

4. Bhattacharya A. Band gap engineering by functionalization of BN sheet / A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, G.P. Das. // Phys. Rev. B. – 2012. – 85. – N 3. – P. 35415–35430.
5. Shi Y. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition / Y. Shi // Nano letters. – 2010. – 10. – N 10. – P. 4134–4139.
6. Synthesis of graphene-like structures in hybrid organic-inorganic polymers / D. Savchenko, E. Paschenko, A. Chernenko, O. Lazhevskaya // Intern. conf. EMRS–2013. – Warsaw, 2013. – P. 33
7. Elias D.C. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias // Sci. – 2009. – 323. – N 5914. – P. 610–613.
8. Schönherr H. Self-assembled monolayers of symmetrical and mixed alkyl fluoroalkyl disulfides on gold. 1. Synthesis of disulfides and investigation of monolayer properties / H. Schönherr, H. Ringsdorf // Langmuir. – 1996. – 12. – N 16. – P. 3891–3897.
9. Kang J. F. Wetting and Fourier transform infrared spectroscopy studies of mixed self-assembled monolayers of 4'-methyl-4-mercaptobiphenyl and 4'-hydroxy-4-mercaptobiphenyl / J.F. Kang, R. Jordan, A. Ulman // Langmuir. – 1998. – 14. – N 15. – P. 3983–3985.
10. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров./ Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 303 с.
11. Mamedov E. A. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks / E. A. Mamedov, V. Cortés Corberán // Applied Catalysis A: General. – 1995. – 127. – N 1. – P. 1–40.
12. Костынюк А. О. Каталитическое окисление метанола на диспергированном в инертной матрице оксидном железо-молибденовом катализаторе / А.О.Костынюк, Н.В.Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – №. 5. – С. 25–32.
13. Tu Y.J. Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation / Y.J. Tu, C. Li, Y.W.Chen // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 1994. – 59. – N 2. – P. 141–147.

Поступила 02.06.14

УДК 621.921.343

А. П. Возняковский, д-р хим наук; **А. В. Калинин**, канд. хим наук; **Л. В. Агибалова**;
И. В. Шугалей, д-р хим наук

ФГУП «НИИСК», Санкт-Петербург, Россия

НАНОАЛМАЗЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Для улучшения диспергирования детонационных наноалмазов (ДНА) в малополярных жидких средах разработана методика функционалирования их поверхности химической прививкой перфторированных радикалов. Методом инфракрасной Фурье-спектроскопии показана эффективность функционализации поверхности ДНА. Методом динамического светорассеяния показана возможность получения устойчивых нанодисперсных вторичных суспензий функционализированных ДНА в этилацетате. Продемонстрировано, что функционализация поверхности ДНА перфторированными радикалами обеспечивает формирование устойчивых вторичных суспензий ДНА в этилацетате.

Ключевые слова: Детонационные наноалмазы, функционализация поверхности, вторичные суспензии, седиментационная устойчивость суспензий

Введение

Наноалмазы, получаемые детонационным синтезом (ДНА), являются объектом исследования многих исследовательских групп. Это связано с тем, что ДНА обладают уникальным сочетанием свойств нанодисперсного вещества и блочного алмаза. Однако, в реальной практике в высокодисперсном состоянии ДНА удается получить только в виде суспензий (преимущественно водных). Это обстоятельство является следствием характерной для высокодисперсных систем склонностью их частиц к самоорганизации. Следует отметить, что с точки зрения расширения областей практического применения предпочтительно иметь сухие высокодисперсные порошки ДНА, легко переводимые в суспензии в водных и, что особенно важно, неводных жидких средах. К настоящему времени разработаны разнообразные способы получения высокодисперсных суспензий ДНА [1–7]. В общем, они сводятся к двум методикам.

Первый метод – это механическое дробление исходных порошков ДНА. В основном используют выдержку суспензий порошков в поле УЗ. В ряде случаев, использовали и дробление исходных порошков в специальных планетарных мельницах с иридиевыми шариками.

