

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 10, с. 1879–1881

ПИСЬМА
В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:546.48

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ¹

© 2005 г. Г. А. Шандрюк*, А. В. Ребров*, Р. Б. Васильев**, С. Г. Дорофеев**,
А. С. Мерекалов*, А. М. Гаськов**, Р. В. Тальрозе*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет. Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, 3/1

Поступила в редакцию 17.05.2005 г.

Принята в печать 25.05.2005 г.

Наночастицы с контролируемым размером в диапазоне 1–10 нм являются наиболее перспективными для получения квантово-размерных эффектов, открывающих новое направление в полупроводниковых технологиях. Первый важный шаг в использовании уникальных свойств наноразмерных образований – формирование однородных не коагулирующих частиц полупроводника с размером меньшим, чем радиус экситона Бора. Второй шаг заключается в создании функциональных материалов на основе наночастиц. Один из наиболее известных путей получения таких материалов связан с разработкой композиций, в которых наночастицы распределены в объеме полимерной матрицы.

Существуют различные методы приготовления таких материалов (композитов), в том числе синтез наночастиц в объеме полимерной матрицы [1, 2], модификация поверхности наночастиц с последующей полимеризацией на поверхности [3] и, наконец, смешение наночастиц с полимера-

ми [4]. В последнем случае оптимизация свойств наночастиц в существенной степени определяется тем, насколько полимерная матрица способствует стабилизации наночастиц, т. е. препятствует их коагуляции с последующим фазовым расслоением.

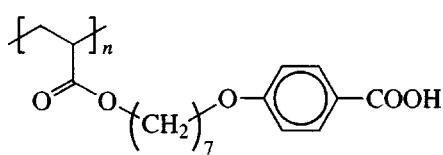
Задача исследования, о результатах которого сообщается в данной публикации, состояла в том, чтобы использовать ЖК-полимеры в качестве матриц, которые не только обеспечивали бы стабильность наночастиц селенида кадмия (CdSe), но и их пространственную организацию в объеме материала. Наночастицы CdSe в настоящей работе использованы в форме так называемых коллоидных квантовых точек, в которых неорганическое ядро покрыто длинноцепочечным стабилизатором, что дает возможность переводить наночастицы из одной среды в другую и легко модифицировать поверхностные группы.

Синтез наночастиц CdSe, имеющих размер 2.7 нм, был осуществлен в соответствии с методикой [5]. В данном случае наночастицы стабилизированы олеиновой кислотой, связанный с их поверхностью. Поли-[4-(7-акрилоилоксигептилокси)бензойная кислота] (БК-7ПА), использованная в настоящей работе, представляет собой ЖК-полимер, образующий смектическую fazу за-

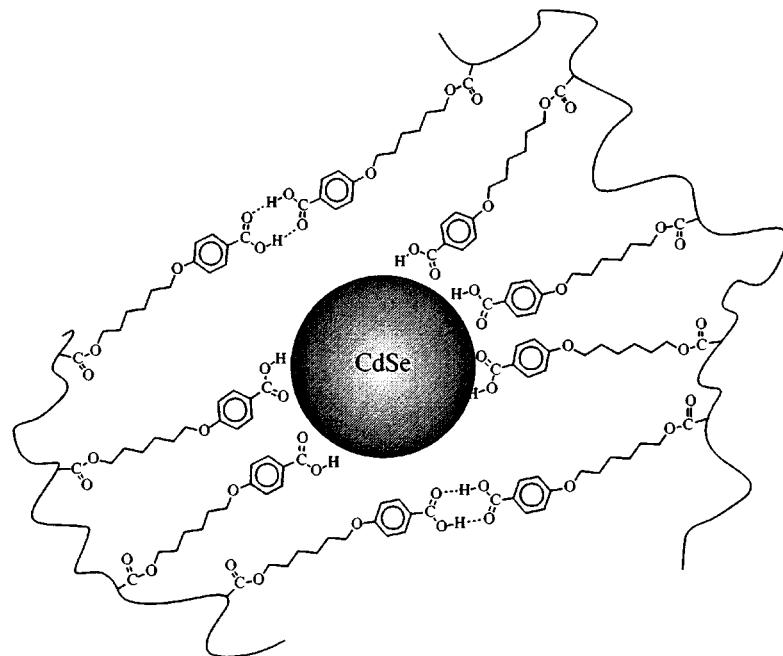
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН в рамках комплексной программы фундаментальных исследований “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов” (код проекта 01-03-33001).

