



УДК 544.72.023.221:[678.744.335+661.682]

## ТОНКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Д. В. САПСАЛЁВ<sup>1)</sup>, Г. Б. МЕЛЬНИКОВА<sup>1),2)</sup>, В. А. ЛАПИЦКАЯ<sup>2)</sup>, Т. Н. ТОЛСТАЯ<sup>2)</sup>,  
Т. А. КУЗНЕЦОВА<sup>2)</sup>, Д. А. КОТОВ<sup>3)</sup>, С. А. ЧИЖИК<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,  
ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск, Беларусь

<sup>3)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск, Беларусь

Оптимизированы методики формирования тонких полимерных пленок на основе полиметилметакрилата и композиционных покрытий с наночастицами диоксида кремния на стеклянных и кремниевых подложках, исследованы их структурные характеристики методом атомно-силовой микроскопии. Описано влияние введения

### Образец цитирования:

Сапсалёв ДВ, Мельникова ГБ, Лапицкая ВА, Толстая ТН, Кузнецова ТА, Котов ДА, Чижик СА. Тонкие композиционные пленки полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2021;2:36–49.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-36-49>

### For citation:

Sapsaliou DV, Melnikova GB, Lapitskaya VA, Tolstaya TN, Kuznetsova TA, Kotov DA, Chizhik SA. Thin composite polymethyl methacrylate films with silicon dioxide nanoparticles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2021; 2:36–49. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-36-49>

### Авторы:

**Дмитрий Владимирович Сапсалёв** – аспирант кафедры химии факультета естествознания. Научный руководитель – Г. Б. Мельникова.

**Галина Борисовна Мельникова** – кандидат технических наук, доцент; доцент кафедры химии, заместитель декана по научной работе факультета естествознания<sup>1)</sup>, старший научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем<sup>2)</sup>.

**Василина Александровна Лапицкая** – научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

**Татьяна Николаевна Толстая** – научный сотрудник лаборатории нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

**Татьяна Анатольевна Кузнецова** – кандидат технических наук, доцент; заместитель заведующего лабораторией нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

**Дмитрий Анатольевич Котов** – кандидат технических наук, доцент; директор инженерно-образовательного центра «Изovac-БГУИР», доцент кафедры микро- и нанoeлектроники факультета радиотехники и электроники.

**Сергей Антонович Чижик** – академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор; заведующий лабораторией нанопроцессов и технологий отделения теплообмена и механики микро- и наноразмерных систем.

### Authors:

**Dmitry V. Sapsaliou**, postgraduate student at the department of chemistry, faculty of natural sciences.

[dsapsalev@list.ru](mailto:dsapsalev@list.ru)

**Galina B. Melnikova**, PhD (engineering), docent; associate professor at the department of chemistry and deputy dean for scientific work, faculty of natural sciences<sup>a</sup>, senior researcher at the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems<sup>b</sup>.

[galachkax@gmail.com](mailto:galachkax@gmail.com)

**Vasilina A. Lapitskaya**, researcher at the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.

[vasilinka.92@mail.ru](mailto:vasilinka.92@mail.ru)

**Tatyana N. Tolstaya**, researcher at the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.

[tolstaya.tn@yandex.ru](mailto:tolstaya.tn@yandex.ru)

**Tatyana A. Kuznetsova**, PhD (engineering), docent; deputy head of the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.

[kuzn06@mail.ru](mailto:kuzn06@mail.ru)

**Dmitrii A. Kotov**, PhD (engineering), docent; director of the engineering and educational center «Izovac-BSUIR» and associate professor at the department of micro- and nanoelectronics, faculty of radioengineering and electronics.

[kotov@bsuir.by](mailto:kotov@bsuir.by)

**Sergei A. Chizhik**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (engineering), full professor; head of the laboratory of nanoproceses and technologies, department of heat exchange and mechanics of micro- and nanosised systems.

[chizhik\\_sa@tut.by](mailto:chizhik_sa@tut.by)





наночастиц диоксида кремния и их содержания на структуру и смачиваемость сформированных композиционных покрытий. Приведены экспериментальные данные, доказывающие, что встраивание наночастиц SiO<sub>2</sub> в структуру полимерной матрицы полиметилметакрилата приводит к изменениям параметров шероховатости покрытий.

**Ключевые слова:** полиметилметакрилат; тонкие нанокomпозиционные пленки; спин-коутинг; атомно-силовая микроскопия; наночастицы диоксида кремния.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Энергетические и ядерные процессы и технологии», подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» (задание 2.25).

## THIN COMPOSITE POLYMETHYL METHACRYLATE FILMS WITH SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES

D. V. SAPSALIOU<sup>a</sup>, G. B. MELNIKOVA<sup>a,b</sup>, V. A. LAPITSKAYA<sup>b</sup>, T. N. TOLSTAYA<sup>b</sup>,  
T. A. KUZNETSOVA<sup>b</sup>, D. A. KOTOV<sup>c</sup>, S. A. CHIZHIK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,  
18 Savieckaja Street, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus,  
15 P. Broŭki Street, Minsk 220072, Belarus

<sup>c</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
6 P. Broŭki Street, Minsk 220013, Belarus

Corresponding author: D. V. Sapsaliou (dsapsalev@list.ru)

Techniques for the formation of thin polymer films based on polymethyl methacrylate and composite coatings with silicon dioxide nanoparticles on glass and silicon substrates have been optimised, and their structural characteristics have been studied by atomic force microscopy. The effect of the introduction of silicon dioxide nanoparticles and their content on the structure and wettability of the formed composite coatings is described. Experimental data are presented which prove that the incorporation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles into the structure of the polymethyl methacrylate polymer matrix leads to changes in the roughness parameters of the coatings.

**Keywords:** polymethyl methacrylate; thin nanocomposite films; spin-coating; atomic force microscopy; silicon dioxide nanoparticles.

**Acknowledgements.** The investigation was performed within the state program of scientific research for 2021–2025 «Energy and nuclear processes and technologies», subprogram «Energy processes and technologies» (assignment 2.25).

### Введение

Загрязнение окружающей среды неочищенными или частично очищенными промышленными сточными водами, содержащими различные тяжелые металлы, токсичные органические соединения, микробные патогены и т. д., является глобальной проблемой [1]. Широкий спектр возможных токсичных примесей (при совместном присутствии), требующих количественного контроля их содержания в воде, обуславливает необходимость разработки усовершенствованных сенсорных систем, обладающих низкими пределами обнаружения и высокой селективностью по отношению к определенным ионам. Для решения задачи конструирования датчиков анализа качества воды перспективными являются оптические полимерные материалы [2–5], например силиконы, поливинилхлорид, полистирол, полисахариды, полиакрилаты, полиакриламиды, полиимины, полигликоли и др. [6–8], свойствами которых можно управлять в широких пределах.

Полиметилметакрилат (ПММА) – один из наиболее востребованных материалов для оптических датчиков, представляющий собой бесцветный аморфный полимер, относящийся к термопластам [9]. Сконструированные на его основе оптические сенсоры занимают особое место среди химических сенсоров. Они обладают значительной механической прочностью и химической стойкостью, имеют высокие аналитические параметры. Принцип их работы основан на химическом взаимодействии определяемых веществ с хромофорными реагентами. В результате наблюдается изменение цвета объекта, которое оценивается инструментально с применением оптических методов детектирования [10]. Так, на основе ПММА с иммобилизованными реагентами созданы чувствительные элементы химических сенсоров, селективные по отношению к ионам тяжелых металлов, например ванадия [11].



Возможность использования ПММА в качестве материала для изготовления оптических сенсорных систем обусловлена удачным сочетанием его физических характеристик, важнейшей из которых является исключительно высокая прозрачность в широком диапазоне длин волн, включающем ультрафиолет, видимый свет и часть ближней ИК-области спектра [9]. В интервале длин волн  $\lambda = 360\text{--}2000$  нм светопропускание составляет до 92 %. Кроме того, ПММА характеризуется высокой химической стойкостью (инертен по отношению к разбавленным растворам минеральных и органических кислот, спиртам, маслам, жирам, воде) [9; 12].

Несмотря на перечисленный выше ряд физико-химических параметров, обуславливающих применение ПММА для решения разнообразных прикладных задач, существует необходимость модификации данного полимерного материала в целях расширения областей его практических приложений. Это объясняется гидрофобностью ПММА и отсутствием реакционноспособных групп на его поверхности. Одним из путей решения указанных проблем является модификация ПММА с использованием физических, а также химических методов и их комбинаций [13].

Среди наиболее перспективных методов функционализации следует отметить модификацию полимерной структуры неорганическими наночастицами, например наночастицами металлов и их оксидов, диоксида кремния [14–16], углеродными нанотрубками [17], графеном [18], фуллеренами [19] и др. Такой тип модификации позволяет варьировать характеристики формируемого композиционного материала в достаточно широком диапазоне с сохранением свойств как неорганических (твердость, температурная и химическая стойкость), так и полимерных (пластичность, устойчивость к действию окружающей среды) компонентов нанокompозита.