Вторым распространенным методом является механохимическое диспергирование исходных порошков ДНА, сочетающее обработку исходных суспензий ДНА полем УЗ с одновременным введением в рабочую среду каких-либо поверхностно-активных веществ.

В идеальном случае, в результате процессов диспергирования должно достигаться узкое мономодальное распределение частиц ДНА по размерам (2–10 нм). Однако на практике получают достаточно широкое распределение (10–300 и более нм), причем, зачастую, значительное количество исходного порошка остается в неразрушимом остатке. Массовая доля осадка и параметры полидисперсности частиц в значительной мере зависят от предыстории образца ДНА.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют сухие порошки ДНА. В этом случае заметно расширяются возможности поверхностной функционализации ДНА, что в настоящее время считается наиболее перспективным путем расширения спектра их практического применения. С точки зрения практики процесс функционализации должен способствовать получению устойчивых вторичных суспензий ДНА в жидких средах различной полярности.

Для достижения этой цели необходимо предложить модельный механизм стабилизации агрегатов частиц ДНА, возникающих в результате процессов самоорганизации. В работе [8] мы предположили, что основным механизмом стабилизирующим агрегаты ДНА являются водородные силы. При справедливости этого предположения, эффективным механизмом приводящим к дестабилизации агрегатов будет являться поверхностная модификация частиц ДНА с заменой групп с лабильным протоном на иные (например, гидрофобные радикалы).

На настоящий момент в научной литературе описано достаточно большое число попыток химической модификации поверхности ДНА. Так, в работе [9] сообщается об успешной попытке этерификации поверхностных карбоксильных групп ДНА путем кипячения суспензии последних в органических спиртах (гомологи от метанола до гексанола включительно, также этилгексанол), в присутствии серной кислоты. Образование сложноэфирных фрагментов подтверждено приводимыми ИК-спектрами. В работе [10] сообщается об успешной попытке модификации поверхности фторсодержащими группами путем кипячения суспензия ДНА с перфторфторбутанолом в присутствии трифторметилсульфокислоты. Изменения в поверхностном слое ДНА также подтверждены методом ИКС. В работе описана попытка изменить энергетические характеристики поверхности ДНА путем замены лабильных протонов в поверхностном слое ДНА на

аллильную группу [11]. При этом удалось получить ДНА с амфифильной поверхностью. Так удалось получить устойчивые суспензии ДНА не только в воде, но и неполярной жидкости (толуоле). Было отмечено, что устойчивость водных суспензий возросла от нескольких минут (для исходных ДНА) до нескольких месяцев (для модифицированных ДНА). Данный факт связан с неполнотой протекания реакции замещения на поверхности ДНА в условиях эксперимента: количество «привитых» на поверхность ДНА аллильных радикалов оказалось достаточным, чтобы воспрепятствовать формированию крупноразмерных ассоциатов частиц ДНА за счет водородных связей, но недостаточным для полной гидрофобизации частиц.

В данной работе мы приводим описание функционализации поверхности ДНА более активными в реакции с лабильным протоном фторированными соединениями.

Ранее в работе [12] нами было показано, что при обработке поверхности ДНА сначала тионилхлоридом, а затем натриевым алкоголятом 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторамилового спирта достигается почти десятикратное уменьшение поверхностных групп с лабильным протоном, что привело резкому снижению массовой доли низкодисперсных агрегатов ДНА. Был сделан вывод, что использование фторированных спиртов представляет собой перспективное направление для получения высокодисперсных суспензий ДНА. Однако, 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторамиловый спирт является дорогостоящим продуктом и, с практической зрения, его применение не всегда оправдано.

В настоящей работе была поставлена задача разработать методику модификации поверхности ДНА, обеспечивающей получение вторичных высокодисперсных суспензий ДНА, но с использованием более доступных и дешевых реактивов.

Экспериментальная часть

Приборы и методы исследования

Для изучения дисперсности частиц ДНА использовали метод динамического светорассеяния. Измерения проводились на приборе Zetasizer ZS 3600 (Malvern Instruments Ltd.).

