

**А. С. Гаврилов, А. П. Возняковский,  
Л. В. Агибалова** (г. Санкт-Петербург, Россия)

**Исследование полидисперсности  
нанюглеродов детонационного синтеза  
методом динамического светорассеяния**

*Представлены результаты по изучению влияния времени ультразвукового воздействия на распределение нанюглеродов детонационного синтеза в водной среде. Определены оптимальные значения параметров ультразвуковой обработки. Описано влияние модифицирования порошков наноалмазов детонационного синтеза фуллереном  $C_{60}$  и дибутилдилауринатом олова. Показано, что при процессе модифицирования указанных порошков наблюдается необратимая адсорбция  $C_{60}$  и дибутилдилаурината олова. Модифицирование нанюглеродов фуллереном приводит к существенному смещению кривых полидисперсности в сторону меньших размеров частиц.*

**Ключевые слова:** нанюглероды, детонационный синтез, полидисперсность, фуллерены, модифицирование, ультразвуковое воздействие, динамическое светорассеяние.

**Введение.** В настоящее время наиболее перспективным направлением создания композиционных полимерных материалов нового поколения является использование в качестве наполнителей высокоактивных нанодисперсных веществ, к которым относятся различные нанюглероды — наноалмазы, нанотрубки, фуллерены и т. д. Однако применение наноалмазов для улучшения характеристик полимерных материалов приводит к противоречивым результатам. Последнее обстоятельство потребовало характеризовать нанюглероды детонационного синтеза (ДНУ) не только по содержанию наноалмазов детонационного синтеза (ДНА), но и обратить внимание на композиционный состав аморфной компоненты.

Технология получения ДНА включает две стадии. На первой стадии проводят собственно детонационный синтез, продуктом которого является так называемый технический алмазосодержащий углерод (ТАУ). Последний представляет собой сложную смесь углеродов с содержанием ДНА до 50 % (по массе). [1] Остальное приходится на различные углеродные структуры.

На второй стадии происходит собственно выделение наноалмазов. С этой целью аморфную компоненту нанюглерода окисляют и переводят таким образом в растворимую форму. В общем случае следует учитывать, что поверхностные свойства (а следовательно, и характеристики суспензий) зависят от конкретного способа выделения наноалмазов. Существующие способы их химической очистки, в основном, различаются составом используемой окислительной среды. Указанные способы не исключают загрязнение поверхности ДНА тяжелыми металлами.

ТАУ нашел самостоятельную нишу применения в материаловедении полимеров [2, 3]. Последнее обстоятельство потребовало характеризовать ТАУ

не только по содержанию ДНА, но и обратить внимание на композиционный состав аморфной компоненты.

Важной характеристикой нановеществ являются параметры их полидисперсности.

**Экспериментальная часть.** Для измерения дисперсного состава коллоидных частиц в диапазоне размеров от нанометров до микронов в настоящее время существует несколько методов. Самым распространенным является электронная микроскопия. Несмотря на привлекательность, использование этого метода для изучения ультрадисперсных систем может приводить к искажению получаемых кривых полидисперсности. Как правило, это связано со сложностью приготовления воспроизводимых по свойствам образцов [4].

Широко используют методы, основанные на изучении седиментации частиц [5], но они позволяют получить воспроизводимые результаты только в области диаметров частиц, превышающих микронные размеры. Наиболее перспективными для измерения размеров микронных и субмикронных частиц являются оптические методы, основанные на регистрации как интенсивности рассеянного света [6], так и спектрального состава квазиупругого рассеянного света [7]. Последний способ состоит в измерении корреляционной функции или спектрального состава релеевской компоненты рассеянного света — метод динамического светорассеяния. В приборах динамического светорассеяния спектр фототока или его корреляционную функцию измеряют в определенном числе дискретных точек на шкале частот или временных интервалов, поэтому решение обратной задачи в этом случае естественно искать в виде системы линейных алгебраических уравнений.