Технология Ленгмюра – Блоджетт обеспечивает создание пленок на основе различных органических и полимерных соединений с контролируемой структурой и воспроизводимое получение моно- и мультислойных покрытий [20]. Метод спин-коутинга также дает возможность формировать тонкие пленки различного типа с контролируемой толщиной [21].

Стандартный метод оценки комплекса физико-механических свойств нанокompозиционных пленок – атомно-силовая микроскопия (АСМ). Данный метод позволяет на наноуровне выявлять изменения на поверхности полимерного материала, вызванные введением наноразмерного модификатора. По результатам исследований методом АСМ возможно оценить влияние того или иного наномодификатора на структуру и механические свойства полимерного материала [22].

Таким образом, одной из актуальных задач материаловедения является поиск новых и совершенствование существующих методик формирования наноструктурированных покрытий на основе ПММА с заранее заданными свойствами, позволяющих осуществлять контроль за составом и структурой получаемых пленок в целях их дальнейшего практического применения.

Цель работы – формирование тонких наноструктурированных покрытий составов ПММА и ПММА с наночастицами  $\text{SiO}_2$  для оптических датчиков.

## Материалы и методы исследования

Формирование тонких полимерных слоев на основе ПММА проводили на кремниевых и стеклянных подложках методами полива и спин-коутинга.

Очистку и активацию подложек осуществляли тремя способами: обезжириванием этиловым спиртом; обработкой поверхности низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда (ПДБР); гидрофилизацией в пероксидно-аммиачной смеси. Размер кремниевых подложек составлял  $1,0 \times 1,5$  см, стеклянных –  $2,5 \times 2,5$  см. Кремниевые подложки (ориентация 111) характеризуются минимальным значением шероховатости (среднеарифметическая ( $R_a$ ) шероховатость равна 0,1 нм, среднеквадратичная ( $R_q$ ) – 0,2 нм). Этим обусловлено их использование при оценке структуры формируемых покрытий методом АСМ. Применение в качестве подложек предметных стекол целесообразно при изучении оптических свойств покрытий.

Гидрофилизацию кремниевых и стеклянных подложек, используемых для получения контрольных образцов, проводили в растворе, состоящем из 2 мл раствора пероксида водорода (30 %), 2 мл водного раствора аммиака (25 %) и 10 мл дистиллированной воды. Подложки выдерживали в гидрофилизаторе при температуре 80 °С в течение 10 мин.

Обработку подложек низкотемпературной ПДБР выполняли на протяжении 1 мин, при этом мощность источника плазмы составляла 10–30 Вт, расстояние от источника до образца равнялось 20 мм.

Формирование тонких слоев осуществляли из растворов ПММА ( $M \sim 10\,000$ ) (Sigma-Aldrich, США) в хлороформе с концентрациями 0,5 и 1 мг/мл.

В целях получения пленок с развитой поверхностью в состав полимерных покрытий вводили неорганические наночастицы. Для этого раствор ПММА с концентрацией 1 мг/мл смешивали с суспензией



наночастиц  $\text{SiO}_2$  ( $d = 10\text{--}20$  нм) (*Sigma-Aldrich*) в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл в различных объемных соотношениях, после чего формировали композиционные полимерные пленки методами спин-коутинга и полива. В результате были получены суспензии полимера с наночастицами диоксида кремния в следующих мольных соотношениях:  $1,7 \cdot 10^2$ ;  $3,3 \cdot 10^2$ ;  $5,0 \cdot 10^2$ ;  $6,7 \cdot 10^2$  моль из расчета на 1 моль ПММА (далее по тексту указано только содержание наночастиц  $\text{SiO}_2$ ).

Для реализации метода спин-коутинга аликвоту раствора объемом 8 мкл прикапывали на подложки, вращающиеся со скоростью 2400 об/мин. Для удаления растворителя вращение не прекращали в течение 2 мин.

Формирование покрытий методом полива заключалось в равномерном распределении фиксированного объема раствора (8 мкл) по всей площади планарной подложки ( $1,5 \text{ см}^2$ ) и последующей сушке на воздухе.

Исследования структуры поверхности монослоев проводили на АСМ-микроскопе Dimension FastScan (*Bruker*, США) в режиме PeakForce Tapping QNM и АСМ-микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием кремниевых кантилеверов NSC11A (средняя жесткость – 3 Н/м, радиус кривизны – не более 10 нм) (*Mickromasch*, Эстония).

Гидрофильные свойства поверхности оценивали на основании измерения краевого угла смачивания (КУС) по двум рабочим жидкостям – воде и диодметану – на установке DSA 100E (*Krüss*, Германия). В этом случае КУС определяли построением касательной в трехфазной точке: жидкость – подложка – воздух (метод лежащей капли). Значения удельной поверхностной энергии рассчитывали по модели Оуэнса – Вендта – Рабеля – Кьельбле.

## Результаты и их обсуждение

**Выбор способа предварительной подготовки подложки и метода формирования покрытий.** Результаты исследований методом АСМ показали, что предварительное обезжиривание подложек этиловым спиртом приводит к формированию неоднородных невоспроизводимых структур на исследуемых областях сканирования (рис. 1).

Для поверхности пленок ПММА, сформированных на обезжиренных кремниевых подложках из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом полива, характерна плотная структура со впадинами диаметром 800–1000 нм (см. рис. 1, а). Установлено наличие в составе пленки единичных конгломератов размером до 1,9 мкм. Значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  образцов возрастают по сравнению с таковыми подложки до 2,96 и 4,85 нм соответственно (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм).

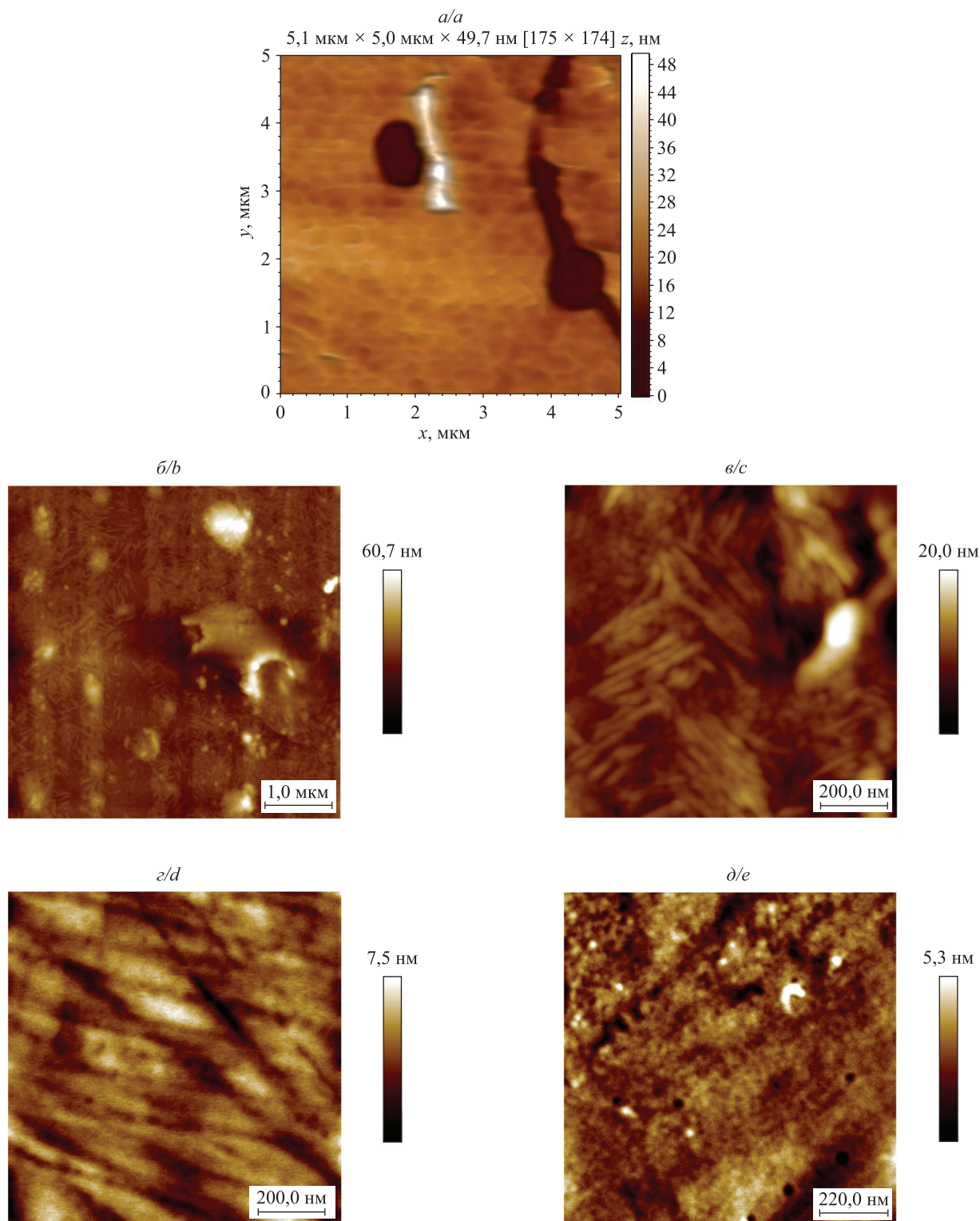
Тонкие пленки ПММА, полученные на поверхности обезжиренного стекла из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом полива, имеют неоднородную структуру. Установлено наличие конгломератов (см. рис. 1, б, в), которые представляют собой глобулы диаметром от 20 до 500 нм, образованные, по всей видимости, макромолекулами ПММА. В состав пленок также входят разветвленные звездообразные структуры, характерные для ПММА, с четко выраженными волокнами. В поперечном сечении диаметр волокон в среднем составляет 20–40 нм, размер узлов, которые могут представлять собой ядро полимерной структуры, достигает 70 нм (см. рис. 1, в).

