

R U
C 2
C 3
C 0
C 4
C 0
C 6
C 0
C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU (11) 2 560 403⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
C01B 33/12 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012147660/05, 30.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.03.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.04.2010 US 61/322,508

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2014 Бюл. № 14

(45) Опубликовано: 20.08.2015 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: E. Du Jardin, "Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralization of cellulose nanorod nematic suspension", J. Mater. Chem., 2003, 13, 696-699. US 2009/0043003 A1, 12.02.2009. RU 2203730 C1, 12.02.2009.
С.В.КОЛОТИЛОВ и др. "Пористые магнитные сорбенты на основе наночастиц для селективного извлечения оптически активных молекул", Наносистеми, наноматериалы, нанотехнологии, 2008, N4, c.1261-1271

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 09.11.2012

(86) Заявка РСТ:
CA 2011/000346 (30.03.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/123929 (13.10.2011)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):
МАКЛЭЧЛЭН Марк Джон (СА),
ШОПСОВИЦ Кевин Эрик (СА),
ХАМАД Вадуд Яссер (СА),
ЦИ Хао (СА)

(73) Патентообладатель(и):
ЭфПиИнновейшнз (СА)

R U
2 5 6 0 4 0 3
C 2

(54) НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ХИРАЛЬНЫМИ НЕМАТИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ И СПОСОБ ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение описывает композицию и способ получения мезопористых кремнеземных материалов с хиральной структурой. Согласно способу полимеризуемый неорганический мономер взаимодействует в присутствии

нанокристаллической целлюлозы (NCC) с образованием материала неорганического твердого вещества с нанокристаллитами целлюлозы, включенными в хиральную нематическую структуру. NCC может быть

R U 2 5 6 0 4 0 3 C 2

R U 2 5 6 0 4 0 3 C 2

удалена, образуя стабильную пористую структуру, которая сохраняет хиральную структуру темплата NCC. Материал может быть получен в виде радужной свободно располагающейся пленки с высокой площадью поверхности. Полученные материалы можно использовать как облегченные усиленные материалы, диэлектрические материалы, перестраиваемые отражающие фильтры, адсорбенты, стационарные фазы для разделения

хиральных или ахиральных веществ, носители для катализаторов, а также в качестве темплата для создания других пористых материалов, предпочтительно с хиральными нематическими структурами. Изобретение позволяет получить новый тип материалов, сочетающих мезопористость с дальним хиральным порядком, что обеспечивает фотонные свойства. 12 н. и 20 з.п. ф-лы, 21 ил., 5 пр.



(51) Int. Cl.
C01B 33/12 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012147660/05, 30.03.2011

(24) Effective date for property rights:
30.03.2011

Priority:

(30) Convention priority:
09.04.2010 US 61/322,508

(43) Application published: 20.05.2014 Bull. № 14

(45) Date of publication: 20.08.2015 Bull. № 23

(85) Commencement of national phase: 09.11.2012

(86) PCT application:
CA 2011/000346 (30.03.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/123929 (13.10.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
**MAKLEhChLEhN Mark Dzhon (CA),
ShOPSOVITs Kevin Ehrik (CA),
KhAMAD Vadud Jasser (CA),
TsI Khao (CA)**

(73) Proprietor(s):
EhfPiINNOVEJShNZ (CA)

R U 2 5 6 0 4 0 3 C 2

(54) INORGANIC MESOPOROUS MATERIALS WITH CHIRAL NEMATIC STRUCTURES AND METHOD OF APPLICATION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention describes a composition and a method of obtaining mesoporous silica materials with a chiral structure. In accordance with the method an inorganic monomer to be polymerised interacts in the presence of nanocrystalline cellulose NCC) with nanocrystals of cellulose, included into the chiral nematic structure with the formation of an inorganic solid substance material. NCC can be removed with the formation of a stable porous structure, which preserves the chiral structure of NCC template. The material can be obtained in the form of a rainbow freely located film

with the high surface area. The obtained materials can be used as lightened reinforced materials, dielectric materials, tuneable reflecting filters, adsorbents, stationary phases for the separation of chiral or achiral substances, substrates for catalysts, and as a template for the creation of other porous materials, preferably with chiral nematic structures.

EFFECT: invention makes it possible to obtain the novel type of materials, combining mesoporosity with a long-range chiral order, which provides photon properties.

32 cl, 21 dwg, 5 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к новому мезопористому материалу,

предпочитительно неорганическому мезопористому материалу, такому как кремнезем, имеющему как мезопористую структуру, так и хиральность, которая является

5 результатом хирального нематического порядка темплата, особенно целлюлозного темплата.

Уровень техники

Темплатный синтез неорганических твердых веществ посредством самоорганизации кристаллов лиотропной жидкости позволяет иметь доступ к материалам с хорошо

10 определенными пористыми структурами.¹⁻¹⁰ Впервые описанное в 1992 Бэком с

сотр.,^{2,9,10} формирование жидкого кристалла на темплате стало важным методом для получения организованных периодических материалов со структурой в диапазоне 2-50 нм. Типично мезопористые твердые вещества образуются в результате гидролиза и

15 конденсации кремнеземного прекурсора (например, тетраэтоксисилана) в присутствии жидкокристаллического темплата. Несмотря на то, что ионные поверхностно-активные вещества были использованы в оригинальном изобретении, различные молекулярные (например, неионные поверхностно-активные вещества) и полимерные вещества с тех

пор используют в качестве теплатов. Полученные материалы имеют периодические поры с диаметром в диапазоне 2-50 нм (т.е. мезопористые) и организованы в гексагональные, кубические или другие периодические структуры. Примером коммерческого продукта, использующего мезопористый кремнезем, является ChromalithTM, изготовленный Merck, и продаваемый компаниями, связанными с научными поставками.

25 Хиральность является свойством, посредством которого молекула или объект не совпадает при наложении со своим зеркальным изображением. Например, руки являются хиральными, поскольку левая рука является зеркальным изображением правой руки, но они не совпадают при наложении. Хиральность на молекулярном уровне делает возможной совокупность больших хиральных структур с уникальными свойствами,

30 которые имеют фундаментальное значение в биологии и фармацевтических средствах. Двунитевые спирали ДНК, например, являются хиральными структурами. Внедрение хиральности в пористые неорганические твердые вещества является важной областью деятельности для развития новых типов материалов, которые могут быть полезными для разделения хиральных веществ, стереоспецифического катализа, хирального

35 распознавания (зондирования) и фотонных материалов.¹¹⁻¹⁴ Только недавно хиральность была введена в гексагональные мезоструктуры методом использования хирального поверхностно-активного вещества.¹⁵⁻¹⁷ Усилия придать хиральность в масштабе большей протяженности или с хиральным нематическим порядком могут 40 сделать доступными новые материалы с возможностью для использования.

Хиральная нематическая (или холестерическая) жидкокристаллическая фаза, где мезогены организуются в спиральную группу, впервые наблюдалась для холестериловых производных, но сейчас известна, как существующая для множества молекул и полимеров. Спиральная структура хирального нематического жидкого кристалла (ЖК) 45 приводит к радужности, когда спиральный шаг равен по порядку величины длине волны видимого света, благодаря зависящему от угла селективному отражению циркулярно поляризованного света. По этой причине хиральные нематические ЖК широко исследуются вследствие их фотонных свойств и используются в применениях,

таких как поляризующие зеркала, отражательные дисплеи и лазеры.¹⁸⁻²⁰ Хиральные нематики также используются для других применений, таких как синтез спирополимеров.²¹ В природе твердотельная хиральная нематическая структура хитина приводит к блестящим радужным цветам наружных скелетов жуков.²²

Стабильные нанокристаллы целлюлозы могут быть получены сернокислотным гидролизом объемной целлюлозы.²³ В воде суспензии нанокристаллической целлюлозы (NCC) организуются в хиральную нематическую фазу, которая может храниться перед сушкой, приводя к радужным пленкам.^{24,25} Исследователи предпринимают попытки использовать хиральную нематическую фазу NCC для моделирования неорганических материалов. Манн показал, что NCC может быть использована для моделирования двоякопреломляющего кремнезема в щелочных условиях, однако авторы заключили, что двойное лучепреломление может возникать от дефектов, вызванных напряжением, а не от дальнего порядка (хотя изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) подтверждают возможный нематический порядок).²⁶ Вследствие малого размера образца не был зарегистрирован дальний спиральный порядок и не была измерена пористость. Используя хиральную нематическую фазу гидроксипропилцеллюлозы в качестве темплата, Антонетти получил пористый кремнезем с высокой поверхностью.²⁷

Хотя хиральная нематическая структура присутствовала в композитном материале, не было четкого доказательства дальнего хирального порядка в репликах чистого кремнезема.

