

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ. ПОВЕРХНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ

А. П. Возняковский^а, Ф. А. Шумилов^а, А. Х. Ибатуллина^а, И. В. Шугалей^б

^а Институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева,
ул. Гапсальская 1, Санкт-Петербург, 198035 Россия
e-mail: sektor2niisk@ya.ru

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

Поступило в редакцию 20 мая 2012 г.

Рассмотрены особенности подготовки поверхности детонационных наноалмазов с целью дальнейшего их применения в биологии и медицине. Особое внимание уделено количественному определению групп с лабильным протоном на поверхности частиц ДНА. Для улучшения экологических параметров технологии функционализации поверхности ДНА предложено использовать только физические процессы сушки. Предложенная методика впервые позволила дополнительно очистить ДНА от латентного углерода, что значительно улучшает их экологические характеристики.

Ключевые слова: Детонационные наноалмазы, сублимационная сушка, функционализация поверхности, применение в биологии.

В последние десятилетия была существенно усовершенствована технология синтеза высокодисперсных алмазных частиц методом контролируемого подрыва взрывчатых веществ [1]. В современной научной литературе для обозначения этого типа алмазов получил распространение термин “детонационные наноалмазы” (ДНА). Технология синтеза ДНА оказалась настолько удачной, что позволила синтезировать их в количествах, необходимых для реального промышленного производства [2]. Естественно, это обстоятельство привело к резкому увеличению как научных публикаций, так и технических предложений по использованию нового вида материала [3–5].

Как и всякое вещество в высокодисперсном состоянии, наноалмазы обладают высокой поверхностной активностью. Снижение поверхностной активности и достижение равновесия в системе обеспечивается самопроизвольной агрегацией первичных частиц ДНА в более крупные и концентрированием на их поверхности вещества из внешней среды, имеющегося на момент формирования кластеров ДНА, т. е. продуктами

взрывчатого разложения веществ. Весьма вероятно также наличие в составе адсорбционного слоя компонентов среды, окружающей частицы при хранении.

Процесс формирования ДНА, является процессом последовательной ассоциации наночастиц, свойства которых могут быть описаны с привлечением законов квантовой механики. Возникая в валентно- и координационно ненасыщенном состоянии, первичные кристаллы ДНА агрегируют, образуя надмолекулярные комплексы разного рода, в основном фрактальные кластеры. Взаимодействуя со средой формирующиеся кластеры ДНА координируют вещество окружающей среды – различные аллотропии sp^2 -углерода.

Технология выделения ДНА из продуктов подрыва предусматривает их обработку сильными окислительными агентами с последующей отмывкой водой. Предсказуемым результатом воздействия на ДНА сильных окислителей является наличие на их поверхности функциональных групп с лабильным протоном.

Количество молей групп с лабильным протоном в грамме ДНА в зависимости от метода подготовки поверхности (г/моль 10^{-3})

Образец	Исходные	+Вакуумная сушка	+Заморозка + вакуумная сушка,
АСУД-99	2.78	0.43	2.94

Возможности практического применения ДНА в заметной мере обусловлены характеристикой их поверхности. Направленно регулируя химию поверхности, можно получать специфические свойства, которые отвечают функциональным требованиям при конечном применении ДНА.

В ряде практических случаев применения необходимо обеспечить распределение модифицирующих добавок ДНА в неполярных средах. Однако их поверхность весьма богата группами с лабильным протоном, и, соответственно, гидрофильна [6–8]. Как результат, получить устойчивые суспензии ДНА в гидрофобной среде без модификации поверхности невозможно. Некоторые способы функционализации поверхности ДНА с целью придания им гидрофобных свойств были описаны нами ранее [9–11].

Следует, однако, отметить, что даже использование современной технологии очистки не позволяет гарантировать отсутствие примесей углерода с sp^2 -гибридизацией. Природа этих примесей дискуссионна. В качестве моделей привлекаются представления, варьирующиеся от незавершенности формирования поверхности кристаллов ДНА, как следствия природы детонационного синтеза, до наличия, по аналогии с природным алмазом, на поверхности ДНА углеродных димеров, так называемых цепочек Панди. Кроме факторов синтеза на свойства поверхности и, соответственно, диэлектрические свойства ДНА могут влиять и другие факторы. Так в работах С. Батцанова был продемонстрирован резкий рост значений ϵ при контакте порошков с ДНА с парами полярных жидкостей. Таким образом, подготовка поверхности ДНА до настоящего времени остается актуальной задачей. Рассматривая перспективные направления постсинтетической очистки ДНА от примесей различной природы, мы обратились к модели формирования частиц ДНА в процессе детонационного синтеза, разработанной в ряде работ В. Даниленко. Эта модель предусматривает наличие части агрегатов частиц ДНА, стабилизи-

