

Умови кополімерізації, склад і характеристики пероксидовмісних кополімерів

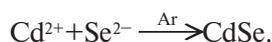
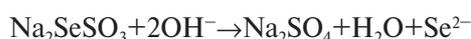
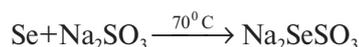
№	Склад мономерної суміші, мол.ч.					Склад полімеру, мол.%					Конверсія, %		V _{пол.} · 10 ⁴ , моль/л·с	Характеристична в'язкість*, дл/г
	ПМ	БА	БМА	МА	ДМАЕ	ПМ	БА	БМА	МА	МА-ДМАЕ	Дил.	С.З.		
I	1			1		50,5			49,5		86,4	73,9	3,6	0,092
II	2	4		4		19,4	35,3		45,3		83,4	83,8	1,8	0,163
III	3		3	4		24,2		29,8	46,0		75,6	75,2	2,0	0,092
IV	2	4		4	2	19,4	35,3		22,7	22,6	–	–	–	0,011
V	3		3	4	2	24,2		29,8	27,9	18,1	–	–	–	0,012

Примітка: * – характеристична в'язкість в ацетоні при 25°C.

тора (концентрація ініціатора – 2 · 10⁻² моль/л) [8]. Модифікацію пероксидовмісного кополімеру аміном виконували методом полімераналогічних перетворень за рахунок взаємодії гідроксильних груп аміноспирту із ангідридними ланками у кополімеру. Синтез здійснювали в етилацетаті при мольному співвідношенні [амін]:[МА]=1:2. Загальна концентрація розчину – 10%. Температура синтезу – 60°C. Час синтезу – 5 год. Склад та деякі характеристики синтезованих кополімерів наведені в табл. 1.

Вміст ангідридних ланок у ФОП визначали зворотним потенціометричним титруванням [9]. Вміст ланок пероксидного мономера визначали методом газохроматографічного аналізу газоподібних продуктів термічного розкладу пероксидовмісних ФОП при 483 К в атмосфері аргону на газорідинному хроматографі СЕЛМІХРОМ-1 за відомою методикою [10]. Вміст ланок аміну розраховували за елементним аналізом (С, Н, N).

Наночастинки CdSe одержували золь-гель методом з водного розчину ацетату кадмію в декілька стадій за схемою [5]:



Синтез НЧ проводився в присутності функціональних поверхнево-активних олігопероксидів, міцелоподібні структури яких забезпечують контроль за розміром нанокристалів, обмежуючи їх ріст. Концентрація НЧ в одержаному гідрозолі – 0,3%. Співвідношення [CdSe]:[ФОП]=1:2÷2:1 (мас.).

Рентгено-структурний аналіз зразків отриманих металічних колоїдів виконувався за допомогою дифрактометра DRON-30 (СоК_α-випромінювання). Розмір кристалітів визначали за допомогою рівняння Шерера по ширині дифракційного максимуму:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

де k – константа приладу (k=1); λ – довжина хвилі опромінення (λ=1,7902 Å); β – фізична ширина дифракційного максимуму; θ – кут дифракції.

УФ-спектри гідрозолів наночастинок CdSe знімалися на спектрофотометрі Specord-M40 у плоско-паралельній кюветі (d=10 мм). Кювета порівняння заповнювалась лужним розчином ФОП, або розчином ФОП у хлороформі.

При дослідженнях фотолюмінесценції збудження зразків проводилось твердотільним лазером з довжиною хвилі 405 нм.

Результати і обговорення

Видно (рис. 1, табл. 2), що даний метод забезпечує формування наночастинок CdSe без домішок з розміром 5–10 нм.

