

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОАЛМАЗОВ

Кулакова И.И., Корольков В.В., Тарасевич Б.Н., Лисичкин Г.В.,

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д.1, стр.3, г. Москва, 119992, Россия
**kulakova@petrol.chem.msu.ru*

Введение

В настоящее время проявляется все возрастающий интерес к наноструктурированным материалам и веществам в нанодисперсном состоянии. Среди них все более заметное место занимают углеродные наноматериалы, такие как фуллерены, углеродные трубки и волокна, наноалмазы (НА). Однако относительно крупномасштабное производство пока налажено только для последних. Следует отметить, что получение наноалмазов (НА) представляет собой наукоемкую технологию утилизации боеприпасов и позволяет вернуть значительную часть средств, затраченных на их создание.

Наноалмазы, или ультрадисперсные алмазы, образуются при детонации мощных углеродсодержащих взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде. Их выделяют из продуктов детонации и подвергают очистке от сажевых и графитных частиц. Полученный таким образом материал, кроме алмазного углерода содержит и неалмазный углерод, а также примеси кислорода, водорода, азота. Содержание в НА этих элементов нельзя отнести только за счет примесей, они являются неотъемлемой частью самой частицы наноалмаза и участвуют в образовании функционального покрова алмазных частиц.

По размеру кристаллитов и доле поверхностных атомов углерода в общем числе атомов углерода в частице ($C_{\text{пов}}/C_{\text{общ}} = 7 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-3}$) наноалмаз является промежуточным между молекулярными структурами органических соединений разных классов и кристаллами алмаза, т. е. практически является коллоидным состоянием алмазного вещества. Поэтому НА представляет собой особый тип алмазного материала, у которого свойства определяются состоянием его поверхности в большей степени, чем свойства крупных кристаллов алмаза. Особенность этого материала заключается в том, что в нем сочетается механическая, термическая, радиационная и химическая стойкость алмаза и лабильность функционального покрова поверхности.

Функциональный покров НА формируется в процессе синтеза, выделения и очистки. В

зависимости от природы и плотности этого покрова существенно изменяются физико-химические свойства поверхности НА и коллоидные свойства самих алмазных частиц, в особенности, их способность к агрегации. Поэтому порошки, изготавливаемые различными производителями, отличаются по своим свойствам (химическому составу, степени агрегированности и прочности агрегатов, адсорбционным свойствам, поведению в жидких средах и др.) и это необходимо учитывать при практическом применении НА.

Для многих технологических и, особенно, биомедицинских применений необходимы стабильные гидро- и органозоли НА. Поэтому актуальна задача химического модифицирования поверхности частиц НА с целью их лиофилизации. Кроме того, модифицирование поверхности НА представляет интерес как метод унифицирования химического состояния поверхности.

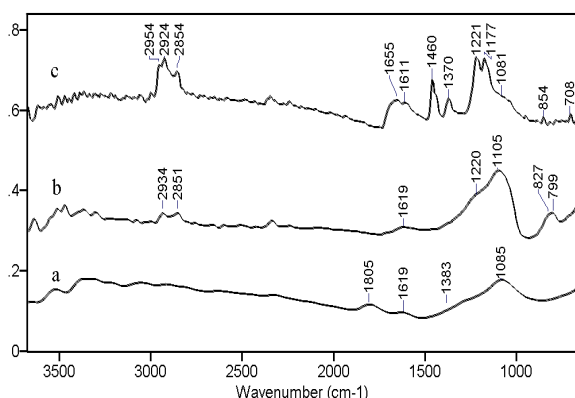
Результаты и обсуждение

Изменение химического состояния поверхности НА может быть выполнено разными способами. В нашей работе были использованы окисление и восстановление в газообразных средах, а также химическая прививка органических соединений к алмазной поверхности. Были использованы НА от разных производителей, а также порошок синтетического алмаза марки ДАЛАН, как модельный алмазный материал.

Показано, что условия газофазного модифицирования (природа модификатора, время и температура обработки) влияют на изменение таких физико-химических характеристик НА, как элементный состав, удельная поверхность, функциональный покров поверхности и способность к агрегации, а также устойчивость в воздухе при повышенных температурах [1, 2].

