

УДК 544.252.4

*И. М. Нассар, Н. М. Селиванова, Ю. Г. Галяметдинов**

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА КАДМИЯ И НЕИОННЫХ ПАВ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF LIQUID CRYSTALS BASED ON CADMIUM NITRATE AND NONIONIC SURFACTANTS

Казанский государственный технологический университет,
420015 Казань, ул. Карла Маркса, 68. E-mail: ibrahimnassar2003@yahoo.com
*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН,
420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7

Синтезированы лиотропные жидкокристаллические системы на основе неионных поверхностно-активных веществ – монододецилового эфира дека- и тетраэтиленгликоля, нитратов кадмия и воды. Методом поляризационной оптической микроскопии исследовано их фазовое поведение, установлены температурные и концентрационные области существования мезофазы. Геометрические параметры структурной организации определены методом рентгеновской дифракции при малых углах.

Ключевые слова: *лиотропные жидкие кристаллы, d-элемент, неионные ПАВ, матрица, малоугловая рентгеновская дифракция.*

Lyotropic liquid crystal systems based on nonionic surfactants monododecyl ether of deca- and tetraethylene glycol, cadmium nitrate and water have been synthesized. Polarizing optical microscopy has been used for investigation of their phase behavior, temperature and concentration ranges of mesophase existence. Geometric parameters of the structural organization were determined by the method of x-ray diffraction at small angles.

Key words: *lyotropic liquid crystal, d-element, nonionic surfactant, template, SAXS.*

Одним из перспективных способов создания современных материалов является использование ЖК-темплатов [1 – 7]. Лиомезофазы, формирующиеся в системе ПАВ – вода в определенном диапазоне температур и концентраций, образуют упорядоченную структуру, однородную по размеру и геометрии, что дает возможность контролировать организацию молекул в наномасштабе при изменении указанных выше параметров. Известный полиморфизм лиотропных ЖК – способность образовывать ламеллярные, кубические и гексагональные структуры, позволяет получать одно- двух- и трехпространственные матрицы (темплаты) для синтеза наноматериалов с упорядоченной архитектурой.

Введение в лиомезофазы ионов металлов, позволяет создавать материалы с новыми свойствами [8 – 12]. Использование мезофаз, содержащих d-элементы приводит к созданию организованных в макромасштабе наноматериалов, что расширяет возможности их использования в оптоэлектронике, нанокатализе, биотехнологии.

В работе [13] были впервые описаны бинарные ЛЖК-системы, содержащие неионный ПАВ и комплексы переходных металлов (Co, Ni, Zn, Cd). Наибольший интерес представляют лиомезофазы, содержащие нитрат кадмия, поскольку являются потенциальным темплатом для получения наночастиц сульфида кадмия, обладающих интересными полупроводниковыми и люминесцентными свойствами [14–17]. В данной работе синтезировались тройные системы ЛЖК, имеющие в своём составе d-элемент (нитрат кадмия), неионные ПАВ и воду, с целью исследования фазового поведения, построения изобарных диаграмм состояния, изучения строения данных систем.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись системы, приготовленные смешением с последующей обработкой ультразвуком неионного ПАВ – монододецилового эфира декаэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{10}H$ ($C_{12}EO_{10}$) «Aldrich», монододецилового эфира тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ ($C_{12}EO_4$) «Aldrich», кристаллогидратов нитрат кадмия $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ «Aldrich» и деионизированной воды, по методике, представленной в работе [18].

Жидкокристаллические свойства ЛЖК-систем были изучены методом оптической микроскопии (ПОМ) на поляризационном микроскопе NAGEMA-K8, снабженном нагревательным столиком «Voetius». Точность измерения температуры составляла $\pm 0,2$ °C. Рентгенофазовые исследования проводились при малых углах на установке ДРОН-7 (источник $CuK\alpha$ с β -фильтром ($\lambda = 1,54056$ Å)). Образцы снимались на просвет, режим трубки 40 кВ, 20 мА.

