

Т. Р. Ахметзянов, И. Ш. Хабриев, В. Ф. Хайрутдинов,
Ф. Р. Габитов, Ф. М. Гумеров

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА ДОПИРОВАННОГО КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdS/CdSe С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ (SAS)

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, диспергирование, поликарбонат, метод SAS, наночастицы, квантовые точки.

Представлены результаты диспергирования поликарбоната допированного квантовыми точками CdS/CdSe – ядро/оболочка, осуществленного в диапазоне давлений 8,0÷25МПа при температурах T=313,15K и 358,15K с использованием метода SAS.

Keywords: supercritical carbon dioxide, dispersion, polycarbonate, SAS method, nanoparticles, quantum dots.

Results have been presented of CdS/CdSe-nucleus/shell quantum-dots-doped polycarbonate dispersion conducted in pressure range of 8.0-25 MPa and temperatures of 313.15K and 358.15K using SAS method.

Введение

В настоящее время возрастающее внимание во всем мире уделяется перспективам развития нанотехнологий. Широко обсуждаются достоинства нанокomпозиционных материалов, сформированных, в том числе, с использованием полимерных наночастиц и нановолокон. Одними из таких перспективных материалов являются полимерные нанокomпозиты квантовых точек [1].

Полупроводниковые наночастицы CdSe/CdS – ядро/оболочка, или квантовые точки (КТ), представляют особый интерес для использования в электронике, оптике, биологии и медицине, в качестве эффективных люминофоров с размерно-зависимой фотолюминесценцией (ФЛ) перестраиваемой в пределах всего видимого диапазона [2, 3].

Основной проблемой КТ, как и других наноматериалов, являются их нестабильность в свободном состоянии и склонность к агрегации и укрупнению размера, приводящие к потере уникальных оптических характеристик. Один из самых успешных подходов решения данной проблемы состоит во внедрении готовых КТ в полимерные матрицы с целью получения нанокomпозитов, как непрерывной, так и дискретной морфологии (микрокапсулы, пористые нанокomпозиты). Для преодоления тенденции КТ к агрегации и их равномерного распределения в полимерной матрице актуально использование процессов с участием сверхкритических флюидных (СКФ) сред.

Варьируя термодинамическими параметрами, размерами сопла, концентрацией реагентов, можно контролировать геометрию частиц и, как следствие, изменять межмолекулярные, межионные расстояния и в целом размер и форму микрокапсул. При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования необходима ориентация на соответствующие области фазовой диаграммы системы «органический

растворитель – обрабатываемый материал – сверхкритический диоксид углерода».

Несмотря на большое число публикаций, посвященных данной тематике, физико-химические свойства нанокomпозитов, содержащих КТ CdSe/CdS, мало изучены. Данное обстоятельство вероятно связано со сложностью получения стабильных нанокomпозиционных материалов с равномерным распределением квантовых точек во всем объеме. Поэтому исследование структурных характеристик и физико-химических свойств, полученных микрокапсул поликарбоната допированных высоколюминесцентными КТ CdSe/CdS, является актуальной задачей.

Таким образом, целью настоящей работы является решение проблемы химии наноматериалов, связанной с разработкой научных основ получения стабильных надмолекулярно-организованных однородных наноструктур «полимер – КТ CdSe/CdS».

Экспериментальная часть

Материалы и методы исследования

Дихлорметан (99,5%, ГОСТ 9968-86), вода бидистиллированная дегазированная (рН=7), поликарбонат РС-010U. Все реактивы использовались без дополнительной очистки. В качестве сверхкритического флюидного антирастворителя в процессе диспергирования использован диоксид углерода с чистотой (99,0 %, ГОСТ 8050-85). В качестве жидкости, улавливающей дисперсные частицы, использована дистиллированная вода (ГОСТ 6709-72).

Нанокapсулы поликарбоната допированные квантовыми точками CdSe/CdS изучены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе MultiMode фирмы Veeco.

