

Структура дисперсионной среды и седиментационная устойчивость суспензий нанодиазмов детонационного синтеза

© А.Ю. Неверовская, А.П. Возняковский, В.Ю. Долматов*

ФГУП „Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева“,
198035 Санкт-Петербург, Россия

* СКТБ „Технолог“, Государственный технологический институт,
192076 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vniisk@mail.rcom.ru

Рассмотрены особенности стабилизации суспензий нанодиазмов детонационного синтеза в полярных и неполярных средах. Продемонстрирована периодичность изменения полидисперсности частиц нанодиазмов в водной среде при наложении поля ультразвука и найдены условия, позволяющие поддерживать оптимальную дисперсность в течение длительного времени. Предложена методика химической модификации поверхности нанодиазмов прививкой органосилильных групп, позволяющая получать высокодисперсные суспензии нанодиазмов в неполярных органических средах. Разработана модель агрегата частиц нанодиазмов детонационного синтеза, стабилизированного водородными связями функциональных групп различной природы.

Нанодиазмы детонационного синтеза (НАДС) в ряду нанодиазмов занимают особое положение, выгодно отличаясь наличием опытно-промышленного производства, созданного в России еще в 80-х годах (суммарная производительность до 2 т/г) [1,2].

В значительном числе областей практического применения НАДС используются в виде суспензий. Однако высокая поверхностная активность приводит к агрегированию частиц НАДС даже в жидких полярных средах, и, следовательно, в определенной мере ограничивается возможность достижения теоретически предсказываемых свойств. Для ряда практических применений необходимо использовать суспензии НАДС в неполярных средах, однако их поверхность гидрофильна [3] и практически не сольватируется такого рода низкомолекулярными жидкостями. Естественным путем стабилизации степени дисперсности и структуры суспензий НАДС в неполярных средах является модификация их поверхности.

В настоящей работе проведено исследование суспензий НАДС в полярных и неполярных средах с целью установления факторов их стабилизации.

В работе использовали НАДС, синтезированные в СКТБ „Технолог“ [4]. Модификацию поверхности НАДС проводили химической прививкой с использованием реакции силицирования, которую обеспечивали эквивалентной смесью $\text{Me}_3\text{SiCl}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ и $\text{Me}_2\text{ViSiCl}-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ (где $\text{Me} = -\text{CH}_3$, $\text{Vi} = -\text{CH}=\text{CH}_2$).

Для очистки поверхности НАДС от адсорбционного слоя изучали кинетику потери массы образцов НАДС под воздействием высокого вакуума и повышенных температур при помощи метода масс-спектрометрии. Изучение образцов НАДС различных партий показало, что состав адсорбционного слоя определяется химическим составом окружающей среды, имеющейся на момент выделения частиц НАДС. С практической точки зрения удовлетворительная степень очистки поверхности достигается их предварительным прогревом ($T = 350^\circ\text{C}$) в высоком вакууме в течение четырех часов. Для всех

дальнейших экспериментов НАДС предварительно подготавливали в найденных условиях.

Кривые полидисперсности частиц НАДС в воде представлены на рис. 1. Математическая обработка данных рис. 1 показала, что по степени дисперсности НАДС относятся к нанодисперсным веществам ($\sim 90\%$ частиц находятся в интервале 18...32 нм — кривая 1). Исходный вид кривой полидисперсности сохраняется в течение 15 минут, после чего начинается выпадение наиболее крупных частиц в осадок. С целью стабилизации исходной дисперсности НАДС суспензию выдерживали в поле ультразвука (УЗ). При этом оказалось, что дисперсность системы зависит от времени экспозиции. Первые 5 минут выдержки смещают кривую полидисперсности (кривая 2 на рис. 1) в сторону больших размеров. Воздействие поля УЗ в течение следующих 5 минут приводит к восстановлению кривой полидисперсности (близко к исходному состоянию данных рис. 1), однако некоторое количество агрегатов остается (кривая 3 на рис. 1). Достигнутая степень дисперсности сохраняется при наложении поля УЗ общей продолжительностью до 20 минут. При большей продолжительности вновь реги-

