

- ния и модификации микро- и наноструктур» (ФММН-2008): Сб. науч. тр. – Харьков: НФТЦ МОН и НАН Украины, 2008. – С. 299–302.
4. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств СТМ / Под ред. Г. П. Богатыревой. – К.: ИСМ ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1992. – 38 с.
  5. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков СТМ / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – К.: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.
  6. Химия поверхности алмаза / В. Г. Алешин, А. А. Смехнов, Г. П. Богатырева, В. Б. Крук; Отв. ред. Н. В. Новиков/ ИСМ АН УССР. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
  7. Получение элитных марок алмазных порошков субмикро- и нанодиапазона / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. Л. Гвяздовская // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр./ Отв. ред. Н. В. Новиков / ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – К., 2005. – С. 63–71.
  8. ТУ У 26.8–05417377-179:2007. Суспензии алмазные ультрадисперсные водные. Технические условия. Вводятся впервые. 27.09.07. идент. код №02568182/033000. – К.: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.

Поступила 19.06.09

УДК 666 233

**В. Ю. Долматов<sup>1</sup>**, канд. хим. наук, **Г. С. Юрьев<sup>2</sup>**, д-р. хим. наук,  
**М. В. Веретенникова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия

### РЕАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ДЕТОНАЦИОННОЙ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ШИХТЫ

*The work is devoted to the research of a real elemental composition of detonation diamond-containing blend (DB) obtained in different conditions by different producers, as well as its thermal stability in the air atmosphere. Focus was on the study of DB obtained by new detonation synthesis methods – in aqueous solution of a reducing agent.*

Качественный и количественный состав алмазосодержащей шихты (АШ) имеет принципиальное значение, определяющее качество выделяемых из нее ДНА, а значит, и области использования наноалмазов.

Реальный состав АШ определить очень трудно из-за большого разнообразия содержащихся в нем продуктов. Для этого применяют чаще всего элементный и рентгеноструктурный анализы в совокупности, что позволяет полуколичественно определить соотношение алмазного и неалмазного углерода. Элементный анализ дает возможность определить содержание общего углерода и гетероатомов [1–3].

Результаты исследования дериватограмм АШ свидетельствуют о ее устойчивости к окислению кислородом воздуха при нагревании и различии АШ, полученных в разных условиях. Алмазосодержащая шихта – это не смесь алмазного и неалмазного углерода, а сложная иерархическая система углерода различного типа. Современное представление об АШ сле-

дующее: алмазное ядро диаметром 4–6 нм окружено рентгеноаморфной фазой углерода; при этом переход от алмазной фазы углерода к неалмазной происходит не скачкообразно, а путем медленного изменения от  $sp^3$ -гибридизации углерода к  $sp^2$ -гибридизации с участием промежуточных форм гибридизации  $sp^{2+x}$ , где  $x < 1$  [4].

Более мягкие условия детонационного синтеза (в водном растворе восстановителя) формируют более совершенную структуру наноалмаза и большую устойчивость общего углерода к окислению кислородом воздуха при нагревании.

#### **Экспериментальная часть**

Подрыв сплава тротил-гексоген, содержащего 40 мас.% тротила (ТГ40), осуществляли в водной оболочке во взрывной камере объемом 1 м<sup>3</sup>, масса заряда – 0,6 кг. Соотношение массы взрывчатое вещество (ВВ) : вода поддерживалось 1:6, среда подрыва – продукты предыдущих детонаций. При этом в воду вводили легкоокисляемые восстановители (гидразин гидрат, уротропин, мочевины, аммиак) при соотношении массы ВВ : восстановитель 1:0,1–10 [5, 6].

Для элементного анализа полученной АШ разработана новая методика: навеска образца выдерживается при температуре 140–150 °С под вакуумом 0,01–10,0 Па в течение 3–5 ч, затем обрабатывается при температуре 1050–1200 °С потоком кислорода со скоростью, обеспечивающей его полное сжигание в течение 40–50 с [6].

#### **Результаты**

Помимо определения реального элементного состава и термостойкости АШ при нагревании в воздушной среде (важно для технологии сушки АШ) целью работы состояла в увеличении выхода ДНА и их содержания в АШ.