E-mail: shandgo@mail.ru (Шандрюк Георгий Александрович).

счет водородного связывания боковых фрагментов макромолекул [6]:



Идея работы заключалась в том, что макромолекулы этого полимера могли бы заместить молекулы стабилизатора – олеиновой кислоты, способствуя одновременно локализации наночастиц внутри смектических слоев за счет взаимодействия с карбоксильными группами макромолекул полимера:



Смесевая композиция, содержащая 95 мас. % полимера БК-7ПА и 5 мас. % наночастиц CdSe, стабилизованных олеиновой кислотой, была приготовлена в растворе ТГФ с последующим испарением растворителя.

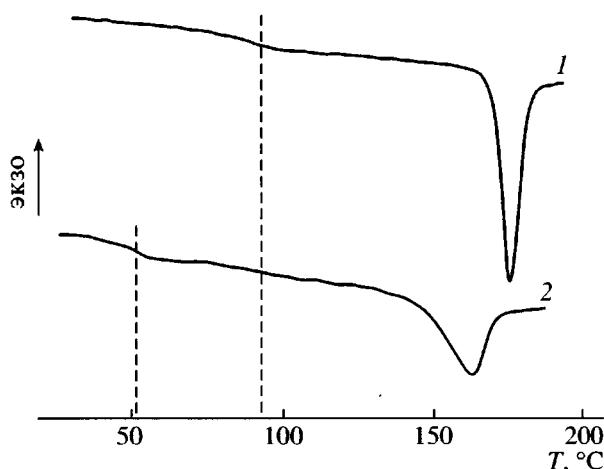


Рис. 1. ДСК-кривые полимера БК-7ПА (1) и его смеси с CdSe (2).

Введение 5 мас. % CdSe в матрицу БК-7ПА существенно влияет на температуру изотропного перехода (175.8°C) и стеклования (92.5°C) исходного полимера, снижая их до 161.9 и 52°C соответственно (рис. 1). На дифрактограмме данной смеси при комнатной температуре (рис. 2) возникает новый дифракционный максимум в малых углах, отличный по своему угловому положению от известного для полимера [6] ($d = 2.6 \text{ нм}$) и отвечающий межплоскостному расстоянию 5.3 нм . Одновременно сохраняется диффузное гало с максимумом при 0.44 нм , а на его плече появляется дополнительный дифракционный максимум при 0.36 нм . Как и в случае индивидуального полимера, диффузное гало с максимумом, соответствующим расстоянию 0.44 нм , должно отвечать ближнему порядку в расположении боковых цепей макромолекул. Что касается нового широкоуглового максимума, то он, по-видимому, соответствует рефлексу “111” кубической модификации CdSe [5, 7]. Значительное уширение дан-

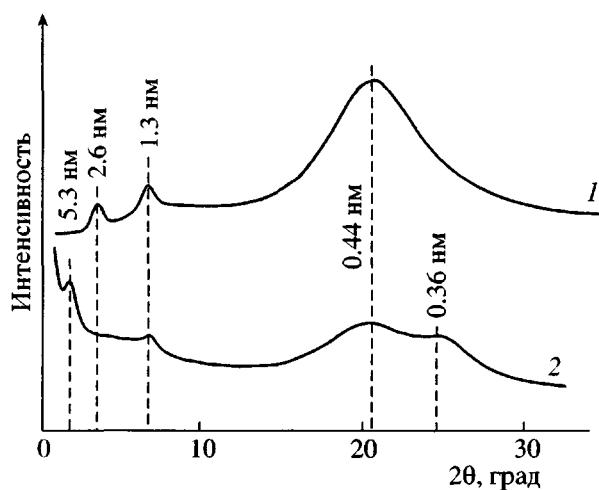


Рис. 2. Кривые рентгеновской дифракции неориентированных образцов полимера БК-7ПА (1) и его смеси с CdSe (2).

