

05;12

Процессы самоорганизации и седиментационная устойчивость суспензий детонационных наноалмазов

© А.П. Возняковский, М.Ф. Кудояров, О.Ф. Поздняков

Институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева, С.-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: of.pozd@mail.ioffe.ru

В окончательной редакции 28 апреля, 2007 г.

Исследована проблема подготовки и стабилизации суспензий детонационных наноалмазов из сухого порошка. Целью работы являлось получение вторичных суспензий детонационных наноалмазов и изучение факторов, влияющих на их седиментационную устойчивость. Показано, что процессы самоорганизации частиц в суспензиях детонационных алмазов в сочетании с периодическим режимом УЗ-воздействия могут быть использованы для перевода максимально возможной массовой доли частиц наноалмазов вторичных суспензий в наноразмерную область (5–100 nm).

PACS: 82.70.Kj, 82.70.Dd.

Традиционные дисперсионные наполнители полимеров размером порядка микрометров широко исследовались ранее. Были получены важные результаты по модификации различных физико-химических свойств композитов [1]. Наноразмерные наполнители (< 100 nm хотя бы в одном измерении) активно разрабатываются и исследуются в настоящее время в виде полимерных нанокомпозитов *n*-ПК. На ряде *n*-ПК были обнаружены уникальные сочетания механических (предела текучести, прочности на разрыв, модуля Юнга), сорбционных, электрических свойств при очень малой доле вводимых в полимер наночастиц [2]. Последнему факту уделяется особое внимание исследователей. Ведь это означает, что при исключительно большой удельной площади поверхности раздела фаз в *n*-ПК и значительной толщине межфазной области (обычно до 50 nm) практически весь объем матрицы становится модифицированным. И как следствие, управляя природой межфазного взаимодействия, можно управлять свойствами *n*-ПК в целом.

Внедрение достижений нанотехнологии в реальное материальное производство невозможно без разработки технологии получения наноструктурированных веществ в количествах, обеспечивающих межлабораторные исследования. Успешным примером такой технологии является синтез детонационных наноалмазов (ДНА) [3]. 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. С другой стороны, в ряде практически важных случаев необходима предварительная подготовка, модификация, поверхности ДНА, например, для создания *n*-ПК. Как правило, подобные операции удобно проводить, используя сухие порошки ДНА. Приходится также учитывать, что 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 приобретает важное практическое значение. Изучая структуру суспензий ДНА, следует иметь в виду, что непосредственным продуктом детонационного синтеза является так называемый технический алмазосодержащий нанокристаллический углерод (ТАУ). Это сугубо гетерогенный материал, включающий в себя как кристаллическую, так и аморфную фракции нанокристаллического углерода. ДНА выделяют из ТАУ, используя достаточно сложную последовательность операций. Она включает в себя стадии очистки, сушки, измельчения и отсева высокодисперсной фракции. При этом дисперсность исходной фракции ДНА не может быть сохранена, и финишная фракция представляет собой набор агрегатов ДНА размером 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. В настоящее время в литературе имеются противоречивые данные о значении d_{mid} наноалмазов в жидких средах. Так, в работе А. Krüger с соавторами [4] приводится размер наноалмазов в водной среде, равный 4.4 nm; в работе Г.А. Чигановой [5] дается значение $d_{mid} = 22.6$ nm, полученное при исследовании водных суспензий методом вискозиметрии; в работе Г.В. Саковича и других [6] методом электронной микроскопии получены значения $d_{mid} = 20.0$ nm, а в работе А.Е. Алексенского [7] значение d_{mid} наноалмазов, выделенное из водной среды и определенное методом атомно-силовой микроскопии, составило 200 nm.

Целью настоящего исследования было получение вторичных суспензий ДНА, а также изучение ряда факторов, влияющих на их седиментационную устойчивость. В работе для изучения суспензий применяли метод динамического светорассеяния. Использовали анализатор размеров субмикронных частиц „Coulter N 4“ (фирма Coultronics, Франция), работающий по принципу коррелометра. В приборах этого типа измеряется автокорреляционная функция тока фотоумножителя, возбуждаемого светом, рассеянным наночастицами суспензии. С целью получения численного распределения агрегатов ДНА по гидродинамическим размерам использовали метод обработки измеряемых автокорреляционных функций, описанный в работах [8,9]. Программное обеспечение может обрабатывать до 10^6 частиц. Метод позволяет получать коэффициенты диффузии, а также параметры среднечислового и среднемассового распределений частиц дисперсной фазы и их ассоциатов в суспензиях. Погрешность в измерении среднего размера частиц наноалмазов определяется точностью, достигаемой в определении D_t . В методе динамического светорассеяния она составляет 1–2%. Используемая нами техника эксперимента и алгоритм расчета параметров полидисперсности позволяли получать погрешность определения d_{mid} не более 5 % [10]. Таким образом, метод динамического светорассеяния предоставляет возможность изучать параметры среднечислового 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.