Элементный состав АШ связан с условиями ее образования. Наиболее существенное влияние оказывают исходный состав ВВ, среда детонационного синтеза и большой градиент температуры и давления. Особенно негативно влияют различная скорость снижения температуры и давления во взрывной камере – давление снижается почти в 2 раза быстрее, чем температура. В конечном итоге это приводит к графитизации (или аморфизации) части ДНА и активной атаке конденсированного углерода (в данном случае – АШ) агрессивными в условиях детонации газами ( $H_2O, CO_2, N_xO_y$ ), вследствие чего одна часть АШ газифицируется, а другая насыщается по поверхности кислородсодержащими функциональными группами.

Алмазосодержащая шихта загрязнена металлосодержащими примесями, металлы которых ранее входили в состав стенок взрывной камеры (Fe) и средств инициирования взрыва (Cu, Pb). Очистка от этих примесей является основной задачей для последующего использования АШ в различных технологиях ее применения и очистки в целях получения высококачественных ДНА.

Первичная задача работы состояла в определении реального элементного состава АШ, полученной по различным технологиям: подрыв заряда в инертном газе, чистой воде и водном растворе восстановителей (табл. 1).

Перед элементным анализом АШ необходимо установить реальное количество в ней летучих примесей и удалить их.

Сначала образец стандартной АШ, полученной при подрыве зарядов ТГ 40 в водяной оболочке (без каких-либо добавок в воду), высушили в стандартных производственных условиях (сушка при 120 °С до постоянной массы при контакте с атмосферой).

Затем воздушно-сухую АШ сушили при температуре 150 °С (16 ч) под вакуумом ~10 Па до получения постоянной массы. В результате было установлено, что в промышленной воздушно-сухой АШ содержится также 8 мас.% летучих продуктов, включая воду.

Образец АШ, полученный путем подрыва заряда того же состава ТГ 40 в водной оболочке, содержащей гидразин, содержит другое количество летучих примесей. Так, при сушке такой воздушно-сухой АШ при температуре 150 °С (10 Па) количество летучих примесей составляет 13,7 мас.%.

Таким образом, в зависимости от условий получения АШ может содержать различное количество летучих примесей (в нашем случае – от 8 до 13,7 мас.%).

Во время проведения анализа на элементный состав АШ резко повысили температуру отжига образца в атмосфере кислорода (до 1200 °С) и увеличили время выдержки (до 50 с) [7]. Необходимость в этом была вызвана высокой стойкостью основной части АШ–ДНА к сжиганию и неполнотой сжигания во всех предшествующих работах. Так, в работах [1–3] летучие примеси не удаляли, а условия сжигания АШ соответствовали сжиганию органических соединений (~850–900 °С, 4–5 с). Это привело к искажению данных.

Из данных табл. 1 следует, что заниженное содержание основного элемента – углерода в АШ, полученной по известным методикам (сравните образцы 1, 2, 7–9), составляет ~2–5 мас.%.

Использование восстановителей в виде водного раствора для бронирования заряда ВВ дало положительный эффект. Так, газообразные окислители (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) связываются прежде всего с легкоокисляющимися восстановителями (гидразином – образец 4, уротропином – образец 5, мочевиной – образец 6 и аммиаком – образец 7 в табл.1), а не с трудноокисляемым углеродом, особенно ДНА, являющимися главным продуктом в АШ.

Из данных табл. 1 (образцы 4–7) также следует, что использование восстановителя повысило содержание углерода до 94 мас.%, содержание кислорода составило 0,1–3,0 мас.%, водорода – 2,9–4,1 мас.%, азота – 2,8–4,3 мас.%. Учитывая сложный состав АШ, существенно зависящий от условий детонационного синтеза, трудно представить более узкие диапазоны содержания элементов в АШ. В любом случае элементный состав АШ разных производителей и различные условия ее получения следующие [6]:

С – 89,1–95,2 %;

Н – 1,2–5,0 %;

N – 2,1–4,8 %;

O – 0,1–4,7 %.

Данные, изложенные в [2, 3] (без предварительного удаления летучих примесей и при низкой температуре отжига образцов), не верны:

С – 84–89 %;

Н – 0,3–1,1 %;

N – 3,1–4,3 %;

O – 2,7–7,1 %

При этом новый способ (в присутствии восстановителей) обеспечивает увеличение выхода АШ как минимум в 1,6 раза и ДНА – в 1,5–2 раза. Это обусловлено сбережением углеродных частиц АШ из-за смены мишени атаки агрессивными газами; мишенью становятся вводимые восстановители. Кроме того, часть восстановителя распадается при высоких температурах, обеспечивая быстрое снижение остаточной температуры во взрывной камере после завершения процесса детонационного синтеза с сохранением углеродных частиц АШ.

