

УДК 544.022.53

**В. В. Осипова, Л. О. Заскокина, Ф. М. Гумеров,
Ю. Г. Галяметдинов**

ОРГАНИЗОВАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦ И ЛИОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Ключевые слова: силикатная матрица, сверхкритический оксид углерода, сверхкритические флюиды.

Получена многокомпонентная система $\text{Si/C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$. Проведена обработка полученной многокомпонентной системы сверхкритическими флюидами.

Keywords: silicate matrix, supercritical carbon dioxide, supercritical fluids.

Multicomponent system $\text{Si/C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$ has been obtained. The processing of multicomponent system by supercritical fluids has done.

Введение

Для технологии получения нано- и мезоструктурных композиционных материалов, с заданными физико-химическими свойствами, одной из самых интересных концепций является использование лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) [1]. Наличие у ЖК целого ряда уникальных особенностей открывает широкие возможности к дизайну нанокомпозитных материалов на их основе различной геометрии. Они выступают в качестве темплата для формирования организованных наноструктур с 2D и 3D-пространственной организацией, обладающих как ближним, так и дальним порядком и, соответственно, качественно новой совокупностью физико-химических и оптических свойств [2,3].

Однако остается проблема сохранения надмолекулярной организации при удалении растворителя, что необходимо для повышения эффективности оптических характеристик системы [4]. Одним из путей решения данной задачи является применение сверхкритических флюидных технологий [5]. Однако, не смотря на перспективность данного подхода для получения анизотропных (поляризованных) надмолекулярно-организованных люминесцентных материалов, содержащих металлсодержащие строительные блоки, он практически не реализован. Основная причина – сложность оборудования, предназначенного для проведения экспериментов в сверхкритических флюидных условиях. Решение этой проблемы возможно благодаря оригинальным установкам, созданным в "Лаборатории сверхкритических флюидных методов диспергирования и получения наночастиц" на кафедре ТОТ КНИТУ под руководством Гумерова Ф. М.

Экспериментальная часть

Лиотропная жидкокристаллическая фаза была получена на основе неионного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля – $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ ($\text{C}_{12}\text{EO}_{10}$) и гидрата нитрата европия – $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в присутствии растворителя – H_2O . Идентификация жидкокристаллических свойств проводилась по данным поляризационно-

оптической микроскопии (ПОМ) – по наблюдаемым текстурам устанавливали тип мезофазы и температуры фазовых переходов. Эксперимент с применением сверхкритических флюидных сред проводился на кафедре ТОТ в «Лаборатории сверхкритических методов получения наночастиц» на оригинальной установке.

Синтез лиомезофазы проводился по методике описанной в работе [6], следующего состава $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (мольное соотношение ПАВ/Еу(III)=1/2). Температура фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость составила 84°C . Контроль завершенности процесса синтеза проводили, фиксируя постоянство температуры перехода мезофаза – изотропная жидкость во всем объеме образца.

Синтез силикатной матрицы происходил при смешении расчетных количеств прекурсора фенилтетраэтоксисилана, воды, спирта и соляной кислоты (при контроле pH 2÷3). Образование геля проходило при перемешивании и нагреве в две стадии: гидролиз, при котором водная фаза переходила в гель через 4 часа (рис. 1 а-б), и конденсация в твердую непрерывную сетку через 46-49 часов (рис. 1 в), в зависимости от температуры.

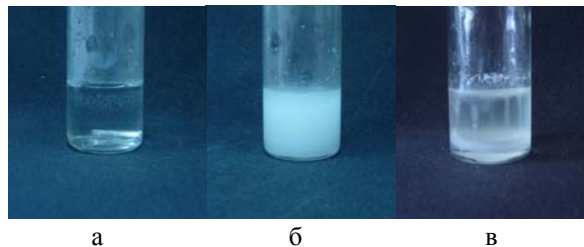


Рис. 1 - Процесс синтеза силикатной матрицы на основе фенил тетраэтоксисилана: а- раствор силиката; б- золь; в- гель

Гексагональная мезофаза являлась темплатом в который между цилиндрическими агрегатами молекул ПАВ встраивался силикатный гель на основе фенилтетраэтоксисилана (рис. 2). При исследовании синтезированной многокомпонентной системы $\text{Si/C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$ в поляризованном свете,

как и в исходной жидкокристаллической, наблюдалась текстура веерного типа (рис. 3), что позволило охарактеризовать надмолекулярную организацию молекул, как гексагональную. При введении силиката в жидкокристаллическую матрицу температура фазового перехода мезофаза - изотропная жидкость составила снизилась до 67°C.