Рассмотрим уравнение

$$\sum B(\gamma_k) A_{ik} = U_i . \quad (1)$$

Для корреляционной функции  $U_i = g(\tau_i)$  ядро этого уравнения имеет вид экспоненты

$$A_{ik} = \exp(-\gamma_k \tau_i), \quad (2)$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, M$  — число временных интервалов, в которых измеряется корреляционная функция, а  $k = 1, 2, 3, \dots, N$  — число точек, в которых отыскивается решение уравнения (4) (см. ниже);  $B(\gamma_k)$  — функция распределения интенсивности компонент рассеянного света по параметру  $\gamma$  — полуширине соответствующей компоненты. Полуширина спектра рассеянного света  $\gamma$  зависит от коэффициента трансляционной функции  $D$  рассеивающих частиц:

$$\gamma_k = D_k q^2 \quad (3)$$

и величины  $q = (4\pi n / \lambda) \sin(\theta / 2)$ , характеризующей изменение волнового вектора возбуждающего света с длиной волны  $\lambda$  при рассеянии под углом  $\theta$  в среде с показателем преломления  $n$ .

Коэффициент диффузии  $D$  связан с гидродинамическим размером рассеивателя уравнением Стокса-Эйнштейна

$$D_k = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_{rk}}, \quad (4)$$

где  $K_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура в градусах Кельвина;  $\eta$  — вязкость растворителя;  $R_{rk}$  — гидродинамический радиус рассеивателя.

Для получения информации о дисперсном составе исследуемых коллоидов необходимо решить систему алгебраических уравнений (1) относительно функции распределения  $B(\gamma_k)$ .

Ранее было показано, что относительная весовая концентрация коллоидных частиц размерами  $R_k$  определяется соотношением [8]

$$W(R_k) = W_k = \left( \sum_{j=1}^n \frac{B(\gamma_j)}{f_j} \gamma_j^3 \right) \frac{B(\gamma_k)}{f_k} \gamma_k^3, \quad (5)$$

где  $f$  — представляет собой форм-фактор рассеивающих частиц, который для однородных частиц определяется выражением

$$f = (R) = \frac{3}{(qR)^2} \left[ \frac{\sin(qR)}{qR} - \cos(qR) \right]. \quad (6)$$

Использование уравнения (6) при обработке данных динамического светорассеяния позволяет получать кривую полидисперсности коллоидных частиц в суспензиях, что, в свою очередь, оказывается весьма полезным при разработке методов изменения структуры коллоидных систем.

В данной работе исследовали ТАУ производства РФЯЦ (г. Снежинск), ЗАО “Синта” (Беларусь), “Электрохимприбор” (г. Лесное), СКТЬ “Технолог” (г. Санкт-Петербург), НПО “Алтай” (г. Бийск). Также исследовали ДНА производства РФЯЦ (г. Снежинск) и ДНА, модифицированные во ФГУП НИИСК (г. Санкт-Петербург).

При модифицировании ДНА (РФЯЦ) во ФГУП НИИСК их обрабатывали 10 %-ным водным раствором HCl при температуре 50 °C в течении 3 ч при постоянном перемешивании. Затем ДНА промывали дистиллированной водой до pH = 7 и диспергировали (дисперсионная среда — вода и толуол). Наномодификаторы распределяли в дисперсионной среде наложением поля ультразвука (УЗ). Через 1 ч суспензию ДНА отделяли от образовавшегося осадка, состоящего из крупных агрегатов ДНА. Суспензию высушивали; полученные ДНА использовали в дальнейших исследованиях.

Для определения состава ТАУ различных производителей был выполнен рентгеноструктурный анализ.

Были проведены эксперименты по модифицированию ДНУ фуллеренами C<sub>60</sub>. С этой целью в суспензии ДНУ в толуоле вводили фуллерен C<sub>60</sub>. ДНУ в толуоле распределяли наложением поля ультразвука.

В рамках работы по созданию полимерных покрытий с антибактериальными свойствами решали задачу распределения биологически активного металлоорганического вещества по большим поверхностям равномерно и в малых концентрациях. Для осуществления этого были проведены эксперименты по модифицированию ДНА дибутилдилауринатом олова. С этой целью в суспензии ДНА в толуоле и воде вводили 50 % (по массе) дибутилдилаурината олова и кипятили в течение 1 ч. Далее отфильтрованные ДНА были промыты толуолом и высушены при 170 °C. Прививка дибутилдилаурината олова предотвращала выход металлоорганических соединений в окружающую среду.