Структура пленок ПММА, сформированных на обезжиренных кремниевых пластинах и предметных стеклах из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом спин-коутинга, так же как и в случае покрытий, полученных методом полива, неоднородна на исследуемых областях сканирования (см. рис. 1, г, д).

Таким образом, предварительное обезжиривание подложек этиловым спиртом не позволяет сформировать однородные пленки ПММА методами полива и спин-коутинга. Для достижения данной цели необходимо применять методы более глубокой очистки подложек в сочетании с их дополнительной активацией, одним из которых является гидрофилизация.

Получение пленок ПММА методом полива на гидрофилизированных кремниевых подложках из раствора полимера в хлороформе с концентрацией 0,5 мг/мл приводит к формированию неоднородной структуры с древовидными образованиями, при этом значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  на области сканирования  $10 \times 10$  мкм составляют 4,25 и 6,10 нм, а на области сканирования  $5 \times 5$  мкм равны 1,21 и 1,69 нм соответственно. Отмечается образование конгломератов различных размеров и формы (рис. 2, а).

Увеличение концентрации ПММА до 1 мг/мл позволяет получить на гидрофилизированных кремниевых подложках более однородные плотные полимерные структуры по сравнению с пленками, сформированными на обезжиренных подложках. Значения шероховатости поверхности пленок ПММА на гидрофилизированном кремнии составляют:  $R_a = 1,82$  нм,  $R_q = 2,34$  нм (область сканирования –  $10 \times 10$  мкм);  $R_a = 0,67$  нм,  $R_q = 0,84$  нм (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм). При этом структура представлена в виде упорядоченных стержнеподобных волокон, ориентированных определенным образом относительно поверхности подложки (см. рис. 2, б).



*Рис. 1.* Структура пленок ПММА, сформированных на обезжиренных кремниевых пластинах (*a, z*) и предметных стеклах (*б, в, д*) из раствора с концентрацией 1 мг/мл методами полива (*a – в*) и спин-коутинга (*z, д*)  
*Fig. 1.* The structure of PMMA films formed on the degreased surface of silicon wafers (*a, d*) and glass slides (*b, c, e*) from solution with a concentration 1 mg/mL by watering (*a – c*) and spin-coating (*d, e*) methods

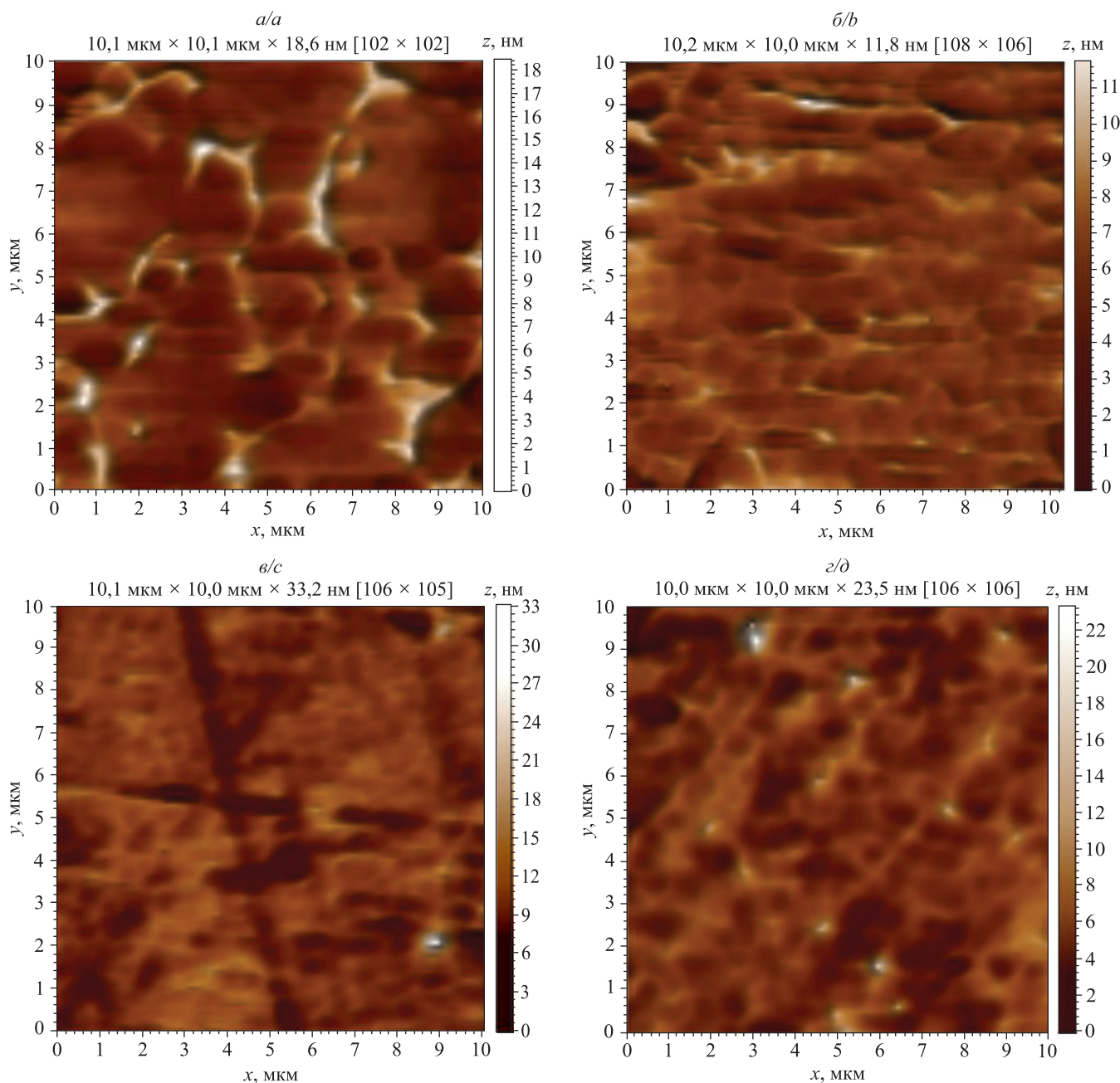


Рис. 2. АСМ-структура пленок ПММА, сформированных на гидрофилизированных кремниевых пластинах (а, б) и предметных стеклах (в, г) из растворов с концентрацией 0,5 мг/мл (а, в) и 1 мг/мл (б, г) методом полива

Fig. 2. AFM structure of PMMA films formed on hydrophilised silicon wafers (a, b) and glass slides (c, d) from solutions with a concentration 0.5 mg/mL (a, c) and 1 mg/mL (b, d) by watering method

Структура покрытий ПММА, полученных из растворов с концентрациями 0,5 и 1 мг/мл на поверхности гидрофилизированного стекла методом полива, более однородна по сравнению со структурой описанных выше пленок ПММА на обезжиренной поверхности подложки. Зафиксировано небольшое количество конгломератов размером от 100 до 500 нм (см. рис. 2, в, г). На области сканирования  $5 \times 5$  мкм для покрытий ПММА, полученных из растворов с концентрациями 0,5 и 1 мг/мл, также было установлено наличие плотной пленки, наноструктура которой имеет глобулярный характер. На области сканирования  $10 \times 10$  мкм значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  составляют 1,94 и 2,69 нм (концентрация исходного раствора – 1 мг/мл), 2,31 и 3,59 нм (0,5 мг/мл), а на области сканирования  $5 \times 5$  мкм равны 1,40 и 2,03 нм (1 мг/мл), 2,20 и 2,99 нм (0,5 мг/мл) соответственно.