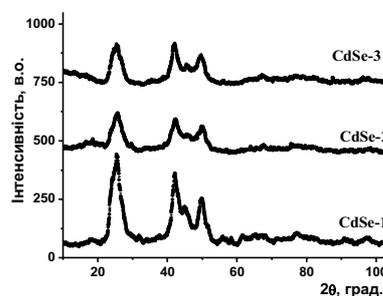


Рис. 1. Рентгенограми зразків наночастинок CdSe (табл. 2)

Дані рентгено-структурного аналізу свідчать, що розмір наночастинок CdSe залежить від природи модифікатора. Так, найменший розмір НЧ спостерігається у випадку використання аніоноактивного олігопероксидного ФОП I, який має вищу поверхневу активність, ніж неіоногенний синтанол (табл. 2).

При синтезі отримуються стабільні гідрозолі НЧ CdSe, УФ- спектри яких дозволяють оцінити ширину забороненої зони (E_g) та розмір частинок за максимумом поглинання [11]. Видно, що дані УФ-спектроскопії добре узгоджуються з результатами рентгено-структурного аналізу (рис. 2, табл. 3), причому, розмір наночастинок CdSe визначається, в першу чергу, природою та концентрацією функціонального олігопероксиду. Так, із збільшенням концентрації ФОП, розмір НЧ зменшується (зразки 1–3, табл. 3). Вірогідно, що струк-

тури, які утворюються макромолекулами поверхнево-активних ФОП в розчині, слугують мікро-реакторами, в яких формуються наночастинок, маючи одночасно значення певного роду “екзо-шаблону”, що обмежує зростання цих частинок. Зі збільшенням концентрації ФОП зростає кількість таких центрів зародкоутворення. Як наслідок, при постійній концентрації вихідної сполуки – ацетату кадмію – розмір НЧ зменшується.

Таблиця 2

Результати рентгеноструктурного аналізу НЧ CdSe, отриманих у присутності модифікаторів різної природи (рН розчину – 12,5)

№	Природа ФОП	$V_{(102), 0}$	$2\theta, 0$	$\beta_{\text{et}}, 0$	D, nm
1	Синтанол*	1,757	42,25	0,298	6,5±0,5
2	I	2,616	42,30	0,298	4,1±0,3
3	–	1,998	42,15	0,298	5,6±0,4

Примітка: * – синтанол – неіоногенна ПАР загальної формули $R-O(CH_2CH_2O)_nH$, де $R=C_{10}-C_{18}$, $n=8-10$.

Таблиця 3

Умови синтезу та характеристики синтезованих НЧ CdSe

Зразок №	Природа ФОП	[Cdse]:[ФОП]	λ, nm	E_g, eV	Dч, nm
1	II	2:1	579,0	2,14	3,98
2	II	1:1	577,5	2,15	3,95
3	II	1:2	551,3	2,25	3,44
4	IV	1:1	580,7	2,14	4,02
5*	IV	1:1	560,6	2,21	3,61
6	V	1:1	559,8	2,21	3,60
7**	V	1:1	559,0	2,22	3,58
8***	V	1:1	567,8	2,19	3,75

Примітка: * – зразок № 4 після проведення діалізу; ** – зразок № 6 відмитий і переведений в хлороформ; *** – спектр зразка № 6, знятий через 2 міс

Було проведено діаліз одержаних гідрозолів з метою видалення продуктів реакції. Видно, що в результаті максимум поглинання дещо зміщується в область менших довжин хвиль (табл. 3, зразки №№ 4, 5), що має свідчити про зменшення середньочисельного розміру НЧ. Це може пояснюватись як дезагрегацією наночастинок CdSe в результаті зменшення іонної сили розчину, так і зміною енергетичних характеристик їх поверхневих шарів внаслідок зниження кількості адсорбованих низькомолекулярних продуктів реакції на поверхні НЧ.

Оскільки дані наночастинок можуть бути використані для формування наповнених полімернеорганічних нанокомпозитних матеріалів для створення фотовольтаїчних приладів, було цікаво отримати і дослідити золі НЧ CdSe в органічному розчиннику тому, що вводити частинки напівпро-

відника в полімерну матрицю набагато зручніше у вигляді органозолу. Для цього синтезовані наночастинок були осаджені центрифугуванням, відмиті в метанолі та редисперговані в хлороформі. Видно, що оптичні характеристики одержаних органоколів CdSe практично не відрізняються від властивостей гідрозолів (табл. 3, зразки №№ 6, 7), що свідчить про відсутність агрегації НЧ в ході процесу. Тобто такі органоколи можуть бути використані для формування нанокомпозитних матеріалів – елементів фотовольтаїчних приладів.