Методом динамического светорассеяния были получены кривые полидисперсности исходных и модифицированных ДНА и ТАУ в воде и толуоле.

**Обсуждение результатов.** Ранее был предложен в качестве практического критерия отнесения высокодисперсных веществ к наноструктурированным эффект роста прочностных параметров в полимерных композициях при введении ДНУ до 4 %. Рентгеноструктурный анализ показал значительное отличие ТАУ различного происхождения по составу (табл. 1).

При модифицировании ТАУ фуллереном C<sub>60</sub> было установлено, что характерная окраска раствора фуллерена в толуоле исчезала при выдерживании суспензии

ТАУ в течение времени  $\tau$  (табл. 2) при температуре кипения толуола. Эксперименты показали, что процесс адсорбции фуллеренов ТАУ происходит и при нормальных условиях. При этом время процесса адсорбции зависит от происхождения ТАУ.

**Таблица 1. Состав ТАУ различных производителей**

Производитель	Состав, % (по массе)						ОКР*, Å
	нанографит	наноалмаз	магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe(OH)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	примеси	
“Алтай”	55	45	—	—	—	—	30
“Синта”	42	58	—	—	—	—	46
РФЯЦ	20	60	15	—	—	5	53
“Технолог”	5-7	50	—	30	10	3—5	56

\* ОКР — область когерентного рассеяния.

**Таблица 2. Время адсорбции фуллеренов ТАУ и ДНА**

Производитель	Содержание фуллеренов, % (по массе)	Время адсорбции при температуре, ч	
		110 °С	20 °С
РФЯЦ (ТАУ)	1	0,5	72
“Синта” (ТАУ)	1	2	120*
“Электрохимприбор” (ТАУ)	1	5*	4
РФЯЦ (ДНА)	0,9**	2	24*
НИИСК (ДНА модифицированный)	0,7**	4	48*

\* Процесс адсорбции не закончился.

\*\* При увеличении концентрации фуллерена адсорбция не происходит.

При аналогичном введении фуллерена C<sub>60</sub> в суспензии ДНА в толуоле была определена предельная адсорбция фуллерена ДНА (см. табл. 2), которая зависела от происхождения ДНА.

Следует отметить, что выделить сорбированные экстракцией суспензий ТАУ и ДНА фуллерены воздействием поля УЗ при варьировании температуры в пределах 10—110 °С (охватывающих области адсорбционного или координационного комплекса взаимодействий) не удалось. Это позволяет сделать вывод о необратимости адсорбции фуллеренов ТАУ.

При распределении частиц ДНУ в среде полем УЗ большое значение имеет время озвучивания. Для каждого ДНУ существует оптимум времени озвучивания, после которого наблюдается агрегация частиц. Следует отметить, что рассматривать только среднемассовую или только среднечисленную кривую полидисперсности некорректно.

Рассмотрим данные по суспензиям ДНУ в воде (рис. 1).

Из рис. 1, а, б видно, что модифицирование ДНУ сорбированным фуллереном C<sub>60</sub> позволяет значительно увеличить относительное количество частиц в наноразмерном диапазоне. При этом массовая доля частиц ТАУ с диаметром ≤ 100 нм составляет 0,121 (0,114 для модифицированных фуллереном). Массовая доля частиц ДНА с диаметром ≤ 178 нм — менее 1 %.

Наличие привитых металлоорганических радикалов практически не изменяет полидисперсность ДНА (НИИСК) в воде (см. рис. 1, в). При этом массовая доля частиц ДНА с диаметром ≤ 95 нм составляет 0,337 для немодифицированных ДНА и 0,380 — для модифицированных.