Раскрытие настоящего изобретения

Настоящее изобретение предлагает пористые твердотельные хиральные нематические структуры.

Настоящее изобретение также предлагает промежуточные структуры, которые имеют удалаемый темплат, определяющий хиральность, посредством чего пористость вводится удалением темплата, оставляя хиральную нематическую структуру.

Еще настоящее изобретение предлагает способ получения пористой твердотельной хиральной нематической структуры.

Еще, кроме того, настоящее изобретение предлагает способ получения промежуточной структуры, которая имеет удалаемый темплат, определяющий хиральность, посредством чего пористая твердотельная хиральная нематическая структура может быть полностью образована из такой промежуточной структуры.

В одном аспекте настоящего изобретения обеспечивается мезопористый кремнистый материал, имеющий хиральный нематический порядок.

В другом аспекте настоящего изобретения обеспечивается способ приготовления мезопористого кремнистого материала, имеющего хиральный нематический порядок, включающий:

взаимодействие кремнистого прекурсора в водной суспензии нанокристаллической целлюлозы (NCC) с образованием водной смеси кремнистого материала и NCC,

отливку указанной смеси,

удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в матрице кремнистого материала, причем указанный композит имеет хиральность, и

удаление указанной NCC из указанного композита наряду с поддержанием целостности матрицы кремнистого материала.

В еще одном аспекте настоящего изобретения обеспечивается хиральный кремнеземный композит, включающий матрицу из кремнистого материала, имеющую

включенную в нее NCC в хиральном нематическом порядке.

В уже другом аспекте настоящего изобретения обеспечивается способ приготовления хирального кремнеземного композита, включающий:

взаимодействие кремнистого прекурсора в водной суспензии нанокристаллической

5 целлюлозы (NCC) с образованием водной смеси кремнистого материала и NCC, отливку указанной смеси, и

удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в матрице кремнистого материала, причем указанный композит имеет хиральность.

В других аспектах настоящего изобретения кремнистый материал заменяют другим

10 неорганическим материалом, а именно неорганическими соединениями олова или германия, главным образом оксидами олова или германия. В таких случаях прекурсоры данных соединений или оксидов обычно подвергают гидролизу и конденсации.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой ПОС изображение NCC и гидролизованного TEOS,

15 демонстрирующее установление хиральной нематической текстуры в процессе выпаривания.

Фиг. 2 представляет собой фотографию свободно располагающейся радужной пленки NCC-кремнеземного композита.

Фиг. 3 представляет собой ПОС изображение пленки NCC-кремнеземного композита.

20 Фиг. 4 представляет собой CD спектры 3 различно окрашенных пленок NCC-кремнеземного композита.

Фиг. 5 представляет собой ПОС изображение прокаленной кремнеземной пленки.

Фиг. 6 представляет собой CD спектры 3 различно окрашенных пленок чистого кремнезема.

25 Фиг. 7 представляет собой СЭМ изображение, демонстрирующее вид сверху кремнеземной пленки.

Фиг. 8 представляет собой СЭМ изображение, демонстрирующее хиральный нематический порядок в поперечном сечении кремнеземной пленки.

30 Фиг. 9 представляет собой СЭМ изображение с высоким увеличением, демонстрирующее волнистую стержнеобразную морфологию.

Фиг. 10 представляет собой СЭМ изображение, демонстрирующее текстуру отпечатка пальцев в кремнеземной пленке.

Фиг. 11 представляет собой СЭМ изображение пленки NCC-кремнеземного композита.

35 Фиг. 12 представляет собой СЭМ изображение пленки чистой NCC.

Фиг. 13 представляет собой изотерму адсорбции N_2 мезопористого кремнезема из приготовления 1.

Фиг. 14 представляет собой типичное БДХ распределение пор по размерам мезопористого кремнезема, полученного из NCC.

40 Фиг. 15 представляет собой ПЭМ изображение мезопористого кремнезема.

Фиг. 16 представляет собой CD спектры до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) пропитывания пленки мезопористого кремнезема водой.

Фиг. 17 представляет собой ТГА NCC-кремнеземного композита из приготовления 1.

45 Фиг. 18 представляет собой ИК-спектр NCC-кремнеземного композита из приготовления 1.

Фиг. 19 представляет собой ИК-спектр прокаленного образца из приготовления 1.

Фиг. 20 представляет собой ТГА органокремнеземного NCC-композита из

приготовления 5.

Фиг. 21 представляет собой СЭМ изображение прокаленного образца из приготовления 5.

Подробное описание настоящего изобретения

5 В настоящем изобретении один или более неорганических мономеров или металлоорганических мономеров полимеризуют в присутствии нанокристаллической целлюлозы, чтобы создать материалы с нанокристаллитами целлюлозы, организованными в неорганической матрице, и после удаления целлюлозы получают пористые материалы. Значительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что пористые 10 материалы сохраняют хиральный нематический порядок, который является отличительным признаком нанокристаллической целлюлозы, в пористой структуре, которая остается после удаления целлюлозы.

Кремнистый материал может быть, например, гидролизуемым кремниевым прекурсором, полимеризуемым органо-кремниевым мономером или неорганическими 15 и металло-органическими структурами (например, на основе органосиланов). Кремнеземный прекурсор сначала гидролизуют, затем подвергают конденсации. Данный процесс является сложным, но включает образование Si(OH) групп путем гидролиза, затем две из них объединяются и освобождают воду:



20 в стадии конденсации.

Настоящее изобретение обеспечивает новый способ получения пористых твердотельных материалов, которые имеют хиральные нематические структуры. Когда подходящий прекурсор кремнезема (например, тетраэтоксисилан или тетраметоксисилан) гидролизуется в присутствии нанокристаллической целлюлозы (NCC), после сушки 25 получается пленка, которая является композитной структурой нанокристаллов целлюлозы, включенных в кремнеземную матрицу. При прокаливании для удаления NCC темплата (типично при 540°C на воздухе), получается пористый кремнеземный материал в виде порошка или в виде пленки, в зависимости от морфологии исходного композита. Измерения адсорбции азота показывают, что данные материалы являются 30 пористыми и имеют большие площади поверхности. Эти новые пористые материалы являются хиральными - они предпочтительно отражают свет одной циркулярной поляризации. Пористые твердотельные материалы с хиральными порами и высокими площадями поверхности являются привлекательными для многих практических применений, включая хроматографические носители (для разделения хиральных и 35 ахиральных компонентов), для сборки других наноматериалов, для адсорбентов тяжелых металлов, для адсорбентов химикатов и газов, облегченных усиленных материалов, диэлектрических материалов с низким k , мемран и носителей для катализаторов.

Нанокристаллическая целлюлоза (NCC), полученная сернокислотным гидролизом 40 мягких древесных волокон крафт-целлюлозы, другой древесной или недревесной биомассы, используется, в настоящем изобретении, в качестве хирального нематического темплата для производства мезопористого кремнезема. Суспензии NCC в диапазоне примерно от 1-10 мас.% (предпочтительно 1-6 мас.%) могут надлежаще использоваться, и примерно при pH 2,4, тетраэтилортосиликат (TEOS), тетраметилортосиликат (TMOS) или бис(триэтоксисилил)метан гидролизуются в присутствии NCC в суспензии, давая 45 гомогенную смесь. Поляризационная оптическая микроскопия (ПОМ) показала образование текстуры отпечатка пальцев в процессе выпаривания, указывающее, что хиральная нематическая фаза создалась в процессе сушки даже в присутствии кремнеземного прекурсора (Фиг.1). Образцы были осаждены на полипропиленовую

поверхность и оставлены в условиях окружающей среды при комнатной температуре для сушки (тиpicно 1-2 дня) до того, как была получена свободно располагающаяся пленка (Фиг.2). Данный гидролиз надлежаще выполняют при pH в диапазоне выше 2 вплоть до 7, предпочтительно от 2,4 до 4.