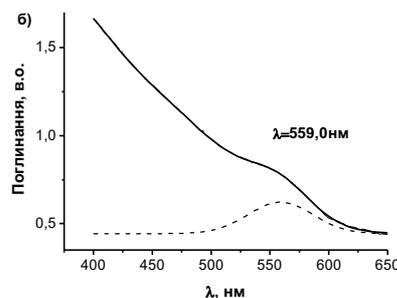
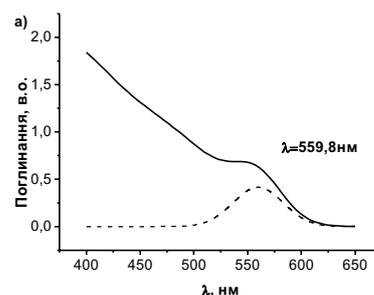


Рис. 2. УФ-спектри гідрозолів наночастинок CdSe, отриманих при співвідношеннях [CdSe]:[ФОП V]=1:1 у воді (а) та хлороформі (б)

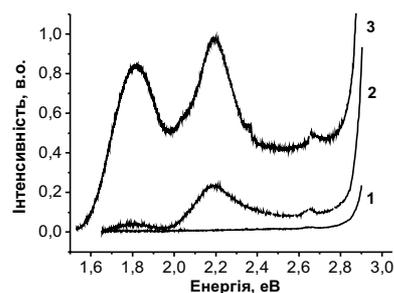


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції КТ CdSe, одержаних в присутності ФОП IV, у воді: 1 – T=300 K; 2 – зразок після діалізу, T=300 K; 3 – зразок після діалізу, T=5 K

Було досліджено здатність синтезованих НЧ CdSe до фотолюмінесценції в залежності від умов синтезу, температури та товщини полімерної оболонки (рис. 3, 4). Видно, що у випадку гідрозолів НЧ CdSe фотолюмінесценція практично відсутня для зразка, який не було діалізовано. В той же час, зразки CdSe після діалізу (рис. 3, зразки 2, 3) та після їх відмивання та редиспергуванні в хлороформі (рис. 4) демонструють здатність до фо-

толюмінесценції. Свічення зразків за енергій, вищих за ширину забороненої зони масивних матеріалів CdSe ($E_g=1,74$ eV при 300 K [12]), а також відсутність подібного свічення середовища, в якому знаходяться наночастинки, дозволяє стверджувати, що надана на графіках люмінесценція під впливом лазерного опромінення зумовлена саме НЧ селеніду кадмію. У воді спостерігається два піки при 1,8–1,9 eV та при 2,1–2,2 eV. Наявність двох піків на спектрах люмінесценції можуть бути зумовлена або бімодальним розподілом НК за розмірами, або різними механізмами виникнення люмінесценції. Зміна співвідношення інтенсивностей піків при кімнатній і низькій (5 K) температурі скоріше свідчить на користь другого припущення. Приймаючи до уваги різке збільшення першого піка при $T=5$ K, можна припустити, що він спричинений дефектами кристалічної будови наночастинок, тоді як другий – екситонною прикрасною люмінесценцією.

