

УДК 666.233

А. П. Возняковский, д-р хим. наук<sup>1</sup>, А. Х. Ибатуллина<sup>1</sup>; В. Ю. Долматов, д-р техн. наук<sup>2</sup>,  
Ф. А. Шумилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука  
им.акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург,  
Россия

## МОЖНО ЛИ УПРАВЛЯТЬ ПРОЦЕССОМ СИНТЕЗА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ?

*Рассмотрено влияние на коллоидно-химические свойства детонационных наноалмазов состава бронировки заряда. Экспериментально показано, что введение в состав бронировки заряда ингибиторов процессов цепного окисления является перспективным путем получения ансамбля частиц детонационных наноалмазов с заранее заданными поверхностными характеристиками.*

**Ключевые слова:** детонационный синтез, детонационные наноалмазы, управление синтезом.

Синтез детонационных наноалмазов (ДНА) применяют более 25 лет. Однако поиск областей их практического применения продолжается [1; 2].

Высокая дисперсность и наличие функциональных групп на поверхности частиц – основные параметры, на которых основываются любые попытки внедрения ДНА. Технология выделения ДНА из аморфных продуктов подрыва предусматривает обработку их поверхности сильными окислительными агентами. Следствием этого является наличие на поверхности функциональных групп с лабильным протоном и соответственно ее гидрофильность. Эти характеристики поверхности ДНА эффективно применяют в медико-биологической практике для формирования сложных комплексов с физиологически активными молекулами перспективных для целенаправленной доставки лекарств к пораженному органу (*drug delivery*) [3]. Следует отметить, что критическим для многих случаев практического применения является этап получения высокодисперсных суспензий ДНА в жидких средах (как полярных, так и неполярных). Это связано с тем, что основные усилия синтетиков направлены на обеспечение увеличения выхода ДНА и обеспечения чистоты получаемого продукта. При этом взаимосвязью поверхностных характеристик ДНА и методологии синтеза, как правило, пренебрегают. Однако именно поверхностные характеристики ДНА определяют устойчивость их суспензий и, следовательно, перспективы применения в биологии и медицине.

В этой связи цель настоящей работы состояла в установлении корреляции особенностей детонационного синтеза с поверхностными характеристиками ДНА.

Детонационный синтез можно представить как множественный процесс окислительно-восстановительных реакций. В условиях дефицита кислорода продукт синтеза представляет собой механически неразделяемую смесь промежуточных продуктов, формирующихся при взаимодействии свободных атомов, радикалов в их быстрых реакциях с исходными реагентами и между собой. В соответствии с теорией строения твердых тел В. Б. Алесковского [4] любое твердое вещество можно представить как совокупность химически инертного остова ( $X$ ) и реакционноспособных функциональных групп поверхности ( $Y$ ) (например, групп с лабильным протоном). Таким образом, формулируется

задача по направленному регулированию процесса детонационного синтеза в целях обеспечения предсказуемого характера поверхности.

Теория цепных процессов предусматривает, что процессы цепного окисления, лежащие в основе детонационного синтеза, можно эффективно регулировать введением в систему веществ акцепторов электронов [5]. Принципиально такой подход позволяет влиять как на состав продуктов детонационного синтеза, так и на поверхностные свойства ДНА.

#### **Экспериментальная часть**

*ДНА.* В настоящей работе исследовали влияние состава среды детонационного синтеза на коллоидно-химические свойства ДНА. Для этого использовали ДНА производства СКТБ «Технолог», синтезированные подрывом в водной среде с модифицирующими добавками различных акцепторов.

Изучили семь образцов, полученных в разных вариантах детонационного синтеза. Состав заряда: тротил/гексоген 50/50.

*Состав внешней среды:* вода; (2) водный раствор уротропина (лед); (3) винная кислота: бор (лед); (4) лимонная кислота, фосфор (лед); (5) раствор мочевины: фосфор (введен в объем заряда при прессовании); (6) гидразингидрат.