ИК-спектры получали на Фурье-спектрометре Spectrum 100 («Perkin Elmer»).

Реагенты и методика функционализации

В настоящей работе в качестве модифицирующих веществ мы использовали фторированные спирты различающихся стерическими размерами (числом атомов углерода) на коллоидные характеристики ДНА. Перечень основных реагентов и схемы реакции сведены в таблицу.

Результаты и их обсуждение

Функционализированные порошки ДНА, полученные по схемам 1 и 2 были подвергнуты температурной обработке (сочетание криогенной и вакуумной сушки [13]) и исследованы методами ИК Фурье-спектроскопии и динамического светорассеяния. С точки зрения целей и задач настоящей работы основное внимание было уделено эффективности замены групп с лабильным протоном на перфторированный радикал.

ИК спектры исходных и модифицированных ДНА приведены на рисунках 1–3.

На рис. 1 приведен ИК-спектр исходных ДНА. Наиболее интенсивный сигнал на нем с пиком в области 3400см^{-1} может быть интерпретирован, как сигнал колебаний гидроксильных групп, а также, вероятно, адсорбционной воды. Общий вид спектра находится в хорошем соответствии с представлениями о строении поверхности ДНА, описанными в литературе [14].

На рис. 2 показан ИК-спектр ДНА, (модификация 1). Хорошо видно существенное снижение мощности сигнала 3400см^{-1} , связанного с поверхностными гидроксильными группами. Рис. 3 (модификация 2), демонстрирует дальнейшее ослабление пика, связанного с колебаниями гидроксильных групп ($3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$).

Реагенты и схемы используемых реакций

Модифицирующий агент	Схема реакции:	
	Первая стадия	Вторая стадия
<p>2,2;3,3-тетрафторпропиловый спирт (в виде натриевого алкоголята)</p> <p>1</p>		
<p>2,2;3,3;4,4;5,5;6,6;7,7-додекафторгептиловый спирт (в виде натриевого алкоголята)</p> <p>2</p>		

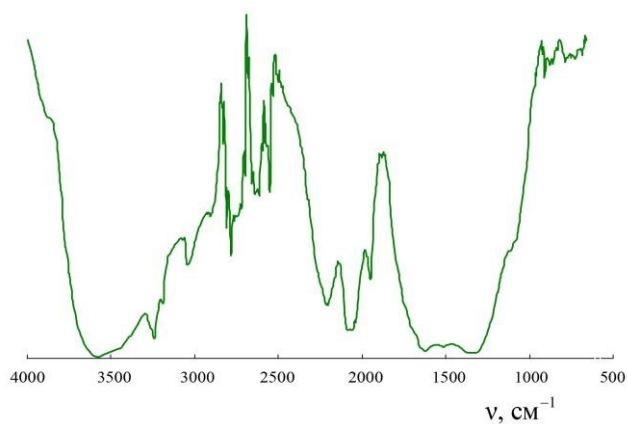


Рис. 1. Инфракрасный спектр исходных ДНА

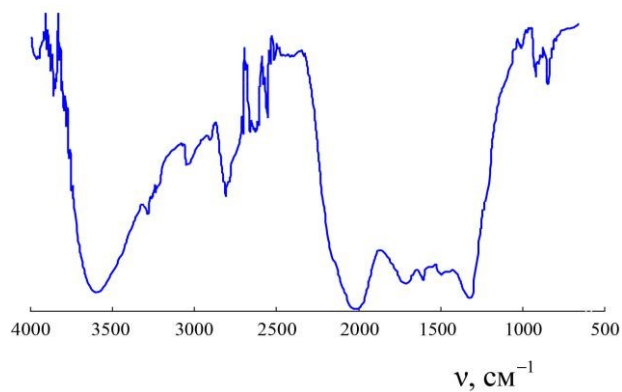


Рис. 2. Инфракрасный спектр ДНА, модифицированных фрагментом $-O-CH_2-CF_2-CF_2H$