ного рефлекса связано с нанометровым размером частиц.

Существенное смещение в область малых углов рефлекса, отвечающего толщине смектического слоя исходного полимера, служит указанием на то, что наночастицы CdSe встраиваются в слой таким образом, что формируется новый слой, толщина которого строго соответствует удвоенной длине наклонных боковых фрагментов (как это известно для SmC_A -фазы данного полимера) плюс диаметр сферической наночастицы. При этом можно предположить, что при данном размере наночастиц и их концентрации смектическая фаза смесевого композита представлена набором слоевых упаковок двух типов, а именно, слоев, содержащих наночастицы и слоев, присущих исходному полимеру. О существовании последних можно судить по появлению малоуглового дифракционного рефлекса с межплоскостным расстоянием 1.3 нм , четко появляющегося в виде концентрированных дуг на дифрактограмме ориентированного образца (рис. 3). Текстурирование дифракционного гало в больших углах, образующего “четырехточку”, означает, что слоевая структура, присущая самому полимеру в композите, ориентируется в соответствии с описанной для него структурой наклонного SmC_A , а наночастицы, локализуясь в смектических слоях, создают дополнительный уровень порядка, способствуя тем самым стабилизации нанокомпозита в целом.

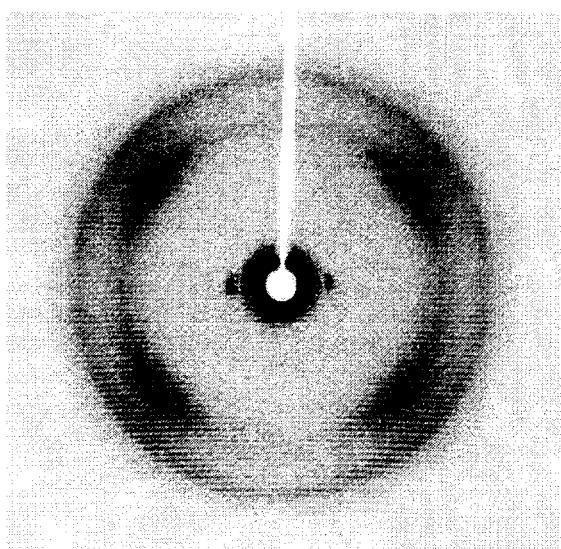


Рис. 3. Текстуррентгенограмма ориентированного композита БК-7ПА–CdSe.

Таким образом, полученный результат демонстрирует возможность введения и стабилизации наночастиц полупроводника в ЖК-полимере гребнеобразного строения, открывая тем самым новые подходы к созданию композиционных материалов для нанофотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Firth A.V., Haggata S.W., Khanna P.K., Williams S.J., Allen J.W., Magennins S.W., Samuel I.D.W., Cole-Hamilton D.J. // J. Lumin. 2004. V. 109. № 3–4. P. 163.
2. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V. // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10868.
3. Farmer S.C., Patten T.E. // Chem. Mater. 2001. V. 13. № 11. P. 3920.
4. Skaff H., Sill K., Emrick T. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 36. P. 11322.
5. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 4. P. 169.
6. Шаталова А.М., Шандрюк Г.А., Бондаренко Г.Н., Купцов С.А., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 245.
7. Rockenberger J., Troeger L., Kornowski A., Vossmeier T., Eychmueller A., Feldhaus J., Weller H. // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. № 14. P. 2691.