

ДЕЗАГРЕГАЦИЯ НА НАНОРАЗМЕРНИ ДИАМАНТЕНИ ПРАХОВЕ ЧРЕЗ СЕЛЕКТИВНО АЛКИЛИРАНЕ НА ПОВЪРХНОСТТА

Юлиян Караджов, Димитър Митев, Людмил Марков,
Иванка Иванова, Ставри Ставрев

Институт за космически изследвания – БАН
София, ул. "Московска" 6

Ключови думи: *диамант, алкилиране, дезагрегация*

Резюме: *Получените чрез взривен синтез ултрадисперсни диамантени прахове (УДДП) имат многобройни приложения. Съществен проблем, който влошава техните параметри, е агрегацията на праховете, особено в сухо състояние. Тук предлагаме един нов метод за обработка на повърхността на УДДП. Селективното химическо алкилиране на някои от повърхностните групи променя релефа и хидрофобността на повърхността на наночастиците, което дава възможност за приготвяне на забележително стабилни суспензии, дори от предварително изсушени и напълно агрегирани прахове.*

Abstract: *Ultradisperse Diamond Powders (UDDP), obtained by shock-wave synthesis, have many promising applications. A substantial obstacle against this is the aggregation of powders, especially when dried. In this paper a new method for the modification of the surface of UDDP is proposed. Selective chemical alkylation of some of the polar groups can lead to changes in the form and hydrophobicity of the nanoparticles' surface, and thus to the possibility to prepare exceptionally stable water suspensions, even from previously dried and completely aggregated powders.*

Получените чрез взривен синтез ултрадисперсни диамантени прахове (УДДП) имат многобройни приложения. Съществен проблем, който влошава техните параметри, е агрегацията на праховете, особено в сухо състояние. Вследствие на агрегацията праховете не могат да образуват суспензия във водна или маслена среда и много бързо (в течение на минути) седиментират. Предполага се, че агрегацията се дължи най-вече на образуване на водородни връзки между съседни наночастици, в които основна роля играят полярните групи, образувани на повърхността им по време на окислителното почистване. Инфрачервената спектроскопия показва, че това са основно карбоксилни групи, които са способни да образуват здрави водородни връзки.

От наши предишни изследвания (1) е ясно, че дезагрегацията на диамантните наночастици може лесно да се извърши под въздействието на ултразвук в среда на силно полярни органични разтворители: диметилсулфоксид, диметилформамид, пиридин. В среда от подходящи разтворители диамантените прахове образуват суспензия, която е стабилна в течение на поне няколко месеца. Този метод, за съжаление, е неприложим в повечето области на приложение на нанодиамантите, например при използването им в състави за ултрафино полиране, където е нужно те да формират стабилна водна суспензия, без участието на други разтворители. От друга

страна, откритието, че нанодиамантите добре дезагрегират и оголват повърхността си в апротонни органични разтворители бе добра база за последвалата работа по химическа модификация на повърхността им.

Изборът на метод за модификация на повърхността се диктуваше от ограниченията, присъщи на нанодиамантите: полярните групи на повърхността се намират в стерично запречено положение, което прави повечето познати методи за алкилиране напълно неприложими. Използван бе методът за формиране на алкилни етери на силно запречени карбонови киселини с алкилхалогениди (2), като вместо обичайно използваните, но съмнително приложими в нашия случай, обемни органични бази (3, 4), бе използвана силна неорганична база, чиято хидроксилна група би могла по-лесно да стигне до карбоксилните групи и ефективно да ги депротонира. Използваната методика на работа бе следната:

1. нанодиамантения прах се диспергира в 10кратно тегловно количество апротонен органичен разтворител с помощта на ултразвук;
2. към стабилната суспензия се добавя излишък от ситно смляната неорганична база и сместа периодично се хомогенизира с ултразвук в течение на няколко часа;
3. към така приготвената суспензия се добавя излишък от алкилхалогенид и , след разбъркване с ултразвук, компонентите се оставят да реагират при стайна температура и периодично разбъркване в течение на 24 часа.
4. след завършване на реакцията, сместа се прехвърля в голям съд, където се промива многократно с дейонизирана вода, с цел отстраняване на разтворителя.

Още по време на промивките се забелязва, че обработката е довела до забележима промяна в поведението на диамантения прах във водна среда. Неговият обем е нараснал многократно, а към края на промиването супарнатантът става все по-мътен – с изразен контраст с поведението на необработения диамантен прах. Сравнителните изследвания на седиментационното поведение на обработен и необработен прах показва поразителни разлики. Необработеният прах се утаява напълно за по-малко от час, въпреки агресивната обработка с ултразвук, докато обработеният прах в същите условия образува стабилна суспензия, която е устойчива в течение на повече от два месеца.



Фиг. 1. Водородни връзки между съседни нанодиамантени частици преди (ляво). След обработката (дясно) образуването на водородни връзки е невъзможно.

Разработеният метод за химическа модификация на ултрадисперсни диамантени прахове чрез селективно алкилиране на повърхностните карбоксилни групи позволява приготвянето на необичайно стабилни водни суспензии, съдържащи нанодиамант, което рязко разширява възможностите за приложение на тези нови материали, в частност за приготвяне на суспензии за ултраfino полиране. В секция “Космическо материалознание и нанотехнологии” на ИКИ-БАН, продължават изследванията по

усъвършенстване на метода, чиято цел е да се намали рязко количеството използван разтворител, което ще доведе до намаляване на цената и технологичното време за обработка на диаманта. Разглеждат се и възможностите за комбинирана химическа/физическа обработка на праховете с цел още по-добро и стабилно деагрегиране.



Фиг. 1. Водна суспензия на обработен (ляво) и необработен (дясно) нанодиамантен прах 1 час след обработка с ултразвук. Обработеният прах не показва забележима седиментация в течение на повече от два месеца.

Литература:

1. S. Stavrev, Kotzilkova R., J. Karadjov, Z. Karagyozyova, Disperse strengthening of polymers – theoretical considerations and experiments with UDDP, Second workshop on Nanoscience & Nanotechnology, Sofia, 23 – 24.XI.2000
2. Parker A. J., Advan. Org. Chem., **5**, 37 (1965)
3. Moreland W. T., Jr., J. Org. Chem., **21**, 810 (1956)
4. Mills R. H. et al., Chem. Ind. (London), **1962**, 2144