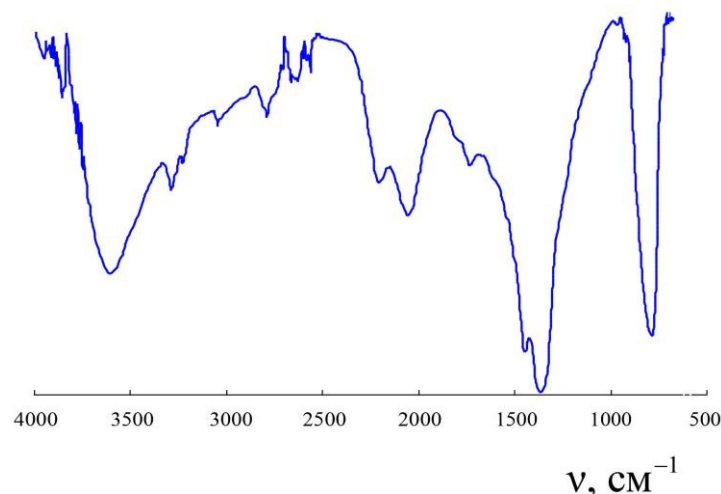


Рис. 3. Инфракрасный спектр ДНА, модифицированных фрагментом
 $-O-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2H$

Кривые полидисперсности ДНА в вторичных суспензиях этилацетате представлены на рис. 4–6. Получали среднечисленные и среднемассовые распределения. Сопоставление этих данных позволяет более строго судить о массовой доле ансамбля частиц ДНА находящихся в высокодисперсном диапазоне.

На рис.4 представлены кривые среднечисленного и среднемассового распределения частиц ДНА (метод 1) в этилацетате.

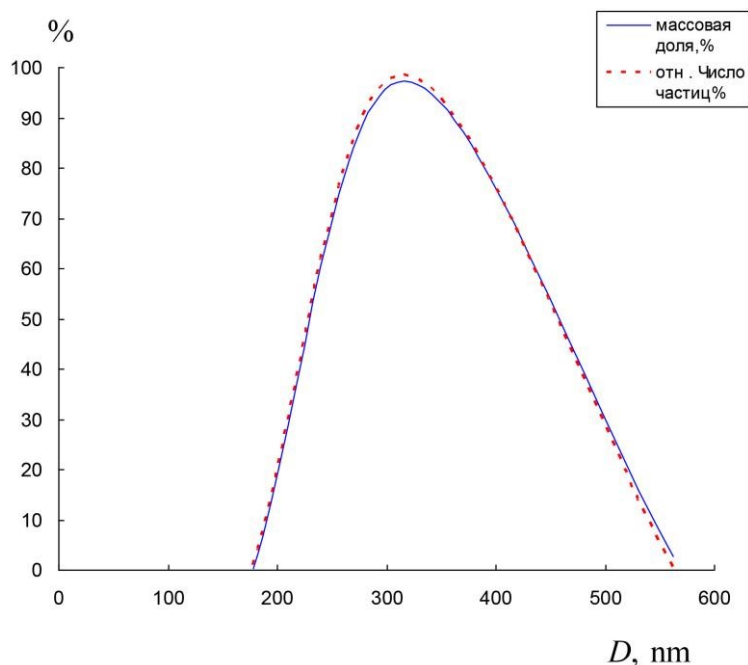


Рис. 4. Размерно - массовое распределение ДНА (метод 1)

