

УДК 541(64+183):535.5

БИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКУСТО-ОПТИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА СЕНСОРНОГО ТИПА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХЕМОСОРБЦИИ ГАЗОВ ПЛЕНКАМИ ПОЛИМЕРОВ

© 2006 г. Э. И. Соборовер

Научно-исследовательский институт химии Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 23.01.2006 г.

Принята в печать 22.05.2006 г.

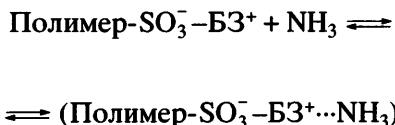
Показаны возможности бифункциональной измерительной ячейки сенсорного типа, в которой проводятся одновременные акусто-электрические (на поверхностно-акустических волнах) и оптические (в видимой части спектра) измерения хемосорбции аммиака тонкой пленкой функционального полимера на основе ПДМС. Установлено, что коэффициент диффузии газа, связанный с хемосорбцией и рассчитанный из оптических измерений ($2.65 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$), отличается от такового, полученного из акусто-электрических измерений ($4.16 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$). Предполагается, что коэффициент диффузии, найденный из акусто-электрических измерений, характеризует процесс распространения структурной релаксации полимерных цепей от центров хемосорбции в объем полимера.

Тонкие пленки полимеров находят все большее применение в микроэлектронике, в частности, в качестве чувствительных слоев химических сенсоров [1]. Параметры сенсоров: чувствительность и быстродействие напрямую определяются такими характеристиками полимеров, как растворимость газа и коэффициент диффузии K_D . Знание этих характеристик также очень важно при практическом использовании тонких полимерных пленок, функционирующих в любой газовой среде, включая воздух, так как растворение газов в полимерах приводит к изменению их физико-химических параметров и может являться причиной их деградации, например вследствие окисления [2].

В последние годы в экспериментальной технике наблюдается тенденция к снижению размеров исследуемых образцов, что в первую очередь связано с исследованиями в области наноматериалов и микросистемной техники. В связи с этим получили распространение измерительные ячейки сенсорного типа, например, микрокалориметры. Стали использоваться также многофункциональные измерительные ячейки, позволяющие проводить измерения сразу нескольких физических параметров исследуемого объекта, изменяющихся

в ходе одного физико-химического процесса. Например, для изучения сорбционных свойств тонких пленок полимеров применена бифункциональная ячейка сенсорного типа, позволяющая проводить одновременно измерения частоты поверхностно-акустической волны и ИК-спектров отражения от поверхности пленок с Фурье преобразованием, которые дали возможность яснее представить механизм сорбции газов полимерами [3].

Ранее нами было показано, что пленки функциональных полимеров, в частности, пленки на основе ПДМС с ионно связанными катионами органического красителя бриллиантового зеленого (БЗ) могут быть использованы в качестве чувствительных слоев оптических химических сенсоров для контроля SO_2 [4] и NH_3 [5] в воздухе. Рабочей реакцией, используемой в сенсорах, является реакция комплексообразования между молекулой газа и катионом БЗ, приводящая к обесцвечиванию реагента:



Кроме этого, пленки данных функциональных полимеров оказались эффективны в качестве

E-mail: sobor@ichem.unn.ru (Соборовер Эдуард Иосифович).