рованных включенными в их объем графитовыми последовательностями. Исходя из этой модели, полная очистка ДНА от примесей sp^2 -аллотропий углерода при поверхностной обработке окислителями затруднена. Кроме того процедура окислительной очистки, как легко предположить, формирует мономолекулярные слои воды “цеолитного” типа, дополнительно стабилизирующие агрегаты ДНА за счет формирования интерфейсных водородных связей. Вероятно, следует подчеркнуть, что соотношение sp^3 – sp^2 -углерода (в частности латентного¹) в кластерах ДНА зависит от конкретной технологии подрыва и очистки применяемой производителем, что, естественно, затрудняет их стандартизацию с точки зрения применения в микроэлектронике.

В настоящей работе мы сделали попытку очистки ДНА от латентного углерода.

В качестве объекта исследования использовали ДНА производства Института сверхтвердых материалов, г. Киев, Украина (марка АСУД-99). Эксперимент был организован следующим образом. Навеску ДНА выдерживали в парах воды. Далее ДНА замораживали жидким азотом с последующей вакуумной сушкой. Обработанную таким образом навеску ДНА делили на две части и помещали, соответственно, в воду и толуол. Полученные суспензии подвергали воздействию ультразвука разделяли золь и гель фракции путем декантации.

Предполагалась, что выбранная процедура позволит разрушить, как минимум, большую часть агрегатов, включающих латентный sp^2 углерод. При этом в случае водной среды в золь фракцию уйдет sp^3 -углерод (собственно ДНА), а в геле останется sp^2 -углерод. Наоборот, в толуольной среде в золь уйдет sp^2 -углерод, а в геле останутся ДНА.

¹ Под латентным понимаем углерод, включенный в состав агрегатов ДНА, неразрушаемых при стандартных методиках очистки.

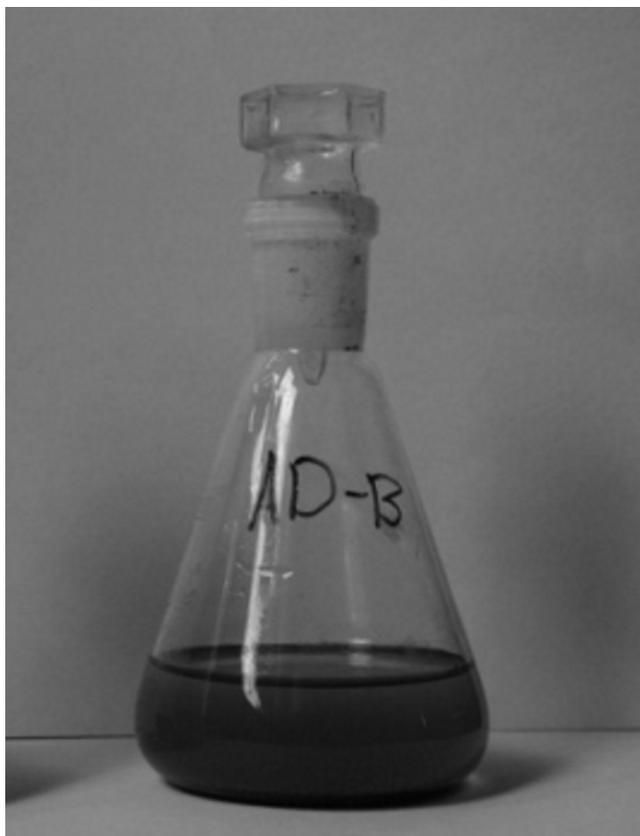


Рис. 1. Распределение золь-гель фракций АСУД в среде толуола.

Полученные экспериментальные данные подтвердили наши модельные представления. В водной суспензии золь фракция имела характерную окраску (серую) суспензии чистых ДНА и незначительное количество гель-фракции. Золь толуольной суспензии имел темную окраску, большая часть навески осталась в гель-фракции (рис. 1). При этом масса декантированной водной золь-фракции составляла 88.2 мас %, что удовлетворительно совпадало с массой толуольной гель-фракции (86.5 мас %). Таким образом, можно непротиворечиво утверждать, что примененная процедура позволила эффективно выделить латентный углерод в отдельную фазу, массу которой можно оценить в 12–14%. Поскольку такие результаты получены, вероятно, впервые представляло интерес оценить дисперсность частиц латентного углерода. Данные динамического светорассеяния, полученные для толуольной золь-фракции приведены на рис. 2.