При использовании уротропина, который является также сильным комплексообразователем, практически все металлосодержащие техногенные примеси находятся в АШ в виде комплексов, легко удаляемых при химической очистке [7].

Согласно данным (табл. 1) частицы ДНА в АШ имеют не мономодальное распределение, а би- и тримодальное из-за более мягких условий синтеза в воде (образцы 3, 5–7), мелкие частицы ДНА уже не газифицируются. Диаметры ДНА в АШ различны, как и параметры решетки, но распределение атомов в структуре (решетке) аналогично натуральному алмазу. Область достоверности составляет от  $a = 3,6075 \text{ \AA}$  до  $a = 3,4268 \text{ \AA}$ , в которой не нарушено распределение атомов, характерное для натурального алмаза.

ДНА, синтезированные с параметрами натурального алмаза (образцы 3, 6–8), получены при использовании в качестве восстановителя мочевины, уротропина и аммиака, причем содержание уротропина в растворе должно быть высоким (на 1 в. ч. ВВ 1 в. ч. уротропина). Сравнения образцов 3 и 6–8 свидетельствуют, что в целом кристаллическая решетка может

быть достаточно совершенна и в случае использования чистой воды для бронировки заряда, но при этом выход АШ снижается в 1,6 раза, а ДНА – приблизительно в 2 раза.

Из сравнения АШ разных производителей (см. табл. 1) следует, что во всех проанализированных образцах содержание углерода превышает 90 мас.%, несгораемых примесей у лучших образцов – 1,5–4,5 мас.%, что существенно облегчает последующую очистку АШ до ДНА и использование АШ в различных технологиях.

Результаты исследования термоокисления АШ кислородом воздуха приведены в табл. 2. В отличие от окисления в таких же условиях ДНА [5], АШ ведет себя очень сложно, что косвенно подтверждает сложный характер этой системы.

При нагревании образцов АШ на воздухе (дериватограф, скорость нагрева 5 град/мин) обнаружен небольшой эндозффект в диапазоне температур 30–180 °С, обусловленный скорее всего десорбцией оставшихся следов воды и летучих примесей. При температуре выше 180 °С начинается серия экзоэффектов, приводящая к полному выгоранию АШ при температуре 670 °С. Эта серия экзоэффектов обусловлена ступенчатым окислением неалмазного углерода. При этом сначала выгорает наименее упорядоченный неалмазный углерод на периферии алмаз-углеродного кластера. Затем при более высокие температурах начинают окисляться слои неалмазного углерода, более близких к алмазному ядру. На кривой ДТА наблюдается множество изломов, как правило, имеются два максимума (пика): первый – при температуре 370 °С – ответствен за окисление алмазоподобного углерода непосредственно у поверхности алмазного ядра, второй – при температуре ~610 °С – за окисление алмазного ядра.

На кривой DTG в диапазоне температур 150–350 °С убыль массы составляет ~5,0 мас.%, т. е. удаляются остатки влаги, летучих примесей и окисление наиболее разупорядоченной периферийной неалмазной углеродной составляющей алмаз-углеродного кластера. При температуре выше 350 °С масса довольно быстро снижается и образец выгорает полностью.

Таблица 1. Элементный состав, кристаллография и содержание примесей в АШ различных производителей

