

# Пән: «Наноматериалдардың химиясы»

Солубилизация; Наноматериалдардың ішкі қуыстарын толтыру.

Дәріскер: Керимкулова Алмагуль Рыскуловна  
Химиялық физика және материалтану кафедрасының  
қауымдастырылған профессоры

□ **Дәрістің мақсаты:** Наноқосылыстардың еруіне, ішкі қуыстарын толтыруына алып келетін химиялық қасиеттерімен танысу.

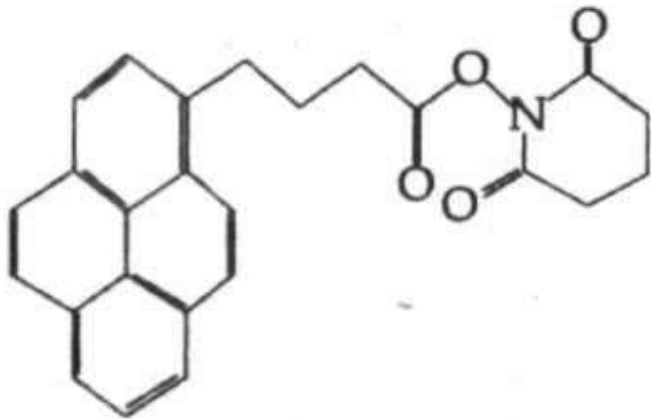
□ **Дәрістің мазмұны:**

- Солюбилизация
- Ковалентті емес байланыстыру жолдары
- Наноматериалдардың ішкі қуыстарын толтыру
- Көміртекті наноматериалдардағы көміртек атомдарын алмастыру

реакциялары

**Солюбилизация** – дегеніміз КНТ еруіне алып келетін функционализация. Молекулалық массасы үлкен түтікшелер нағыз ерітінділер түзе алмайды, бұл жағдайда тек судағы немесе органикалық ерітіндідегі тұрақты коллоидты ерітінділер алынады.

Ерігіштік Гиббс энергиясының өзгерісі шамасымен  $\Delta G$  анықталады, ол ерігіш зат пен еріткіштің Гиббс энергияларының қосындысынан теріс шама болу керек.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ; болғандықтан, жүйенің энтальпия мен энтропия мәндерінің өзгеруін қамтамасыз ету керек. Энтальпия өзгерісі КНТ мен басқа молекулалардың әрекеттесуі арқылы азаюы, ал энтропия өзгерісінің артуы (жаңа түзілген құрылым реттілігі жоғары болуы) керек. Бұл жерден қарапайым көмірсутектер КНТ әрекеттесулері әлсіз дисперсиялық күштер немесе электростатикалық әрекеттесу әсерінен жүзеге асатыны және ол КНТ мен өсінділер арасындағы әсерлесуден аз болып, оның толық тарала алмайтыны түсінікті. КНТ суда да тарала алмайды, себебі сутектік байланыс әсерінен түтікше маңайында су молекулалары жинақталғанымен, түтікше қабырғаларымен әрекеттеспейді.



N-сукцинимидил 1- пиренбутаноат

БҚКНТ қышқылдармен функционализациялау арқылы суда ерімтал күйге ауыстыруға болады. Мысалы,  $H_2SO_4$  (98%) мен  $HNO_3$  (70%) қоспасымен 3:1 қатынаста өңдеу кезінде «доғалық» КНТ ерімталдығы рН=3 болғанда 1,77 г/л тең болды.  $H_2SO_4$  (98%): $H_2O_2$  (30%) қоспасын 9:1 қатынаста рН=3-12 қолданған кезде «лазерлік» түтікшелердің ерімталдығы 0,15 г/л дейін жеткен. Осы КНТ ерімталдығын  $H_2SO_4$  (98%) мен  $(NH_4)_2S_2O_8$  тотықтырып, содан кейін  $H_2SO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $P_2O_5$  ерітіндісінде рН=3 кезінде өңдегенде ерімталдық 0,65 мас.% құраған.