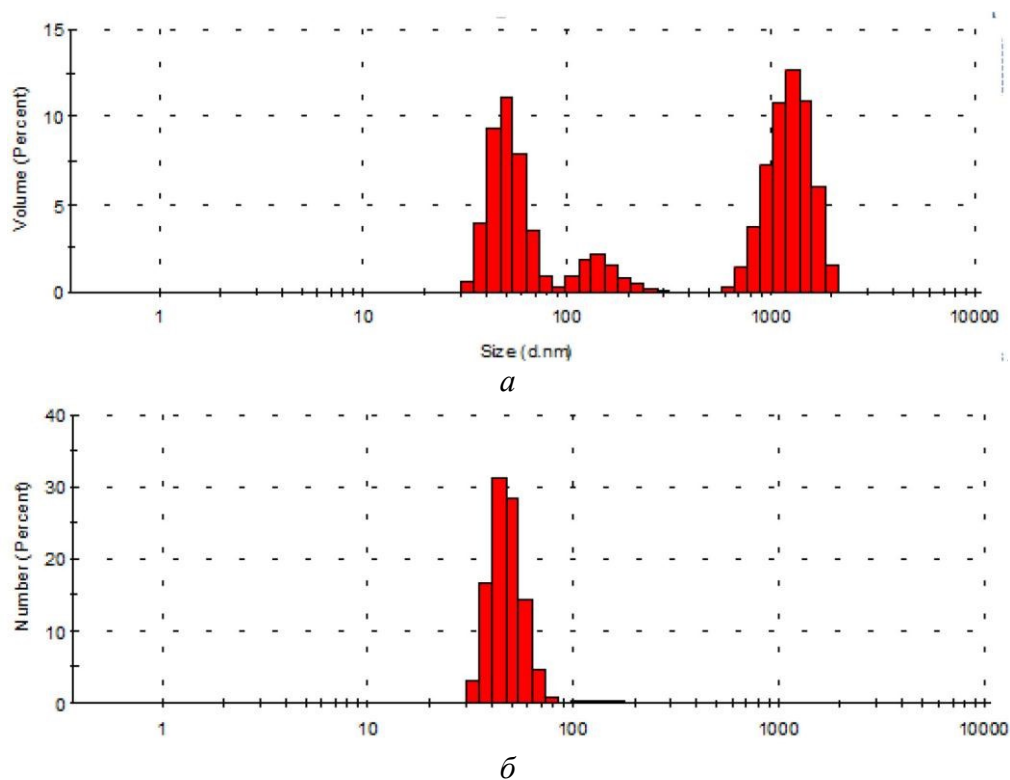


Рис. 5. Размерно - массовое распределение золь функционализированных ДНА в этилацетате (метод 2): а – средне-массовое распределение; б – средне-численное распределение

