

А. Л. ИТИН, С. Б. ЛУКИН, М. В. УСПЕНСКАЯ, В. С. СОЛОВЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКРИЛОВОГО ГИДРОГЕЛЯ ДЛЯ СИСТЕМ ИНДИКАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Приведены результаты исследований оптических свойств пленок акрилового гидрогеля, используемого в качестве чувствительного элемента в оптоэлектронных системах индикации загрязнений. Экспериментально получены спектральные характеристики и функции изменения показателей преломления пленок полимерного материала в результате его набухания в водных растворах polyvalentных металлов разной концентрации при комнатной температуре.

Ключевые слова: акриловый гидрогель, спектральные характеристики, показатель преломления, загрязнители, набухание, сорбция.

Полимерные технологии находят широкое применение при изготовлении легко воспроизводимых и недорогих микросистем, используемых в сенсорных системах. Такие оптические сенсоры обеспечивают получение информации о химическом составе среды (раствора), с которой взаимодействует чувствительный элемент сенсора, и позволяют не только устанавливать связи между составом вещества и параметрами, характеризующими его свойства, но и использовать выявленные закономерности для разработки способов определения концентрации примесей без отбора анализируемой пробы.

Для химической индикации в оптических сенсорах в качестве селективного слоя могут использоваться полимерные материалы. В настоящее время существует ряд коммерчески доступных полимеров, имеющих достаточный диапазон изменения химических и физических характеристик, а также обладающих нетоксичностью, механической прочностью и оптической прозрачностью в выбранном диапазоне, что обуславливает возможность построения на их основе оптоэлектронных систем контроля состава веществ. Благодаря легкости, с которой оптические элементы могут быть смоделированы и обработаны [1], возможна их интеграция в таких системах.

При сравнении доступных полимеров, используемых в создании химических сенсоров, можно выделить гидрофильные материалы, которые обеспечивают в полимерной матрице свойства, сравнимые с водной средой [2]. В таких материалах частицы могут свободно диффундировать в объем всей полимерной матрицы, что позволяет создавать сенсор с повышенной чувствительностью.

К подобным материалам можно отнести акриловые гидрогели, которые имеют высокую степень влагоудержания и являются чувствительными даже к незначительным изменениям окружающей среды, т.е. ионному составу и водородному показателю среды. Именно поэтому материалы на основе сшитых акриловых сополимеров, способных поглощать различные

жидкости (воду, солевые растворы, кровь и пр.), находят широкое применение в разных отраслях промышленности и в таких областях, как медицина, сельское хозяйство, строительство и др. [3—6].

В настоящей статье представлены результаты исследований оптических свойств влагопоглощающих полимерных пленок акрилового гидрогеля, полученного радикальной полимеризацией натриевой соли акриловой кислоты и акриламида в водной среде при температуре процесса 40 °С в течение 2,5 ч. Соотношение мономеров составляло 70:30, доля сшивающего агента N, N'-метиленабисакриламида — 0,2 масс. % от общей массы мономеров.

Синтезированные полимеры были помещены в дистиллированную воду для удаления золь-фракции. Значение равновесной степени набухания полученных материалов определялось стандартным гравиметрическим методом [7].

Для исследования показателя преломления (n) пленок акрилового гидрогеля использовался рефрактометр Leica Abbe Mark II Plus с диапазоном измерения $n = 1,32...1,70$ и погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

Были исследованы зависимости изменения показателя преломления акрилового полимера от концентрации (C) ионов хрома и кобальта, используемых в окружающем водном растворе в качестве загрязнителя. Образцы помещались на определенное время ($t < 10$ мин) в различные по концентрации ($C=0, 0,1, 0,001$ моль/л) водные растворы CoCl_2 и CrCl_3 для набухания и сорбции ионов металлов. При этом изменение показателей преломления пленок фиксировалось относительно показателей преломления исходных водных растворов хлоридов кобальта и хрома (III).

