

УДК 541.183:666.233

**А. П. Возняковский**, докт. хим. Наук; **А. Ю. Качальников**,  
**Л. В. Агибалова**, инженеры

*ФГУП Институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева,  
Санкт – Петербург, Россия*

## **ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ**

*The questions of preparing and stabilization of suspensions of detonation nanodiamonds from their dry powder (secondary suspension) were investigated.*

Внедрение достижений нанотехнологии в материальное производство невозможно без разработки технологии получения наноструктурированных веществ в количестве, обеспечивающем межлабораторные исследования. Примером такой технологии является синтез детонационных наноалмазов (*ДНА*) [1].

В значительном числе областей практического применения *ДНА* предполагается их использование в виде суспензий в жидких низкомолекулярных средах. В этой связи разработанная технология синтеза предусматривает получение *ДНА* как конечного товарного продукта в виде водных суспензий [2].

С другой стороны, в ряде практически важных случаев необходима предварительная подготовка поверхности *ДНА* (например, для использования в полимерном материаловедении [3]). Как правило, подобные операции проводят, используя сухие порошки *ДНА*. Необходимо также учитывать, что экономическая (а в ряде случаев и технологическая) целесообразность обуславливает передачу потребителю соответственно подготовленных сухих порошков *ДНА* с последующим переводом их в суспензию непосредственно на месте практического применения. Таким образом, изучение процессов обратимого выделения *ДНА* из товарных суспензий в настоящее время приобретает важное практическое значение. Изучая структуру суспензий *ДНА*, нужно иметь в виду, что непосредственным продуктом детонационного синтеза является так называемый технический алмазосодержащий наноуглерод (*ТАУ*), а именно композиционный материал, включающий как кристаллическую, так и аморфную фракции наноуглеродов. Собственно *ДНА* выделяют из *ТАУ*, используя достаточно сложную последовательность операций [2]. Как минимум, эта последовательность включает стадии очистки, сушки, измельчения и отсева высокодисперсной фракции. Естественно, что при этом дисперсность исходной фракции *ДНА* не может быть сохранена и финишная фракция представляет собой набор неких агрегатов *ДНА* с набором размеров от нанометров до нескольких микрон. Задача обратимого выделения состоит в том, чтобы суспензия, полученная из сухого порошка *ДНА*, по своим коллоидным характеристикам не уступала товарной.

Целью настоящего исследования являлось получение вторичных суспензий детонационных наноалмазов, а также изучение факторов, влияющих на их седиментационную устойчивость.

### **Экспериментальная часть**

**Метод динамического светорассеяния.** В настоящей работе для изучения суспензий *ДНА* применяли метод динамического светорассеяния. Использовали анализатор размеров субмикронных частиц «Coulter N4» (фирма Coultronics, Франция), работающий по принципу коррелометра. В приборах этого типа измеряется автокорреляционная функция тока фотоумножителя, возбуждаемого светом, рассеянным наночастицами суспензии. С целью получения

распределения массовых долей агрегатов *ДНА* по гидродинамическим размерам использовали метод обработки измеряемых автокорреляционных функций, описанный в работах [4, 5]. Программное обеспечение позволяло обрабатывать до  $10^6$  частиц. Метод позволяет получать коэффициенты диффузии, а также гидродинамические размеры частиц дисперсной фазы и их ассоциатов в суспензиях.

Таким образом, метод динамического светорассеяния предоставляет возможность изучать параметры среднечисленного и среднемассового распределения частиц в невозмущенных внешними воздействиями структурах. Последнее обстоятельство позволяет получать более информативные и достоверные данные по дисперсным системам по сравнению с традиционными методиками, такими как электронная микроскопия.

**Наноалмазы.** Наноалмазы получены для исследования от ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург) и в работе были использованы без дополнительной подготовки.

**Приготовление суспензий.** Суспензии для исследования готовили путем добавления расчетного количества *ДНА* в дистиллированную воду при перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 мин. Для изучения времени озвучивания на дисперсность наноалмазов готовили параллельные порции суспензии, соответствующие числу временных интервалов.

**Генератор ультразвука.** В качестве источника ультразвука использовали источник ванного типа Bransonic 220 (50 Вт.). Время обработки измеряли по секундомеру. Обработку проводили как в отдельной емкости, так и непосредственно в кювете коррелометра.

#### Результаты и их обсуждение

Пример типичной картины среднечисленного распределения частиц *ДНА* в товарных суспензиях представлен на рис. 1. Из него видно, что используемая технология выделения *ДНА* приводит к получению ансамбля кластеров, характеризующихся асимметричным мономодальным распределением агрегатов по размерам, смещенным в область частиц большого размера. Другими словами, ансамбль агрегатов кластеров *ДНА* характеризуется наличием непрерывным набором частиц от 1 нм и вплоть до микронного размера.