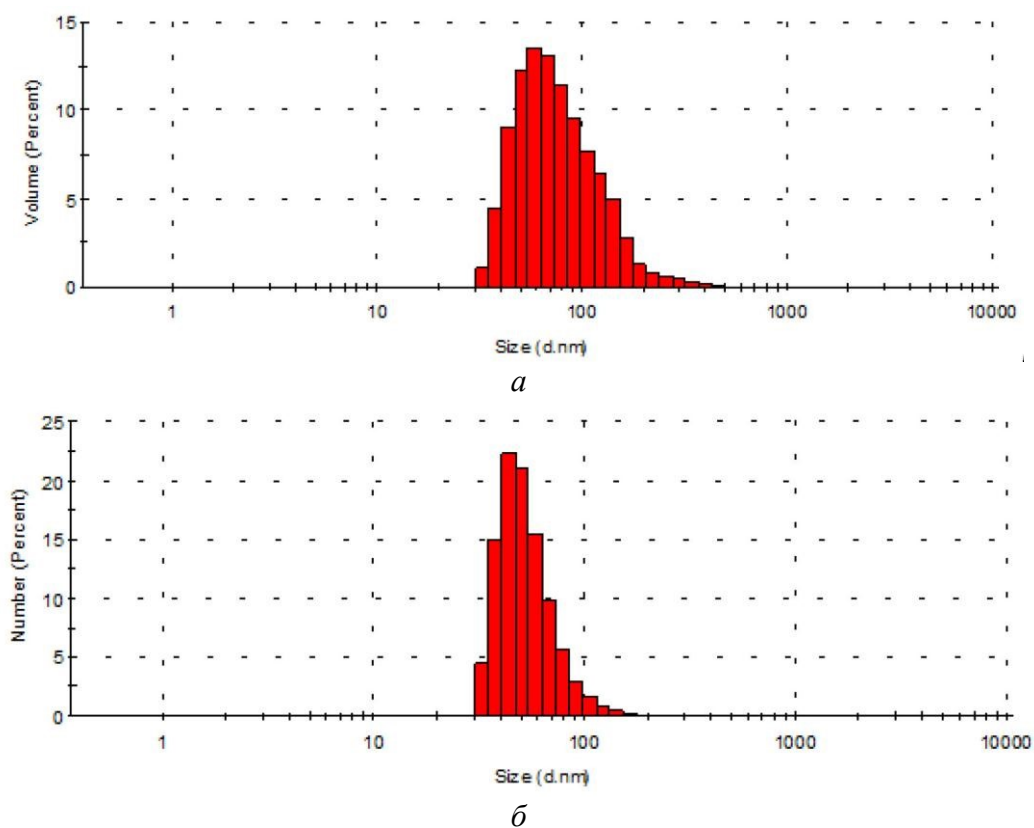


Рис. 6. Размерно - массовое распределение функционализированных ДНА в этилацетате (метод 2): а – средне-массовое распределение; б – средне-численное распределение

Как можно судить по данным рис. 5 модификация поверхности позволяет получить мономодальное достаточно узкое распределение частиц ДНА (150–550) нм. Отсутствие мод с большей и меньшей дисперсностью, естественно, связать с функционализацией поверхности. Можно предположить, что в процессе модификации 1 наиболее эффективно разрушает крупные наиболее рыхлые агрегаты ДНА (1000 и более нм). В результате ансамбль частиц ДНА обогащается среднеразмерными агрегатами (300–400) нм. Эти агрегаты с относительно невысокой скоростью диффузии являются центрами координации для высокодисперсных агрегатов ДНА (150 нм и ниже). Как результат, мы наблюдаем значительное сужение шкал как размерного, так и массового распределения.

Следует отметить, при функционализации ДНА по методу 2 часть ДНА сформировала устойчивый золь в этилацетате уже после стадии отмывки. С целью получения порошков ДНАф, необходимых нам для формирования вторичных суспензий, полученная суспензия была выдержана при повышенном поле тяжести (центрифугирование 6000 об/мин в течение 2.5 часов). В результате суспензия была разделена на устойчивый в данных условиях золь и осадок. Осадок был декантирован. Данные светорассеяния, полученные для золя, представлены на рис. 5. Как можно заключить из данных рисунков применение метода 2 функционализации поверхности ДНА позволяет резко снизить дисперсность частиц ДНА в сопоставлении с методом 1. Практически все агрегаты ДНАф золя находятся в интервале размеров менее 100 нм. Тем не менее, около 2 % мас находятся в субмикронном интервале размеров. Наличие осадка и низкодисперсной моды в золе мы связали с недостаточной эффективностью примененного нами для данной системы метода отмывки ДНАф от алкоголята натрия. В качестве более эффективного метода отмывки использовали отмывку в экстракторе Сокслета. Полученный таким образом порошок ДНАф, был переведен во вторичную суспензию. Данные динамического светорассеяния полученные для этой суспензии представлены на рис.6. Как можно заключить из сопоставления данных рис.6) методика 2 позволяет получить порошки ДНАф, которые можно перевести в высокодисперсную (30-90) нм вторичную суспензию практически без остатка.

Выводы

1. Предложены новые методы замещения поверхностных гидроксильных групп ДНА на фторорганические группы.
2. Методом ИК-спектроскопии подтверждено эффективность функционализации поверхности порошка ДНА при химической прививке перфторированных радикалов
3. Получены устойчивые нанодисперсные вторичные суспензии функционализированных ДНА в малополярной жидкой среде (этилацетате)

Для поліпшення диспергування детонаційних наноалмазов (ДНА) в малополярних рідких середовищах розроблена методика функціоналізації їх поверхні хімічної щепленням перфторовані радикалів. Методом інфрачервоної Фур'є-спектроскопії показано ефективність функціоналізації поверхні ДНА. Методом динамічного світлорозсіювання показана, можливість отримання стійких нанодисперсних вторинних суспензій функціоналізованих ДНА в этилацетаті. Продемонстровано, що функціоналізація поверхні ДНА перфторовані радикалами забезпечує формування стійких вторинних суспензій ДНА в этилацетаті.

