и др. // *Вестник БГУ. Сер. 2*. 2005. № 3. С. 3—9.
7. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Ксенович В. К. и др. // *Журн. прикл. хим.* 2007. Т. 80. С. 286—290.
8. Баранова В. И. Практикум по коллоидной химии. М.: Просвещение, 1983.
9. *Справочник химика*. М.: Химия, 1965. Т. 3.
10. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд Н. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.