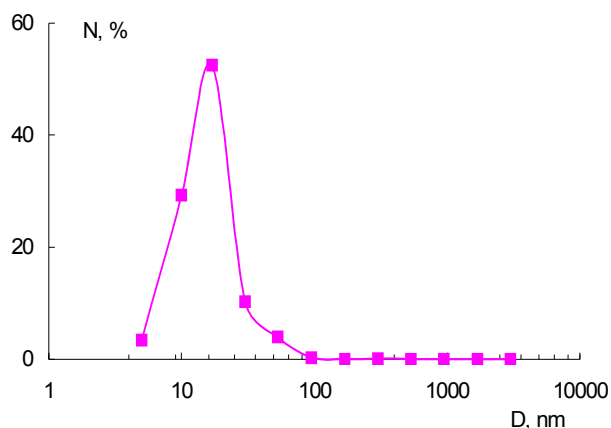


Рис. 1. Типичная кривая полидисперсности частиц *ДНА* в водной суспензии.

Число низкодисперсных частиц (размером более 200 нм), как правило, незначительна (менее 0.5 %). Тем не менее, они могут составлять значительную массовую долю *ДНА*. Седиментационная устойчивость низкодисперсных частиц, естественно, невелика, что приводит к их первоочередному выводу из взвешенного состояния (оседанию). Как следствие, реальная концентрация суспензии заметно отличается от расчетной. Рассмотрим возможности увеличения доли нанодисперсных частиц с помощью обычно рекомендуемого наложения поля УЗ.

В качестве первого приближения мы выбрали концентрацию суспензии, обеспечивающую практическую изолированность агрегатов *ДНА* в дисперсионной среде – 0,002 % (по

массе). Данные о влиянии времени озвучивания на значение среднечисленного диаметра агрегатов *ДНА* ( $D_{mean}$ ) представлены на рис. 2. Кривая демонстрирует наличие нескольких локальных минимумов при 4, 7 и 20 мин. озвучивания при минимальном значении  $D_{mean} = 22.6$  нм.

Проследим влияние концентрации *ДНА* на структуру суспензии (соотношение относительной доли нанодисперсных частиц ( $N\%$ ) и их массовой доли ( $M\%$ )). В качестве базового времени озвучивания на основании ранее проведенных экспериментов выберем 20 мин. Кроме того, сузим рассматриваемый интервал размеров частиц до практически важного наноразмерного –  $D$  менее 200 нм. Полученные данные сведены в таблицу (режим 1). Данные таблицы демонстрируют, что практически все агрегаты *ДНА* находятся в области наноразмеров. При этом в рассматриваемом диапазоне концентраций суспензии значения  $N\%$  практически постоянны и близки к 100 %. Однако их массовая доля не превышает 5 %.

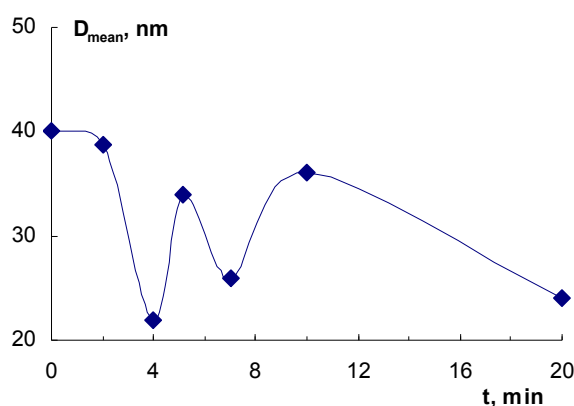


Рис. 2. Влияние времени озвучивания на среднечисленное значение диаметров агрегатов *ДНА*  $C = 0,002\%$  (по массе).

Таким образом, подавляющее количество по массе частиц *ДНА* находится в незначительном числе неразрушаемых при выбранных условиях подготовки суспензии низкодисперсных агрегатах. Следует отметить, что значения  $D_{mean}$ , мало изменяясь в интервале концентраций до 0.1 % (по массе), резко (практически в 2 раза) уменьшаются при  $c = 0,5\%$  (по массе). Это свидетельствует о наличии локальной зависимой от концентрации структуры суспензий наноразмерных частиц *ДНА*. Наши расчеты показали, что при  $c = 0,5\%$  (по массе) кривая полидисперсности характеризуется узким пиком с максимумом при 18 нм и шириной 0–32 нм. При более низких концентрациях кривая полидисперсности более размыта (максимум 32–40 нм; ширина 0–178 нм). С узким среднечисленным распределением *ДНА*  $c = 0,5\%$  (по массе) связано и низкое значение  $M\%$ , которое рассчитывается для более широкого интервала и, соответственно, при усреднении приводит к завышенным расчетным значениям.