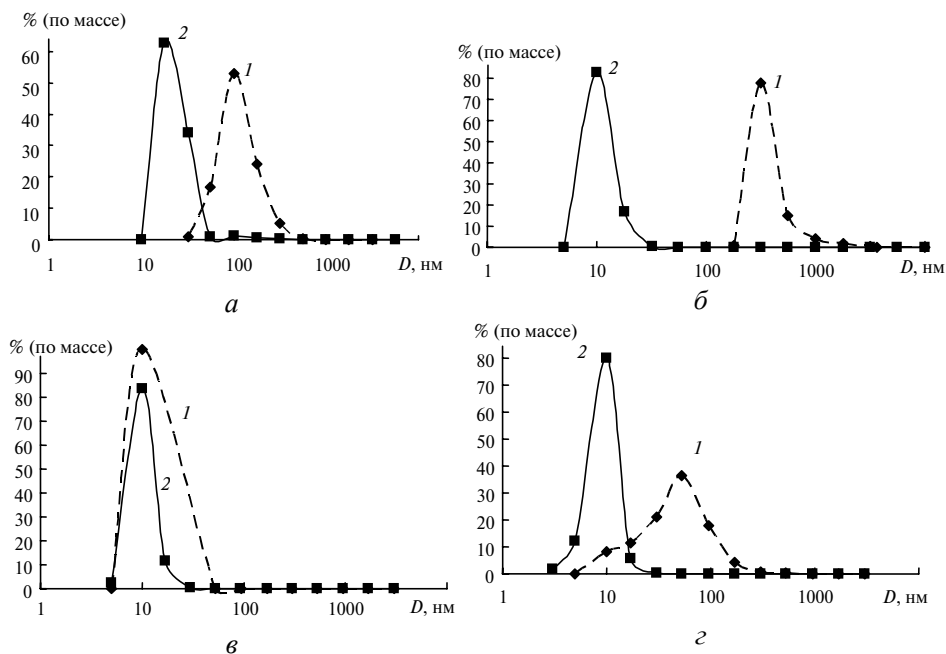


Рис. 1. Кривые дисперсности (среднечисленные) в воде: *a* — ТАУ (*1* — исходный; *2* — с адсорбированными  $C_{60}$ ); *б* — ДНА (*1* — исходный; *2* — с адсорбированными  $C_{60}$ ); *в* — ДНА (НИИСК) (*1* — исходный; *2* — с дибутилдилауринатом олова); *г* — ДНА (РФЯЦ) (*1* — исходный; *2* — с дибутилдилауринатом олова).

Наличие привитых металлоорганических радикалов существенно изменяет полидисперсность ДНА (РФЯЦ) в воде (см. рис. 1, *г*). При этом массовая доля частиц ДНА с диаметром  $\leq 95$  нм составляет 0,299 для немодифицированных ДНА и 0,341 — для модифицированных. График демонстрирует, что модифицирование сухих порошков наноалмазов металлоорганическими соединениями позволяет получить их высокодисперсные суспензии.

Сдвиг максимума на кривой *1* относительно максимума на кривой *2* дает возможность высказать предположение о том, что в процессе прививки металлоорганического соединения к ДНА образуется химическая связь. Это подтверждается также тем, что свойства привитых наноалмазов не меняются при прогреве до 250 °С.

Рассмотрим данные по суспензиям ДНУ в толуоле (рис. 2).

Из рис. 2, *а* видно, что наличие сорбированных фуллеренов практически не изменяет полидисперсность ТАУ в толуоле. При этом массовая доля частиц ТАУ с диаметром  $\leq 100$  нм составляет 0,264 для немодифицированных ТАУ и 0,123 — для модифицированных.

Суспензию ДНА в толуоле получить не удалось. Однако для ДНА с сорбированными фуллеренами практически 90 % частиц в толуоле попадает в нанодиапазон. При этом массовая доля частиц ДНА с диаметром  $\leq 178$  нм составляет 0,0083.

Наличие привитых металлоорганических радикалов практически не изменяет полидисперсность ДНА и ТАУ в толуоле. При этом наноразмерных частиц не наблюдается (см. рис. 2, *б*, *в*).

### Выводы

Впервые последовательно изучены суспензии детонационного нанокремня в полярных и неполярных средах.