№ обр.	Производитель, способ получения АШ	Элементный состав АШ, без учета несгораемых примесей				Кол-во несгораемых примесей АШ мас.%	Содержание ДНА, мас.%	Выход АШ мас.%	Выход ДНА мас.%	Диаметр частицы ДНА, нм *	Параметр элементарной ячейки, Å*	Примечание
		С	Н	N	О							
1	НПО «Алтай» (Бийск, Россия), подрыв в инертном газе, литер. данные	до 88 <sup>[1]</sup> 85,1 <sup>[2,3]</sup>	до 1,0 <sup>[1]</sup> 1,1 <sup>[2,3]</sup>	до 2,5 <sup>[1]</sup> 3,8 <sup>[2,3]</sup>	до 10 <sup>[1]</sup> 6,0 <sup>[2,3]</sup>	4,0 <sup>[2,3]</sup>	30 <sup>[3]</sup>	3,3 <sup>[3]</sup>	1,0		3,559-3,576	Анализ элементного состава проводился по обычной методике (без удаления летучих примесей (без (под) вакуумом)
2	НПО «Алтай» (Бийск, Россия), подрыв в инертном газе	91,0	1,8	3,2	4,0	4,1	42,9					
3	ФГУП «СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия) подрыв в чистой воде (без восстановителя)	92,4	4,3	3,1	0,2	2,78	55,6	9,9	5,5	2,1 5,4**	3,562 3,5667	Металлы-примеси находятся в АШ в виде оксидов и карбидов
4	ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург, Россия), детонационный синтез в водном растворе гидразина	90,5	3,8	3,9	1,8	4,28	54,7	13,1	7,2			Слабое комплексобразование с металлами-примесями
5	ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург, Россия), детонационный синтез в водном растворе уротропина (1 в.ч. ВВ:0,5 в.ч. уротропина)	94,2	2,9	2,8	0,1	2,52	57,6	15,8	9,1	2,4 7,0**	3,590 3,578	Сильное комплексобразование с металлами-примесями

**РАЗДЕЛ 2. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ, КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА**

6	ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург, Россия), детонационный синтез в водном растворе уротропина (1 в.ч. ВВ:1 в.ч. уротропина)	92,7	3,4	3,3	0,6	1,5	54,35	16,3	8,9	2,4* 5,4 8,6	3,6225 3,5667 3,5667	Сильное комплексобразование с металлами-примесями
7	ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург, Россия), детонационный синтез в водном растворе мочевины	90,7	4,1	4,3	0,9	4,8	55,5	13,7	7,6	2,1* 7,0**	3,5667 3,5667	Слабое комплексобразование с металлами-примесями
8	ЗАО «Алмазный центр» (Санкт-Петербург, Россия), детонационный синтез в водном растворе аммиака	91,1	3,1	2,8	3,0	4,5	52,9	13,4	7,1	2,1 5,4**	3,5667 3,5667	Слабое комплексобразование с металлами-примесями
9	ЗАО «АЛПИТ» (Житомир, Украина), детонационный синтез при водном орошении	93,2	2,9	3,2	0,7	0,81	86,42					АШ после получения была обработана HCl
10	ЗАО «Синта» (Минск, Беларусь), детонационный синтез в газовой фазе	90,1	4,0	3,8	2,1	2,9	57,4					
11	Комбинат «Электрохимприбор» (Лесной, Россия)	91,6	3,6	3,9	0,9	6,37	30,3					

\* Данные представлены проф. Юрьевым Г.С. (ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия)

\*\* Отмечен размер ДНА, присутствующий в образце в количестве большем, чем другие по размеру в образце

**Таблица 2. Параметры окисления АШ кислородом воздуха (дериватограф, скорость нагрева 5 град/мин)**

№ п/п	Вид АШ	Диапазон эндоэффекта, °С	Диапазон 1-го экзоэффекта, °С, форма эффекта	Диапазон 2-го экзоэффекта, °С, форма эффекта	Диапазон 3-го экзоэффекта, °С, форма эффекта	Диапазон 4-го экзоэффекта, °С, форма эффекта	Температурный диапазон медленного падения массы, °С/% падения массы	Температурный диапазон быстрого падения массы, °С/% падения массы
1	Образец № 3 из таблицы №1 (без восстановителя)	30-170	170-230 крутой	230-280 пологий	280-400 крутой	430-660 крутой	170-310/3,3	310-660/96,7
2	Образец № 8 из таблицы №1 (восстановитель – аммиак)	30-170	170-210 пологий	210-240 крутой	260-360 крутой	380-680 крутой	150-270/5,0	270-680/95,0
3	Образец № 5 таблицы №1 (восстановитель – уротропин)	40-190	190-385 пологий	385-680			150-500/3,3	500-680/96,7
4	Образец № 7 таблицы №1 (восстановитель – мочевины)	30-200	200-270 крутой	270-300 пологий	300-420 крутой	450-660 крутой	130-320/8,3	320-660/91,7

### Выводы

1. Разработан модифицированный способ детонационного синтеза АШ в водной среде в присутствии активных восстановителей, таких как гидразин, уротропин, мочевины, аммиак.

