

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 – $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ ($C_{12}EO_{10}$) и гидрата нитрата европия – $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 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 методики описанной в работе [6], следующего состава $C_{12}EO_{10}/Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O/H_2O$ (мольное соотношение ПАВ/ $Eu(III)$)=1/2). Температура фазового перехода мезофаза – изотропная жидкость составила 84°C. Контроль завершённости 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. в б а Рис. 1 - Процесс синтеза силикатной матрицы на основе фенил тетраэтоксисилана: а- раствор силиката; б- золь; вгель 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 $\text{Si/C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$ а б Рис. 3 - Веерная текстура гексагональной мезофазы систем $\text{C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$ (а) и $\text{Si/C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$ (б). Увеличение $\times 100$

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 ($T_{\text{кр}} = 31,1^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 73,8$ бар). Растворение воды в диоксиде углерода проходило при фиксированных значениях температуры и давления ($T = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{кр}} = 250$ 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 CO_2 ; 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 $\text{Si/C}_{12}\text{EO}_{10}/\text{Eu(III)}/\text{H}_2\text{O}$, характеризующаяся гексагональной мезофазой. Установлено, что процесс в сверхкритическом флюидном диоксиде углерода позволил значительно снизить содержание воды в системе