Тот факт, что значения шероховатости  $R_a$  и  $R_q$  для пленок, полученных из раствора с концентрацией ПММА 0,5 мг/мл, оказываются большими, чем для поверхностей пленок, сформированных из более концентрированного раствора (1 мг/мл), объясняется различиями в их толщине. Более тонкие пленки (концентрация полимера – 0,5 мг/мл) в меньшей степени нивелируют шероховатость стекла, и, как следствие, дефекты подложки оказывают влияние на параметры  $R_a$  и  $R_q$  покрытия (см. рис. 2, в, з).

Для пленки, сформированной из раствора ПММА с концентрацией 1 мг/мл, на области сканирования  $10 \times 10$  мкм наблюдается направленность структуры (см. рис. 2, з), что обусловлено следующими факторами:

1) спецификой метода полива как методики формирования тонких пленок (направленное распределение раствора полимера по поверхности гидрофилизированной подложки, в результате чего происходит ориентация полимерных макромолекул на поверхности подложки с образованием как стержнеобразных, так и сферообразных структур);

2) значительным влиянием собственной шероховатости стекла на структуру наносимых на его поверхность покрытий.

В дальнейшем для формирования пленок применяли метод спин-коутинга, который в сочетании с предварительной очисткой и активацией подложек позволяет получать однородные нанопокрывтия. В качестве способа обработки подложек, помимо гидрофилизации, использовали низкотемпературную ПДБР.

Предварительная обработка подложек раствором гидрофилизатора, по сравнению с обезжириванием, обеспечила формирование более однородной поверхности пленок ПММА на стекле и кремнии. Для покрытий ПММА, полученных из растворов с концентрацией полимера 0,5 мг/мл методом спин-коутинга, характерно образование однородных структур на поверхности гидрофилизированных предметных стекол и кремниевых пластин (рис. 3).

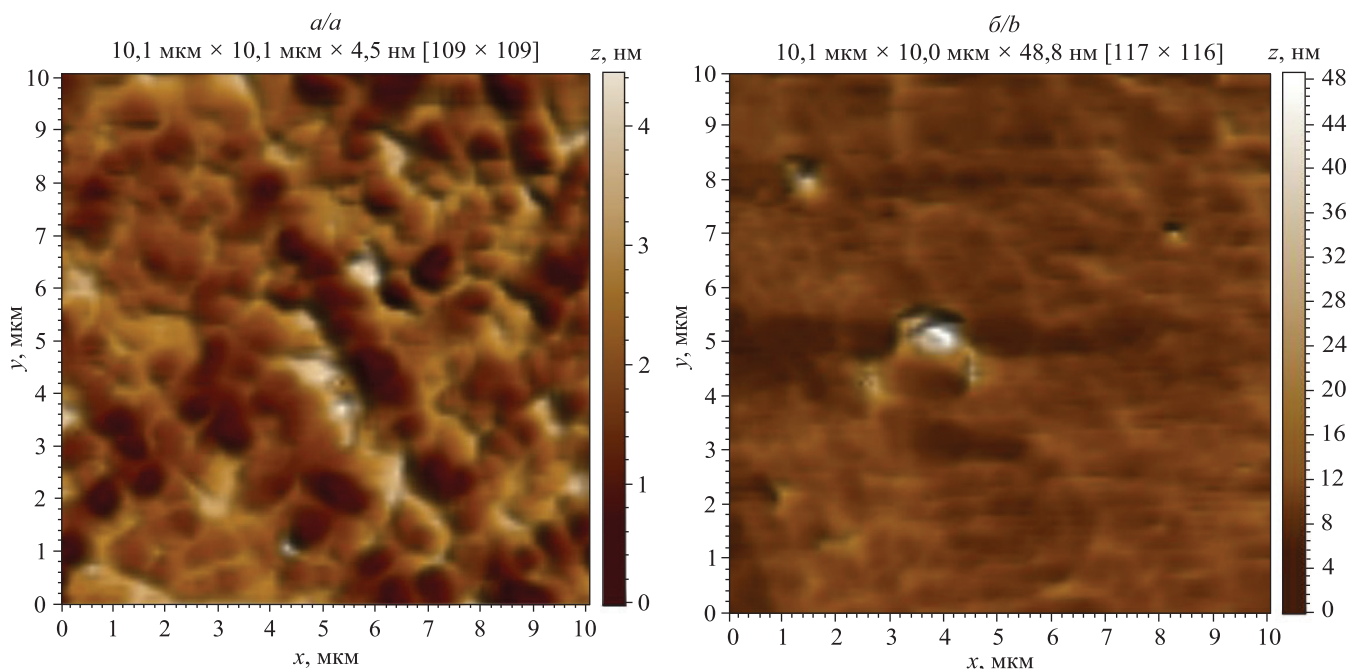


Рис. 3. АСМ-структура пленок ПММА, сформированных на гидрофилизированных предметных стеклах (а) и кремниевых пластинах (б) из раствора с концентрацией 0,5 мг/мл методом спин-коутинга

Fig. 3. AFM structure of PMMA films formed on hydrophilised glass slides (a) and silicon wafers (b) substrates from solution with a concentration 0.5 mg/mL by spin-coating method

В случае получения пленки на стекле тонкий слой ПММА позволяет в значительной степени нивелировать шероховатость поверхности подложки, тем самым формируя плотную развитую полимерную структуру ( $R_a = 0,89$  нм,  $R_q = 1,14$  нм на области сканирования  $5 \times 5$  мкм).

При получении пленок ПММА методом спин-коутинга на гидрофилизированных подложках из раствора с концентрацией 1 мг/мл наличие конгломератов сохраняется, как и в случае обезжиренных подложек (рис. 4, а, б). Обработка подложек ПДБР приводит к формированию однородной структуры пленок ПММА (см. рис. 4, в – е), что сказывается и на значениях параметров шероховатости.

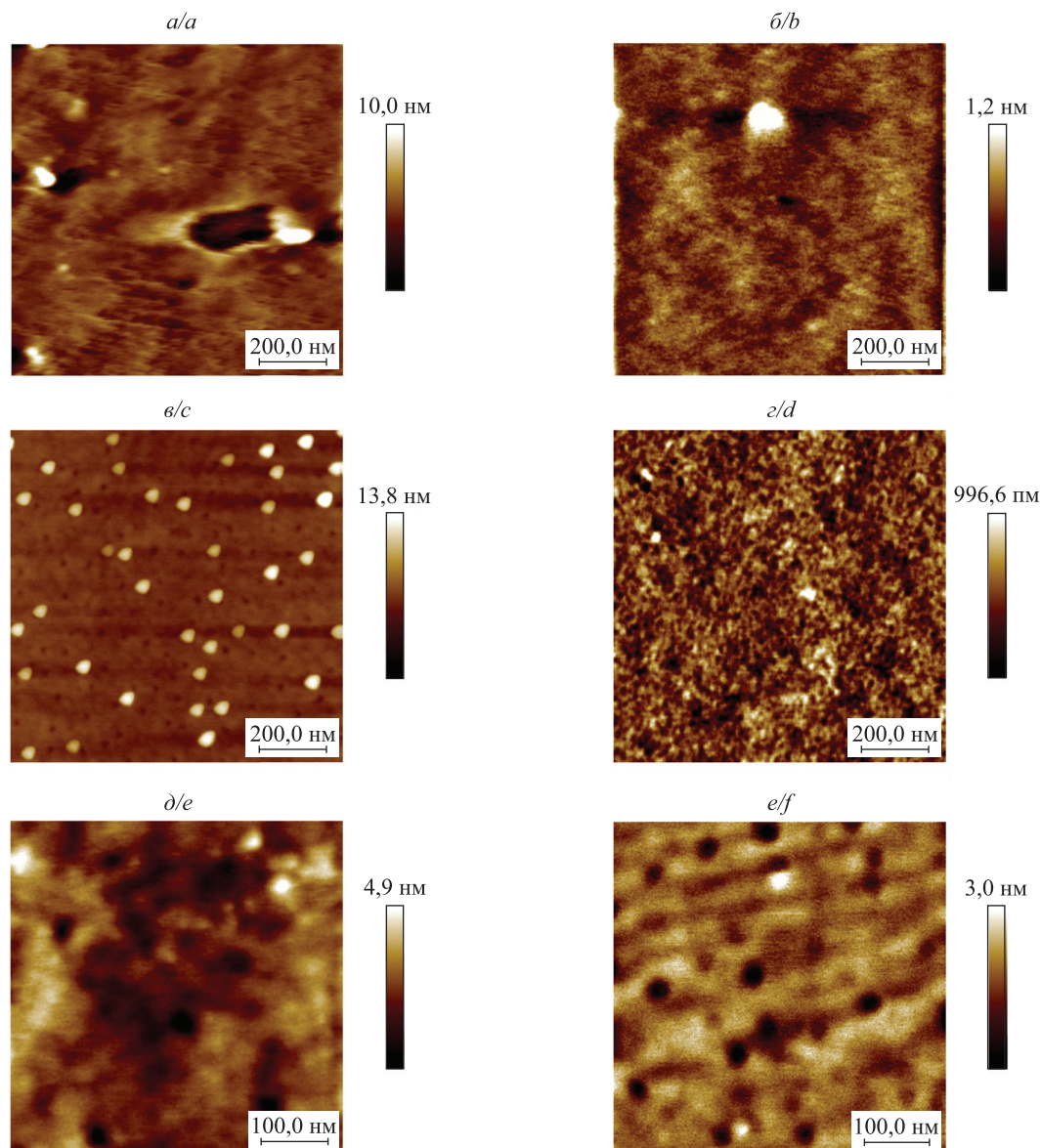


Рис. 4. АСМ-структура пленок ПММА, сформированных на гидрофилизированных (а, б) и обработанных ПДБР (в – е) предметных стеклах (а, в, д) и кремниевых пластинах (б, з, е) из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом спин-коутинга