- 5 Оказывается, важно использовать pH выше 2, предпочтительно по меньшей мере 2,4; при pH примерно 2 и ниже хиральный нематический порядок в пленках, приготовленных так, не наблюдался, и при pH>7 пленки не показывали типичную радужность или хиральную нематическую текстуру с помощью ПОМ. Материалы, приготовленные при pH 3,5 также демонстрировали радужность. По-видимому, диапазон 10 pH ~ от 2 до 7 является максимальным диапазоном для приготовления данных материалов, предпочтительно примерно 2,4-4. Визуально, также как с помощью ПОМ (Фиг.3) и СЭМ, свободно располагающиеся композитные пленки смотрятся подобными пленкам, состоящим из чистого NCC; в противоположность пленкам из чистого NCC, однако, композитные пленки не могут быть повторно суспендированы в воде из-за 15 конденсированной кремнеземной матрицы. Циркулярный дихроизм (CD) подтверждает хиральный источник радужности в данных пленках (Фиг.4). Композитные пленки дают сильную положительную эллиптичность в CD сигнале, что указывает, что они имеют левую спиральную структуру на порядке в несколько сотен нанометров.

- Длина волны пика, отраженного хиральными нематическими структурами может 20 быть отрегулирована изменением спирального шага. Цвета композитных пленок могут варьироваться от голубого до ближнего инфракрасного путем увеличения пропорции TEOS к NCC.

- Данные композитные материалы изготавливают из кремнезема гидролизом и 25 конденсацией TEOS или TMOS в присутствии NCC. Использованием других полимеризуемых прекурсоров могут быть созданы другие неорганические структуры с NCC, включенной в хиральный нематический порядок. В качестве одного примера, бис(триэтоксисилил)метан действует как полимеризуемый мономер, давая кремнийорганическую матрицу с включенной хиральной нематической NCC.

- Прокаливание пленок выполняют при 540°C в течение 6 ч на воздухе. Прокаливание 30 композитных пленок приводит к радужным или бесцветным мезопористым кремнеземным пленкам в зависимости от композиции исходной композитной пленки. Прокаленные пленки все показывают сильное двойное лучепреломление с помощью ПОМ и текстуру (Фиг.5), которая очень похожа на текстуру, которая наблюдается для чистых NCC пленок. Пиковое отражение в CD спектре прокаленных пленок 35 обнаруживает коротковолновый сдвиг относительно исходных NCC-кремнеземных композитов. Например, хиральное отражение красной композитной пленки было сдвинуто на 225 нм после прокаливания, давая зеленую кремнеземную пленку. Подобным образом голубые композитные пленки дают оптически прозрачные кремнеземные пленки. CD эксперименты подтверждают, что мезопористые 40 кремнеземные пленки отражают циркулярно поляризованный свет (Фиг.6) и, следовательно, сохраняют левую спиральную ориентацию NCC. Пленки, отражающие циркулярно поляризованный свет от УФ до длин волн красной области видимого спектра, таким образом, могут быть получены прокаливанием множества композитных пленок, которые отражают свет от голубого до длин волн ближней инфракрасной 45 области.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) обеспечивает дальнейшее подтверждение копирования хиральной нематической структуры в мезопористых кремнеземных пленках. Хиральная нематическая структура NCC отпечатывается в

кремнеземе на различных уровнях. Доменные структуры являются очевидными на относительно гладкой поверхности пленки (Фиг.7). Перпендикулярно к поверхности пленки наблюдается слоистая структура с повторяющимся расстоянием в несколько сотен нанометров, которая возникает из спирального шага хиральной нематической 5 фазы и согласуется с отражением видимого света (Фиг.8). При высоком увеличении можно различить волнистую стержнеобразную морфологию (Фиг.9). По всему образцу данное завивание имеет место в направлении против часовой стрелки при удалении от наблюдателя, что относится к левой спиральной организации. На некоторых участках можно видеть дефекты в виде отпечатка пальцев, которые относятся к 10 конденсированным разновидностям тех, которые наблюдались с помощью ПОМ в ЖК фазе (Фиг.10). В целом, данная структура материалов согласуется с CD и ПОМ 15 характеризацией и выглядит очень похожей на изображения СЭМ, полученные для композитных пленок (Фиг.11) и чистых NCC пленок (Фиг.12). Это является прямым доказательством того, что хиральная нематическая структура NCC скопирована в кремнеземных пленках.

Хиральные кремнеземные пленки являются мезопористыми, как определено исследованиями адсорбции азота. Изотермы адсорбции IV типа с большими петлями гистерезиса наблюдаются во всех прокаленных образцах с площадями поверхности по 20 БЭТ (модель Брунауэра-Эмметта-Теллера) в диапазоне от ~ 750-300 м²/г, в зависимости от соотношения NCC/кремнезем (Фиг.13). Распределение пор по размерам БДХ (модель Барретта-Джойнера-Халенда) дает средний диаметр пор примерно 4 нм, таким образом, показывая, что индивидуальные нанокристаллы, в противоположность пучкам, успешно 25 отпечатываются в пористой структуре (Фиг.14). ПЭМ изображение показывает длинные, выровненные поры с диаметрами, согласующимися с диаметрами, измеренными газовой адсорбцией (Фиг.15). Измеренные объемы пор оказываются меньше, чем 30 прогнозированные величины, показывая, что некоторое сужение пор происходит в процессе прокаливания. Различие больше для образцов с более низким соотношением кремнезем/NCC, что также отражается меньшим средним размером пор для данных образцов.

Чтобы продемонстрировать уникальные свойства хиральных нематических мезопористых пленок, исследовалась адсорбция ими жидкостей. Данные пленки быстро 35 поглощают воду (и многие другие обычные растворители) и становятся прозрачными и бесцветными, что может быть обнаружено визуально. Двойное лучепреломление данных пленок также радикально уменьшается, когда адсорбируется растворитель (в таком случае, разница коэффициента преломления между порами и стенками уменьшается, когда каналы заполнены водой вместо воздуха, изменяя коэффициент 40 двойного лучепреломления). Данные изменения полностью обратимы, и пленки восстанавливают свою радужность и двойное лучепреломление после сушки. С помощью циркулярного дихроизма можно видеть, что CD сигнал существенно уменьшается после пропитывания (Фиг.16). Для контроля, не было обнаружено изменение при добавлении 45 воды (или других растворителей) к композитной пленке NCC/кремнезем перед прокаливанием. Это является уникальным свойством мезопористого кремнезема, которое делает возможным датчик влаги, основанный на изменении CD сигнала.

Описанное выше изменение цвета является уникальной особенностью мезопористых 45 материалов настоящего изобретения. Другие мезопористые материалы полностью поглощают воду, но обычно этого не видно, поскольку данный материал является бесцветным до и после добавления жидкости. Тот факт, что данные материалы обладают фотонными свойствами (в данном случае селективным отражением поляризованного

света в видимой области спектра) благодаря хиральной нематической структуре, приводит к цвету в данных материалах.

Особенно уникальным аспектом материалов настоящего изобретения является комбинация мезопористости, которая связана с высокой площадью поверхности, 5 размерами пор ~1-50 нм, с хиральным нематическим порядком, приводящим к хиральной структуре, селективному отражению поляризованного света и радужности.

В границах настоящего изобретения находится получение данных материалов, используя различные органокремнеземные реагенты или комбинации органосиланов (например, $\text{Si(OEt)}_4 + \text{RSi(OEt)}_3$, где R является алкилом, разветвленным алкилом, 10 фенилом или другим органическим компонентом). Возможными компонентами данных материалов являются любые молекулы типа $\text{R}_3\text{Si(OR')}_3$, $\text{R}_2\text{Si(OR')}_2$, RSi(OR')_3 и Si(OR)_4 . Тетраизопропоксид кремния, тетрапропилоксисилен и тетрабутилоксисилен являются особыми примерами. Другие модели замещения возможны, однако могут требовать некоторого дополнительного Si(OR)_4 для поддержания каркаса.

15 Более того, мостиковые соединения типа $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si-R-Si(OR')}_3$ являются возможными прекурсорами. Примеры включают, где R=CH₂ (бис(триэтилоксилил)метан), уже упомянутый, R=C₆H₄ (фенил) и R=C_nH_{2n} (например, этилен, пропилен и т.д.) и R' является органической группой, предпочтительно линейной или разветвленной или другой 20 органической группой, такой как ненасыщенный углеводород или бензильной группой.