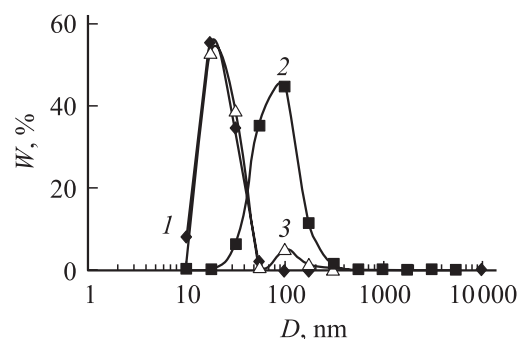


Рис. 1. Относительное распределение частиц исходных НАДС в воде без обработки УЗ (1), обработанных УЗ в течение 5 (2) и 10 минут (3).

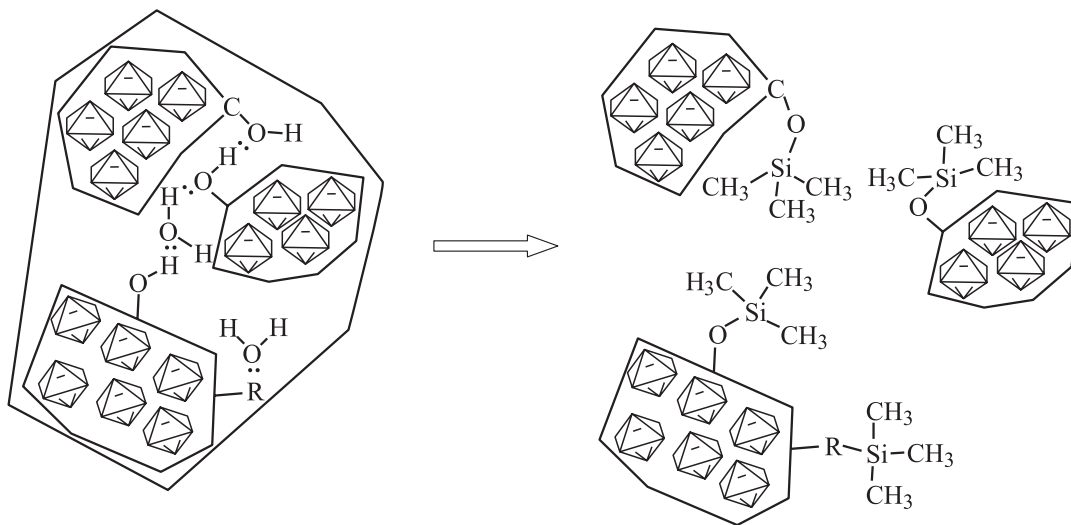


Рис. 2. Химическая модификация частиц НАДС: R — функциональная группа, содержащая „активный“ протон ($-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{COOH}$ и т.д.).

стрируются процессы агрегации. Такой неоднозначный характер влияния поля УЗ на кривую полидисперсности можно связать с достаточно сложными процессами, происходящими в системе под влиянием формирования и схлопывания инициируемых УЗ кавитационных пузырьков. В качестве вероятных причин можно назвать поверхностные физико-химические процессы, приводящие к изменению поверхностной активности НАДС, изменение структуры среды (изменение величин свободного флуктуационного объема). Первоначальное уменьшение дисперсности, вероятно, обусловлено срывом сольватных оболочек и соответственно облегчением процессов агрегации. Дальнейшее воздействие УЗ приводит к диспергированию образовавшихся агрегатов. Прекращение озвучивания после двадцатиминутной выдержки приводит к стабилизации кривой полидисперсности приблизительно на 2 часа, после чего начинаются процессы агрегирования. Таким образом, для сохранения оптимальной дисперсности НАДС в течение длительного времени необходима периодическая, а не постоянная обработка ее ультразвуком. При этом следует учитывать, что в каждом цикле некоторая доля (в нашем эксперименте примерно 11 mass.%) частиц НАДС остается в неразрушаемых агрегатах и выпадает в осадок.