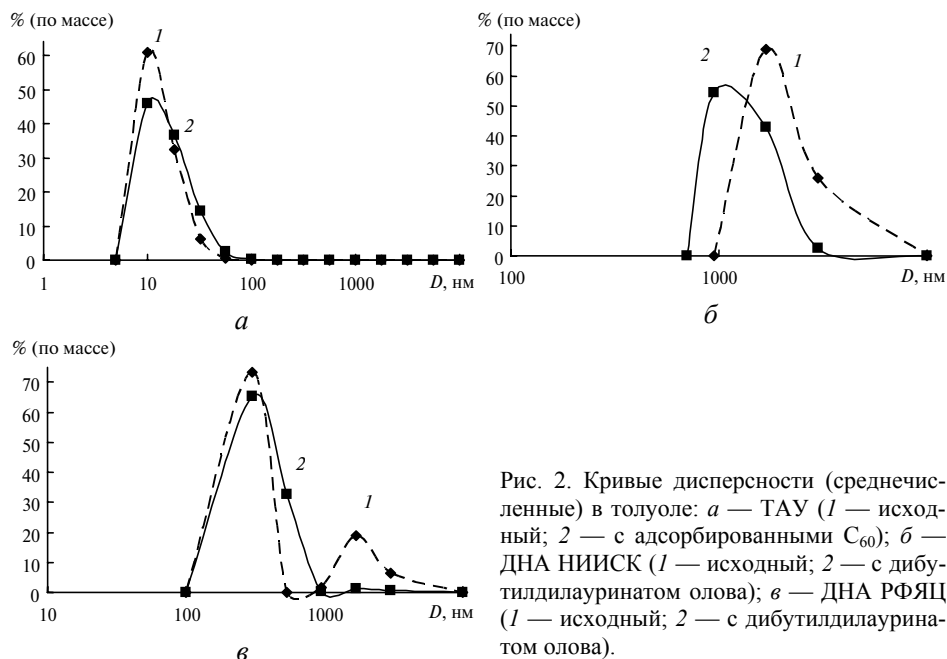


Рис. 2. Кривые дисперсности (среднечисленные) в толуоле: *а* — ТАУ (*1* — исходный; *2* — с адсорбированными  $C_{60}$ ); *б* — ДНА НИИСК (*1* — исходный; *2* — с дибутилдилауринатом олова); *в* — ДНА РФЯЦ (*1* — исходный; *2* — с дибутилдилауринатом олова).

Для детонационных наноалмазов показано, что вид кривых полидисперсности в заметной мере зависит от технологии выделения ДНА из продуктов подрыва.

Признано целесообразным при изучении дисперсности ДНА учитывать не только среднечисленное, но и среднемассовое распределение частиц.

Модифицирование ДНУ фуллеренами приводит к увеличению дисперсности. Аналогичный процесс наблюдается при модифицировании ДНА металлоорганическими соединениями. Можно предположительно, что этот процесс является следствием замены взаимодействия кристаллического углерода  $C_{кр}$ — $C_{кр}$  на  $C_{кр}$ — $C_{60}$  или  $C_{кр}$ —металлоорганика.

Частицы ДНА связывают металлоорганику ковалентной связью, что делает эти образованные комплексы перспективным модификатором для нанокомпозитов, обладающих поверхностной биологической активностью.

1. Долматов В. Ю. Модифицированный способ получения детонационных наноалмазов и их реальный элементарный состав // Журнал прикладной химии. — 2008. — **81**, № 10. — С. 1620—1627.
2. Возняковский А. П. Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза // Физика твердого тела. — 2004. — **46**, № 4. — С. 629—632.
3. Возняковский А. П., Долматов В. Ю., Веретенникова М. В. Нанокompозиты на основе полиблочных полисилоксановых сополимеров и наноалмазов. Особенности топологии распределения и свойства // Сверхтв. материалы. — 2003. — № 4. — С. 27—37.
4. Лукьянова Л. М., Кузнецова В. Л., Берестнев В. А. Методы микроскопии для контроля латексов и материалов на их основе. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. — 49 с.
5. Коузов П. А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. — Л.: Химия, 1974. — 279 с.
6. Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. — М.: ГИТТЛ, 1951. — 215 с.
7. Камминс Г., Пайк Э. М. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов. — М.: Мир, 1978. — 584 с.
8. Клубин В. В. Измерение молекулярно-массового распределения полимеров методом динамического светорассеяния // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 1995. — **37**, № 4. — С. 670—675.