Технология формирования окружающей среды подробно описана в [6].

*Определение групп с лабильным протоном.* Для определения групп с лабильным протоном использовали метод Чугаева–Церевитинова. Этот метод основан на измерении объема выделяющегося метана при реакции алкилмагнийдигалогенида (реактив Гриньяра) с группами исследуемого вещества, содержащими лабильный водород.

Реактив Гриньяра получали взаимодействием йодистого метила с магниевыми стружками в среде дибутилового эфира:



Функциональные группы, содержащие лабильный протон, реагируют с алкилмагнийдидом по уравнению



Каждая группа, содержащая лабильный протон, выделяет одну молекулу метана, поэтому метод является количественным. Для исключения вклада групп с лабильным протоном, связанных с поверхностью частиц ДНА адсорбционными силами, и соответственно минимизирования систематической ошибки измерения все исследуемые образцы подвергли криогенной сушке. Применение метода Чугаева–Церевитинова для исследования порошков описано в [7].

*Определение распределения частиц ДНА по размерам.* Распределение частиц ДНА по размерам проводили методом динамического светорассеяния с помощью прибора для определения размеров субмикронных частиц Coulter Counter (Beckman–Coulter Inc. Франция). Определяли параметры как среднечислового, так и среднемассового распределения частиц ДНА в их водной суспензии. Перед измерением суспензии выдерживали в поле УЗ в течение 5 мин.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Данные о влиянии состава окружающей среды на дисперсность ДНА приведены в табл 1.

Таблица 1. Полидисперсность ДНА при различных условиях подрыва для среднemasсового (Mw) и среднечисленного (Mn) распределений

Диаметр частиц ДНА, нм	Номера образцов											
	1		2		3		4		5		6	
	Mw	Mn	Mw	Mn	Mw	Mn	Mw	Mn	Mw	Mn	Mw	Mn
18											0,73	30,90
32											6,58	49,60
56											12,00	16,10
100			4,56	21,50					16,40	52,60	10,60	2,52
178	1,28	6,85	93,80	78,30	0,82	4,49			83,20	47,30	14,40	0,61
316	97,30	93,10	1,64	0,24	97,10	95,10	2,19	31,50	0,41	0,04	25,80	0,20
562	0,43	0,07			2,13	0,37	20,30	51,80			20,20	0,03
1000	0,00	0,00					36,10	16,30			6,57	0,00
1780	0,00	0,00					4,65	0,37			1,57	0,00
3160	1,00	0,10					1,24	0,02			1,29	0,00
5620							10,90	0,03			0,03	0,00
10000							24,70	0,01				

Эти данные демонстрируют явную зависимость параметров полидисперсности от состава окружающей среды. В качестве эталона сравнения принят традиционный подрыв в водной среде (образец № 1 в табл. 1). Из сопоставительного анализа данных табл. 1 следует, что введение в окружающую среду модифицированных акцепторными добавками гидроксикарбоновых кислот (винной – обр. № 3, лимонной – обр. № 4) приводит к значительному различию в ансамбле частиц ДНА. Поскольку природа примененных гидроксикарбоновых кислот идентична, можно непротиворечиво утверждать, что структуру суспензии формируют в основном модифицирующие добавки акцептора (в исследуемом случае бора и фосфора). Следует также отметить, с введением фосфора непосредственно в объем заряда полидисперсность частиц алмаза (образцы № 4 и № 5) существенно сужается. В принципе это можно считать тенденцией влияния модификации окружающей среды на параметры кривых полидисперсности. Исключением является подрыв в водной среде с добавкой гидразингидрата (обр. № 6), приводящей к значительному повышению полидисперсности. Вероятно, это связано с сильной акцепторной способностью гидразингидрата по сравнению с другими акцепторами.