Также как и кремнезем, аналогичные материалы из GeO₂ (оксид германия) и SnO₂ (диоксид олова) могут быть получены с использованием аналогичных прекурсоров.

Материалы, приготовленные в соответствии с настоящим изобретением, имеют 25 структуру, которая показывает положительную эллиптичность с помощью CD (левую структуру). Другая структура (правая) не известна, но если она могла бы быть обнаружена, тогда данный метод мог бы применяться для получения энантиомерной структуры.

Мезопористые материалы по настоящему изобретению могут быть получены в 30 качестве свободно располагающихся или самостоятельных пленок или пленочных покрытий на основах, определяющих изделие.

Примеры

В данных примерах применялась обработка ультразвуком, чтобы гарантировать, что частицы NCC были дисперсными. Ультразвуковой аппарат представлял собой 35 стандартную лабораторную модель (2 А, 120 В), доступную от VWR (Aquasonic модель 50T). Время обработки ультразвуком, составлявшее 10-15 минут, типично применялось перед добавлением кремнийсодержащего соединения.

Приготовление 1

Синтез кремнезем/NCC композита

40 0,600 мл тетраэтоксисилен (TEOS) добавляют к 10 мл только что обработанной ультразвуком 3% водной суспензии NCC. Данную смесь перемешивают при 60°C до получения гомогенной смеси (~ 3 ч), указывающей на полный гидролиз TEOS. Смеси дают охладиться до комнатной температуры и отливают капельным способом на полипропиленовую чашку Петри. После медленного выпаривания при комнатной 45 температуре получают голубые радужные свободно располагающиеся пленки (490 мг). Графики ТГА и данные ИК показаны на Фиг.17 и Фиг.18 соответственно.

Прокаливание

300 мг композитной пленки нагревают со скоростью 120°C/ч до 540°C и выдерживают при 540°C в потоке воздуха в течение 6 ч. После медленного охлаждения до комнатной

температуры могут быть получены 100 мг свободно располагающихся бесцветных пленок. ИК спектр данного образца подтверждает полное удаление NCC (Фиг.19). Измерения адсорбции азота показывают площадь поверхности по БЭТ, равную 720 м²/г (Фиг.13), в то время как изображения СЭМ обнаруживают структуру, согласующуюся с хиральной нематической структурой. ПЭМ изображение показывает длинные каналы с размерами, согласующимися с размерами, измеренными газовой адсорбцией (Фиг.14).

Приготовление 2

Синтез кремнезем/NCC композита

1,950 мл TEOS добавляют к 10 мл только что обработанной ультразвуком 3% водной суспензии NCC, и данную смесь перемешивают при 60°C до получения гомогенной смеси (~3ч), указывающей на полный гидролиз TEOS. Смеси дают охладиться до комнатной температуры и отливают капельным способом на полипропиленовую чашку Петри. После медленного выпаривания при комнатной температуре получают свободно располагающиеся красные радужные пленки.

Прокаливание

300 мг композитной пленки нагревают со скоростью 120°C/ч до 540°C и выдерживают при 540°C в потоке воздуха в течение 6 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры получают 180 мг свободно располагающихся сине-зеленых пленок. ИК подтверждает полное удаление NCC, и измерения адсорбции азота показывают площадь поверхности по БЭТ, равную 408 м²/г.

Приготовление 3

Синтез кремнезем/NCC композита

0,750 мл TEOS добавляют к 6 мл только что обработанной ультразвуком 2% водной суспензии NCC. Данную смесь перемешивают при 60°C до получения гомогенной смеси (~ 3ч), указывающей на полный гидролиз TEOS. Смеси дают охладиться до комнатной температуры и отливают капельным способом на полипропиленовую чашку Петри. После медленного выпаривания при комнатной температуре получают бесцветные пленки.

Прокаливание

300 мг композитной пленки нагревают со скоростью 120°C/ч до 540°C и выдерживают при 540°C в потоке воздуха в течение 6 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры получают 195 мг свободно располагающихся красных пленок. ИК спектр данного образца подтверждает полное удаление NCC.

Измерения адсорбции азота показывают площадь поверхности по БЭТ, равную 240 м²/г, и изображения СЭМ обнаруживают структуру, согласующуюся с хиральной нематической структурой (Фиг.9).

Приготовление 4

Синтез кремнезем/NCC композита

0,400 мл тетраметоксисилана (TMOS) добавляют каплями к 5 мл только что обработанной ультразвуком 6% водной суспензии NCC. Энергичное выделение пузырьков газа указывает на быстрый гидролиз TMOS. Данную смесь перемешивают в течение дополнительных 30 минут при комнатной температуре и затем отливают капельным способом на полипропиленовую чашку Петри. После медленного выпаривания при комнатной температуре получают радужные голубые пленки.

Прокаливание

300 мг композитной пленки нагревают со скоростью 120°C/ч до 540°C и выдерживают

при 540°C в потоке воздуха в течение 6 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры получают 97 мг свободно располагающихся бесцветных пленок. ИК спектр данного образца подтверждает полное удаление NCC. Измерения адсорбции азота показывают площадь поверхности по БЭТ, равную 673 м²/г.

⁵ Приготовление 5

Синтез органокремнезем/NCC композита

0,600 мл бис(триэтоксисилил)метана добавляют к 5 мл только что обработанной ультразвуком 6% водной суспензии NCC. Данную смесь перемешивают при 60°C до получения гомогенной смеси (~ 6 ч), указывающей на полный гидролиз органокремнеземного прекурсора. Смеси дают охладиться до комнатной температуры и отливают капельным способом на полипропиленовую чашку Петри. После медленного выпаривания при комнатной температуре могут быть получены голубые пленки. График ТГА предложен для сравнения (Фиг.20).

¹⁰ Прокаливание

300 мг композитной пленки нагревают со скоростью 120°C/ч до 540°C и выдерживают при 540°C в потоке воздуха в течение 6 ч. После медленного охлаждения до комнатной температуры получают 195 мг свободно располагающихся бесцветных пленок. ИК спектр данного образца подтверждает полное удаление NCC. Изображения СЭМ подтверждают хиральную нематическую структуру в прокаленном образце (Фиг.21).
²⁰ Измерения адсорбции азота показывают площадь поверхности по БЭТ, равную 414 м²/г.

Ссылки:

²⁵

³⁰

³⁵

⁴⁰

⁴⁵

1. Kanatzidis, M. G. Beyond silica: nonoxidic mesostructured materials. *Adv. Mater.* **19**, 1165-1181 (2007).

5 2. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. & Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710-712 (1992).

10 3. Yang, P., Zhao, D., Margolese, D.I., Chmelka, B.F. & Stucky, G.D. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with nanocrystalline walls. *Nature* **396**, 152-154 (1998).

15 4. Armatas, G.A. & Kanatzidis, M.G. Hexagonal mesoporous germanium. *Science* **313**, 817-820 (2006).

20 5. MacLachlan, M.J., Coombs, N. & Ozin, G.A. Non-aqueous supramolecular assembly of metal germanium sulfide mesostructures from $[Ge_4S_{10}]^{4-}$ clusters. *Nature* **397**, 681-684 (1999).

25 6. Inagaki, S., Guan, S., Ohsuna, T., Terasaki, O. An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure. *Nature* **416**, 304-307 (2002).

30 7. Sun, D., Riley, A.E., Cadby, A.J., Richman, E.K., Korlann, S.D. & Tolbert, S.H. Hexagonal nanoporous germanium through surfactant-driven self-assembly of Zintl clusters. *Nature* **441**, 1126-1130 (2006).

35 8. Attard, G.S., Glyde, J.C. & Goltner, C.G. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature* **378**, 366-368 (1995).

9. Beck, J. S. *et al.* U.S. Patent No. 5,108,725 (1992).

10. Beck, J. S. *et al.* WO Patent 91/11390 (1991).

40 11. Gabashvili, A., Medina, D. D., Gedanken, A. & Mastai, Y. Templating mesoporous silica with chiral block copolymers and its application for enantioselective separation. *J. Phys. Chem. B* **111**, 11105-11110 (2007).

12. Johnson, B. F. G. et al. Superior performance of a chiral catalyst confined within mesoporous silica. *Chem. Commun.* 1167-1168 (1999).