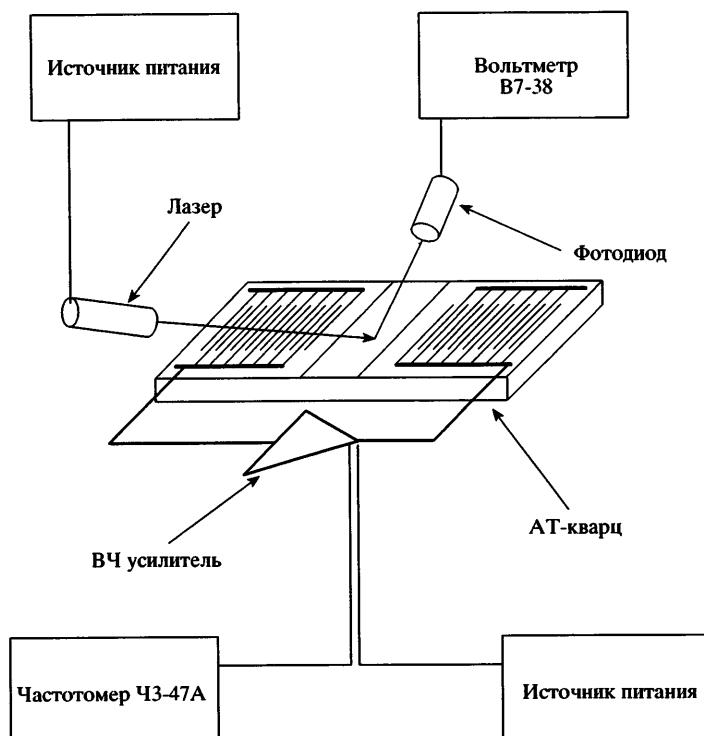


Рис. 1. Схема измерительной системы.

чувствительных покрытий сенсоров на поверхностно-акустических волнах [6].

Воспользовавшись этим обстоятельством, авторы [7] предложили конструкцию бифункционального химического сенсора, в котором пленка функционального ПДМС с ионно связанными катионами БЗ со степенью модификации 0.02 и толщиной 0.2 мкм является одновременно чувствительным покрытием сенсора на поверхностно-акустических волнах с частотой 170 МГц в конструкции линии задержки и чувствительным слоем оптического сенсора с рабочей длиной волны 645 нм, совпадающей с максимумом поглощения в спектре функционального полимера (рис. 1). Пучок света, выходящий из лазерного диода, проходя через пленку дважды, попадает на фотодиод ФД-10 К, показания которого считаются цифровым вольтметром В7-38. Исходя из того, что показатель преломления для ПДМС равен 1.34 [8], а для монокристаллического α -кварца составляет 1.54–1.55 [9], очевидно, что ни при каком угле падения света на поверхность пленки не достигаются величины критических углов на границах воздух–ПДМС и ПДМС–кварц. Таким образом, оптический сенсор работает в отражательно-поглощающем режиме, при котором по существу

снимается спектр поглощения пленки как в обычном спектрофотометре.

Измерительная ячейка сконструирована на основе высоковакуумного разъема [10]. Сенсорный элемент, состоящий из пластинки монокристаллического кварца АТ-реза с размерами $12 \times 8 \times 0.5$ мм и пленки ПДМС толщиной 0.2 мкм, расположенной в 0.4 мм зазоре между встречно-штыревыми преобразователями, находится в изолированном пространстве, образованном вакуумным разъемом, имеющим два газовых штуцера для вакуумирования и подачи газовых и газовоздушных потоков. Кинетические кривые изменения частоты поверхностно-акустической волны и фотоотклика получены в режиме ввода аммиаковоздушной смеси, образованной при пропускании лабораторного воздуха, подаваемого с постоянной скоростью мембранным микронасосом в ячейку через 10%-ный водный раствор аммиака, находящегося в поглотителе Зайцева–Рихтера (рис. 2). Концентрация аммиака в смеси с воздухом такая высокая, что через несколько секунд после начала прокачки аммиаковоздушной смеси пленка полностью обесцвечивается. Для регенерации начальных значений частоты поверхностно-акустической волны и фотоотклика

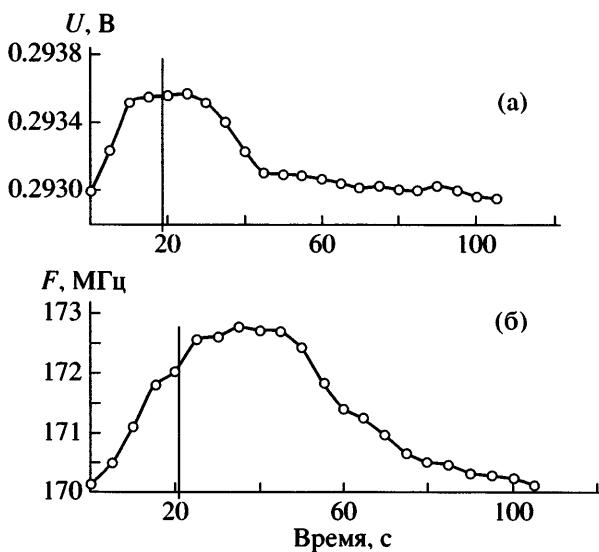


Рис. 2. Кинетические кривые изменения фотопотока (а) и частоты поверхностно-акустической волны (б) в процессе хемосорбции NH_3 пленкой функционального ПДМС. Слева от вертикальной линии показан процесс сорбции, справа – процесс десорбции.

