

07

## **Влияние относительной влажности среды на оптические и волноводные характеристики тонких хитозановых пленок**

© С.С. Вознесенский, А.А. Сергеев, А.Ю. Мироненко,  
С.Ю. Братская, В.А. Колчинский

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного  
отделения РАН, Владивосток

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток

E-mail: vss@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 17 августа 2011 г.

Исследованы оптические характеристики пленок различных ионных форм хитозана, их взаимная корреляция. Методами спектральной эллипсометрии и модовой спектроскопии установлено, что оптические характеристики хитозана зависят от уровня относительной влажности окружающей среды. Показано, что для всех образцов характерны пороговые значения относительной влажности, при которой происходит изменение оптических характеристик. Полученные данные позволяют рассматривать хитозан как материал, оптические свойства которого могут контролироваться уровнем относительной влажности окружающей среды.

Измерение относительной влажности окружающей среды необходимо для широкого круга прикладных задач, таких как метеорологические наблюдения, химическая и пищевая индустрия, сельское хозяйство, промышленное производство. Развитие технологий оптической сенсорики привело к созданию нового класса недорогих оптических сенсоров с высокой чувствительностью [1–3]. По сравнению с электронными аналогами такие сенсоры обладают рядом преимуществ: малые размеры и вес, устойчивость к воздействию сильных электромагнитных полей, коррозионная устойчивость. Конструктивно такой сенсор представляет собой оптический волновод с чувствительным слоем [4]. Изменение физических и/или химических параметров окружающей среды приводит к изменению физических характеристик чувствительного слоя, что формирует оптический отклик.

Перспективным классом веществ для создания чувствительного слоя являются полимерные материалы, структурные цепочки которых позволяют удерживать большое количество молекул. Кроме того, возможность модификации физических и химических характеристик полимеров существенно расширяет области их использования [5].

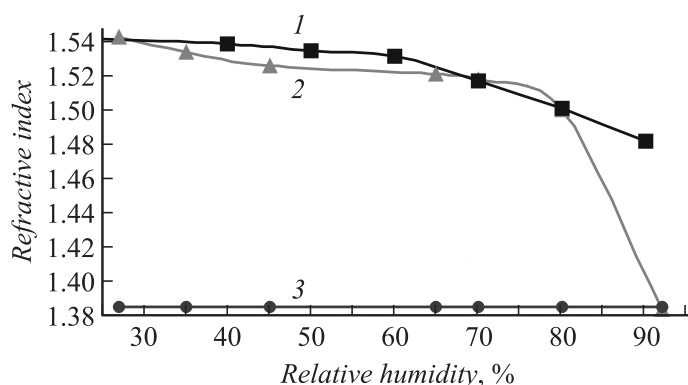
В данной работе использовался хитозан производства ОАО „Биопрогресс“ (молекулярная масса 500 kDa, степень деацелирования 80.5%), который для получения необходимой концентрации (1–5%) растворялся в растворе уксусной (ацетат) или лимонной (цитрат) кислоты при мольном соотношении  $-\text{NH}_2/-\text{COOH}$  (1:2).

Пленки наносились на подложки из фторида магния (показатель преломления  $n = 1.385$ ) площадью  $50 \times 10 \text{ mm}^2$ . Для нанесения пленок однородной толщины использовался спин-коатер (Laurell WS-400B-6NPP-LITE, США). Раствор полимера равномерно распределялся по подложке, вращавшейся при скоростях 500–4000 rpm (в зависимости от требуемой толщины пленки) в течение двух минут. Толщина пленок контролировалась методом атомно-силовой микроскопии.

Показатель преломления пленок хитозана определялся эллипсометром „Эллипс 1891-САГ“ (Новосибирск, Россия) в диапазоне длин волн 400–1050 nm с шагом сканирования 1 nm. Для определения степени влияния относительной влажности воздуха на показатель преломления пленки, камера эллипсометра герметизировалась, а необходимый уровень влажности создавался водными растворами серной кислоты различной концентрации. Значение относительной влажности измерялось гигрометром Testo 635 (Германия).

