

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 агломерации 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 нанокapсул. 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 нанокapсул 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 (pH=7), поликарбонат PC-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). Нанокapsулы поликарбоната допированные квантовыми точками CdSe/CdS изучены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе MultiMode фирмы Veeco. Для получения нанокapsул поликарбоната допированного КТ CdSe/CdS был использован метод SAS с жидкостным уловителем. 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% № Pco2, МПа TCO2, 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. а б в г 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 нанокapsулах, о чем свидетельствуют спектры фотолюминесценции (рис. 3). Наблюдается батохромный сдвиг пика ФЛ составляющий 5 нм, что говорит о незначительной степени агломерации КТ в полимерной матрице. Рис. 3 - Спектры фотолюминесценции дисперсии КТ CdSe/CdS в дихлорметане (штриховая линия) и нанокapsул поликарбоната допированных КТ CdSe/CdS. Заключение Для инкапсулирования КТ CdSe/CdS был применен метод SAS в системе «поликарбонат-CO₂-дихлорметан», обеспечивающий регулирование размера нанокapsул поликарбоната и сохранение люминесцентных свойств, что подтверждено спектрами фотолюминесценции нанокapsул. Установлен характер влияния режимных параметров осуществления процесса диспергирования, а именно температуры и давления, на морфологию и размеры получаемых частиц.