5 13. Fireman-Shoresh, S., Popov, I., Avnir, D. & Marx, S. Enantioselective, chirally templated sol-gel thin films. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2650-2655 (2005).

10 14. Hodgkinson, I. & Wu, Q. H. Inorganic chiral optical materials. *Adv. Mater.* **13**, 889-897 (2001).

15. Che, S. et al. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica. *Nature* **429**, 281-284 (2004).

16. Qiu, H.B., Inoue, Y. & Che, S.N. Supramolecular chiral transcription and recognition by mesoporous silica prepared by chiral imprinting of a helical micelle. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3069-3072 (2009).

20 17. Tatsumi, T., Che, S. & Sakamoto, K. USPTO Patent Application 20090043003 (2009).

25 18. Broer, D. J., Lub, J. & Mol, G. N. Wide-band reflective polarizers from cholesteric polymer networks with a pitch gradient. *Nature* **378**, 467-469 (1995).

30 19. Yang, D. -K., West, J. L., Chien, L. -C. & Doane, J. W. Control of reflectivity and bistability in displays using cholesteric liquid crystals. *J. Appl. Phys.* **76**, 1331-1333 (1994).

35 20. Kopp, V. I., Fan, B., Vithana, H. K. M. & Genack, A. Z. Low-threshold lasing at the edge of a photonic stop band in cholesteric liquid crystals. *Opt. Lett.* **23**, 1707-1709 (1998).

35 21. Akagi, K. et al. Helical polyacetylene synthesized with a chiral nematic reaction field. *Science* **282**, 1683-1686 (1998).

40 22. Sharma, V., Cme, M., Park, J. O. & Srinivasarao, M. Structural origin of circularly polarized iridescence in jeweled beetles. *Science* **325**, 449-451 (2009).

23. Mukherjee, S. M. & Woods, H. J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid. *Biochim. Biophys. Acta* **10**, 499-511 (1953).

5 24. Revol, J. F., Bradford, H., Giasson, J., Marchessault, R. H. & Gray, D. G. Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *Int. J. Biol. Macromol.* **14**, 170-172 (1992).

10 25. Revol, J.F., Godbout, L. & Gray, D.G. Solid self-assembled films of cellulose with chiral nematic order and optically variable properties. *J. Pulp Pap. Sci.* **24**, 146-149 (1998).

15 26. Dujardin, E., Blaseby, M. & Mann, S. Synthesis of mesoporous silica by sol-gel mineralisation of cellulose nanorod nematic suspensions. *J. Mater. Chem.* **13**, 696-699 (2003).

20 27. Thomas, A. & Antonietti, M. Silica nanocasting of simple cellulose derivatives: Towards chiral pore systems with long-range order and chiral optical coatings. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 763-766 (2003).

25 Формула изобретения

1. Способ получения мезопористого кремнистого материала, имеющего хиральный нематический порядок, включающий:

30 а) взаимодействие кремнистого прекурсора в водной суспензии нанокристаллической целлюлозы (NCC) при pH в диапазоне выше 2 вплоть до 7 с образованием водной смеси кремнистого материала и NCC,

35 б) отливку указанной смеси,

35 в) удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в матрице кремнистого материала, причем указанный композит имеет хиральную нематическую структуру, и

40 г) удаление указанного NCC из указанного композита прокаливанием, наряду с поддержанием целостности матрицы кремнистого материала.

2. Способ по п. 1, в котором указанный кремнистый прекурсор является гидролизуемым кремниевым прекурсором и указанное взаимодействие в (а) включает

45 гидролиз гидролизуемого кремниевого прекурсора в указанной суспензии с образованием водной смеси кремнезема и NCC при указанном pH, указанной матрицы в (с) и (д), являющейся кремнеземной матрицей.

3. Способ по п. 2, в котором указанный гидролизуемый кремниевый прекурсор является тетраэтилортосиликатом (TEOS) или тетраметилортосиликатом (TMOS).

4. Способ по п. 3, в котором указанный кремнистый прекурсор является бис(триэтоксисилил)метаном и указанное взаимодействие в (а) включает полимеризацию указанного бис(триэтоксисилил)метана.

5. Способ по п. 1, в котором указанная отливка указанной смеси в (б) включает

образование отлитой пленки данной смеси.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором указанное удаление в (с) включает выпаривание воды из указанной отлитой смеси с образованием хиральной нематической структуры в указанном композите.

5 7. Способ по любому из пп. 1-5, в котором указанная водная суспензия имеет концентрацию нанокристаллической целлюлозы (NCC), равную примерно 1-10 мас.%, предпочтительно 1-6 мас.%.

8. Способ по любому из пп. 1-5, в котором указанное pH составляет от 2,4 до 4.

9. Мезопористый кремнистый материал, имеющий хиральный нематический порядок.

10 10. Мезопористый кремнистый материал по п. 9, в котором указанный кремнистый материал является кремнеземом.

11. Мезопористый кремнистый материал по п. 10, имеющий площадь поверхности в диапазоне от ~750-300 м²/г.

15 12. Мезопористый кремнистый материал по п. 10 или 11, отличающийся тем, что данный кремнезем обратимо поглощает воду, становясь прозрачным и бесцветным.

13. Способ получения кремнистого композита с хиральным нематическим порядком, включающий:

20 а) взаимодействие кремнистого прекурсора в водной суспензии нанокристаллической целлюлозы (NCC) при pH в диапазоне выше 2 вплоть до 7 с образованием водной смеси кремнистого материала и NCC,

б) отливку указанной смеси,

с) удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в матрице кремнистого материала, причем указанный композит имеет хиральный нематический порядок.

25 14. Способ по п. 13, в котором стадия (а) включает гидролиз гидролизуемого кремниевого прекурсора в водной суспензии нанокристаллической целлюлозы (NCC) при указанном pH с образованием водной смеси кремнезема и NCC, и стадия (с) включает удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в кремнеземной матрице, причем указанный композит имеет хиральный нематический порядок.

30 15. Способ по п. 14, в котором указанный гидролизуемый кремниевый прекурсор является тетраэтилортосиликатом (TEOS) или тетраметилортосиликатом (TMOS).

16. Способ по п. 13, в котором указанный кремнистый прекурсор является бис (триэтоксисилил)метаном, и указанное взаимодействие в (а) включает полимеризацию 35 указанного бис(триэтоксисилил)метана.

17. Способ по п. 13, в котором указанная отливка указанной смеси в (б) включает образование отлитой пленки данной смеси.

40 18. Способ по любому из пп. 13-17, в котором указанное удаление в (с) включает выпаривание воды из указанной отлитой смеси с установлением хирального нематического порядка в указанном композите.

19. Способ по любому из пп. 13-17, в котором указанная водная суспензия имеет концентрацию нанокристаллической целлюлозы (NCC), равную примерно 1-10 мас.%, предпочтительно 1-6 мас.%.

45 20. Способ по любому из пп. 13-17, в котором указанное pH составляет от 2,4 до 4.

21. Кремнистый композит, включающий матрицу из кремнистого материала, имеющую NCC, включенную в нее в хиральном нематическом порядке.

22. Хиральный нематический кремнистый композит по п. 21, в котором указанный кремнистый материал является кремнеземом.

23. Хиральный нематический кремнистый композит, получаемый или полученный способом по любому из пп. 13-17.

24. Мезопористый кремнистый материал, имеющий хиральный нематический порядок, получаемый или полученный способом по любому из пп. 1-5.

5 25. Способ получения мезопористого неорганического материала, имеющего хиральный нематический порядок, включающий:

а) взаимодействие неорганического прекурсора в водной суспензии нанокристаллической целлюлозы (NCC) при рН в диапазоне выше 2 вплоть до 7 с образованием водной смеси неорганического материала и NCC,

10 б) отливку указанной смеси,

с) удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в матрице из неорганического материала, причем указанный композит имеет хиральный нематический порядок, и

15 д) удаление указанного NCC из указанного композита прокаливанием наряду с поддержанием целостности матрицы из неорганического материала,

в котором указанный неорганический материал является оксидом кремния, олова или германия.

26. Мезопористый неорганический материал, имеющий хиральный нематический порядок, в котором указанный неорганический материал является оксидом кремния, 20 олова или германия.