Волноводные характеристики пленок исследовались методом модовой спектроскопии [6]. Образец с призмным элементом связи ( $n_p = 1.764121$ ,  $\beta = 59^\circ$ ) помещался на гониометрическую платформу, позволяющую подбирать угол ввода излучения с точностью  $0.01^\circ$ . Источником излучения служил лазерный модуль мощностью 50 mW с длиной волны  $\lambda = 650 \text{ nm}$ . В качестве приемника излучения использовались измеритель мощности лазерного излучения Newport 2935c и профилометр Newport LBP. При определении относительной влажности на волноводные характеристики хитозановых пленок установка помещалась в герметичную камеру. Уровень относительной влажности создавался водными растворами серной кислоты различной концентрации.

Исследование зависимости показателя преломления хитозана от относительной влажности проводилось для трех образцов каждой



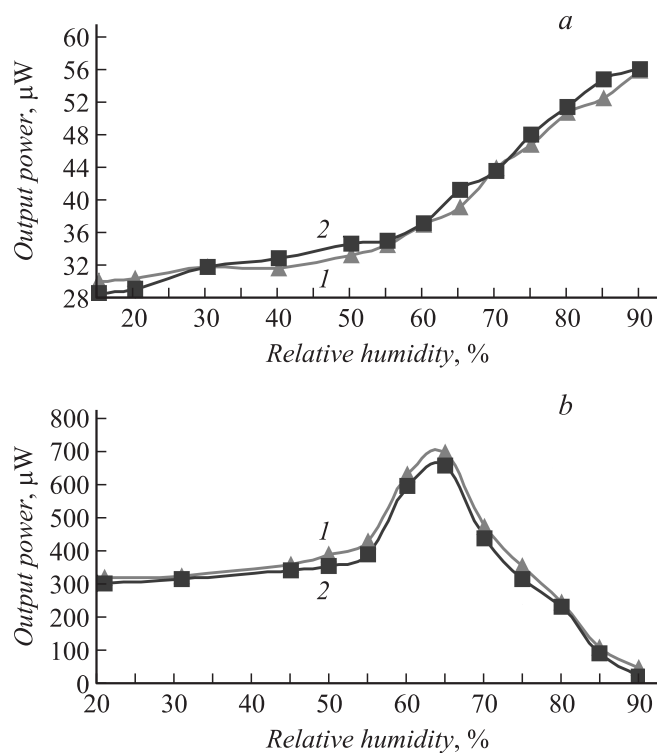
**Рис. 1.** Дисперсионные характеристики показателя преломления материалов пленок и подложек при различном значении относительной влажности: 1 — ацетат хитозана, 2 — цитрат хитозана, 3 — фторид магния.

ионной формы (цитрат и ацетат) для рабочей длины волны  $\lambda = 650$  nm. Отклонения по толщине пленок не превышали 0.1%. Полученные зависимости показателя преломления материала пленок и подложек от уровня относительной влажности окружающей среды представлены на рис. 1.

Повышение уровня относительной влажности приводит к уменьшению показателя преломления как ацетата, так и цитрата хитозана. Изменение показателя преломления пленок хитозана имеет четко выраженный нелинейный характер. При этом наблюдаются пороговые значения влажности, при которых происходит увеличение скорости изменения показателя преломления. Для ацетата хитозана такое значение относительной влажности составляет 55%, а для цитрата хитозана — 75%. По-видимому, данные значения являются нижним пределом, при котором начинают существенно проявляться гидрофильные свойства хитозана.

Из графиков на рис. 1 видно, что использование подложки из фторида магния позволяет реализовать волноводный режим распространения излучения в широком диапазоне значений относительной влажности.