Для получения микрокапсул поликарбоната допированного КТ CdSe/CdS был использован метод SAS с жидкостным ловителем. Экспериментальная установка для диспергирования, с рабочим давлением до 40 МПа и

с жидкостным улавливающим устройством, была подробно описана в работе [4].

Результаты и обсуждение

При выборе режимных параметров осуществления процесса диспергирования поликарбоната по методу SAS имела место ориентация на соответствующие области фазовых диаграмм бинарных систем «поликарбонат - дихлорметан», «поликарбонат-диоксид углерода», «дихлорметан - диоксид углерода» [5- 8] и тройной системы «поликарбонат - дихлорметан - сверхкритический диоксид углерода» [9].

Диспергирование поликарбоната по методу SAS с жидким уловителем частиц произведено при следующих режимных параметрах осуществления процесса и геометрических характеристиках соплового устройства (табл. 1).

Таблица 1 - Режимные параметры процесса диспергирования поликарбоната с квантовыми точками CdSe/CdS по методу SAS при диаметре сопла 200 мкм и концентрации поликарбоната в дихлорметане 3%

№	РСО ₂ , МПа	ТСО ₂ , К	Морфология и средний размер частиц по данным
1	8	313	120 (рис.1.а)
2	10		105(рис.1б)
3	15		245(рис.1.в)
4	20		55
5	25		45(рис.1.г)
6	8	353	110
7	10		220
8	15		390
9	20		480
10	25		55

В опытах изменялся один из параметров, а остальные оставались постоянными, что позволило определить влияние каждого конкретного параметра на размер и дисперсность частиц. Морфология и средний размер полученных частиц приведены на рисунке 1 и 10 в виде фотографий АСМ. К достоинствам данного метода следует отнести возможность получения гистограмм распределения частиц по размеру.

Установлено, что частицы имеют преимущественно сферическую форму с диаметром от 40 до 500 нм, зависящем от режимных параметров диспергирования. Гистограммы свидетельствуют о преимущественно однородном распределении по размерам частиц в каждом эксперименте. Зависимость среднего размера частиц от давления при температурах 313К и 358К представлена на рисунке 2.

Согласно полученным результатам (рис. 2) кривые зависимости среднего размера частиц от давления, при двух различных температурах, одинаковым образом характеризуются присутствием максимума.