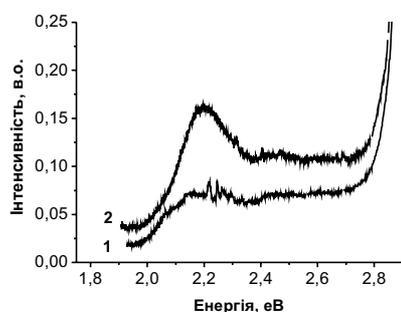


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції КТ CdSe, отриманих в присутності ФОП IV при різних його концентраціях в розчині, у хлороформі: 1 – [CdSe]:[ФОП IV]=1:1; 2 – [CdSe]:[ФОП IV]=2:1

Одержані результати свідчать, що інтенсивність фотолюмінесценції залежить від товщини полімерної оболонки («корони») наночастинок CdSe. Видно, що при збільшенні концентрації ФОП інтенсивність люмінесценції знижується. Це може пояснюватись присутністю в полімерній оболонці постійних диполів завдяки наявності позитивно заряджених аміногруп і негативно заряджених карбоксильних груп. Крім того, наявність у молекулах полімерного ліганду великої кількості атомів кисню і нітрогену з різними рівнями електронної заселеності може сприяти безвипромінювальному стоку енергії електронів, збуджених в поверхневих шарах НЧ CdSe.

Висновки

Таким чином, результати здійснених досліджень свідчать, що запропонований метод синтезу наночастинок в міцелоподібних структурах, утворюваних поверхнево-активними полімерами в водних та органічних розчинах, дозволяє отримувати наночастинки CdSe, які не містять домі-

шок, і, на їх основі, стабільні в часі гідро- та оганозолі, які здатні до фотолюмінесценції. Показано, що змінюючи природу та концентрацію поверхнево-активних функціональних олігопероксидів, можна контролювати розмір частинок напівпровідника і, відповідно, оптичні характеристики золів, зокрема інтенсивність фотолюмінесценції, що робить їх перспективними об'єктами для формування нанокомпозитних матеріалів для медицини, фото-, опто-, мікроелектроніки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Світловипромінюючі властивості квантових точок напівпровідникових сполук A_2B_6 / Корбутяк Д.В., Коваленко О.В., Будзуляк С.І., Калитчук С.М., Купчак І.М. // Укр. фіз. журн. – 2012. – Т.7. – № 1. – С.48-95.
2. Self-assembled nanoscale biosensors based on quantum dot FRET donors / L. Medintz, A.R. Clapp, H. Mattoussi, E.R. Goldman. // Nature Mater. – 2003. – Vol.2. – № 9. – P.630-638.
3. Суздалев И.П. Нанотехнология. – М.: КомКнига, 2005. – 589 с.
4. Николенко Д.Ю., Разумов В.Ф., Бричкин С.Б. Модифицированный метод синтеза нанотетраподов CdSe путем эпитаксиального роста на зародышах // Хим. высоких энергий. – 2010. – Т.44. – № 4. – С.360-364.
5. Гак В.Ю., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Спектрально-люминесцентные свойства наночастиц селенида кадмия, синтезированных в обратных мицеллах АОТ // Хим. высоких энергий. – 2010. – Т.44. – № 6. – С.560-565.
6. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – Vol.115. – P.8706-8715.
7. Чобит М.Р., Шевчук О.М., Токарев В.С. Пероксидація гідроксиапатиту // Вісник НУ «Львівська політехніка». – 2011. – Вып.700. – С.343-346.
8. Синтез гетерофункциональных полимеров с пероксидными и ангидридными группами / В.С. Курганский, В.А. Пучин, С.А. Воронов, В.С. Токарев // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. – 1983. – Т.25. – № 5. – С.997-1004.
9. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
10. Васильев В.П., Глусь Л.С., Губарь С.П. Разработка газохроматографического метода анализа пероксидного мономера ВЭП // Химия, технология веществ и их применение. – Вестн. Львов. политехн. ин-та. – 1985. – № 191. – С.24-26.
11. Size dependent optical spectroscopy of a homologous series of CdSe cluster-molecules / V.N. Soloviev, A. Eichhofer, D. Fenske, U. Banin. // J. Am. Chem. Soc. – 2001. – Vol.123. – P.2354-2364.
12. Reiss P., Protiere M., Li L. Core/shell semiconductor nanocrystals // Small. – 2009. – Vol.5. – № 2. – P.154-168.

Надійшла до редакції 5.12.2012