27. Способ получения неорганического/органического композита с хиральным нематическим порядком, включающий:

а) взаимодействие неорганического прекурсора в водной суспензии

нанокристаллической целлюлозы (NCC) при рН в диапазоне выше 2 вплоть до 7 с

25 образованием водной смеси неорганического материала и NCC,

б) отливку указанной смеси, и

с) удаление воды из отлитой смеси, чтобы получить композит NCC в матрице из неорганического материала, причем указанный композит имеет хиральный нематический порядок.

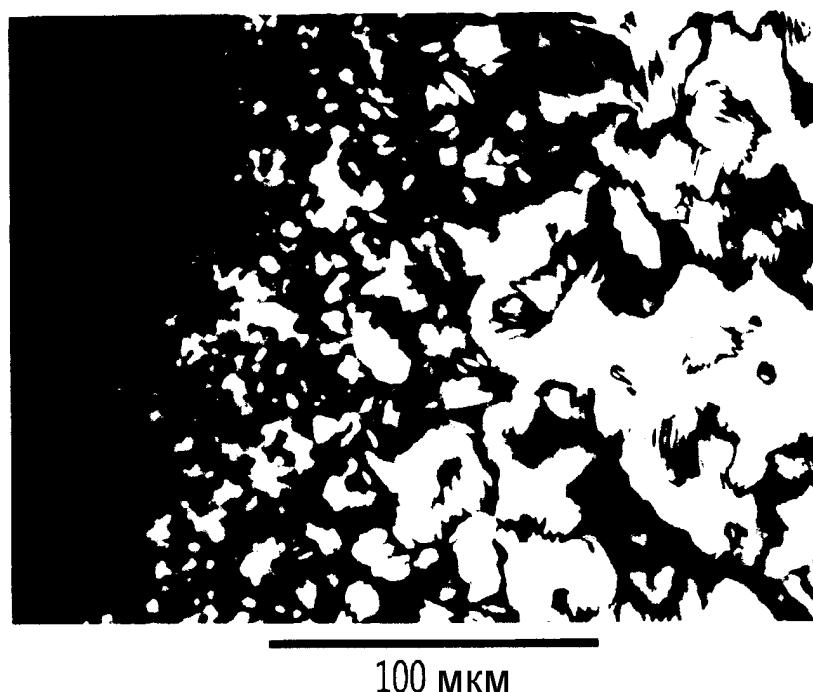
30 28. Способ по п. 27, в котором указанный неорганический материал является оксидом кремния, олова или германия.

29. Неорганический/органический композит, включающий матрицу из неорганического материала, имеющую NCC, включенную в нее в хиральном нематическом порядке.

35 30. Композит по п. 29, в котором указанный неорганический материал является оксидом кремния, олова или германия.

31. Мезопористый кремнистый материал по любому из пп. 9-11 в форме самостоятельной или свободно располагающейся пленки.

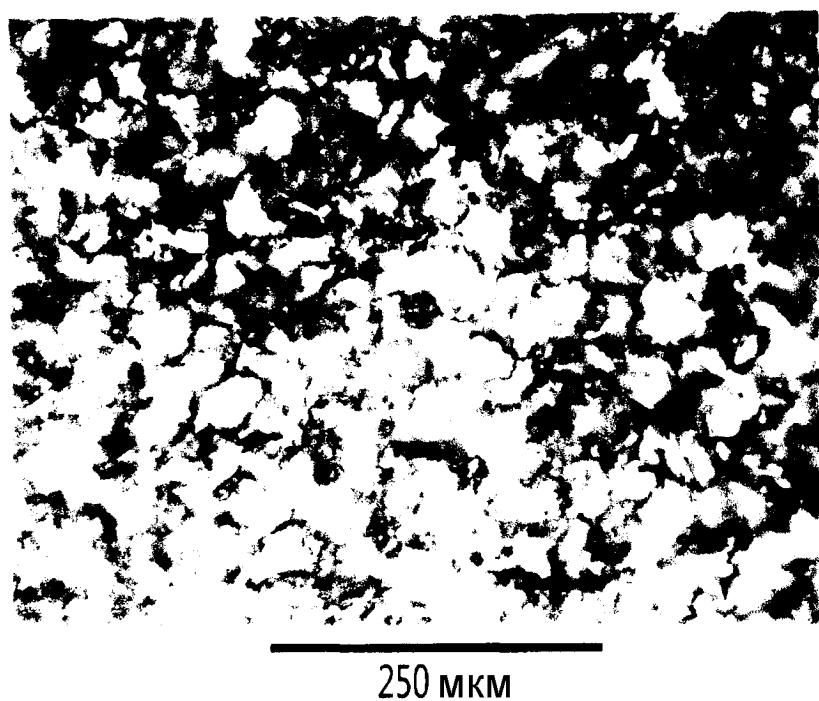
32. Изделие, включающее основу, имеющую на ней покрытие из мезопористого 40 материала по любому из пп. 9-11.