Fig. 4. AFM structure of PMMA films formed on hydrophilised (a, b) and DBDP-treated (c – f) glass slides (a, c, e) and silicon wafers (b, d, f) from solution with a concentration 1 mg/mL by spin-coating method

Так, для пленок, полученных из раствора с концентрацией 1 мг/мл методом спин-коутинга на поверхности кремниевых подложек, предварительно обработанных данным способом, значения шероховатости составляют:  $R_a = 0,14$  нм,  $R_q = 0,26$  нм (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм). Установлено наличие полимерных глобул, диаметр которых не превышает 50 нм (см. рис. 4).

Обработка поверхностей стекла ПДБР приводит к формированию наряду с доменной структурой сферических конгломератов (см. рис. 4, в, д). На кремниевых подложках, как обработанных ПДБР, так и гидрофилизированных, наблюдается доменная структура покрытия (см. рис. 4, б, з, е).

Анализ данных АСМ-структуры покрытий ПММА на поверхности кремниевых и стеклянных подложек, сформированных методом спин-коутинга, позволяет заключить, что плотные однородные пленки ПММА были образованы в случае их получения методом спин-коутинга на предварительно гидрофилизированных или обработанных ПДБР подложках.





Более оптимальным способом предварительной очистки подложек авторы считают гидрофилизацию, так как воздействие ПДБР не позволяет обрабатывать одновременно всю площадь используемых подложек (диаметр факела – 1 см).

**Структура и свойства композиционных наноструктурированных пленок ПММА с наночастицами диоксида кремния, полученных методом спин-коутинга.** Известно, что при протекании процесса структурообразования в растворе молекулы полимера в разных растворителях приобретают различные формы [23]. Агрегация макромолекул при испарении растворителя приводит к разнообразию форм надмолекулярных структур вследствие различий в конформациях макромолекул. Характер этих структур, определяемый формой и размерами надмолекулярных образований с разными типами связей вдоль цепи и между соседними цепями, оказывает существенное влияние на распределение частиц низкомолекулярного вещества в полимерной матрице и определяет физико-механические свойства композиционного материала.

Анализ АСМ-структуры композиционных пленок ПММА с наночастицами  $\text{SiO}_2$  (рис. 5, а; рис. 6, а) показал, что введение наночастиц диоксида кремния в соотношении  $1,67 \cdot 10^2$  моль позволяет нивелировать волокнистость структуры ПММА. Значения параметров шероховатости пленок на стекле увеличиваются, на кремнии – уменьшаются по сравнению с таковыми пленок ПММА, сформированных в тех же условиях (рис. 7), что объясняется существенными различиями в исходных значениях шероховатости подложек.

Введение наночастиц в структуру полимерной пленки на стекле обеспечивает формирование более развитой поверхности и, как следствие, повышение параметров шероховатости. При переходе от пленок ПММА (1 мг/мл) к пленкам ПММА с наночастицами  $\text{SiO}_2$  ( $1,67 \cdot 10^2$  моль), сформированным на гидрофилизированном кремнии, значения  $R_a$  и  $R_q$  снижаются за счет равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице. Происходит формирование однородной полимерной пленки, дефекты которой заполняются неорганическими наночастицами вплоть до их содержания  $5,0 \cdot 10^2$  моль.

С увеличением содержания наночастиц диоксида кремния до  $3,3 \cdot 10^2$  моль возрастает как число конгломератов в структуре пленок, так и их размеры. Ячейки, характерные для структуры ПММА, становятся менее выраженными, и происходит формирование плотной структуры (см. рис. 5, б; рис. 6, б), при этом значения шероховатости на стекле существенно не изменяются, а на кремнии уменьшаются (см. рис. 7).

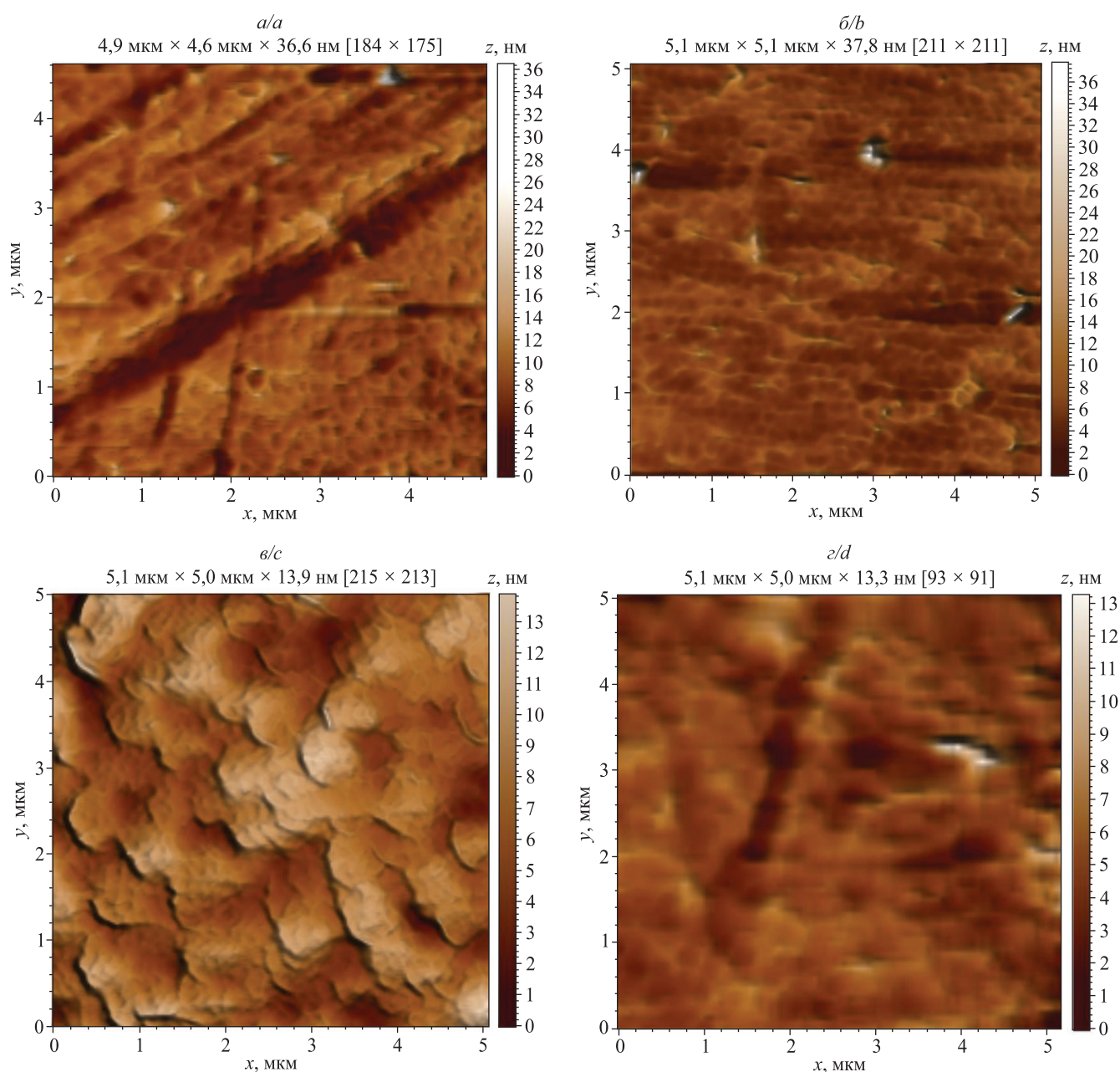
Сохранение значений шероховатости для пленок, полученных на стекле, при увеличении содержания наночастиц  $\text{SiO}_2$  от  $1,6 \cdot 10^2$  до  $3,3 \cdot 10^2$  моль может объясняться заполнением агломератами собственных дефектов подложки.