Немаловажной характеристикой детонационного синтеза является массовая доля нанодисперсной фракции частиц ДНА. Такие данные собраны в табл. 2. В качестве условной верхней границы нанодисперсного диапазона частиц мы выбрали диаметр 300 нм.

Таблица 1. Относительная массовая доля ( $M_w$ ) и соответствующее ей относительное количество частиц ( $M_n$ ) для частиц ДНА размером  $D < 300$  нм

Состав окружающей среды	Распределение долей частиц ДНА размером $< 300$ нм, %	
	$M_w$	$M_n$
1	98,58	99,95
2	100,00	100,00
3	97,92	99,59
4	2,19	31,50
5	100,00	99,94
6	70,11	99,92

Данные табл. 2 демонстрируют, что состав окружающей среды заметным образом не влияет на массовую долю находящихся в наноразмерном интервале частиц ДНА. Исключением является состав 4, подрыв в котором приводит к резкому снижению дисперсности частиц ДНА. Объяснение этому надеемся найти в последующих исследованиях.

Другая важная характеристика частиц ДНА – наличие функциональных групп на их поверхности. Этот вопрос давно привлекал внимание исследователей. Так, следует упомянуть пионерскую работу И. И. Кулаковой [8]. В данной работе основное внимание при исследовании уделялось определению групп с лабильным протоном, наличие которых в настоящее время считается надежно установленным. Концентрация групп с лабильным протоном определяет гидрофильно-гидрофобный характер поверхности частиц ДНА и поэтому ее оценка довольно важна для практики. Полученные нами результаты эксперимента показаны на рис. 1.

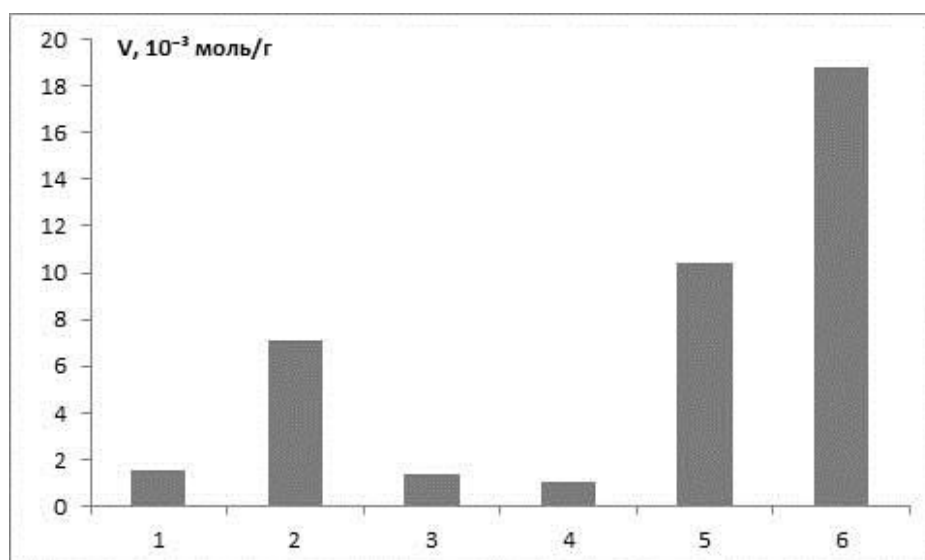


Рис. 1. Содержание гидроксильных групп на поверхности ДНА при различных условиях подрыва

В целях построения модели, объясняющей такое значительное различие концентрации групп с лабильным протоном, для различных подрывов особое внимание обращали на продолжительность реакции (2) (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость времени определения групп с лабильным протоном от состава внешней среды