на 20-й секунде начинается прокачка чистого лабораторного воздуха. Данный эксперимент был повторен 5 раз; наблюдалось хорошее соответствие результатов измерений.

Закон поглощения света для конденсированных сред имеет вид $I = I_0 e^{-kx}$, где I_0 – интенсивность света, падающего на пленку, I – интенсивность света, прошедшего через пленку толщиной x см (пропускание); k – коэффициент поглощения, см^{-1} . В предположении, что катионы БЗ распределены в объеме пленки равномерно по объему, закон поглощения может быть записан как закон Бугера–Ламберта–Бэра для раствора БЗ в полимерной матрице: $I = I_0 e^{-\epsilon cx}$ (ϵ – мольный коэффициент поглощения, $\text{моль}^{-1} \text{дм}^3 \text{см}^{-1}$; c – концентрация БЗ в полимерной матрице, $\text{моль} \text{дм}^{-3}$) или $I = I_0 e^{-A}$, где A – оптическая плотность. Предварительно было установлено, что фотоприемник работает в области прямой пропорциональности между интенсивностью света, падающего на его фотоприемную площадку, и фототоком. С учетом того, что падение напряжения на фотоприемнике прямо пропорционально фототоку, оптическая плотность пленки полимера может быть выражена следующим образом: $A_t = \ln(U_1/U_t)$, где U_1 , U_t – падение напряжения на фотоприемнике при полном обесцвечивании пленки в атмосфере амиака и в

момент времени t соответственно. Начальное значение оптической плотности, отвечающее интенсивному зеленому цвету пленки, запишется как $A_0 = \ln(U_1/U_0)$.

Решение уравнения, описывающего стационарную диффузию газа в пленке, находящейся на непроницаемой подложке, в качестве которой в данном случае выступает пластинка монокристаллического кварца, имеет вид [11]

$$\left(\frac{\Delta M_t}{\Delta M_\infty} \right)^2 = \frac{4K_D t}{\pi l^2}, \quad (1)$$

где ΔM_t и ΔM_∞ – изменение массы пленки к моменту времени t и при установлении стационарного равновесного значения соответственно, l – толщина пленки. Поскольку для пленок функционального ПДМС строго выполняется закон Бэра [4], отношение $\Delta M_t/\Delta M_\infty$ можно заменить на отношение $\Delta A_t/\Delta A_\infty$. В результате такой замены формула (1) примет вид [1, с. 20]

$$\left(\frac{\Delta A_t}{\Delta A_\infty} \right)^2 = \frac{4K_D t}{\pi l^2} \quad (2)$$

Здесь ΔA_t и ΔA_∞ – изменение оптической плотности пленки к моменту времени t ввода газа и при установлении равновесного стационарного значения соответственно.

Экспериментальная кривая изменения фотопотока, представленная на рис. 2, была пересчитана в оптические плотности (таблица). Анализ первых трех точек на кинетической кривой методом наименьших квадратов показал, что они прекрасно описываются линейной зависимостью $\Delta A = (1.91 \pm 0.04) \times 10^{-4}t - (1.1 \pm 2.5) \times 10^{-5}$; коэффициент корреляции $R = 0.9998$ (рис. 3). Это позволило по данным, представленным в таблице, и соотношению (2) рассчитать коэффициент диффузии K_D , который оказался равным $2.65 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Сравнение с аналогичной величиной, полученной ранее для диффузии NH_3 в пленках сополимеров алкилметакрилатов со стиролсульфонатом БЗ [11], показывает, что функциональный полимер на основе ПДМС имеет более высокое значение K_D . Тем не менее, найденный коэффициент диффузии значительно меньше величины K_D , соответствующей физической сорбции NH_3 в нефункционализированном ПДМС ($10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$)

Исходные фотометрические данные для расчета K_D

Время, с	$U, \text{ В}$	$\ln U$	A	$\Delta A^* \times 10^3$
0	0.29296 (U_0)	-1.2277192	0.0020800 (A_0)	0
5	0.29323	-1.2267981	0.0011588	0.9212
10	0.29352	-1.2258096	0.0001704	1.9096
20	0.29356 (U_1)	-1.2256392	0	2.0800 (ΔA_∞)

$$* \Delta A = A_0 - A_t.$$

[12]. Таким образом, процесс установления хемосорбционного равновесия значительно медленнее процесса установления сорбционного равновесия, связанного с физической сорбцией газа.