Композиционные наноструктурированные пленки с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$   $5,0 \cdot 10^2$  моль имеют структуры принципиально иного характера (см. рис. 5, в; рис. 6, в). Так, на покровных стеклах формируется слоистая «лепестковая» структура (размер структурных единиц – 590–680 нм) с четко очерченными краями. Значения шероховатости для таких поверхностей наибольшие (см. рис. 7, а):  $R_a = 2,12$  нм,  $R_q = 4,18$  нм (область сканирования –  $5 \times 5$  мкм).

Для покрытий такого же состава, сформированных на кремниевых пластинах, характерно равномерное распределение неорганических частиц размером от 40 до 200 нм, представляющих собой как одиночные наночастицы, так и конгломераты, распределенные по полимерной матрице.

При введении наночастиц диоксида кремния в соотношении  $6,7 \cdot 10^2$  моль происходит разбавление раствора ПММА в 5 раз, что приводит к невозможности формирования плотной пленки на поверхности подложки вследствие возрастания внутреннего напряжения пленки на подложке. В результате образуются пленки с неравномерно распределенными по размерам конгломератами полимера и наночастиц (см. рис. 5, г; рис. 6, г).

**Влияние наночастиц диоксида кремния на смачиваемость тонких наноструктурированных пленок на основе ПММА.** Введение наночастиц диоксида кремния в соотношениях  $1,7 \cdot 10^2$  и  $3,3 \cdot 10^2$  моль в структуру полимерной матрицы приводит к уменьшению КУС покрытий, сформированных на гидрофилизированном кремнии (рис. 8, а), за счет увеличения полярной составляющей удельной поверхностной энергии (см. рис. 8, б), основной вклад в значения которой вносят наночастицы диоксида кремния. При дальнейшем повышении содержания наночастиц до  $5,0 \cdot 10^2$  моль значения КУС не изменяются. Композиционные пленки состава ПММА –  $\text{SiO}_2$  с содержанием наночастиц  $6,7 \cdot 10^2$  моль демонстрируют снижение гидрофильных свойств, что связано с наличием больших конгломератов в составе полимерной матрицы (см. рис. 6, г), которые приводят к росту значений шероховатости и, как следствие, повышению гидрофобных свойств поверхности (согласно уравнению Касси – Бакстера).



*Рис. 5.* Структура композиционных пленок ПММА с наночастицами диоксида кремния, сформированных методом спин-коутинга на гидрофилизированных стеклянных подложках из суспензий с различным соотношением ПММА и  $\text{SiO}_2$ , моль:  $1 : 1,67 \cdot 10^2$  (а);  $1 : 3,3 \cdot 10^2$  (б);  $1 : 5,0 \cdot 10^2$  (в);  $1 : 6,7 \cdot 10^2$  (г)  
*Fig. 5.* Structure of composite PMMA films with silicon dioxide nanoparticles formed by spin-coating method on hydrophilised glass substrates from suspensions with different ratios of PMMA and  $\text{SiO}_2$ , mol:  $1 : 1.67 \cdot 10^2$  (a);  $1 : 3.3 \cdot 10^2$  (b);  $1 : 5.0 \cdot 10^2$  (c);  $1 : 6.7 \cdot 10^2$  (d)

Пленки состава ПММА –  $\text{SiO}_2$  с содержанием наночастиц  $1,7 \cdot 10^2$  моль, сформированные на стекле, не имеют значительных отличий в значениях КУС от пленок ПММА, полученных из раствора с концентрацией 1 мг/мл (см. рис. 8, а), что объясняется совокупным действием двух факторов: разбавления исходного раствора полимера в 2 раза и повышения полярной составляющей удельной поверхностной энергии ввиду встраивания наночастиц в структуру полимерной пленки (см. рис. 8, б). Уменьшение концентрации ПММА является фактором, повышающим гидрофобные свойства. Так, КУС покрытий ПММА, сформированных на гидрофилизированном стекле методом спин-коутинга из раствора



с концентрацией 0,5 мг/мл, составляет  $69,4^\circ$ , в то время как КУС пленок ПММА, полученных аналогичным способом из более концентрированного раствора (1 мг/мл), равен  $51,4^\circ$  (см. рис. 8, а). Повышение полярной составляющей удельной поверхностной энергии, в свою очередь, способствует увеличению гидрофильности покрытия.

Пленки с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$   $3,3 \cdot 10^2$  моль показывают наименьшие значения КУС (агломераты наночастиц могут выступать на поверхность пленки, поскольку раствор ПММА разбавлен в 3 раза по сравнению с исходным). Дальнейшее повышение содержания наночастиц от  $3,3 \cdot 10^2$  до  $6,7 \cdot 10^2$  моль в составе композиционных пленок, сформированных на стекле, приводит к значительному увеличению КУС, что обусловлено комплексным влиянием нескольких факторов: большого содержания наночастиц в составе пленки, высокой степени разбавления ПММА, собственной шероховатости стеклянной подложки.

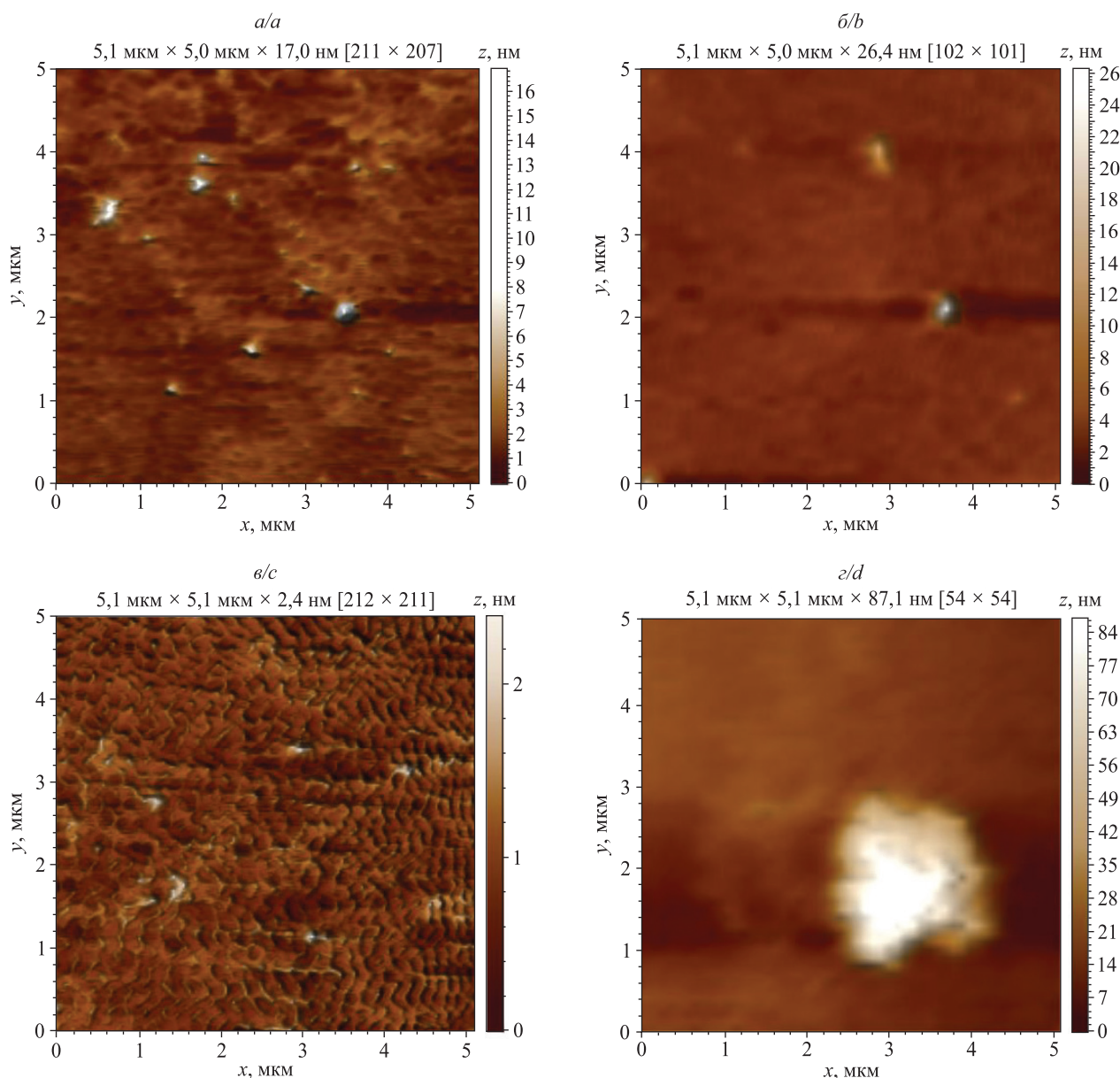


Рис. 6. Структура композиционных пленок ПММА с наночастицами диоксида кремния, сформированных методом спин-коутинга на гидрофилизированных кремниевых подложках из суспензий с различным соотношением ПММА и  $\text{SiO}_2$ , моль: 1 :  $1,67 \cdot 10^2$  (а); 1 :  $3,3 \cdot 10^2$  (б); 1 :  $5,0 \cdot 10^2$  (в); 1 :  $6,7 \cdot 10^2$  (г)

