

УДК 546.26+621.921.34

Е.В. Гончарук¹, В.И. Зарко¹, В.М. Богатырев¹, К. Terpilowski², Е. Chibowski²

АГРЕГАТИВНАЯ И СЕДИМЕНТАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОАЛМАЗОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА

¹ *Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: iscgoncharuk@meta.ua*

² *Университет имени Марии Кюри-Склодовской
пл. Марии Кюри-Склодовской, 5, Люблин, 20031, Польша*

Совместной ультразвуковой обработкой агрегатов наноалмазов и нанодисперсного кремнезема в водной среде получены седиментационно и агрегативно стабильные водные дисперсии с узким распределением по размеру нанодисперсных частиц. Предложен механизм самоорганизации наночастиц на межфазной поверхности за счет их взаимодействия с гидрофобными участками поверхности и образования стабилизирующей гидратной оболочки вокруг гидрофильных участков поверхности наночастиц.

Ключевые слова: наноалмазы, пирогенный кремнезем, водные суспензии, агрегативная и седиментационная стабильность

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к наноразмерным алмазам обусловлен тем, что их свойства значительно отличаются от свойств этого материала в массивном состоянии. В зависимости от способа синтеза, наноалмазы (НА) обладают разнообразными поверхностными группами, уникальными свойствами, а их практические применения связаны как с объемными, так и с поверхностными свойствами НА [1–7].

Наноалмазы, как правило, получают детонацией взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом в неокислительной среде при давлении от 16 до 23 ГПа и высокой температуре [3–5]. Вследствие высокой скорости процесса успевают образоваться нанокристаллы алмаза с довольно узким распределением частиц по размерам, но высокой склонностью к агрегации. На поверхности НА методом ИК-спектроскопии были определены различные функциональные группы: кислородсодержащие (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, эфирные, ангидридные и др.), азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы и др.) и сульфоновые; в незначительном количестве обнаружены метильные и метиленовые группы [7–9]. Высокая адсорбционная способность НА

приводит к тому, что на его поверхности содержится много физически сорбированных газов и паров воды [7].

Уникальная структура поверхности наноалмазов определяет новые области их применения. Они включают в себя не только традиционное использование в качестве полирующих агентов [1–4, 6], но также их применение в качестве адсорбентов и катализаторов [1, 3, 7]. НА используются для получения абразивных паст и суспензий для прецизионной обработки поверхностей, в виде добавок в керамические, резинотехнические изделия, клеи [1, 3]. В случае применения НА в виде суспензий и паст актуальным становится вопрос получения стабильных водных суспензий с минимальными размером агрегатов (порядка десятков нм) и максимальной удельной поверхностью. Его решение сопряжено с известными сложностями. Наличие большого количества функциональных поверхностных групп приводит к тому, что наноразмерные алмазы склонны к агрегации с образованием первичных агрегатов и вторичных структур [7–14]. Образование агрегатов и агломератов, помимо термokonцентрационных условий синтеза, определяется и физико-химическими свойствами поверхности синтезированных частиц. При

этом, в зависимости от природы функционального покрова, существенно изменяются коллоидные свойства НА в водной среде. Частицы НА агрегируют в сухих порошках и суспензиях, образуя прочные агрегаты (до 1–5 мкм) и менее прочные (до 200 мкм) агломераты. После химической очистки НА вследствие агломерации образуются частицы размером до нескольких микрометров [7]. Они могут разрушаться ультразвуком (например, в дистиллированной воде). В суспензиях НА могут образовываться сети, волокна, нити, цепи [7].

Алмазный порошок, спекаемый при высоких давлениях и температурах известен как поликристаллический алмаз или компактный поликристаллический алмаз (например, торговые марки Comrax, Stratapax и Syndite) [15, 16]. Алмазы, полученные в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, относятся к компактному поликристаллическому алмазам детонационного синтеза, имеют гидрофильную поверхность с большим количеством кислородсодержащих групп и высокие значения удельной поверхности [3, 17]. Исходя из таких характеристик, их можно считать подходящими для получения водных суспензий. Учитывая склонность наночастиц алмаза к агрегации, возникает необходимость в дополнительной их стабилизации. Распространенный метод стабилизации – адсорбция ПАВ или полимеров на поверхности твердых частиц – представляет собой стерическую стабилизацию, которая не обеспечивает некоторых важных свойств наноалмазов в суспензиях (например, абразивных). Как альтернативу классическим ПАВ можно использовать твердые частицы, которые могут исполнять роль твердых ПАВ, создавая структурно-механический барьер, препятствующий агрегации частиц [18]. Такие свойства твердого ПАВ имеет пирогенный кремнезем, что обуславливает его использование для стабилизации эмульсий [19].