Анализ данных светорассеяния позволяет заключить, что на высокодисперсную составля-

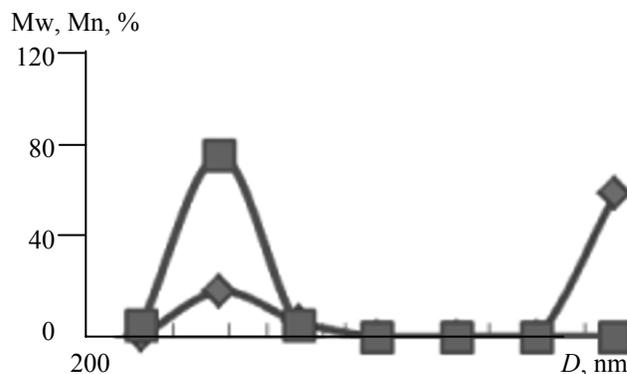


Рис. 2. Кривые полидисперсности толуольной золь-фракции.

ющую 300–1000 нм приходится 30 мас %. Однако основная масса, соответственно, частиц сосредоточена в частицах микронного диапазона. По-видимому, это стабильные “инверсные” частицы, т. е. частицы с преимущественным содержанием аморфного углерода. Несомненный интерес представляло также проследить, как влияет процесс подготовки ДНА на концентрацию групп с лабильным протоном на их поверхности. С этой целью мы использовали метод Чугаева–Церевитинова. Полученные данные приведены в таблице.

Видно, что сушка ДНА в вакууме ($T = 80^{\circ}\text{C}$) заметно снижает концентрацию групп с лабильным протоном. Однако предварительная заморозка с последующей вакуумной сушкой приводит даже к некоторому росту количества этих групп. Можно предположить, что вакуумная сушка удаляет только адсорбционную воду с поверхности ДНА. Перевод адсорбционной воды в кристаллическую фазу с последующей возгонкой в вакууме приводит к заметному снижению стабилизирующих интерфейсных водородных связей с последующим распадом наиболее рыхлых агрегатов и, как следствие, выходу гидроксильных групп из объема агрегатов с образованием новой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долматов, В.Ю., *Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение*, Санкт-Петербург, 2011, 534 с.
2. Долматов, В.Ю., Веретенникова, М.В., Марчуков, В.А., Суцев, В.Г., *Современные промышленные возможности наноалмазов*, 2004, Т. 46, № 4, С. 596.

3. Bershtein, V., Karabanova, L., Sukhanova, T., Yakushev, P., Lutsuk, E., Svyatina, A., Vylegzhanina, M., *Polymer*, 2008, vol. 49, p. 834.
4. Буря, А.И., Шерстюк, А.И., Иващенко, В.Н., *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*, 2009, № 12, С. 336.
5. Сиротинкин, Н.В., Возняковский, А.П., Ершова, А.Н., *Физика твердого тела*, 2004, Т. 46, № 4.
6. Карбушев, В.В., *Автореферат на соискание ученой степени кандидата химических наук*, Москва, 2010.
7. Zou, Q, Li, Y.G., Zou, L.H., Wang, M.Z., *Materials Characterization*, 2009, vol. 60, p. 1257.
8. Jee, Ah-Young, Lee Minyung, *Current Applied Physics*, vol. 9, p. 144.
9. Возняковский, А.П., Калинин, А.В., Агибалова, Л.В., *Сверхтвердые материалы*, 2011, Т. 192, № 4, С. 38.
10. Калинин, А.В., Возняковский, А.П., Агибалова, Л.В., Шумилов, Ф.А., Колобаева, М.М., *Материалы XXIII симпозиума “Современная химическая физика”*, 2011, Туапсе.
11. Возняковский, А.П., *Физика твердого тела*, 2004, Т. 46, № 4, С. 629.

Environmental Issues for Detonation Nanodiamonds. Surface and Functionalization

A. P. Voznyakovskii^a, F. A. Shumilov^a, A. Kh. Ibatullina^a, and I. V. Shugalei^b

^a *Lebedev Institute of Synthetic Rubber,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia
e-mail: sektor2niisk@ya.ru*

^b *St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
Moskovskii pr. 26, St. Petersburg, 190013 Russia*

Abstract—The features of the surface preparation of detonation nanodiamonds in order to further their use in biology and medicine were observed. The most attention is paid to quantitative determination of labile proton groups on the surface of DNA. To improve the environmental characteristics of the technology functionalization of the surface of DNA is proposed to use only the physical processes of drying. For the first time the proposed procedure will further purify the DNA of latent carbon, which significantly improve their environmental performance.

Key words: detonation nanodiamonds, freeze drying, surface functionalization, applications in biology.