Fig. 6. Structure of composite PMMA films with silicon dioxide nanoparticles formed by spin-coating method on hydrophilised silicon substrates from suspensions with different ratios of PMMA and  $\text{SiO}_2$ , mol: 1 :  $1,67 \cdot 10^2$  (a); 1 :  $3,3 \cdot 10^2$  (b); 1 :  $5,0 \cdot 10^2$  (c); 1 :  $6,7 \cdot 10^2$  (d)

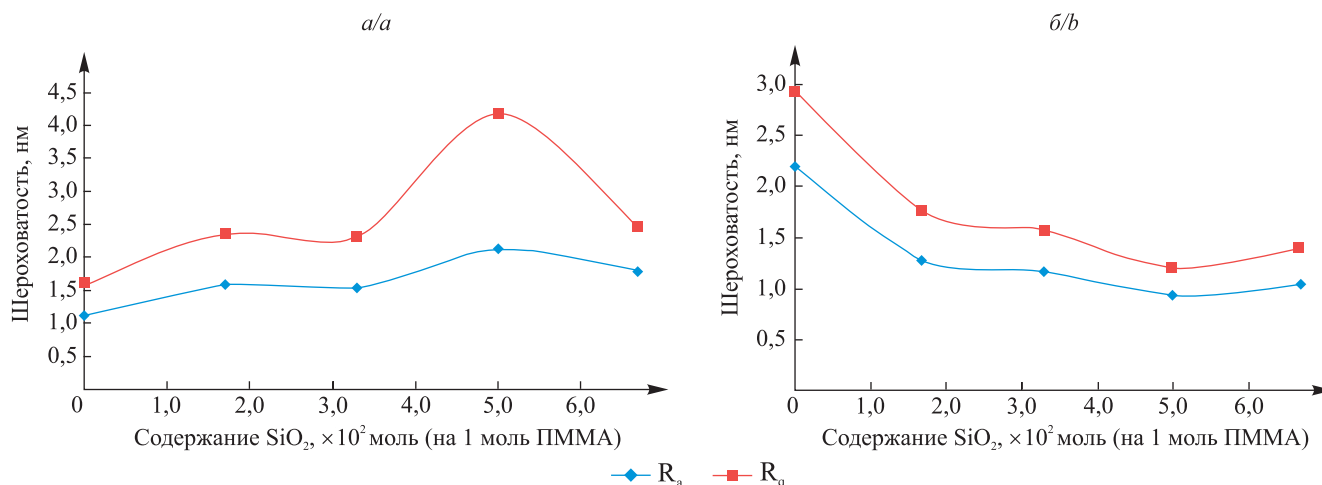


Рис. 7. Зависимость среднеарифметической ( $R_a$ ) и среднеквадратичной ( $R_q$ ) шероховатости от содержания наночастиц диоксида кремния в композиционных пленках состава ПММА – SiO<sub>2</sub>, сформированных на гидрофилизированных предметных стеклах (а) и кремниевых пластинах (б)

Fig. 7. Dependence of the arithmetic mean ( $R_a$ ) and root mean square ( $R_q$ ) roughness on the content of silicon dioxide nanoparticles in composite films of the composition PMMA – SiO<sub>2</sub> formed on hydrophilised glass slides (a) and silicon wafers (b)

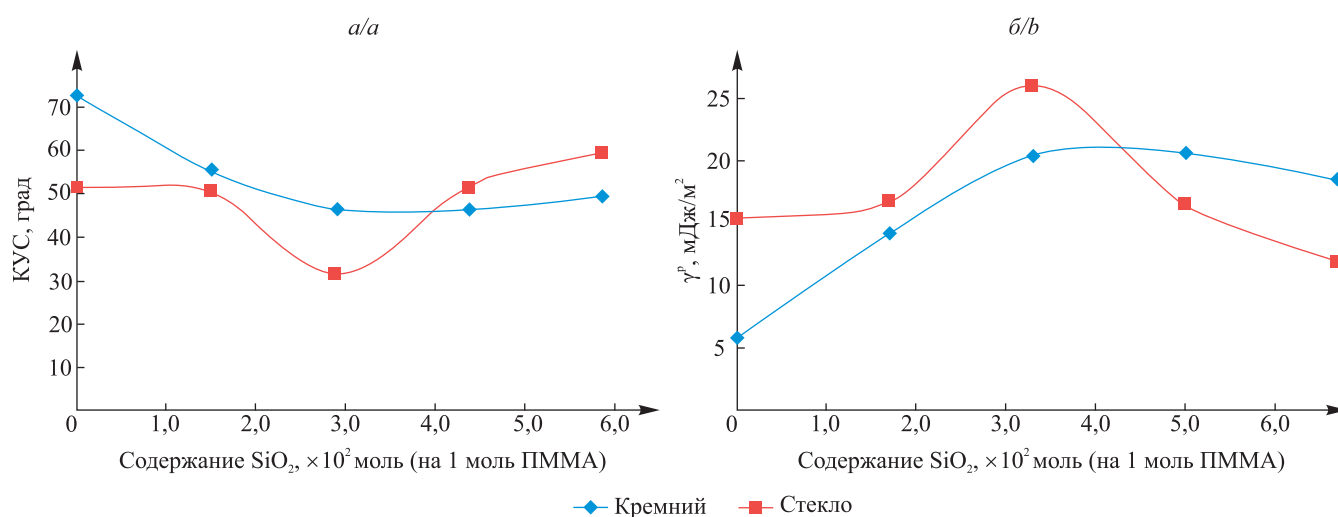


Рис. 8. Зависимость значений КУС (а) и полярной составляющей удельной поверхностной энергии (б) от содержания наночастиц SiO<sub>2</sub> в полимерной матрице ПММА для композиционных покрытий на гидрофилизированных предметных стеклах и кремниевых пластинах, сформированных методом спин-коутинга

Fig. 8. Dependence of the CA values (a) and the polar component of the specific surface energy (b) on the content of SiO<sub>2</sub> nanoparticles in the PMMA polymer matrix for composite coatings on hydrophilised glass slides and silicon wafers formed by the spin-coating method

### Заключение

На основании экспериментальных данных, полученных методом АСМ, была изучена структура пленок, сформированных методами полива и спин-коутинга из растворов с различными концентрациями ПММА и наночастиц SiO<sub>2</sub>. Показано, что метод спин-коутинга является более предпочтительным при формировании тонких наноструктурированных монослойных покрытий по сравнению с методом полива. Оптимальным способом предварительной обработки подложек видится их гидрофилизация (сочетает в себе очистку и дополнительную активацию поверхности подложек, не требует специального аппаратного оформления, непродолжительна во времени).



Введение наночастиц SiO<sub>2</sub> в структуру полимерной матрицы ПММА до содержания 3,3 · 10<sup>2</sup> моль на стеклянных подложках обеспечивает значительное снижение КУС и повышение параметров наношероховатости по сравнению с пленками ПММА.

Разработанные композиционные полимерные покрытия с неорганическими наночастицами на стеклянных подложках могут найти применение при конструировании активных элементов оптических химических сенсорных систем анализа качества как питьевой, так и сточных вод на предмет присутствия в них различных загрязнителей органической (токсичные органические соединения) и неорганической (тяжелые металлы) природы.