Экспериментальные результаты исследований изменения показателей преломления (а также их средних значений \bar{n}) полимерных акриловых пленок в процессе набухания в течение первых 10 мин при температуре окружающей среды 20 °С представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

Как показывает анализ представленной на рис. 1 зависимости $n(C)$, изменение значения n имеет следующий характер: диапазон изменения составляет от 1,410 — для ненабухшей акриловой пленки до 1,340—1,380 — для пленки в набухшем состоянии, характеризуемом наличием сорбированных поливалентных ионов-загрязнителей. Это обстоятельство позволяет использовать исследуемый полимерный материал в качестве чувствительного элемента в системах индикации, основанных на измерении показателя преломления.

Динамические свойства потенциального чувствительного элемента оптоэлектронного химического сенсора демонстрируют графики, приведенные на рис. 2. Переходный процесс практически заканчивается после 3-минутного нахождения акрилового гидрогеля в водных растворах солей хрома и кобальта.

Так, если образец полимерного гидрогеля находится в растворе в течение 2 мин и концентрация ионов металлов-загрязнителей изменяется в 10 раз, то показатель преломления изменяется на 0,01 для водных растворов CoCl_2 и на 0,03 для водных растворов CrCl_3 . Таким образом можно предсказывать изменение концентрации раствора по изменению показателя преломления:

— для раствора CoCl_2

$$n(C) = 0,01 \lg C + 1,396,$$

— для раствора CrCl_3

$$n(C) = 0,0232 \lg C + 1,414.$$

Были также исследованы спектральные характеристики акрилового полимерного материала. Исследование проводилось на спектрофотометре Varian Cary 500: диапазон измерения 300...3000 нм с шагом 0,1 нм; измерение спектра осуществлялось со скоростью 16 000 нм/мин в УФ- и видимом диапазоне и со скоростью 64 000 нм/мин — в ближнем ИК-диапазоне. Исследования показали возможность выбора оптимального спектрального диапазона длин волн при использовании полиакрилового гидрогеля в оптоэлектронных химических сенсорах.