Результаты и их обсуждение

Изобарные диаграммы фазового состояния тройных систем на основе $C_{12}EO_{10}$, нитрата кадмия и воды представлены на рис. 1. На диаграмме наблюдается характерная зона жидкокристаллического состояния в следующих концентрационных пределах: $C_{12}EO_{10}$ 15 – 93 мас. %, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 10 – 60 мас. %, H_2O 7 – 85 мас. %. Диапазон температур фазового перехода в изотропную жидкость составляет 40 – 114 °C.

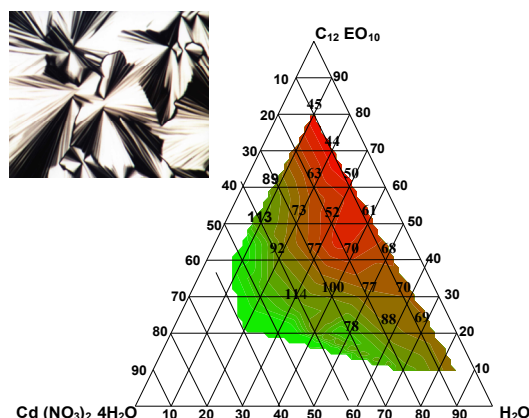


Рис. 1. Фазовая диаграмма тройной системы $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2/H_2O$ и наблюдаемая характерная текстура

При исследовании образцов в поляризованном свете наблюдалась текстура, характерная для гексагональной фазы (рис. 1). В изучаемых тройных системах $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2/H_2O$, формирование мезофазы происходит в более широких концентрационных пределах, в сравнении с бинарными системами [13], однако температуры фазовых переходов близки.

Аналогично была построена изобарная диаграмма фазового состояния систем на основе ПАВ с меньшим числом оксиэтилированных групп $C_{12}EO_4$, нитрата кадмия и воды, представленная на рис. 2. Формирование лиотропной мезофазы происходит в более узком диапазоне концентраций компонентов: $C_{12}EO_4$ 60 – 95 мас. %, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 5 – 63 мас. %, H_2O 5 – 40 мас. %.

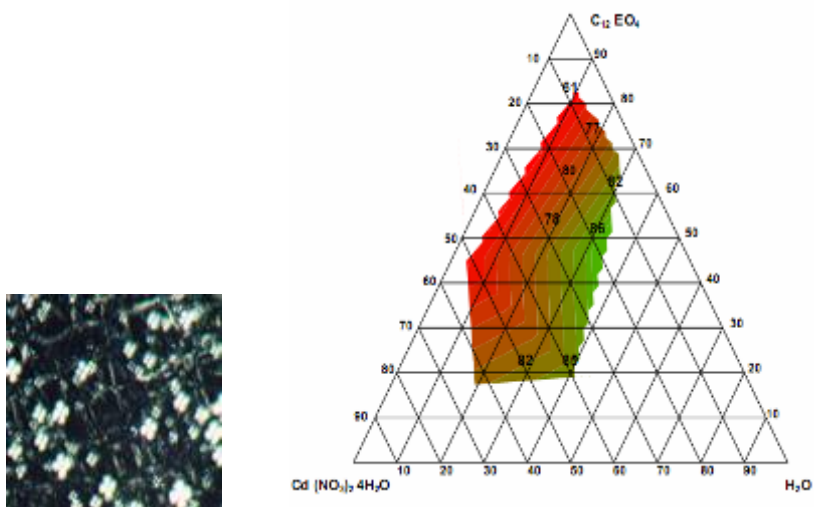


Рис. 2. Фазовая диаграмма тройной системы $C_{12}EO_4/Cd(NO_3)_2/H_2O$ и наблюдаемая характерная текстура

При исследовании образцов в поляризованном свете наблюдалась текстура, характерная для ламеллярной фазы (рис. 2)

Для идентификации строения лиотропной мезофазы применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) при малых углах, как основной метод, позволяющий определить пространственную упаковку молекул и подтвердить тип мезофазы.