Следует обратить внимание, что практически все агрегаты *ДНА* находятся в области наноразмеров. При этом число низкодисперсных частиц мало и практически (если отвлечься от их массы) может не учитываться. Подобная структура суспензий должна, казалось бы, приводить к их высокой седиментационной устойчивости. Однако, наши наблюдения показали, что время стабильности суспензий не превышает 2,5 ч (для суспензии  $c = 0,5\%$  (по массе) – 4 ч). Рассмотрим причины низкой седиментационной устойчивости полученных суспензий. Прежде всего, следует отметить, что различие в геометрических размерах приводит и к различной диффузионной подвижности частиц. Так как нанодисперсные частицы имеют самую высокую подвижность, то в процессе диффузионного движения наиболее высока вероятность их столкновения с самыми низкодисперсными частицами, которые перемещаются в суспензии с наименьшей скоростью. Учитывая высокую поверхностную активность наночастицы, процесс столкновения приведет к практически необратимой агрегации высоко- и низ-

кодисперсных частиц. Теоретически в суспензии имеется непрерывный спектр низкодисперсных частиц. Вероятность необратимой агрегации частиц этого спектра дисперсности, тем меньше, чем ближе поверхностная энергия частиц. В общем случае агрегация низкодисперсных частиц обратима. Таким образом, процесс дезагрегации будет проходить преимущественно за счет выхода частиц среднестатистического размера.

С учетом этого суммарный процесс агрегации – дезагрегации формирует структуру суспензии, характеризующуюся уменьшением доли высокодисперсной фракции и обогащением фракцией частиц средних размеров.

Исходя из этой модели структуры суспензий *ДНА*, можно предположить, что их седиментационная устойчивость может быть улучшена искусственным удалением наиболее крупных частиц (в простейшем случае фильтрованием). Действительно, при фильтровании суспензии *ДНА* (после обработки УЗ) через металлический фильтр с цилиндрическими порами  $d=0,5$  мк седиментационная стабильность возрастает до 2 суток.

### Влияние концентрации и режима озвучивания суспензий *ДНА* на их полидисперсность

Концентрация суспензии, (по массе) %	Режим 1*			Режим 2*		
	$D_{mean}$ , нм	N %	M %	$D_{mean}$ , нм	N %	M %
0,002	44,4	99,9	4,9	24,7	99,9	19,2
0,01	43,1	99,8	3,9	244,0	52,0	6,6
0,1	36,4	99,9	2,3	123,4	93,5	32,1
0,5	21,4	99,8	1,9	30,0	99,7	45,4

\* - пояснения в тексте

Рассмотрим с этой точки зрения влияние режима озвучивания на структуру суспензий *ДНА*. Озвучивание суспензии и последующая выдержка в течение времени седиментационной стабильности, как предполагалось выше, приводит к структуре суспензии, обогащенной агрегатами *ДНА*, относящимися к средним размерам. По структуре эти агрегаты, как следует из предполагаемого механизма их формирования, представляют ядро, окруженное «шубой» высокодисперсных частиц. Можно также предположить, что структура сформированных агрегатов нестабильна по отношению к сдвиговым нагрузкам. Тогда повторное озвучивание может способствовать разрушению этих агрегатов и, соответственно, увеличению массовой доли высокодисперсных частиц. С этой целью озвученная суспензия *ДНА* была выдержана в течение 2 ч, а затем вновь озвучена. Полученные при этом параметры сведены в таблицу (режим 2). Повторное озвучивание позволило достичь значительно более высоких значений массовой доли высокодисперсных частиц. Оптимальные результаты достигнуты для  $c = 0,5$  % (по массе), при которой доля частиц с размером менее 200 нм составило 45,4 % (по массе).

### Выводы

1. При получении вторичных суспензий алмазов необходимо обращать внимание не только на среднестатистические размеры частиц, но и на параметры полидисперсности ансамбля частиц наноалмазов.
2. Даже незначительное количество низкодисперсных неразрушаемых агрегатов частиц существенно снижает седиментационную устойчивость суспензий.

3. Крупные седиментационно неустойчивые агрегаты обогащены высоко- и низкодисперсными частицами.
4. Время озвучивания влияет на параметры кривой полидисперсности частиц наноалмазов в суспензии; может быть найдено время оптимального озвучивания, приводящее к максимальной доле наноалмазов в практически важном интервале размеров 0 – 100 нм.
5. Процессы самоорганизации частиц в суспензиях в сочетании с периодическим режимом озвучивания могут быть использованы для перевода максимально возможной массовой доли частиц наноалмазов вторичных суспензий в высокодисперсное состояние.

### **Литература**

1. Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др. // Докл. АН СССР. – 1988. – **302**. – №3. – С. 611–613.
2. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. – СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
3. Возняковский А. П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза. // Физика твердого тела. – 2004. – № 4 – С. 629–632.
4. Клюбин В. В. // Высокомолекулярные соединения, А. – 1995. – **37**, № 4. – С. 1153.
5. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под. ред. Камминса Г., Пайка Э. – М.: Мир, – 1978. – 584 с.

*Поступила 07.07.2006 г.*