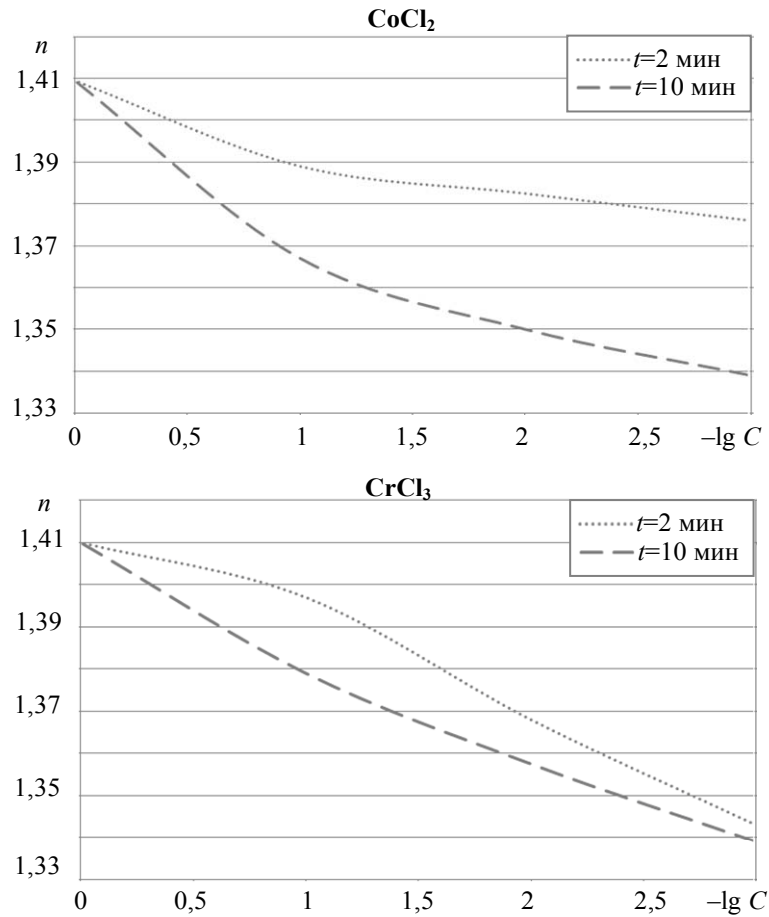


Рис. 1

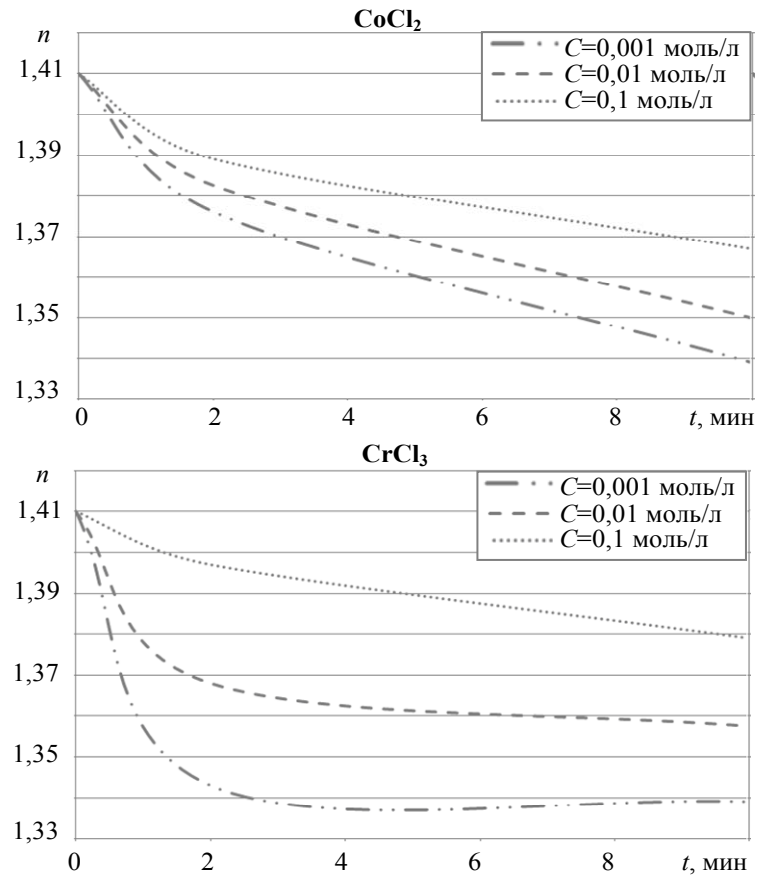


Рис. 2

Таблица 1

Номер образца	Показатель преломления чистого образца	Показатель преломления образца, помещенного в раствор CoCl_2 , при					
		$C=0,1$ моль/л, $t=2$ мин	$C=0,1$ моль/л, $t=10$ мин	$C=0,01$ моль/л, $t=2$ мин	$C=0,01$ моль/л, $t=10$ мин	$C=0,001$ моль/л, $t=2$ мин	$C=0,001$ моль/л, $t=10$ мин
1	1,408	1,390	1,366	1,381	1,351	1,374	1,339
2	1,410	1,389	1,366	1,383	1,350	1,379	1,339
3	1,410	1,386	1,368	1,384	1,349	1,375	1,339
4	1,410	1,390	1,367	1,382	1,350	1,375	1,339
	$\bar{n} = 1,4095$	$\bar{n} = 1,367$	$\bar{n} = 1,3825$	$\bar{n} = 1,350$	$\bar{n} = 1,376$	$\bar{n} = 1,339$	
	Показатель преломления раствора $n_{0,1} = 1,334$	Показатель преломления раствора $n_{0,01} = 1,3325$	Показатель преломления раствора $n_{0,001} = 1,3325$	Показатель преломления раствора $n_{0,001} = 1,3325$			