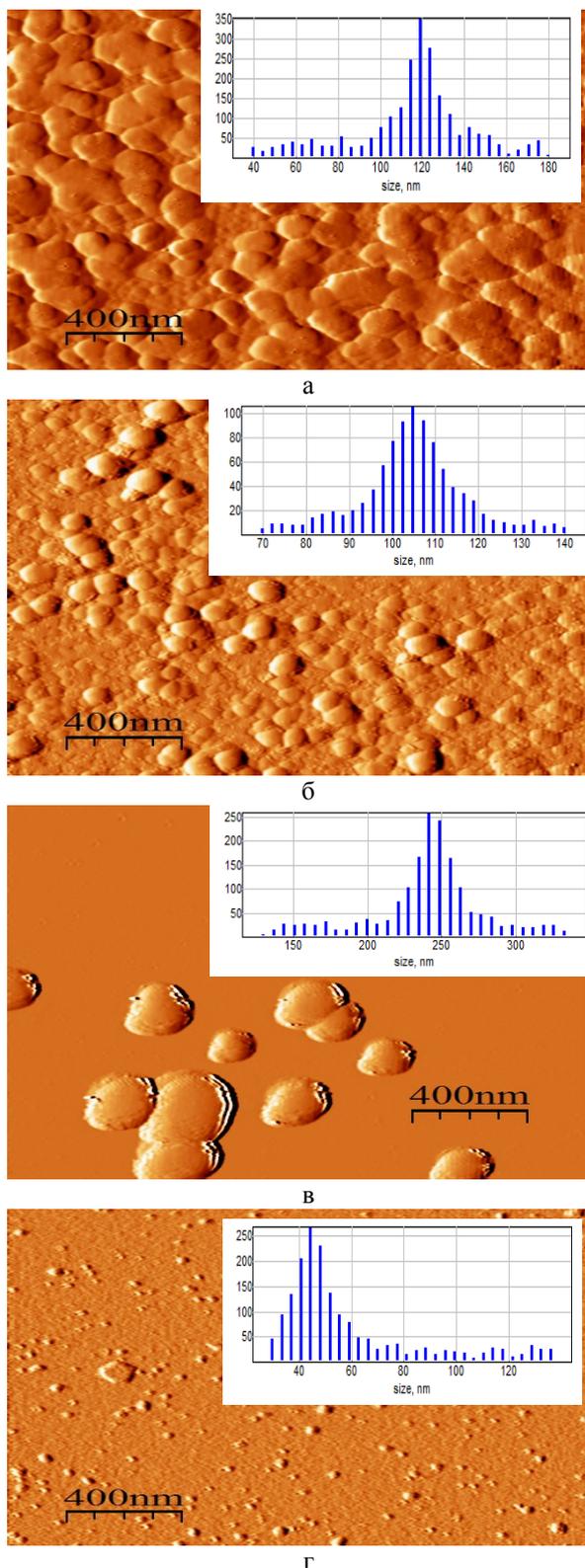


Рис. 1 - АСМ микрофотографии и распределение по размерам частиц в опытах диспергирования системы «поликарбонат - КТ CdSe/CdS» по методу SAS.

Распределение частиц «поликарбонат - КТ CdSe/CdS» по размерам (рис.2) указывает на то, что в исследованном диапазоне давлений (исключая окрестность крайних точек) с увеличением температуры средний размер частиц увеличивается.

Такое же поведение было характерно и для случая диспергирования чистого поликарбоната [10].

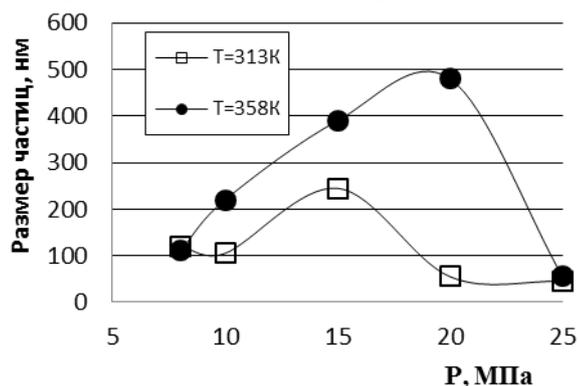


Рис. 2 - Зависимость среднего размера частиц от давления (3% концентрация поликарбоната в дихлорметане, диаметр сопла 200 мкм): □ - T=313K и ● - T=358K

Очень важным показателем эффективности примененного подхода инкапсулирования КТ CdSe/CdS в поликарбонате по технологии SAS является сохранение оптических свойств КТ в полученных нанокапсулах, о чем свидетельствуют спектры фотолюминесценции (рис. 3). Наблюдается bathochromic shift пика ФЛ составляющий 5нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице.

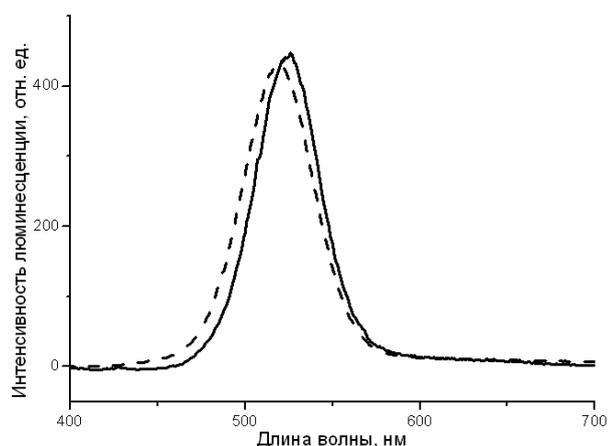


Рис. 3 - Спектры фотолюминесценции дисперсии КТ CdSe/CdS в дихлорметане (штриховая линия) и нанокапсул поликарбоната допированных КТ CdSe/CdS