Ключові слова: Детонаційні наноалмази, функціоналізація поверхні, вторинні суспензії, седиментаційна стійкість суспензій

In order to provide the fine desparation of detonation nanodiamonds (DND) in low polar media, a method of their surface functionalization by means of perfluoro radicals grafting was developed. The efficiency of a surface functionalization of DND was proved with the Fourier-transform spectroscopy. By the dynamic light scattering method an ability of a stable nanodispersed secondary suspension formation of functionalized DND in ethyl acetate media was demonstrated. It was shown that DND surface functionalization with perfluororadicals ensured the stable nanodispersed secondary suspension in ethyl acetate media

Key words. *detonation nanodiamonds; surface functionalization; secondary suspension; suspension sedimentation stability*

Литература

1. Osawa E. Monodisperse single nanodiamond particulates // Pure Appl. Chem. – 2008. – **80**. – N 7. – P. 1365–1379.
2. Xu, X., Zhu, Y., Wang, B., Yu, Z., Xie, S. Mechanochemical Dispersion of Nanodiamond Aggregates in Aqueous Media // Journal of Materials Science and Technology. – 2005. – **21**. – N 1. – P. 109–112.
3. Кошечев А. П., Горохов П. В., Громов М. Д., Перов А. А., У. Отт Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов // Журнал Физической Химии. -2008, -Т. 82. -№ 10. -С. 1908-1914
4. Xu X., Yu Z., Zhu, Y., Wang, B. Influence of surface modification adopting thermal treatments on dispersion of detonation nanodiamond // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – **178**. –P. 688–693
5. Xu X. Yu, Z., Zhu, Y., Wang B. Effect of sodium oleate adsorption on the colloidal stability and zeta potential of detonation synthesized diamond particles in aqueous solutions // Diamond and related materials. – 2005. – **14**. – N 2. – P. 206–212.
6. Кулакова И. И. Модификация поверхности и физико-химические свойства наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 4. – С. 621–628.
7. Khalilnezhad P., Sajjadi S.A, Zebarjad S.M. Effect of nanodiamond surface functionalization using oleylamine on the scratch behavior of polyacrylic/nanodiamond nanocomposite // Diamond & Related Materials. – 2014. – **45**. –P. 7–11.
8. Voznyakovskii A. P. Self-organization in nanocomposites based on detonation nanodiamonds // Physics of the Solid State. – 2004. – **46**. – N 4. – С. 644–648.
9. Ah-Young Jee, Minyang Lee. Surface functionalisation and physicochemical characterisation of diamond nanoparticles // Current Applied Physics. – 2009. – N 9. – P. 144–147
10. Возняковский А. П., Калинин А. В., Мокеев М. В., Агибалова Л. В., Власова Е. Н. Поверхностная модификация наноалмазов перфторбутильным радикалом. // Журн. Прикл. Химии 2012. – Т.85. – № 7. – С. 1121–1125.
11. Возняковский А. П., Калинин А. В., Агибалова Л. В. Модификация наноалмазов детонационного синтеза углеводородным радикалом, как метод получения их

- высокодисперсных водных суспензий // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 4. – С. 38–45.
12. Возняковский А. П., Калинин А. В., Мокеев М. В., Агибалова Л. В., Власова Е. Н. Поверхностная модификация детонационных нанонаноалмазов перфторбутильным радикалом // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 7. – С. 741–745.
 13. Voznyakovskii A. P., Shugalei I. V. Surface Characterization of Detonation Nanodiamond Particles // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – **82**. – N 13. – P. 2256–2258.
 14. Карбушев В. В. Реологические и механические свойства полимеров, наполненных наноразмерными частицами алмазов детонационного синтеза// Автореф. дисс. канд. хим наук. – М.: ИНХС РАН, 2010. – 24 с.

Поступила 18.07.14