Таблица 2

Номер образца	Показатель преломления чистого образца	Показатель преломления образца, помещенного в раствор CrCl_3 , при					
		$C=0,1$ моль/л, $t=2$ мин	$C=0,1$ моль/л, $t=10$ мин	$C=0,01$ моль/л, $t=2$ мин	$C=0,01$ моль/л, $t=10$ мин	$C=0,001$ моль/л, $t=2$ мин	$C=0,001$ моль/л, $t=10$ мин
1	1,408	1,399	1,378	1,361	1,360	1,340	1,339
2	1,410	1,393	1,385	1,366	1,355	1,340	1,339
3	1,410	1,399	1,373	1,376	1,357	1,350	1,339
4	1,410	1,397	1,379	1,368	1,358	1,343	1,339
	$\bar{n} = 1,4095$	$\bar{n} = 1,379$	$\bar{n} = 1,368$	$\bar{n} = 1,3575$	$\bar{n} = 1,343$	$\bar{n} = 1,339$	
	Показатель преломления раствора $n_{0,1} = 1,3365$	Показатель преломления раствора $n_{0,01} = 1,332$	Показатель преломления раствора $n_{0,001} = 1,332$	Показатель преломления раствора $n_{0,001} = 1,332$			

Был проведен полный спектральный анализ чистого гидрогеля во всем возможном диапазоне измерений. На основе анализа полного спектра (рис. 3) можно выделить диапазон, в котором коэффициент пропускания (τ) полимера максимален: так, большая часть ближнего ИК-диапазона непригодна для использования (полимер перестает быть прозрачным для света на этом участке), наиболее перспективным будет являться видимый участок спектра.

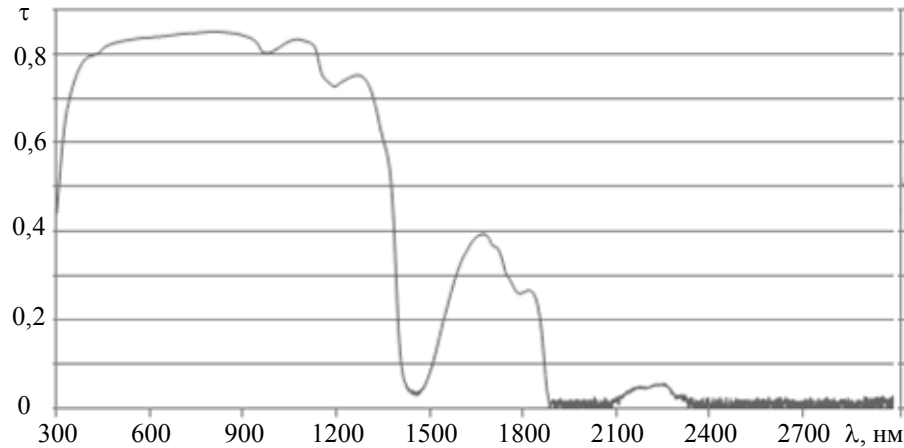


Рис. 3

В диапазоне 300...800 нм коэффициент пропускания измерялся с шагом 0,5 нм. На рис. 4 представлен график зависимости $\tau(\lambda)$ для акрилового гидрогеля, помещенного в раствор CoCl_2 . Как видно из графика, коэффициент пропускания чистого полимера в видимом участке спектра находится в интервале от 0,8 до 0,9, что позволяет его использовать в качестве селективного слоя в интегрально-оптическом сенсоре.