## Ковалентті емес байланыстыру жолдары

- Бұл байланыстыру әдісі гидрофобтық және электростатикалық әрекеттесулер мен супрамолекулярлық құрылымдарға негізделе отырып ерітінділерде жүргізіледі, және тек қана КНТ солюбилизациялау үшін қолданылады. Ковалентті емес байланыстырудың негізгі әдістері беттік-активті заттарды (БАЗ) және белгілі бір құрылымды ерімтал полимерлерді қолдануға негізделген.

КНТ диспергирлеу үшін қолданылатын реагенттер

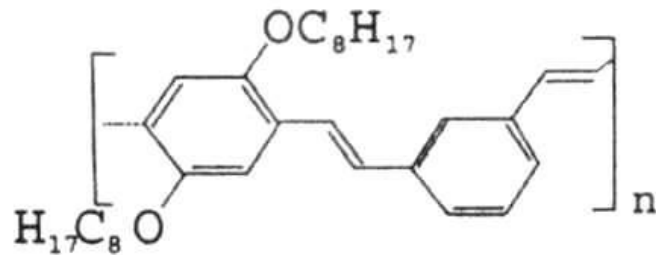
Жақсы БАЗ-дар БҚКНТ ерігіштігінің жоғары мәндерін алуға мүмкіндік береді. Алайда әрбір жүйеде БҚКНТ өсінділері түзілмейтін және БҚКНТ мицеллалары нематикалық фаза түзбейтін БАЗ пен КНТ белгілі бір оптималды концентрациялары болады.

Қосылыстар	Формула	Қысқарту
Натрий бензоаты	$C_6H_5CO_2Na$	
Натрий бутилбензосульфаты	$CH_3(CH_2)_3C_6H_4SO_3Na$	
Натрий додецилбензосульфаты	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	НДДБС
Литий додецилсульфаты	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Li$	ЛДДС
Натрий додецилсульфаты	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	НДДС
Додецилтриаммоний-бромид	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$	ДТАБ
Додецилтриаммоний- хлорид	$CH_3(CH_2)_{11} N(CH_3)_3Cl$	
Натрий октилбензосульфаты	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4SO_3Na$	НОБС
Тритон X-100(n-9)	$CH_3(CH_2)_7C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$	ТХ
Цетилтриметиламмоний-бромид	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2N(CH_3)_3Br$	ЦТАБ
Цетилтриметиламмоний-хлорид	$CH_3(CH_2)_{14}CH_2N(CH_3)_3Cl$	