Кинетическая кривая изменения частоты поверхностно-акустической волны аналогично фотоотклику также выходит на стационарное значение, но несколько позже; немногого медленнее происходит и процесс восстановления начальной частоты в потоке чистого воздуха (рис. 2). При этом наблюдается значительный рост частоты в аммиаковоздушном потоке по сравнению с начальным значением. В соответствии с теорией газовой нагрузки увеличение массы полимерной пленки, связанное с сорбцией, должно приводить к снижению частоты поверхностно-акустической волны [13]. Снижение частоты поверхностно-акустической волны, которое действительно наблюдается в большинстве случаев, связанных с физической сорбцией газов полимерными чувствительными покрытиями, описывается соотношением

$$\Delta F = kF_0^2 \Delta M, \quad (3)$$

где постоянная подложки для AT-среза кварца $k = -1.349 \times 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ с/кг}$.

Соотношение, учитывающее изменение вязкоэластических констант пленки в процессе сорбции, имеет вид

$$\Delta F = kF_0^2 \Delta M + kF_0^2 h \left(\frac{4\mu'}{V_R^2} \left(\frac{\lambda' + \mu'}{\lambda' + 2\mu'} \right) \right) \quad (4)$$

Здесь h – толщина чувствительного полимерного покрытия, м; V_R^2 – квадрат скорости распространения поверхностно-акустической волны Рэлея в кристалле кварца, $(\text{м}/\text{с})^2$; λ' и μ' – константы Ламэ,

которые выражаются через модуль упругости E и коэффициент Пуассона σ [13]. Из теории сорбции газов полимерами известно, что даже при физической сорбции немедленно после начала процесса сорбции наблюдается так называемое газовое набухание, которое приводит к изменению геометрических параметров пленки и, следовательно, ее вязкоэластических констант [14, 15]. Предполагая, что частота поверхностно-акустической волны в соответствии с соотношением (3) изменяется прямо пропорционально изменению массы пленки, соотношение (1) можно представить как

$$\left(\frac{\Delta F_t}{\Delta F_\infty} \right)^2 = \frac{4K_D t}{\pi l^2}, \quad (5)$$

где ΔF_t и ΔF_∞ – изменение начальной частоты ($F_0 = 170.15 \text{ МГц}$) к моменту времени t ввода ам-

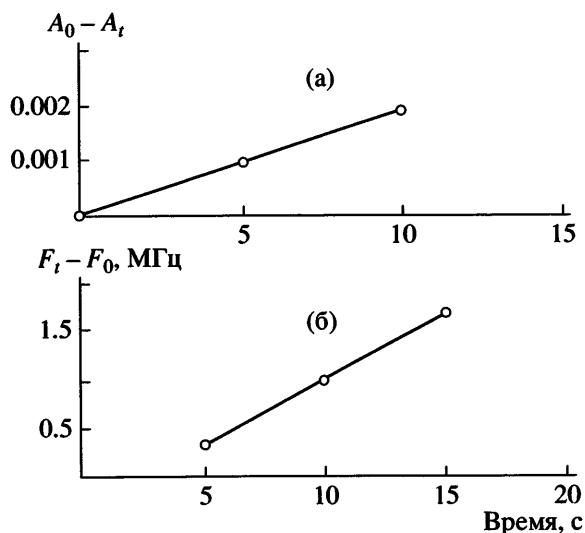


Рис. 3. Начальные участки кинетических кривых изменения начальной оптической плотности (а) и изменения частоты поверхностно-акустической волны относительно начального значения (б).

миаковоздушной смеси и при установлении равновесного стационарного значения соответственно. Анализ начального участка кинетической кривой изменения частоты методом наименьших квадратов показывает, что в интервале времени ввода 5–15 с экспериментальные данные описываются линейной зависимостью. Это позволило рассчитать величину K_D , которая составляет $4.16 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$. Для сравнения с величиной K_D , рассчитанной из оптических измерений, был взят одинаковый временной интервал сорбции – 10 с. Сравнение показывает, что время установления стационарного значения частоты поверхностно-акустической волны больше, чем время установления равновесия хемосорбции, полученное из фотометрических данных. Поскольку оба вида измерений проводили на одной и той же пленке в одном процессе сорбции, мы предполагаем, что в соответствии с соотношением (4) более медленное установление стационарного значения частоты поверхностно-акустической волны связано со структурной релаксацией полимерных цепей, которая является следствием хемосорбции.