ДНА были получены из ЗАО „Алмазный центр“ и в работе использовались без дополнительной обработки. Суспензии готовили путем добавления расчетного количества ДНА в дистиллированную воду при перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 min. Для изучения влияния времени озвучивания на дисперсность наноалмазов был приготовлен ряд порций суспензии, соответствующий числу выбранных интервалов времени. В качестве источника ультразвука (УЗ) использовался источник ванного типа Bransonic 220 (50 W). УЗ-обработку проводили как в отдельной емкости, так и непосредственно в кювете коррелометра.

Типичная картина среднечислового распределения частиц ДНА в товарных суспензиях представлена на рис. 1. Видно, что используемая технология выделения ДНА приводит к получению ансамбля кластеров,

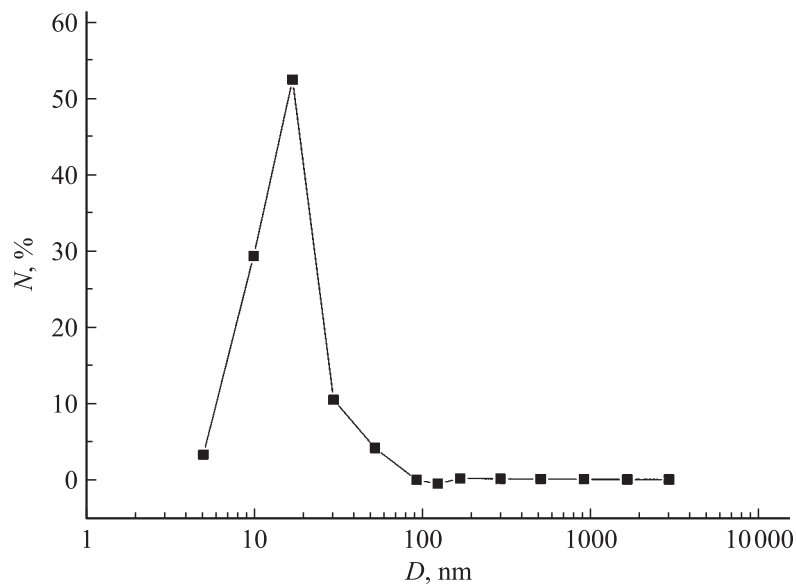


Рис. 1. Типичная кривая исходной полидисперсности частиц ДНА в водной суспензии.

характеризующихся асимметричным мономодальным распределением агрегатов по размерам, смещенным в область частиц большого размера. Иными словами, ансамбль агрегатов кластеров ДНА характеризуется наличием непрерывного набора частиц от 1 nm и вплоть до микронного размера. Число крупных частиц (размером > 200 nm), как правило, незначительно, $< 0.5\%$. При этом 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 наложения поля УЗ.

Для начала была выбрана концентрация суспензии, обеспечивающая практическую изолированность агрегатов ДНА в дисперсионной среде 0.002 mass.%. Данные по влиянию времени озвучивания на значение

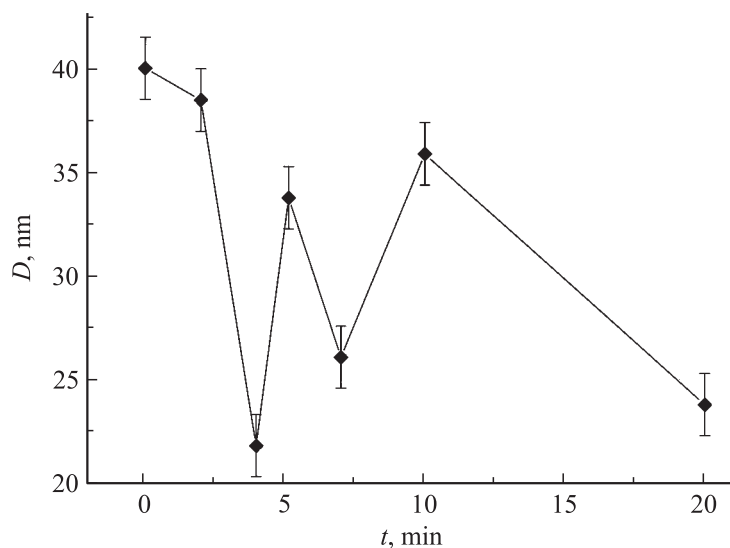


Рис. 2. Влияние времени озвучивания на среднечисловое значение диаметра агрегатов ДНК ($C = 0.002$ mass.%).