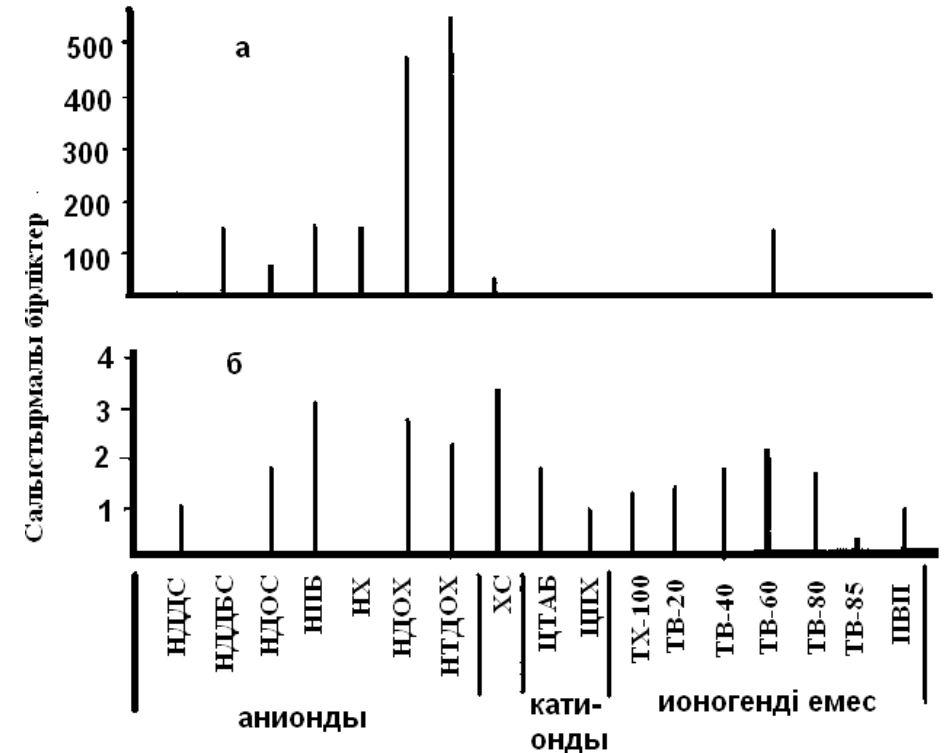
# Ковалентті емес байланыстыру жолдары

Әртүрлі молекулалық массалы пюроника F олекуласының БҚКНТ салыстырмалы солюбилизирлеуші қабілеттілігі

Жалпы молекулалық массасы	4620	4950	6600	7700	8400	12600	13000	14600
ПЭО молекулалық массасы	2310	1485	4620	5390	6720	8820	10400	11680
Солюбилизирлеуші қабілеттілігі	0	1,9	2,5	8,8	5,8	7,1	9,4	8,7

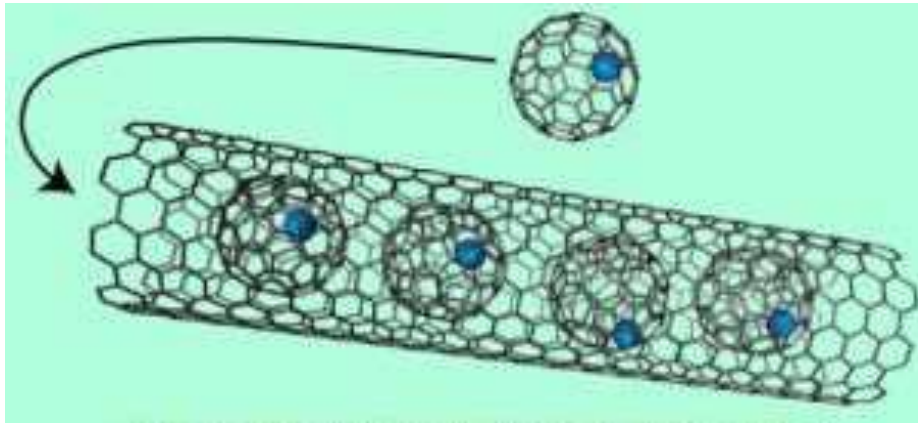


Поли-м-фенилен-ко-2,5-диоктоксид-н-фениленвинилден



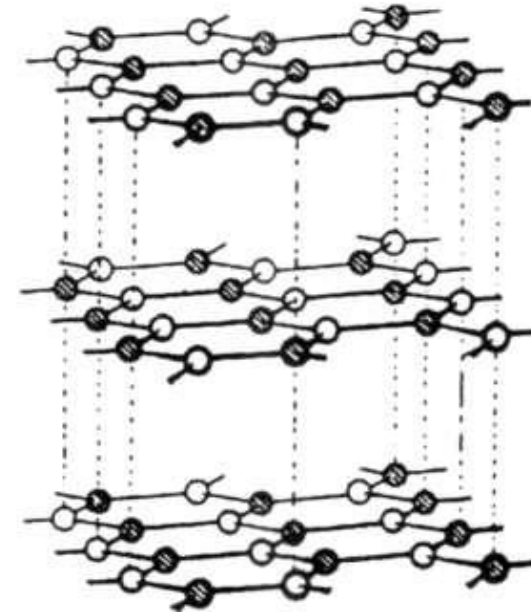
Әртүрлі БАЗ - дағы еріген КНТ салыстырмалы концентрациялары

## Наноматериалдардың ішкі қуыстарын толтыру



C60@KNT

## Көміртекті наноматериалдардағы көміртек атомдарын алмастыру реакциялары



Гексагональды BN құрылысы

# КНТ полимерленуі

БҚКНТ – ді инертті ортада немесе вакуумде қыздырған кезде, 800 0С–ден бастап, олардың коалесценциялануы жүзеге асады. Бұл кезде сонымен бірге КНТ өзара жабысуы да мүмкін. Бұл үдерістер, әсіресе, электрондар сәулесі әсерінен қарқынды жүруі мүмкін. БҚКНТ – ді инертті ортада 1000 – 1700 0С дейін қыздырса түтікше диаметрлері артады, ал 1800 –ден 1900 0С дейін қыздырса созылады, ал 2000 0С температурада КҚКНТ ауысу жүреді. 2400 0С –тан бастап түтікшелердің көпшілігі КҚКНТ ауысады.