Возможность структурных изменений в результате сорбции соды в пленках гидрофильных полимеров, получаемых испарением растворителя, была отмечена рядом хитозана [8]. В нашем случае на



**Рис. 2.** Оптический отклик волноводов на изменение уровня относительной влажности (1 — сорбция, 2 — десорбция): *a* — ацетат хитозана, *b* — цитрат хитозана.

оптические свойства плоского волновода на основе хитозановой пленки, в первую очередь, влияют изменение эффективной оптической толщины и показателя преломления пленки вследствие изменения ее структуры при сорбции воды [7].

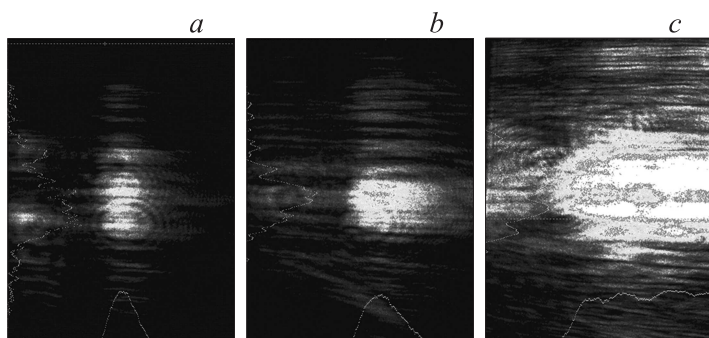
Для цитрата и ацетата хитозана на рис. 2 приведены полученные величины оптического отклика при различных уровнях относительной влажности окружающей среды, для случаев сорбции и десорбции молекул воды хитозановой пленкой. Измерения проводились в диапазоне относительной влажности 15–90% с шагом 5%.

В случае ацетата хитозана выходная мощность увеличивается при повышении влажности. При этом имеются два участка, на которых изменение выходной мощности пропорционально изменению относительной влажности. На первом участке, соответствующем диапазону относительной влажности 15–55%, увеличение выходной мощности составляет 0.027 dB на процент относительной влажности. При значении относительной влажности  $\approx 55\%$ , при котором начинают существенно проявляться гидрофильные свойства хитозана, увеличение выходной мощности составляет 0.063 dB на процент относительной влажности. Графики сорбции и десорбции для ацетата хитозана имеют практически идентичный характер. Отличия в значениях выходной мощности не превышают 4.5%.

В случае цитрата хитозана зависимость оптического отклика от относительной влажности имеет сложный характер, что ограничивает детектируемый диапазон значений относительной влажности. Можно выделить несколько участков значений относительной влажности, на которых оптический отклик имеет линейную зависимость от относительной влажности. Особый интерес представляет участок значений относительной влажности 70–90%, на котором показатель преломления волноводного слоя стремится к показателю преломления подложки, что приводит к резкому уменьшению оптического отклика со скоростью порядка  $-1$  dB на процент относительной влажности. Отклонения в значениях для кривых сорбции и десорбции в случае цитрата хитозана достигают 10%.

Полученные результаты представляют особый интерес для повышения чувствительности датчиков относительной влажности, особенно для случая ацетата хитозана. Так, в [5] отмечено, что при нанесении пленки ацетата хитозана на безоболочечное волокно возможно достижение оптического отклика порядка 0.01 dB на процент относительной влажности. Основное отличие данной работы от результатов, представленных в [5], заключается в способе формирования оптического отклика. В первом случае отклик на изменение относительной влажности формируется за счет мод утечки, что снижает чувствительность сенсоров такого рода. В нашем случае чувствительным элементом является непосредственно волновод, который при изменении влажности изменяет свои характеристики (показатель преломления, толщина).

Изменение условий распространения волноводного излучения при повышении влажности подтверждается исследованиями профиля резонансной  $m$ -линии  $TE_0$ -моды (рис. 3). Исследования показали, что



**Рис. 3.** Зависимость модового спектра волновода на основе ацетата хитозана от уровня относительной влажности окружающей среды: *a* — 15%; *b* — 55%; *c* — 90%.