среднечислового диаметра агрегатов ДНК D представлены на рис. 2. При временах озвучивания 4, 7 и 20 min обнаруживаются несколько локальных минимумов (например, со значением $D = 22.6$ nm за 4 min). Проследим влияние концентрации ДНК на структуру суспензии (соотношение относительной доли нанодисперсных частиц N и их массовой доли M). На основании ранее проведенных экспериментов в качестве базового времени озвучивания выбрали 20 min. Кроме того, сужен рассматриваемый интервал размеров частиц до практически важного наноразмерного с $D < 200$ nm. Полученные данные сведены в таблицу (режим 1). Данные таблицы демонстрируют, что практически все агрегаты ДНК 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%. Таким образом, основная масса частиц ДНК находится в виде небольшого числа низкодисперсных неразрушаемых (при выбранных условиях подготовки суспензии) агрегатов. Следует отметить, что значения D , мало изменяясь в интервале концентраций до 0.1 mass.%,

Влияние концентрации и режима озвучивания суспензий ДНА на их полидисперсность

Концентрация суспензии, mass. %	Режим 1*			Режим 2*		
	<i>D</i> , nm	<i>N</i> , %	<i>M</i> , %	<i>D</i> , nm	<i>N</i> , %	<i>M</i> , %
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

* — пояснение в тексте.

резко (практически в 2 раза) уменьшаются при $C = 0.5$ mass.%. Это свидетельствует о наличии локальной, зависимой от концентрации структуры суспензий наноразмерных частиц ДНА. Наши расчеты показали, что при $C = 0.5$ mass.% кривая полидисперсности характеризуется узким пиком с максимумом при 18 nm и шириной $0 \div 32$ nm. При более низких концентрациях кривая полидисперсности весьма размыта (максимум при 32–40 nm, с шириной $0 \div 178$ nm). С узким среднечисловым распределением ДНА ($C = 0.5$ mass.%) связано и низкое значение *M*, которое рассчитывается для более широкого интервала и соответственно при усреднении приводит к завышенным расчетным значениям.

Вернемся к данным таблицы. Еще раз обратим 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 h (для суспензии $C = 0.5$ mass.% — 4 h).

Рассмотрим причины низкой седиментационной устойчивости полученных суспензий. С этой целью сосредоточимся на роли крупных частиц. Прежде всего, отметим, 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 приводит

к практически необратимой агрегации высокодисперсных и низкодисперсных частиц. Теоретически в суспензии имеется непрерывный спектр низкодисперсных частиц. Вероятность необратимой агрегации частиц этого спектра дисперсности тем меньше, чем ближе поверхностная энергия частиц, и в общем случае агрегация низкодисперсных обратима. Таким образом, процесс дезагрегации будет проходить преимущественно за счет выхода частиц среднестатистического размера. С учетом этого суммарный процесс агрегации-деагрегации формирует структуру суспензии, характеризующуюся уменьшением доли высокодисперсной фракции и обогащением фракций 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 $d = 0.5 \mu\text{m}$ седиментационная стабильность возрастает до 2 d.

С этой точки зрения интересно рассмотреть влияние режима озвучивания на структуру суспензии ДНА. Озвучивание суспензии и последующая выдержка в течение времени седиментационной стабильности, как было предположено 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. Следует 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 h, а затем вновь озвучена. Полученные при этом параметры сведены в таблицу (режим 2). Видно, что повторное озвучивание позволило достичь значительно более высоких значений массовой доли высокодисперсных частиц. Оптимальные результаты достигнуты для концентрации $C = 0.5 \text{ mass.}\%$, при которой доля частиц с размером менее 200 nm составила 45.4 mass.%.

Основные выводы сводятся к следующему:

— при получении вторичных суспензий алмазов необходимо обращать внимание не только на среднестатистические размеры частиц, но и на параметры полидисперсности ансамбля частиц наноалмазов;

— даже незначительное количество низкодисперсных неразрушаемых агрегатов частиц в заметной мере снижает седиментационную устойчивость суспензий;

— крупные седиментационно-неустойчивые агрегаты обогащены как высоко-, так и низкодисперсными частицами;

— время озвучивания сложным образом влияет на параметры полидисперсности частиц ДНА в суспензии, но может быть найдено время оптимального озвучивания, приводящее к максимальной доле наноалмазов в практически важном интервале;

— 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.

Работа выполнена в рамках Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и Программы СПб НЦ РАН.

Список литературы

- [1] Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия. 1989. 192 с.
- [2] Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V. // *Nanocomposites Science and Technology*. 2003. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. Kga, Weinheim. 230 p.
- [3] Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611–613.
- [4] Kruger A., Kataoka F., Ozava M. et al. // *Carbon*. 2005. N 43. P. 1722–1730.
- [5] Чиганова Г.А. // *Коллоидный журнал*. 1997. Т. 59. № 1. С. 93–95.
- [6] Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 402.
- [7] Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Дидейкин А.Т. и др. // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. В. 18. С. 28–32.
- [8] Клобин В.В. // *ВМС*. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 1153.
- [9] *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов* / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. М.: Мир. 1978. 584 с.
- [10] Клобин В.В. Исследование глобулярных превращений в полимерных дисперсиях методом динамического светорассеяния. Дис. на соис. учен. степ. д. ф.-м. н. Л., 1991. 294 с.