На рис. 3 представлена дифрактограмма исследованной нами тройной системы $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2/H_2O$ состава 50 /40 /10 мас. % соответственно, при 25 °С, а в таблице указаны параметры упаковки молекул в мезофазе, где θ – угол рассеивания рентгеновских лучей, q – вектор рассеивания, d – расстояние между плоскостями кристаллической решетки, и a – параметр элементарной ячейки гексагональной фазы. Наблюдаются три брэгговских пика в соотношении $1:\sqrt{3}:2$, что свидетельствует о гексагональной организации мезофазы, подтверждая исследования, полученные методом ПОМ. На рис. 4 представлена дифрактограмма исследованной нами тройной системы $C_{12}EO_4/Cd(NO_3)_2/H_2O$ при 25 °С, обладающей ламеллярной мезофазой.

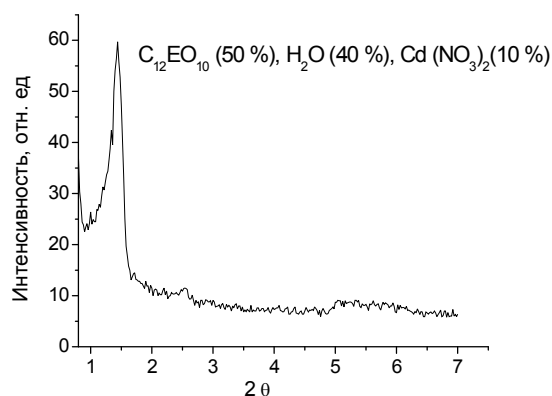


Рис. 3. Дифрактограмма системы $C_{12}EO_{10}/Cd(NO_3)_2/H_2O$

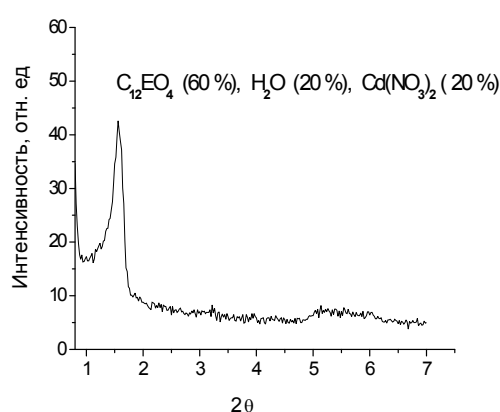


Рис. 4. Дифрактограмма системы $C_{12}EO_4/Cd(NO_3)_2/H_2O$

Параметры упаковки молекул в мезофазе по данным рентгенофазовых исследований

№	Образец	Тип фазы	θ	q	d_{100}	a_{100}
1	$C_{12}EO_4$ (80 %), H_2O (10 %), $Cd(NO_3)_2$ (10 %)	Ламеллярная	1,045	0,148	42,2	-
2	$C_{12}EO_4$ (50 %), H_2O (10 %), $Cd(NO_3)_2$ (40 %)	Ламеллярная	0,77	0,109	57,6	-
3	$C_{12}EO_4$ (60 %), H_2O (20 %), $Cd(NO_3)_2$ (20 %)	Ламеллярная	0,89	0,126	49,5	-
4	$C_{12}EO_4$ (50 %), H_2O (20 %), $Cd(NO_3)_2$ (30 %)	Ламеллярная	0,74	0,105	59,6	-
5	$C_{12}EO_4$ (50 %), H_2O (30 %), $Cd(NO_3)_2$ (20 %)	Ламеллярная	0,69	0,098	63,9	-
6	$C_{12}EO_4$ (40 %), H_2O (20 %), $Cd(NO_3)_2$ (40 %)	Ламеллярная	0,78	0,110	56,5	-
7	$C_{12}EO_{10}$ (70 %), H_2O (10 %), $Cd(NO_3)_2$ (20 %)	Гексагональная	0,74	0,105	59,6	68,9
8	$C_{12}EO_{10}$ (40 %), H_2O (40 %), $Cd(NO_3)_2$ (20 %)	Гексагональная	0,80	0,113	55,1	63,7
9	$C_{12}EO_{10}$ (60 %), H_2O (20 %), $Cd(NO_3)_2$ (20 %)	Гексагональная	0,79	0,112	55,8	64,5
10	$C_{12}EO_{10}$ (50 %), H_2O (20 %), $Cd(NO_3)_2$ (30 %)	Гексагональная	0,79	0,112	55,8	64,5
11	$C_{12}EO_{10}$ (55 %), H_2O (10 %), $Cd(NO_3)_2$ (35 %)	Гексагональная	0,81	0,115	54,4	62,9
12	$C_{12}EO_{10}$ (50 %), H_2O (40 %), $Cd(NO_3)_2$ (10 %)	Гексагональная	0,71	0,101	62,1	71,7