Условия подрыва	Продолжительность реакции (2), ч
1	8
2	56
3	8
4	8
5	24
6	128

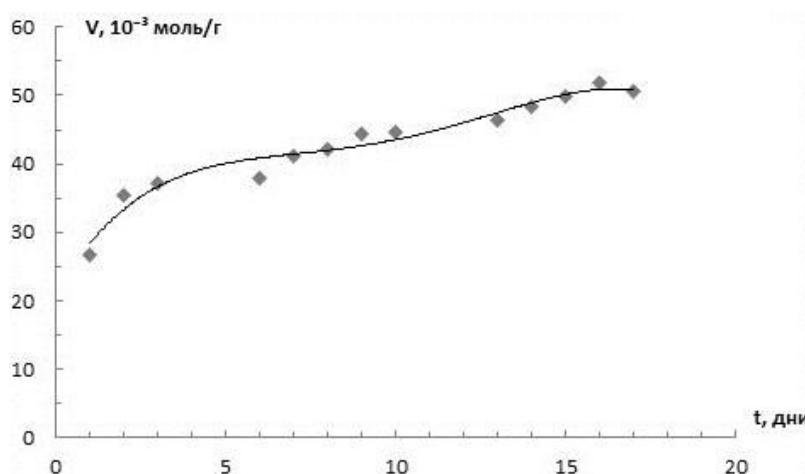


Рис. 2. Кинетика протекания реакции (2) для состава 6 (подрыв заряда в растворе гидразингидрата)

Как показано ранее, наиболее вероятным механизмом стабилизации агрегатов ДНА являются интерфейсные водородные связи. Реакция (2) приводит к замене групп с лабильным протоном на органический радикал. При этом уменьшается концентрация водородных связей, что, в свою очередь, является движущей силой распада агрегатов ДНА. Непротиворечиво можно предположить, что

имеется некая иерархия агрегатов ДНА от легко разрушаемых агрегатов до практически

неразрушаемых. В этом случае кинетическая кривая реакции будет быстро расти в начальный период с постепенным выходом на плато. Экспериментальная кривая, показанная в качестве примера на рис. 2, соответствует предложенной модели.

С учетом данных табл. 1 и 2 и рис. 1 можно заключить, что наиболее хорошо организованные агрегаты частиц ДНА формируются в условиях подрывов 1, 3 и 4, наиболее рыхлые – в условиях подрыва 6.

### **Выводы**

1. Введение в состав окружающей среды заряда при детонационном синтезе акцепторов свободных атомов и радикалов открывает принципиальную возможность получения детонационных наноалмазов с предсказуемыми коллоидно-химическими характеристиками

2. Сочетание методов динамического светорассеяния и химического метода определения групп с лабильным протоном (Чугаева–Церевитонова) при исследовании ансамбля частиц ДНА позволило установить наличие иерархии их стабильности относительно внешних воздействий.

3. Массовая доля частиц ДНА наноразмерного диапазона практически не зависит от технологии подрыва.

4. Модификация водной среды детонационного синтеза веществами с выраженной акцепторной способностью – перспективный путь получения ДНА с заранее заданными коллоидно-химическими характеристиками, такими, например, как дисперсность частиц ДНА, их удельная поверхность и степень окисления поверхности.

*Розглянуто вплив на колоїдно-хімічні властивості детонаційних наноалмазів складу бронювання заряду. Експериментально показано, що введення до складу бронювання заряду інгібіторів процесів ланцюгового окислення є перспективним шляхом отримання ансамблю частинок детонаційних наноалмазів з наперед заданими поверхневими характеристиками.*

**Ключові слова:** детонаційний синтез, детонаційні наноалмази, управління синтезом.

*The influence of an amour protection composition of an explosive compound on the colloid-chemical properties of the detonation nanodiamonds was investigated. It was experimentally shown, that an introduction of an inhibitor of the chain oxidation processes into the amour protection composition is a perspective way of assemble of the nanodiamonds aggregates with predetermined surface characteristics obtaining.*