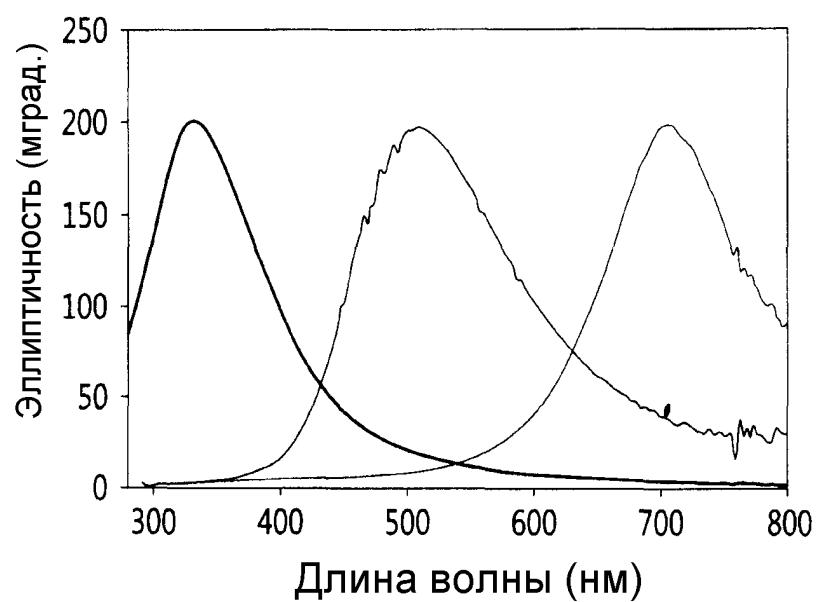
Фиг.1



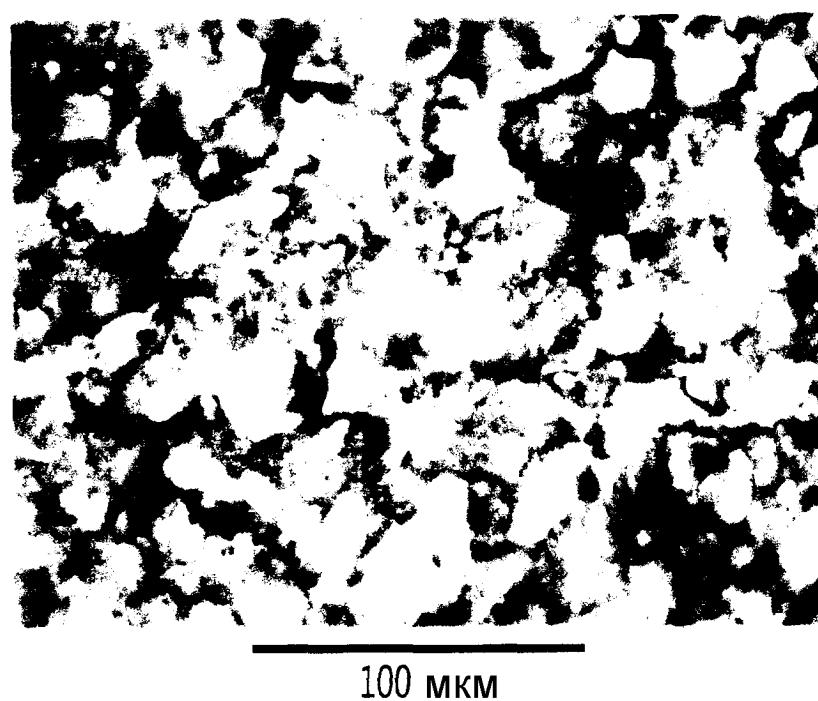
Фиг.2



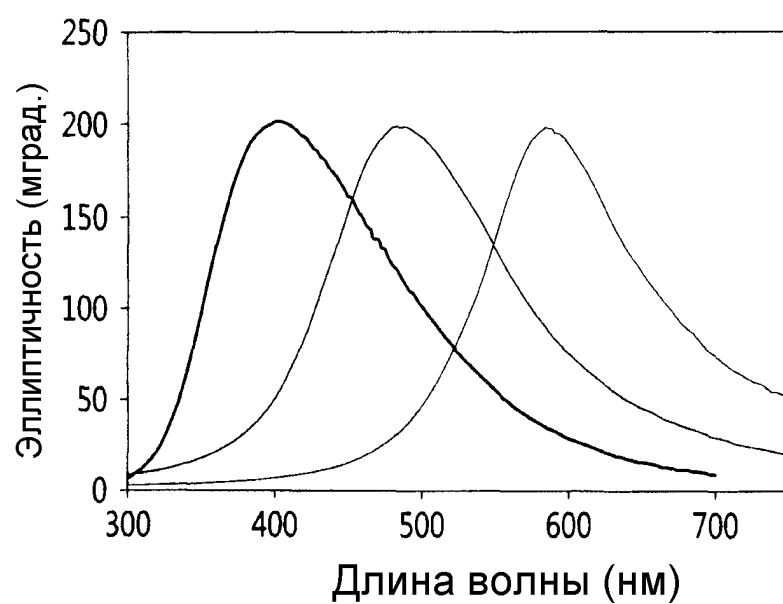
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6