Задачей данного исследования было найти пути управления седиментационной и агрегативной стабильностью частиц наноалмаза с помощью регулирования структурно-механического фактора стабильности при добавлении наночастиц кремнезема в водную суспензию наноалмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны наноалмазы, полученные детонационным синтезом с последующим компактированием при высоком давлении, изготовленные фирмой «Алит» (Киев, Украина). Химический состав композитов относительно сложен, так как включает значительное количество гетероатомов (O, P, S, Cl, Pd, Na и Cu). Вклад углерода существенно превышает остальные элементы [7–11, 17]. Первичные нанокристаллиты алмаза (около 6 нм) образуют микрочастицы (композиты) с пористой структурой. Средний размер этих микрочастиц близок к 4 мкм. Величина удельной поверхности, определенная по методу БЭТ, составляет 216 м²/г [17]. Для приготовления смешанных водных суспензий и стабилизации алмазных наночастиц в водной среде использовали пирогенный кремнезем марки А-300 (размер первичных частиц около 10 нм, величина удельной поверхности 302 м²/г [20]).

Исследование распределения частиц по размерам проводили с использованием прибора Zetasizer NS (Malvern Instruments, Великобритания), работа которого базируется на лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС, $\lambda = 633$ нм, $\theta = 90^\circ$). В этом случае под термином «частица» подразумевается частица с гидродинамической точки зрения. Общепринятой терминологией для методов, основанных на светорассеянии, является описание гидродинамического диаметра частиц, которые могут представлять собой как первичные частицы, так и их агрегаты и агломераты [21–22].

Седиментационную и агрегативную стабильность водных дисперсий исследовали с помощью прибора Turbiscan Lab Expert, который работает на основе электролюминесцентного диода ($\lambda = 880$ нм) и двух синхронных детекторов, фиксирующих прохождение света под углом 0° (transmission) и рассеяние света под углом 135° (backscattering). Принцип и методика работы на таком приборе изложены в работах [23–24]. Измерения стабильности суспензий наноалмазов с пирогенным кремнеземом и без него проводились с использованием Turbiscan Lab Expert с модулем охлаждения TLAB Cooler. Этот аппарат имеет электро-

люминесцентный диод, который излучает коллимированный луч света ($\lambda = 880$ нм), проходящий через суспензию. Устройство имеет два синхронизированных детектора. Детектор пропускания записывает свет, проходящий через зонд под углом 0° к направлению падающего света. Второй детектор обратного рассеяния регистрирует свет, рассеянный под углом 135° . Полученные данные хранятся и преобразуются с помощью компьютерной программы. Результаты представлены в виде кривых, которые показывают интенсивности пропускания и рассеяния как функцию времени.

Теплоты смачивания водой и деканом были исследованы с помощью дифференциального калориметра ДАК-1, типа калориметра Кальве [25]. Образцы для исследований готовили методом вакуумирования и одновременного прогревания в специальных стеклянных ампулах при 200°C в течение двух часов для удаления физически сорбированной воды, после чего ампулы запаивали и помещали в ячейки калориметра с водой или деканом. Масса образца в ампуле составляла 0.1–0.15 г, жидкость для смачивания (вода или декан) образца в ячейке брали в количестве 3 мл. Для каждого образца проводили по 2–3 параллельных измерения, по которым рассчитывали средние значения теплот смачивания водой или деканом. Ошибка измерения не превышала 5 %.

Водные суспензии получали совместной ультразвуковой (УЗ) обработкой агрегатов НА и нанодисперсного кремнезема в течение 3 мин с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-А (Сумы, Украина).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку наноалмазы формируют плотные агрегаты [7–14], для получения стабильных суспензий такие агрегаты нужно диспергировать до наночастиц. При этом повышается седиментационная стабильность суспензий и увеличивается доступная поверхность наноалмазов.