Диспергирование НАДС в неполярных средах требует химической модификации поверхности. Эффективным способом блокирования активных функциональных

групп на поверхности твердых тел является реакция силилирования. При этом характер поверхности будет определяться привитыми триметилсилильными группами, т.е. будет проведена гидрофобизация поверхности, а также обеспечено ее освобождение от адсорбционной воды и гидроксильных функциональных групп. Модификация поверхности триметилсилильными группами позволила достичь дисперсности частиц НАДС в неполярной органической жидкости, сравнимой с дисперсностью в водной среде. В некоторых случаях для стабилизации частиц НАДС в органических неполярных средах может оказаться полезной прививка групп, содержащих двойную связь, что может быть достигнуто заменой триметилхлорсилана в силилирующей смеси на диметилвинилхлорсилан. Данная модификация поверхности НАДС привела к парадоксальному и сложно предсказуемому явлению — увеличению дисперсности НАДС в полярных средах (см. таблицу). Работа по установлению причин такого поведения привела к модели агрегата частиц НАДС, стабилизированного водородными связями функциональных групп различной природы (рис. 2). С учетом литературных данных используемая модель рассматривает частицы НАДС как агрегат фрактальной природы. При условии, что агрегат можно моделировать сферической частицей, выражение для эффективного радиуса такой частицы имеет вид $R = r_0 N^{1/d_f}$, где N — число первичных частиц в агрегате и d_f — фрактальная размерность, r_0 — эффективный радиус кластера. Агрегат стабилизирован за счет водородных связей различных функциональных групп внутренней поверхности частиц, а также молекулами воды „цеолитного“ типа. В процессе силилирования происходит разрушение стабилизирующих связей и соответственно меняются параметры полидисперсности. Фрактальная модель агрегатов НАДС теоретически предполагает возможность их

Влияние УЗ и модификации поверхности на среднечисленный диаметр D_n частиц НАДС

Параметры обработки	Исходные НАДС	Обработаны УЗ 5 минут	Обработаны УЗ 10 минут	Модифицированные НАДС
D_n , nm	23.0	95.6	31.2	15.0

распада на N исходных частиц. Однако стерические затруднения прохождения реакции силилирования делают возможным распад только наиболее рыхлых агрегатов, после чего система вновь стабилизируется.

Наложение поля ультразвука приводит к неоднозначным эффектам при формировании водных суспензий НАДС. Продемонстрирована периодичность изменения полидисперсности частиц наноалмазов в водной среде в зависимости от времени наложения поля УЗ и найден оптимальный интервал экспозиции, способствующий поддержанию высокой дисперсности частиц в водных суспензиях.

Предложена методика химической модификации поверхности НАДС прививкой органосилильных групп, позволяющая получать высокодисперсные суспензии наноалмазов в неполярных органических средах.

Разработана модель агрегата частиц НАДС, стабилизированного водородными связями функциональных групп различной природы.

Список литературы

- [1] В.Ю. Долматов. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: получение, свойства, применение. Изд-во СПбГПУ, СПб (2003). 345 с.
- [2] В.Ю. Долматов. Успехи химии **70**, 7, 687 (2001).
- [3] Л.В. Агибалова, А.П. Возняковский, В.Ю. Долматов, В.В. Клюбин. Сверхтвердые материалы **4**, 87 (1998).
- [4] В.Ю. Долматов, В.Г. Сушев, В.А. Марчуков, Т.М. Губаревич, А.П. Корженевский. Пат. РФ № 2109683. БИ **12** (1998).