В работе использовали синтетический алмаз марки ДАЛАН, который представляет собой полидисперсный порошок с размером частиц от 0.005 до 10 мкм и удельной поверхностью 22 м²/г (БЭТ). В нативном состоянии поверхность алмазного порошка покрыта различными, в основном кислородсодержащими, функциональными группами. Полифункциональность на-

тивного покрова не позволяет селективно проводить модифицирование поверхности алмазного порошка, что приводит к необходимости первоначальной монофункционализации или унификации поверхности. Одним из наиболее эффективных методов унификации функционального покрова алмазного порошка является обработка в токе водорода при 800 °С в течение 5 ч [3,4]. В результате этой обработки на поверхности алмазного порошка формируется слой гидридных групп (ср. ИК-спектры **a** и **b**). Величина удельной поверхности порошка при этом остается неизменной.



Фурье ИК-спектры исходного алмазного порошка (a), обработанного водородом (b) и бутиллитием (c)

Формирование слоя гидридных групп на поверхности алмазного порошка приводит к уменьшению ее реакционной способности. В целях активации поверхности и созданию на ней электрофильных центров было осуществлено жидкофазное хлорирование с использованием SO_2Cl_2 в бензоле и молекулярного хлора в CCl_4 в атмосфере аргона. В первом случае иницирование производилось под действием азобисизобутиронитрила, а во втором – при облучении светом в видимом диапазоне. Оба варианта хлорирования позволяют практически полностью заместить поверхностные атомы водорода, что подтверждается исчезновением полос поглощения C-H связей в ИК спектрах образцов после хлорирования, а также данными элементного анализа. Следует отметить, что в обоих случаях, хлорирование представляет собой сложный процесс, заключающийся как в замещении поверхностных атомов водорода на хлор, так и в химической деструкции поверхности алмаза. Последний процесс подтверждается появлением в реакционной массе после хлорирования сложной смеси полихлорированных углеводородов различной структуры. В случае использования сульфурилхлорида процесс хлорирования осложняется также побочно проте-

кающей реакцией сульфохлорирования, что приводит к образованию поверхностных SO_2Cl – групп.

Хлорированная поверхность алмаза является гидролитически нестойкой. Экспозиция на воздухе в течение нескольких часов вполне достаточна для практически полной десорбции хлора и восстановлению на поверхности слоя кислородсодержащих функциональных групп.

В силу описанных выше особенностей, выделение хлорированного алмазного порошка производилось путем тщательного вакуумирования реакционной смеси, без дальнейшего контакта с воздухом.

После тщательного вакуумирования реакционной смеси хлорированный алмаз был обработан $n\text{-BuLi}$ в гексане. Это позволило ввести n -бутильные группы на поверхность алмаза, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (спектр c). Аналогично провели взаимодействие хлорированного алмаза с фениллитием. Наличие фенильных групп на поверхности доказано последовательным нитрованием фенилированной поверхности нитрующей смесью. В ИК-спектре фенилированного алмаза обработанного нитрующей смесью появилась полоса, отвечающая колебаниям привитой NO_2 -группы (1348 см^{-1}), что совпадает с полосой поглощения NO_2 -группы в нитробензоле в жидкой фазе (1343 см^{-1}). У аналогично обработанного гидрированного алмаза поглощение в этой области отсутствовало.

Выводы

Показана возможность направленного химического модифицирования поверхности алмазных материалов с целью регулирования их свойств и получения на поверхности алмаза различных привитых поверхностных соединений [5].

Литература

1. Кулакова И.И. Физика твердого тела, 2004, Т.46, вып. 4, с. 621-628.
2. Кулакова И.И. Росс. Хим. Журн. 2004, Т.48. № 5. С. 97-106.
3. Yoshinori Ikeda, Takeyasu Saito, Katsuki Kusakabe et al. / Diamond and Related Materials. V7, 1998, p.830-834.
4. Toshiaki Tsubota, Shunsuke Tanii, Shintaro Ida / Diamond and Related Materials. V13, 2004, p.1093-1097.
5. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М., 2003, Физматлит, 592 с.