Дело в том, что центральный атом углерода в трифенилметановом катионе БЗ находится в состоянии гибридизации sp^2 , по данным РСА валентные углы C (центральный атом)–C (фенильный остаток) близки к 120° , и катион имеет практически плоское строение [16]. При комплексообразовании с молекулой NH_3 , которая по данным ИК-спектроскопии атакует центральный атом углерода своей неподеленной электронной парой, образуется аддукт состава 1 : 1. При этом предельная структура интермедиата выглядит следующим образом: центральный атом углерода трифенилметанового катиона переходит из тригональной конфигурации sp^2 в тетраэдрическую конфигурацию sp^3 с изменением валентных углов со 120° до 109° [17], а молекула аммиака приобретает в комплексе также тетраэдрическую конфигурацию. Процесс комплексообразования приводит не только к обесцвечиванию пленки полимера, но и к перестройке структуры полимерных цепей, обволакивающих трифенилметановый катион.

Таким образом, величина K_D , полученная из акусто-электрических измерений, характеризует процесс распространения структурной релакса-

ции полимерных цепей от центров хемосорбции – катионов БЗ в объем полимера. На наличие индукционного периода указывает тот факт, что начальный линейный участок акустической кинетической кривой (рис. 3) в отличие от кинетической кривой фотоотклика исходит не из нуля. Еще более явно индукционный период проявляется на обратной ветви акустической кинетической кривой, соответствующей десорбции NH_3 потоком чистого воздуха (рис. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пленки-2005. Матер. Междунар. научн. конф. “Тонкие пленки иnanoструктуры”. М.: МИРЭА, 2005. Ч. 2.
- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Пер. с англ. под ред. Эмануэля Н.М. М.: Мир, 1978.
- Hierlemann A., Ricco A.J., Bodenhofer K., Gopel W. // Anal. Chem. 1999. V. 71. № 15. P. 3022.
- Соборовер Э.И., Тверской В.А., Токарев С.В. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 5. С. 507.
- Соборовер Э.И., Зубков И.Л. // Датчики и системы. 2003. № 4. С. 2.
- Соборовер Э.И., Тарасов А.Ю. // Сенсор. 2005. № 2. С. 21.
- Соборовер Э.И., Леонтьев С.Е. // Тр. IX Междунар. науч.-техн. конф. “Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники”. Таганрог: Изд-во Таганрогского государственного радиотехнического ун-та. 2004. Ч. 2. С. 184.
- Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Грищенко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 272.
- Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова В.Е. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. С. 103.
- Аксенова И.В., Соборовер Э.И., Тверской В.А. // Вестн. Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского Сер. Химия. Нижний Новгород. 2000. Вып. 1(2). С. 194.
- Ткачев А.В., Киселев Д.Н., Тверской В.А., Соборовер Э.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1326.

12. Blyler L.L., Lieberman R.A., Cohen L.G., Ferrara J.A., Macchesney J.B. // Polym. Eng Sci. 1989. V. 29. № 17. P. 1215.
13. Snow A., Wohltjen H. // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 8. P. 1411.
14. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
15. Тагер А.А., Цилипомкина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
16. Lavll S., Markwardt B.J., Kahr B. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1999. P. 2241.
17. Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. (6 Auflage). Berlin; Gottingen; Heidelberg: Springer-Verlag, 1955. Bd. 1. S. 271.

Bifunctional Acoustooptical Cell of the Sensor Type for Studying Gas Chemosorption by Polymer Films

E. I. Soborover

*Research Institute of Chemistry, Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia
e-mail: sobor@ichem.unn.ru*

Abstract—Potentialities of the bifunctional cell of the sensor type, in which acoustoelectric (based on surface-acoustic waves) and optical (in the visible spectral region) measurements of ammonia chemosorption by thin films of a PDMS-based functional polymer may be simultaneously performed, have been demonstrated. It has been found that the gas diffusion coefficient associated with chemosorption and calculated from optical measurements ($2.65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) differs from that obtained from acoustoelectric studies ($4.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$). The diffusion coefficient determined from the acoustoelectric data presumably characterizes the propagation of structural relaxation of polymer chains from chemosorption sites into the polymer bulk.