**Key words:** detonation syntheses, detonation nanodiamonds, syntheses control.

### **Литература**

1. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. – СПб: НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
2. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы, получение, свойства, применение // 4-е Ставеровские чтения: Тр. науч.-техн. конф. с междунар. участием. 9–12 сентября 2012 г, Бийск / Под. Ред. А. И. Лямкина, В. Е. Редкина. – Красноярск: Сиб.федер. ун-т, 2012. –322 с.
3. Химия поверхности детонационных наноалмазов как основа создания продукциибиомедицинского назначения / И. В. Шугалей, А. М. Судариков, А. П. Возняковский и др. – СПб: ЛГУ им. А. С. Пушкина, 2012. – 152 с.
4. Алесковский В. Б. Химия надмолекулярных соединений. – СПб: СПб ун-т, 1996. – 250 с.
5. Азатян В. В. Неизотермические режимы разветвленно-цепных процессов и их химическое регулирование // Успехи химии. – 1999. – 68. – №. 12. – С. 1122–1141.

6. Даниленко В. В. Взрыв: физика, техника, технология. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 784 с.
7. «Environmental Issues Related to Preparation of Detonation Nanodiamonds. Surface and Functionalization» / A. P. Voznyakovskii, F. A. Shumilov, A. Kh. Ibatullina, I. V. Shugalei // Rus. J. of Gen. Chem. – 2012. – **82**. – N 13. – P. 2253–2255.
8. Кулакова И. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**. – С. 97–106.

Поступила 17.06.13

УДК 666.233

**В. Ю. Долматов**, д-р техн. наук<sup>1</sup>; **Н. М. Лапчук**, канд. физ.-мат. наук<sup>2</sup>; **А. Н. Панова**, канд. техн. наук<sup>3</sup>; **К. А. Рудометкин**, канд. экон. наук<sup>1</sup>; **Н. А. Поклонский**, д-р физ.-мат. наук<sup>2</sup>; **В. Мюллюмяки**, PhD<sup>4</sup>, **А. Веханен**, PhD<sup>4</sup>; **С. А. Душенок**, д-р техн. наук<sup>1</sup>; **О. В. Базанов**<sup>1</sup>; **Е. В. Никитин**<sup>5</sup>, **А. П. Возняковский**<sup>6</sup>, доктора технических наук

<sup>1</sup>ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог»,  
г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля, НАН Украины, г. Киев

<sup>4</sup>«Carbodeon Ltd. Оу», г. Хельсинки, Финляндия

<sup>5</sup>ООО «СИДАЛ», г. Лесной, Россия

<sup>6</sup>Федеральное унитарное государственное предприятие «НИИ синтетического каучука  
им. акад. С. В. Лебедева», г. Санкт-Петербург, Россия

## ОСОБЕННОСТИ ПАРАМАГНЕТИЗМА И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Исследование детонационных наноалмазов (ДНА), полученных при детонационном синтезе в присутствии легирующих элементов или их неорганических соединений, показало, что более совершенная структура ДНА получается при использовании легирующих элементов, введенных непосредственно в состав заряда взрывчатого вещества (ВВ).

Корреляции между шириной гауссовской линии,  $g$ -фактором, количеством и качеством примесей не обнаружено.

Возможное введение в кристаллическую решетку  $Ge$ ,  $Si$  и  $S$  приводит к практически идеальному  $g$ -фактору и наименьшему количеству парамагнитных центров.

Наибольшее количество дефектов имеют ДНА, полученные при подрыве заряда ВВ в чистой воде или с растворенными в ней легирующими добавками.

**Ключевые слова:** детонационные наноалмазы, легирование, синтез, электронный парамагнитный резонанс, комбинационное рассеяние света,  $g$ -фактор, парамагнитные центры.

Детонационные наноалмазы (ДНА), как и природные алмазы, обладают парамагнитными свойствами, обусловленными наличием парамагнитных центров (ПМЦ).

В целях выяснения природы и локализации ПМЦ были зарегистрированы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) стандартного ряда образцов ДНА, обработанного и модифицированного в различных условиях (окисленные с поверхности