Заключение

Для инкапсулирования КТ CdSe/CdS был применен метод SAS в системе «поликарбонат-СО₂-дихлорметан», обеспечивающий регулирование размера нанокапсул поликарбоната и сохранение

люминесцентных свойств, что подтверждено спектрами фотолюминесценции нанокапсул.

Установлен характер влияния режимных параметров осуществления процесса диспергирования, а именно температуры и давления, на морфологию и размеры получаемых частиц.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-12090-офи-м-2011, за что авторы исследования выражают благодарность.

Литература

1. Striccoli M. Nanocrystal-Based Polymer Composites as Novel Functional Materials / M. Striccoli M.L. Curri, R. Comparelli // *Toward Funct. Nanomater. Lecture Notes in Nanoscale Sci. And Tech.* – 2009. - V. 5. - P. 173-192.
2. Murphy J.. Quantum Dots: A Primer/ Murphy, Catherine J.; Coffey, Jeffery L. *Applied Spectroscopy*, vol. 56, issue 1, pp. 16-27.
3. Hines M.A. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals / M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest // *J. Phys. Chem.* - 1996, 100, 468 - 470.
4. Хайрутдинов, В.Ф. получение наночастиц полистирола с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров, П.Р. Хуснутдинов // *Вестник Казан. Технол. ун-та.* – 2009. - №2. – С.1230-136.
5. Gonzalez, A.V. High pressure vapor-liquid Equilibrium for the binary systems carbon dioxide + dimethyl sulfoxide and carbon dioxide + dichloromethane / A.V. Gonzalez, R. Tufeu, P. Subra//*J.Chem. Eng. Data.*-2002. -V.47. – P.492-495.
6. Lazzaroni, M.J. High-Pressure vapor-liquid Equilibria of same carbon dioxide + organic binary systems/ M.J. Lazzaroni, D. Bush, J/S/ Brown, C.A. Eckert// *J.Chem. Eng. Data.*-2005. -V.50. – P.60-65.
7. Tsinvintzelis, I. Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane / Tsinvintzelis I., Missopolinou D., Kallogiannis K., Panayiotou// *J. Fluid Phase Equilibria.* – 2004. – V.224.-P.89-96.
8. Barbara, De Gioannis. Etude d'une cristallisation par effet antisolvant assistee par fluids supercritiques: applications aux produits pharmaceutiques. These doctorat. Universite Paris 13. 2003. - 129 p.
9. Хайрутдинов, В.Ф. Термодинамические основы процесса диспергирования полимерных материалов с использованием метода SAS / В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // *Вестник Казан. Технол. ун-та.* – 2012. –Т15.- №5. – С.91-95.
10. Хайрутдинов, В.Ф. Нанодиспергирование поликарбоната с использованием метода сверхкритического флюидного антирастворителя (SAS)/ В.Ф. Хайрутдинов, Ф.Р. Габитов, Ф.М. Гумеров // *Вестник Казан. Технол. ун-та.* – 2011. –№14. – С.101-107.

© Т. Р. Ахметзянов – студ. КНИТУ; И. Ш. Хабриев – соиск. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ; В. Ф. Хайрутдинов - к.т.н., доц. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, kvener@yandex.ru; Ф. Р. Габитов - д-р техн. наук, проф. той же кафедры, farizan@kstu.ru; Ф. М. Гумеров - д-р техн. наук, проф., зав. каф. теоретических основ теплотехники КНИТУ, gum@kstu.ru.