при повышении относительной влажности модовый спектр волновода растягивается по обеим осям с сохранением центрального максимума.

Поскольку в наших экспериментах при повышении относительной влажности угол возбуждения волноводной  $TE_0$ -моды не изменялся, то можно сделать вывод, что области контакта призм ввода/вывода были экранированы от воздействия влажности и оптические характеристики пленки в этих областях не изменялись. Полученная зависимость изменения профиля резонансной  $m$ -линии  $TE_0$ -моды от уровня относительной влажности окружающей среды также обусловлена двумя основными факторами: изменением показателя преломления и изменением толщины пленки в области контакта волновода с окружающей средой. Причем, такое поведение характерно как для ацетата, так и для цитрата хитозана. Аналогичное изменение характеристик покрытий хитозана на твердой поверхности вследствие набухания ранее исследовалось методом „in situ“ эллипсометрии и описано в [10].

Оптические характеристики волноводов на основе ацетата хитозана и цитрата хитозана радикально отличаются, особенно при превышении характерных пороговых значений относительной влажности. Необходимо отметить, что ранее было замечено влияние природы противоиона на физико-химические свойства хитозана [8], в том числе на пленкообразующие свойства [11]. Различия в структуре пленок, формируемых из растворов хитозанов в различных ионных формах,

также подтверждаются результатами широкоугольной рентгеновской дифракции, показавшими, что степень кристалличности пленок ацетата хитозана заметно выше, чем пленок цитрата [12].

Проведенные исследования показали, что уровень относительной влажности окружающей среды оказывает существенное влияние на оптические характеристики ионных форм хитозана и пленочных волноводов на их основе, выражающемся в изменении условий волноводного распространения излучения. Эффект заключается в уменьшении показателя преломления материала и изменении величины оптических потерь при распространении волноводной  $TE_0$ -моды. Полученные результаты позволяют рассматривать ионные формы хитозана как перспективный материал, оптические свойства которого могут контролироваться уровнем относительной влажности окружающей среды.

## Список литературы

- [1] *Ligler F., Taitt R.* // *Optical Biosensors: Present and Future*. Amsterdam: Elsevier, 2002. Ch. 7.
- [2] *Kang J.D., Kim W., Bae B., Park H., Jung B.H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87.
- [3] *Howley R., MacCraith B., O'Dwyer K., Kirwan P., McLoughlin P.* // *Vibr. Spectrosc.* 2003. V. 31. P. 271–278.
- [4] *Yeo T.L., Grattan K.T.V.* // *Sens. and Act. A.* 2008. V. 144. P. 280–295.
- [5] *Mathew J., Thomas K.J., Nampoori V.P.N., Radhakrishnan P.* // *Sens. & Trans.* 2007. V. 84. P. 1633–1640.
- [6] *Tamir T.* // *Integrated Optics*. Berlin: Springer, 1975. P. 100.
- [7] *Corres J.M., Arregui F.J., Matias I.R.* // *Sens. and Act. B.* 2007. V. 122 (2). P. 442–449.
- [8] *Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П.* // *Хитин и хитозан: Получение, свойства, применение*. М.: Наука, 2002. С. 254–279.
- [9] *Папков С.П., Файнберг Э.З.* // *Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой*. М.: Химия, 1976. С. 232.
- [10] *Brayskaya S., Marinin D., Simon F., Synytska A., Zschoche S., Busscher H.J., Jager D., van der Mei H.C.* // *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. N 9. P. 2960–2968.
- [11] *Tanigawa J., Miyoshi N., Sakurai K.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 110 (1). P. 608–615.
- [12] *Onsoyen E., Skaugrud O.* // *J. Chem. Tech. Biotech.* 1990. V. 49 (4). P. 395–404.