Фиг.7



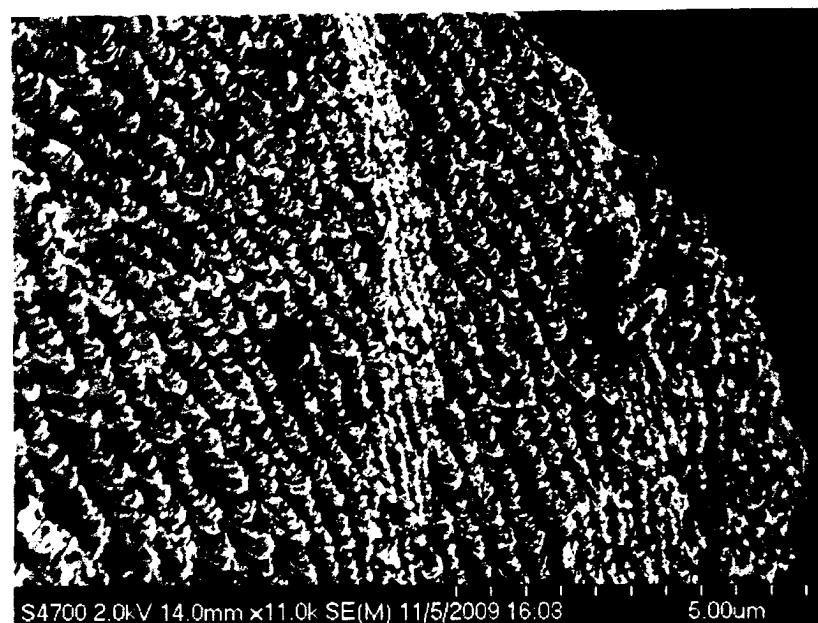
Фиг.8



Фиг.9



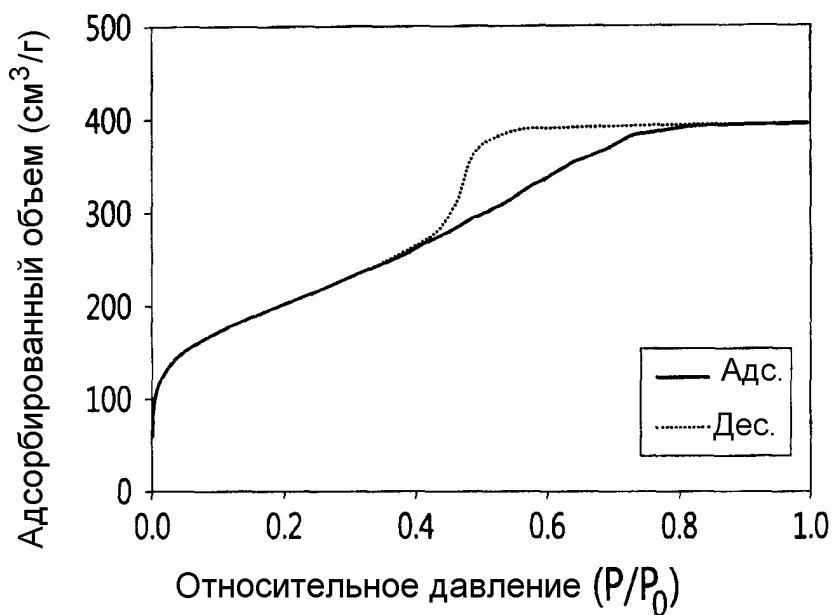
Фиг.10



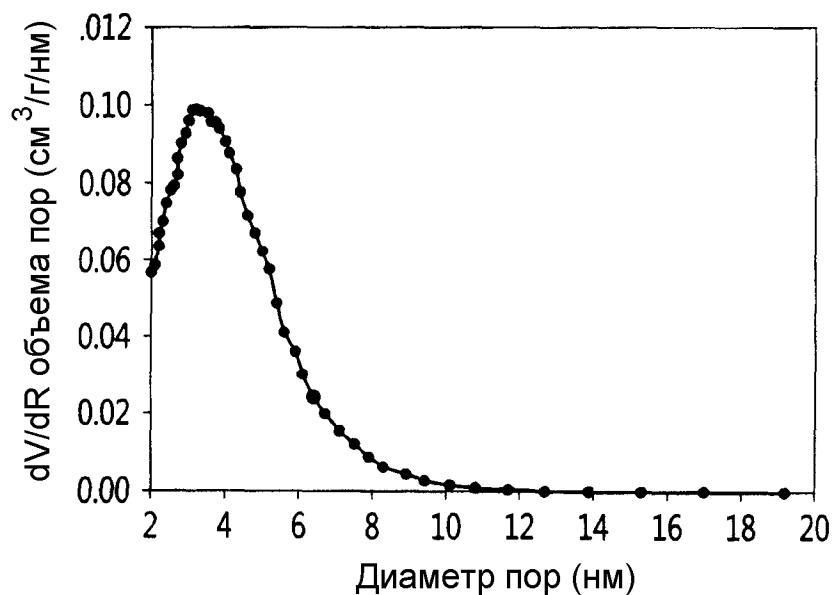
Фиг.11



Фиг.12



Фиг.13



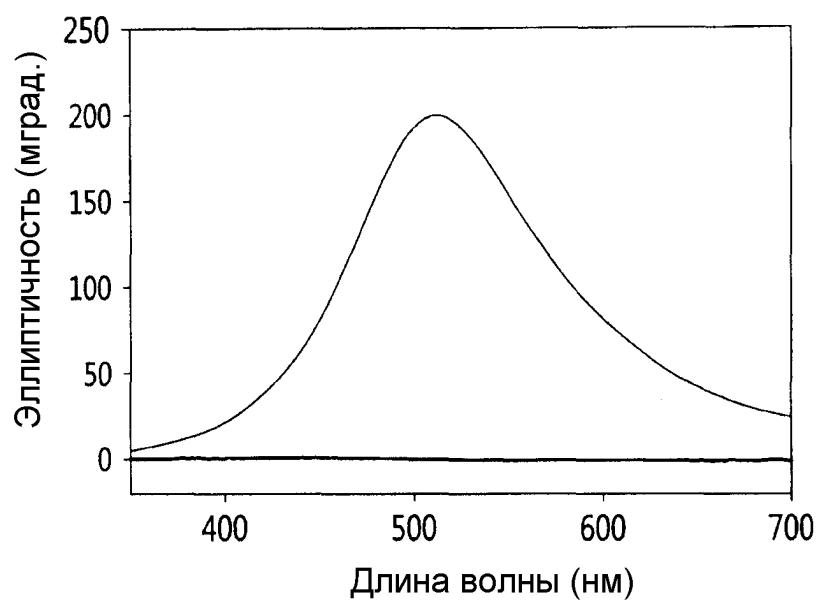
Фиг.14



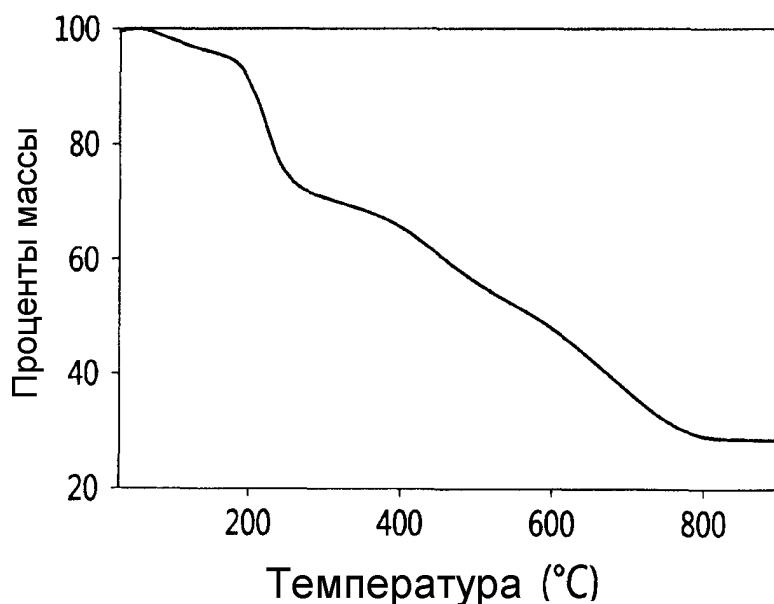
ksanccTEM-10-08-09-b6.tif
TEM-10-08-09-b
Cal: 0.001 micron/pix
12:55 10/08/09
TEM Mode: Imaging

—
100 нм
HV=60.0kV
Direct Mag: 200000x
UBC BioImaging Facility

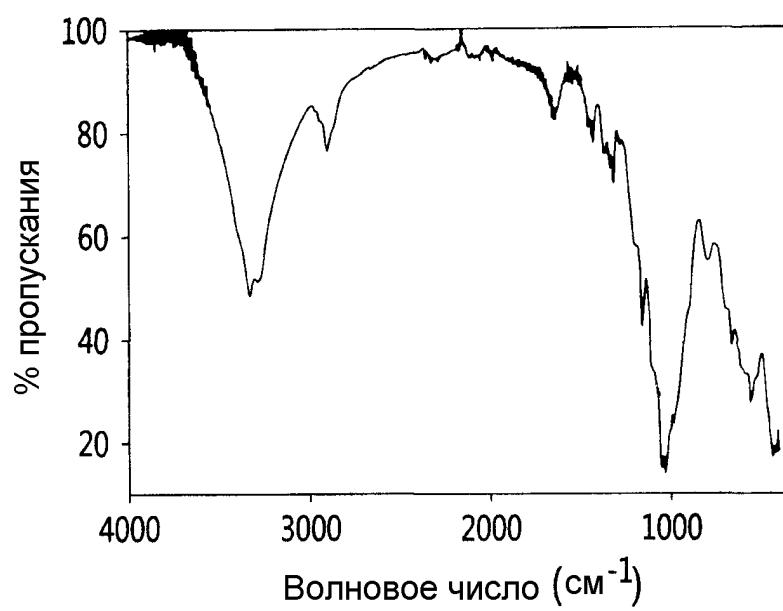
Фиг.15



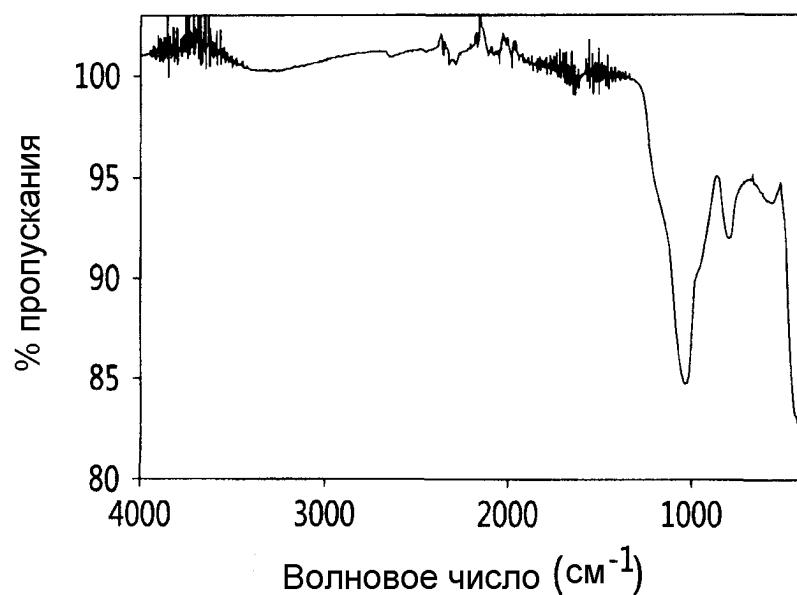
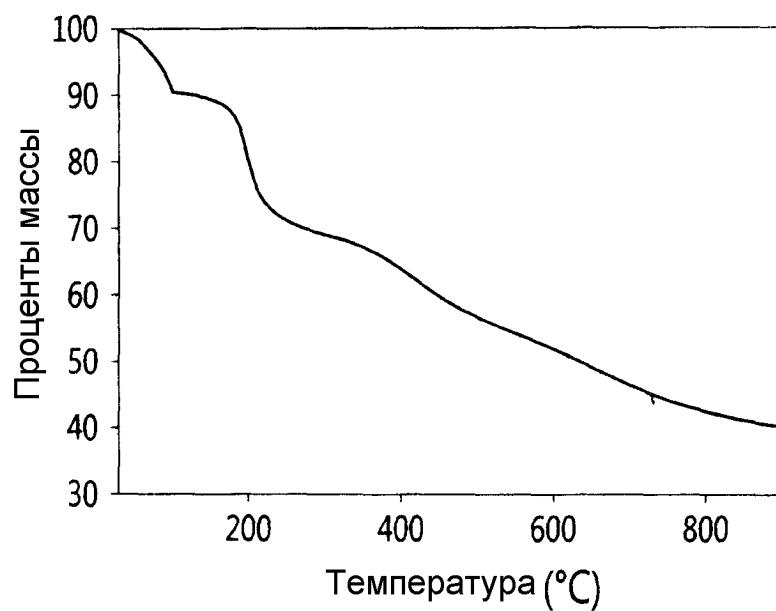
Фиг.16



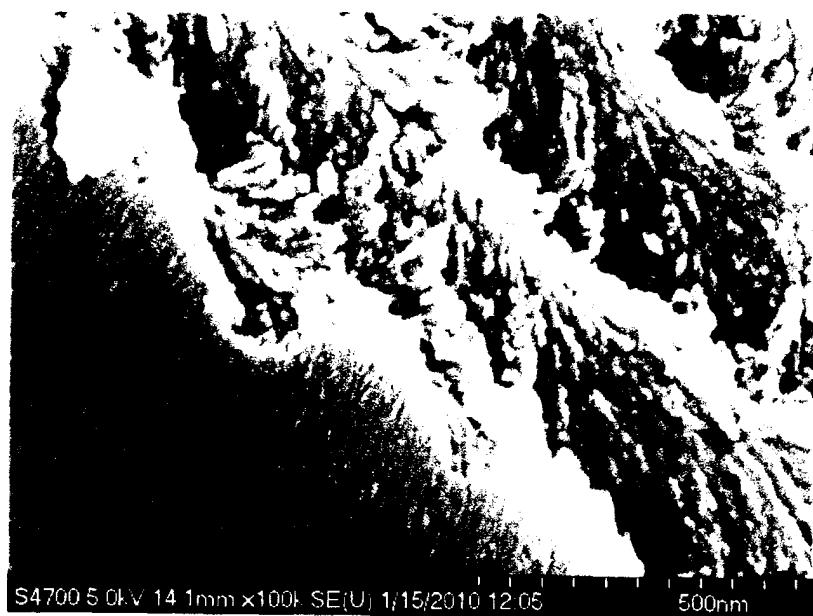
Фиг.17



Фиг.18

**Фиг.19****Фиг.20**

RU 2 560 403 C2



Фиг.21