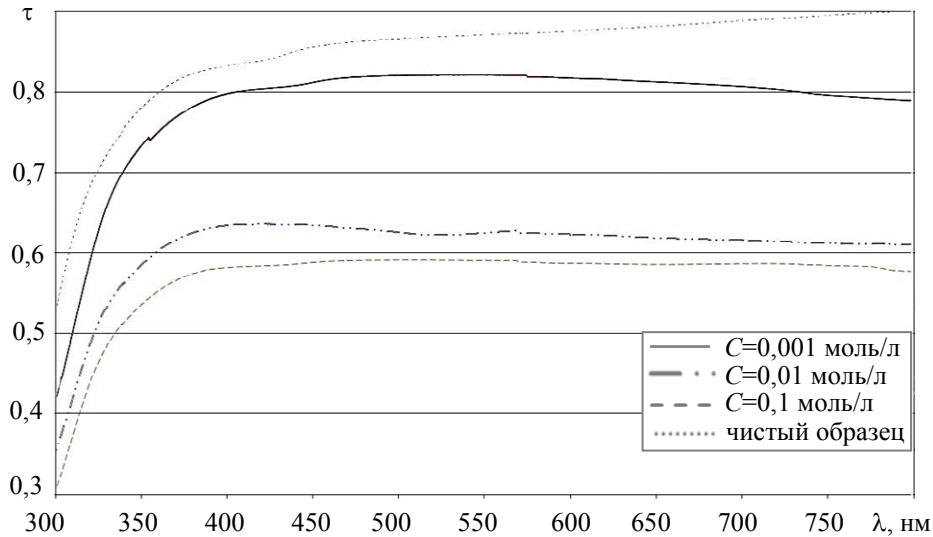


Рис. 4

Результаты исследования оптических свойств акрилового гидрогеля показывают, что показатель преломления и коэффициент пропускания материала изменяются в процессе поглощения ионов-загрязнителей из водных растворов хлоридов кобальта и хрома (III), находящихся в контакте с гидрогелем. При этом материал остается прозрачным в видимой области спектра оптического излучения, что обуславливает возможность его использования в оптоэлектронных системах индикации изменений концентрации примесей в различных солевых растворах поливалентных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burke C. S., Strb̄nik O., McEvoy H. M., MacCraith B. D.* Planar optical sensors and evanescent wave effects // *Optical Chemical Sensors*. 2006. Ch. 10. P. 193—215.
2. *Mohr G. J.* Polymers for optical sensors // *Optical Chemical Sensors*. 2006. Ch. 15. P. 297—321.
3. *Успенская М. В., Кабакова М. М., Сиротинкин Н. В.* Влияние условий синтеза на кинетические параметры реакции сополимеризации и свойства тетразолсодержащего гидрогеля // *Пластические массы*. 2007. № 12.
4. *El-Hamshary H., El-Garawany M., Assubaie N., Al-Eed M.* Synthesis of poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) hydrogels and their application in heavy metal removal // *J. Appl. Polymer. Sci.* 2003. Vol. 89, N 9. P. 2522—2526.
5. *Филиппова О. Е.* „Восприимчивые“ полимерные гели // *Высокомолекулярные соединения*. 2000. Т. 42С, № 12. С. 2328—2352.
6. *Дубровский С. А., Казанский К. С.* Термодинамические основы применения сильнонабухающих гидрогелей в качестве влагоабсорбентов (обзор) // *Высокомолекулярные соединения*. 1993. Т. 35Б, № 10. С. 1712—1721.
7. *Успенская М. В., Сиротинкин Н. В., Горский В. А., Голощанов Ю. Г.* Композиции на основе акрилатных сополимеров и фуллеренов // *Журн. полимерной химии*. 2006. Т. 79, вып. 5. С. 870—872.

Сведения об авторах

- Алексей Леонидович Итин** — аспирант; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: ialexey@bk.ru
- Сергей Борисович Лукин** — канд. техн. наук, доцент; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники; E-mail: lukin@mail.ifmo.ru
- Майя Валерьевна Успенская** — д-р техн. наук, доцент; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра информационных технологий топливно-энергетического комплекса; E-mail: mv_uspenskaya@mail.ru
- Валерий Сергеевич Соловьев** — аспирант; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра информационных технологий топливно-энергетического комплекса; E-mail: solovievvs@gmail.com

Рекомендована кафедрой
твердотельной оптоэлектроники

Поступила в редакцию
03.10.11 г.