### Библиографические ссылки

1. Akpor OB, Muchie M. Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*. 2011;10(13):2379–2387.
2. Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100:155–166. DOI: 10.1016/j.trac.2018.01.002.
3. McDonagh C, Burke CS, MacCraith BD. Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2008;108(2):400–422. DOI: 10.1021/cr068102g.
4. Casanueva-Marengo MJ, Díaz-de-Alba M, Herrera-Armario A, Galindo-Riaño MD, Granado-Castro MD. Design and optimization of a single-use optical sensor based on a polymer inclusion membrane for zinc determination in drinks, food supplement and foot health care products. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;110:110680. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110680.
5. Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*. 2004;29(7):699–766. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
6. Саввин СБ, Кузнецов ВВ, Шереметьев СВ, Михайлова АВ. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей. *Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева)*. 2008;52(2):7–16.
7. Мухтаров АШ, Смирнов МА, Вахонина ТА, Балакина МЮ. Применение интерферометра Жамена для определения толщины тонких полимерных пленок, прозрачных в видимой области. *Приборы и техника эксперимента*. 2017;3:140–144. DOI: 10.7868/S0032816217020203.
8. Lobnik A, Turel M, Urek SK. Optical chemical sensors: design and applications. In: Wen Wang, editor. *Advances in chemical sensors*. Rijeka: InTech; 2012. p. 3–28. DOI: 10.5772/31534.
9. Серова ВН. *Полимерные оптические материалы*. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии; 2011. 384 с.
10. Легкодёр ВК, Чекменёва ДВ. Оптический химический сенсор на основе полиметилметакрилата. В: *Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых; 21–24 мая 2018 г.; Томск, Россия*. Томск: Издательство Томского политехнического университета; 2018. с. 527–528.
11. Isha A, Yusof NA, Ahmad M, Suhendra D, Yunus WMZW, Zainal Z. A chemical sensor for trace V(V) ion determination based on fatty hydroxamic acid immobilized in polymethylmethacrylate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006;114(1):344–349. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.007.
12. Ali U, Karim KJBA, Buang NA. A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*. 2015;55(4):678–705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377.
13. Рудницкая ГЕ, Лукашенко ТА, Посмитная ЯС, Тупик АН, Евстапов АА. Физико-химические методы модификации поверхности полиметилметакрилата для микрофлюидных чипов. *Научное приборостроение*. 2014;24(3):22–31.
14. Помогайло АД, Розенберг АС, Уфлянд ИЕ. *Наночастицы металлов в полимерах*. Москва: Химия; 2000. 672 с.
15. Асламазова ТР, Высоцкий ВВ, Золотаревский ВИ, Котенев ВА, Ломовской ВА, Цивадзе АЮ. Модификация латексных полимеров наполнением высокодисперсным порошком железа. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019; 55(6):620–625. DOI: 10.1134/S0044185619060020.
16. Hanemann T, Szabó DV. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*. 2010;3(6): 3468–3517. DOI: 10.3390/ma3063468.
17. Songmin Shang, Liang Li, Xiaoming Yang, Yuyan Wei. Polymethylmethacrylate – carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor. *Composites Science and Technology*. 2009;69(7–8):1156–1159. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.02.013.
18. Rattanabut S, Muangrat W, Phonyiem M, Bungjongpru W, Wongwiriyan W, Young Jae Song. Hybrid graphene and poly(methyl methacrylate) for gas sensor application. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(5/2):6397–6403. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.144.
19. Polotskaya GA, Penkova AV, Pientka Z, Toikka AM. Polymer membranes modified by fullerene C<sub>60</sub> for pervaporation of organic mixtures. *Desalination and Water Treatment*. 2010;14(1–3):83–88. DOI: 10.5004/dwt.2010.1528.
20. Pandit P, Banerjee M, Gupta A. Growth and morphological analysis of ultra thin PMMA films prepared by Langmuir – Blodgett deposition technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;454:189–195. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.028.
21. Qiang Xie, Lu Wang, Yangyang Zhu, Qiang Sun, Lijuan Wang. Highly sensitive NO<sub>2</sub> sensors based on organic field effect transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA bilayer dielectrics by sol-spin coating. *Organic Electronics*. 2019;74:69–76. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.06.054.
22. Полетов ЯА, Быстров СГ, Кодолов ВИ. Исследование пленок полиметилметакрилата, модифицированного сверхмалыми количествами медь/углеродных нанокомпозитов, методом атомной силовой микроскопии. *Химическая физика и мезоскопия*. 2014;16(1):103–108.
23. Каргин ВА, Бакеев НФ, Рыжов ВБ. О процессах структурообразования в растворах полимерных углеводов и полиакрилатов. *Высокомолекулярные соединения*. 1959;1(2):180–184.



## References

1. Akpor OB, Muchie M. Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*. 2011;10(13):2379–2387.
2. Ullah N, Mansha M, Khan I, Qurashi A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: recent advances and challenges. *Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100:155–166. DOI: 10.1016/j.trac.2018.01.002.
3. McDonagh C, Burke CS, MacCraith BD. Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2008;108(2):400–422. DOI: 10.1021/cr068102g.
4. Casanueva-Marengo MJ, Díaz-de-Alba M, Herrera-Armario A, Galindo-Riaño MD, Granado-Castro MD. Design and optimization of a single-use optical sensor based on a polymer inclusion membrane for zinc determination in drinks, food supplement and food health care products. *Materials Science and Engineering: C*. 2020;110:110680. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110680.
5. Adhikari B, Majumdar S. Polymers in sensor applications. *Progress in Polymer Science*. 2004;29(7):699–766. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
6. Savvin SB, Kuznetsov VV, Sheremet'ev SV, Mikhailova AV. [Optical chemical sensors (micro- and nanosystems) for the analysis of liquids]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal (Zhurnal Rossiiskogo khimicheskogo obshchestva imeni D. I. Mendeleeva)*. 2008;52(2):7–16. Russian.
7. Mukhtarov AS, Smirnov MA, Vakhonina TA, Balakina MYu. [Application of the Zhamen interferometer to determine the thickness of thin polymer films transparent in the visible region]. *Pribory i tekhnika eksperimenta*. 2017;3:140–144. Russian. DOI: 10.7868/S0032816217020203.
8. Lobnik A, Turel M, Urek SK. Optical chemical sensors: design and applications. In: Wen Wang, editor. *Advances in chemical sensors*. Rijeka: InTech; 2012. p. 3–28. DOI: 10.5772/31534.
9. Serova VN. *Polimernye opticheskie materialy* [Polymer optical materials]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2011. 384 p. Russian.
10. Legkoder VK, Chekmeneva DV. [Optical chemical sensor based on polymethyl methacrylate]. In: *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya v XXI veke. Materialy XIX Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii imeni professora L. P. Kuleva studentov i molodykh uchenykh; 21–24 maya 2018 g.; Tomsk, Rossiya* [Chemistry and chemical technology in the 21<sup>st</sup> century. Materials of the 19<sup>th</sup> International scientific and practical conference named after professor L. P. Kulev of students and young scientists; 2018 May 21–24; Tomsk, Russia]. Tomsk: Publishing House of the Tomsk Polytechnic University; 2018. p. 527–528. Russian.
11. Isha A, Yusof NA, Ahmad M, Suhendra D, Yunus WMZW, Zainal Z. A chemical sensor for trace V(V) ion determination based on fatty hydroxamic acid immobilized in polymethylmethacrylate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006;114(1):344–349. DOI: 10.1016/j.snb.2005.06.007.
12. Ali U, Karim KJBA, Buang NA. A review of the properties and applications of poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*. 2015;55(4):678–705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377.
13. Rudnitskaya GE, Lukashenko TA, Posmitnaya YS, Tupik AN, Evstrapov AA. Physical and chemical methods for surface modification of polymethyl methacrylate microfluidic chips. *Nauchnoe priborostroenie*. 2014;24(3):22–31. Russian.
14. Pomogailo AD, Rozenberg AS, Uflyand IE. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Metal nanoparticles in polymers]. Moscow: Khimiya; 2000. 672 p. Russian.
15. Aslamazova TR, Vysotskii VV, Zolotarevskii VI, Kotenev VA, Lomovskoi VA, Tsvadze AYu. [Modification of latex polymers by filling with highly dispersed iron powder]. *Fizikkhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*. 2019;55(6):620–625. Russian. DOI: 10.1134/S0044185619060020.
16. Hanemann T, Szabó DV. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*. 2010;3(6):3468–3517. DOI: 10.3390/ma3063468.
17. Songmin Shang, Liang Li, Xiaoming Yang, Yuyan Wei. Polymethylmethacrylate – carbon nanotubes composites prepared by microemulsion polymerization for gas sensor. *Composites Science and Technology*. 2009;69(7–8):1156–1159. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.02.013.
18. Rattanabut C, Muangrat W, Phonyiem M, Bungjongpru W, Wongwiriyan W, Young Jae Song. Hybrid graphene and poly(methyl methacrylate) for gas sensor application. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(5/2):6397–6403. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.06.144.
19. Polotskaya GA, Penkova AV, Pientka Z, Toikka AM. Polymer membranes modified by fullerene C<sub>60</sub> for pervaporation of organic mixtures. *Desalination and Water Treatment*. 2010;14(1–3):83–88. DOI: 10.5004/dwt.2010.1528.
20. Pandit P, Banerjee M, Gupta A. Growth and morphological analysis of ultra thin PMMA films prepared by Langmuir – Blodgett deposition technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;454:189–195. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.04.028.
21. Qiang Xie, Lu Wang, Yangyang Zhu, Qiang Sun, Lijuan Wang. Highly sensitive NO<sub>2</sub> sensors based on organic field effect transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PMMA bilayer dielectrics by sol-spin coating. *Organic Electronics*. 2019;74:69–76. DOI: 10.1016/j.orgel.2019.06.054.
22. Polyotov YaA, Bystrov SG, Kodolov VI. Investigation of polymethylmethacrylate films modified with supersmall quantities of copper/carbon nanocomposites by atomic force microscopy. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2014;16(1):103–108. Russian.
23. Kargin VA, Bakeev NF, Ryzhov VB. Structuration processes in solutions of hydrocarbon and of polyacrylate polymers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. 1959;1(2):180–184. Russian.

Получена 22.04.2021 / исправлена 05.07.2021 / принята 02.08.2021.  
Received 22.04.2021 / revised 05.07.2021 / accepted 02.08.2021.