Данные, представленные в таблице, наглядно демонстрируют возможность управления геометрическими параметрами мезофаз в достаточно широких пределах, путем изменения концентраций взаимодействующих компонентов.

Таким образом, получены ЛЖК-системы на основе монодецилового эфира дека- и тетраэтиленгликоля, кристаллогидратов нитрата кадмия и воды. Определены концентрационные и температурные диапазоны существования мезофазы. Получены параметры элементарной ячейки и межслоевые расстояния исследованных систем, позволившие идентифицировать гексагональную и ламеллярную лиотропные мезофазы. Продемонстрирована возможность получения лиотропных металлсодержащих мезофаз различного типа на основе сурфактанта путём изменения в нём числа оксиэтилированных групп. Показано, что путём варьирования концентраций и соотношения компонентов системы, можно создать лиотропный темплат с заданной архитектурой в нём ионов металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-03-00984, НШ 4531.2009.2.

Список литературы

1. Jiang X., Xie Y., Lu J. et al. // Chemical Materials. 2001. Vol. 13. № 4. P. 1213 – 1218.
2. Wang T., Dai L. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2002. Vol. 209. P. 65 – 70.
3. Surendran G., Tokumoto M. S., Pena dos Santos E. et al. // Chem. Mater. 2005. Vol. 17. № 6. P. 1505 – 1514.
4. Chen D., Li Zh., Wan Y., Tu X. et al. // J. Mater. Chem. 2006. Vol. 16. P. 1511 – 1519.
5. Carrasco-Orozco M. A., Stirner T., O'Neill M. et al. // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. 2007. Vol. 75. № 3. P. 035207/1 – 035207/5.
6. DePierro M. F., Carpenter K. G., Guymon C. A. // Chemistry of Materials. 2006. Vol. 18. № 23. P. 5609 – 5617.
7. Karanikolos G. N., Alexandridis P., Mallory R. et al. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. № 10. P. 2372 – 2380.
8. Svenson S. Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2004. Vol. 9. P. 201 – 212.
9. Soler-Illia Galo J. de A. A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 4093 – 4138.
10. Селиванова Н. М., Лобков В. С., Барабанов В. П. и др. // ДАН. 2005. Т. 401. № 3. С. 353 – 356.
11. Nelson P., Elliott J., Attard G., Owen J. // Chemical Materials. 2002. Vol. 14. P. 524 – 529.
12. Gin D. L., Gu W., Pindzola B. A., Zhou W. -J. // Acc. Chem. Res. 2001. Vol. 34. P. 973 – 980.
13. Celik Ö, Dag Ö., //Angev. Chem. In. Ed. 2001. Vol. 40. № 20. P. 3799 – 3803.
14. Minoofar P. N., Dunn B. S., Zink J. I. // JACS. 2005. Vol. 127. P. 2656 – 2665.
15. Yang C. Y., Srdanov V., Robinson M. R. et al. // Advanced Materials. 2002. Vol. 14. № 13/14. P. 980 – 983.
16. Boyaval J., Hapiot F., Li C., Jsaert N. // MCLC. 1999. Vol. 330. P. 143.
17. Juang E., Schwartz K. B., Deng H. et al. // Polymeric Materials Science and Engineering. 1999. Vol. 80. P. 384 – 385.
18. Селиванова Н. М., Осипова В. В., Галяметдинов Ю. Г. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 4. С. 753 – 757.

Поступила в редакцию 11.02.2010 г.