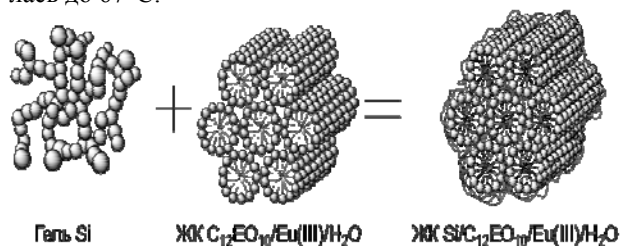


Рис. 2 - Схема синтеза многокомпонентной системы Si/C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O

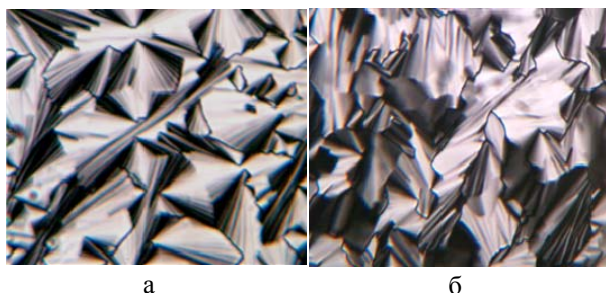


Рис. 3 - Векторная текстура гексагональной мезофазы систем C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O (а) и Si/C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O (б). Увеличение ×100

Результаты и обсуждение

Полученные образцы обрабатывались с применением сверхкритических флюидных сред [7]. Эксперимент проводился в сверхкритическом диоксиде углерода, имеющем низкие значения критических температуры и давления ($T_{кр} = 31,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 73,8\text{ бар}$). Растворение воды в диоксиде углерода проходило при фиксированных значениях температуры и давления ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{кр} = 250\text{ бар}$) в динамическом режиме – при постоянной прокачке диоксида углерода (рис. 4).

Исследование системы на поляризационном микроскопе, после проведенного эксперимента, показало сохранение лиотропной мезофазы, но с более высокой температурой фазового перехода в изотропную жидкость – 78°C. Что может быть связано только со значительным уменьшением содержания воды в системе.

Для подтверждения полученных данных применялась ИК – спектроскопия. Соотношение интенсивности полос при 1640 и 3360 см⁻¹, обусловленных колебаниями связи О-Н, до и после проведения сверхкритического флюидного процесса составили 1,04 и

0,29, 0,64 и 0,28, соответственно подтверждает, что вода эффективно удаляется из системы.

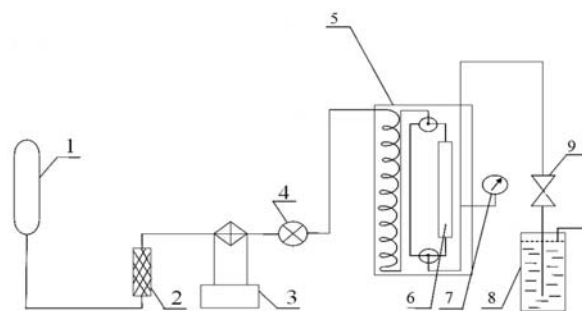


Рис. 4 - Схема экспериментальной установки (динамический метод): 1-баллон с CO₂; 2-фильтр-осушитель; 3-холодильный агрегат; 4-насос; 5-воздушный термостат; 6-экстрактор; 7-манометр; 8-емкость с водой; 9- вентиль высокого давления

Заключение

Получена многокомпонентная система Si/C₁₂EO₁₀/Eu(III)/H₂O, характеризующаяся гексагональной мезофазой. Установлено, что процесс в сверхкритическом флюидном диоксиде углерода позволил значительно снизить содержание воды в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-08-12090).

Литература

1. C. Wang, D. Chen, X. Jiao, *Sci. Technol. Adv. Mater*, **10**, 2, 1-11 (2009)
2. T.M. Dellinger, P.V. Braun, *Chem. Mater.*, **16**, 11, 2201-2207 (2004).
3. O. Dag, S. Alayoglu, C. Tura, O. Celik, *Chem. Mater.*, **15**, 14, 2711-2717 (2003).
4. W.D. Horrocks, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2, 334-340 (1979).
5. K. Ghosh, S. Bashadi, H.-J. Lehmler, S.E. Rankin, B.L. Knutson, *Microporous and Mesoporous Materials*, **113**, 1, 106-113 (2008).
6. В.В. Осипова, Н.М. Селиванова, Д.Е. Дановский, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **5**, 30-35, (2007).
7. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. *Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров*. Казань, Фэн, 2007, 336 с.
8. В.В. Осипова, Л.Ю. Яруллин, Ф.М. Гумеров, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 879-881, (2010).