**Мысалы,** СО жоғары температурада ыдырату арқылы алынған, диаметрлері 0,8-1,2 нм болатын БҚКНТ бес сағат бойы 10-3 Па вакуумде, 1600 0С температурада ұстаған кезде олардың диаметрлері 0,9-1,2 нм артқан, ал 1700 0С температурада 1,2-1,3 нм, 1800 0С 1,3-1,5 нм құраған. Қоспалардың булануы нәтижесінде БҚКНТ күлділігі 30% -дан 5% - ға дейін төмендеген. Қысым әсерінен БҚКНТ өсінділерінің кристалдық торлары анизотропты сығылады. Жоғары қысым және ауыспалы деформация әсерінен БҚКНТ өсінділері, фуллериттер тәрізді, аса қатты фазалар түзе полимерленеді. Жапон зерттеушілерінің мәліметтері бойынша фазалық ауысулар 14, 19, 24 ГПа қысымда байқалады. Алынған аса қатты материалдың көлемдік деформация модулі шамасы 460 мен 550 ГПа аралығында деп бағаланады.

## Студенттердің өзін-өзі тексеруге арналған бақылау сұрақтары:

1. «Көміртекті нанотүтікшелер химиясы» түсінігінің мағынасын түсіндіріңіз
2. КНТ ашу және кесу үшін қандай химиялық реакциялар қолданылады?
3. КНМ-ды химиялық функционализациялау түрлерін атаңыз
4. КНМ беткі қабатындағы карбоксильді және ацилхлоридті функционалды топтардың негізгі химиялық реакцияларын жазыңыз
5. КНМ фторлау және фторланған материалдардың қасиеттері туралы айтыңыз
6. КНМ солюбилизациялау әдістерін атаңыз
7. КНТ толтыру үшін қандай әдістер қолданылады?
8. КНТ-дегі көміртек атомдарын алмастыру әдістерін атаңыз
9. Фуллерендердің химиялық қасиеттері



# Әдебиеттер:

## Негізгі:

1. Мансуров З.А., Діністанова Б.Қ., Керімқұлова А.Р., Нәжіпқызы М. Нанотехнология негіздері. Оқу құралы. – Алматы: 2013. -244 б.
2. Т.А.Шабанова, Г.Қ.Тәжкенова, Р.М.Мансурова Электрондық микроскопия: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2004.-62 бет.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. – М.ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
4. Д.Мырзакожа, А.Мырзаходжаева Современные методы исследования: учебное пособие: - Алматы, 2013.-428 с.

## Қосымша:

5. Kumar N., Kumbhat S. Essentials in Nanoscience and Nanotechnology. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2016 P. 470
6. Bayda S., Adeel M., Tuccinardi N., Cordani M., Rizzolio F. (2020) The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* 25:112-127 doi:10.3390/molecules25010112
7. AlJahdaly B.A., Elsadek M.F., Ahmed B.M., Farahat M.F., Taher M.M., Khalil A.M. (2021) Outstanding Graphene Quantum Dots from Carbon Source for Biomedical and Corrosion Inhibition Applications: A Review. *Sustainability* 13:2127 [https://doi.org/ 10.3390/su13042127](https://doi.org/10.3390/su13042127)
8. Acquah S.F.A. Penkova A.V., Markelov D.A., Semisalova A.S., Leonhardt B.E., Magi J.M. (2017) Review-The Beautiful Molecule: 30 Years of C60 and Its Derivatives *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (6) M3155-M3162
9. Wang Zh., Hu T., Liang R., Wei M. (2020) Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing. *Frontiers in Chemistry* 8:320 doi: 10.3389/fchem.2020.00320