2. Разработана новая методика элементного анализа АШ, позволившая установить реальный элементный состав АШ.

3. Новый способ синтеза АШ позволил:

- повысить содержание углерода примерно на 2 %;
- получить бездефектные кристаллы ДНА в АШ;
- увеличить выход АШ в 1,6 раза и ДНА – в 1,5-2,0 раза;
- перевести несгораемые примеси в легко удаляемую при химической очистке комплексную форму.

4. Исследован процесс окисления АШ кислородом воздуха. В результате обнаружено наличие двух четко выраженных максимумов экзоэффекта – при температуре 370 °С (пик окисления неалмазного углерода) и 610 °С (пик окисления алмазного ядра).

### Литература

1. Исследование свойств алмазной фазы детонационного синтеза / А. Л. Верещагин, В. Ф. Комаров, В. М. Мاستихин, В. В. Новоселов // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл., Красноярск, 5-12 авг. 1991 г.: Красноярск, 1991. – Т. 1. – С. 99 –103.

2. Патент РФ № 2041165, СО1В31/06. Алмазоуглеродное вещество и способ его получения / А. Л. Верещагин, Е. А. Петров, Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров, А. В. Климов, Н. В. Козырев. – Приор. 12.02. 93, зарег. 09.08. 95, БИ № 22.
3. Патент США № 5916955, ВО1J 003/06. Алмаз-углеродный материал и метод его получения / А. Л. Верещагин, Е. А. Петров, Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров, А. В. Климов, Н. В. Козырев – Зарег. 29.06.99.
4. Кулакова И. И. О синтезе алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его применения: Сб. науч. тр. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 179–185.
5. Патент РФ № 2348580, Наноалмаз и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Приор. 30.12.05, зарег. 10.03.09.
6. Решение о выдаче патента РФ на изобретение от 27.10.08 по заявке РСТ/RU 2005/000685 (WO2007/078209 от 12.07.07), кл. СО1В 31/06. Алмаз-углеродный материал и способ его получения / В. Ю. Долматов. – Приор. 30.12.05. (Росс. заявка № 2007118528/15 (020197)).
7. Долматов В. Ю. К вопросу об элементном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 3. – С. 26–33.

Поступила 19.05.09

УДК 666.223

**И. В. Шугалей**, д-р хим. наук, **М. А. Илюшин**, **А. П. Возняковский**, доктора химических наук; **В. В. Соколова**, **А. Н. Иванова**, **З. В. Капитоненко**, канд. техн. наук

*Санкт-Петербургский Государственный технологический институт  
(Технический университет), Россия.*

## УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ АЛМАЗЫ КАК АНТИОКСИДАНТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ

*Using the chemiluminescence method DNA are treated as new potentially effective antioxidants.*

Успешные попытки применения антиоксидантов для лечения раковых и сердечно-сосудистых заболеваний инициировали как поиск новых антиоксидантов, так и повышение активности известных [1, 2].

К антиоксидантам относят индивидуальные вещества либо композиции, способные снижать уровень активных форм кислорода (АФК) в системах как *in vitro*, так и *in vivo*.

К активным формам кислорода относятся супероксидный анион-радикал  $O_2^{\bullet-}$ , его протонированная форма – гидропероксидный радикал  $HO_2^{\bullet}$ , гидроксильный радикал  $HO^{\bullet}$ , синглетный кислород  $O_2$  и перекись водорода.

Образование активных форм кислорода является результатом восстановления кислорода. Молекула кислорода может быть восстановлена последовательно четырьмя электронами. Соответственно различают:

1. Ион-радикал  $O_2^{\bullet-}$ . Он более реакционноспособен, чем молекула кислорода, однако не способен к длительному существованию в апротонных растворителях.

2. Ион  $O_2^{2-}$ . Обнаружен в кристаллических решетках перекисей. Супероксидный анион-радикал часто образуется в биохимических процессах. Он легко отдает электрон таким акцепторам, как цитохром С и тетранитрометан, и может не только восстанавливать подходящие акцепторы электрона, но и окислять некоторые соединения, т. е.  $O_2^{2-}$  обладает амфотерными окислительно-восстановительными свойствами [3].