Известно, что для диспергирования агрегатов твердых частиц широко применяется ультразвук. УЗ диспергирование происходит за счет кавитации и взаимного трения быстро движущихся и соударяющихся частиц в две стадии [26, 27]. На первой стадии, протекающей в течение нескольких десятков

секунд, измельчение происходит благодаря наличию в исходных агрегатах и агломератах большого количества пустот и поэтому трение частиц о жидкость и их взаимные соударения играют определяющую роль. На второй стадии измельчение происходит за счет кавитационных ударных волн, формирующих в агрегатах и агломератах новые микротрещины.

В общем случае, процесс УЗ обработки водных суспензий сопровождается не только разрушением исходных агрегатов, но и одновременным образованием новых агрегатов, что приводит к равновесному распределению частиц по размерам, характерному для данных условий обработки; после прекращения действия ультразвука такое равновесие может смещаться в сторону образования агрегатов.

При УЗ диспергировании водных суспензий индивидуального кремнезема даже при небольшом времени обработки (3 мин) эффективный диаметр частиц в суспензии уменьшается в несколько раз. В такой суспензии большая часть частиц имеет диаметр 50–70 нм, однако присутствуют и агрегаты размером более 200 нм (рис. 1).

Водные суспензии индивидуальных НА, полученные как путем УЗ диспергирования, так и без него, не содержат отдельных наноразмерных частиц в суспензиях (рис. 2). Исходный средний размер агрегатов НА, определенный в работе [17], равнялся 3.94 мкм. С помощью УЗ обработки удается диспергировать первичные агрегаты НА до частиц с эффективным диаметром 0.45 мкм (рис. 2, 3), однако после прекращения действия ультразвука их размер быстро увеличивается вследствие агрегации, достигая через 24 часа 2.5 мкм (рис. 2, 3). Соответственно, такие агрегаты седиментационно нестабильны, а их суспензия быстро расслаивается.

На рис. 4 приведены данные по пропусканию и рассеянию света, полученные по всей высоте образца суспензии через равные промежутки времени, для обработанной ультразвуком 1 % суспензии НА (рис. 4 а) и 5 % суспензии пирогенного кремнезема (рис. 4 б). Эти параметры зависят в первую очередь от размера твердых частиц и их концентрации в суспензии. Видно, что пропускание для 1 % суспензии НА составляет около 0.5 %, что значительно ниже, чем для 5 % пирогенного кремнезема (около 60 %).

Рассеяние для этих образцов составляет около 20 %, а интенсивность рассеяния света значительно изменяется во времени по всей высоте образца уже в течение 30 мин после приготовления, что отвечает существенному расслоению суспензии.

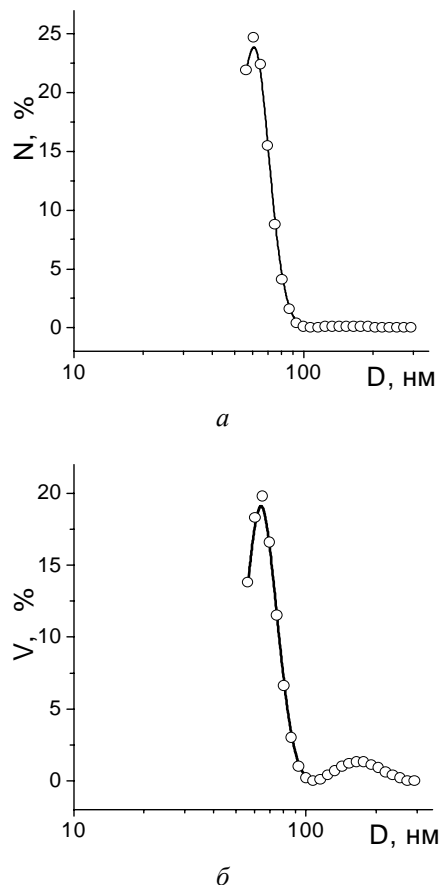


Рис. 1. Распределение частиц по размерам для 0.6 % водной суспензии пирогенного кремнезема А-300 по количеству частиц N (а) и их относительному объему в суспензии V (б)

Изменение пропускания и рассеяния света происходит за счет изменения гидродинамического диаметра (размера) частиц в суспензии и их седиментации, при этом ряд измерений этих параметров, проведенных через равные промежутки времени, позволяет оценить скорость агрегации и седиментации. В то время как кремнеземы демонстрируют высокую стабильность для водных суспензий от 1 до 5 % включительно (рис. 4 б), суспензии наноалмазов даже при концентрации 1 % как седиментационно, так и агрегативно нестабильны (рис. 4 а).

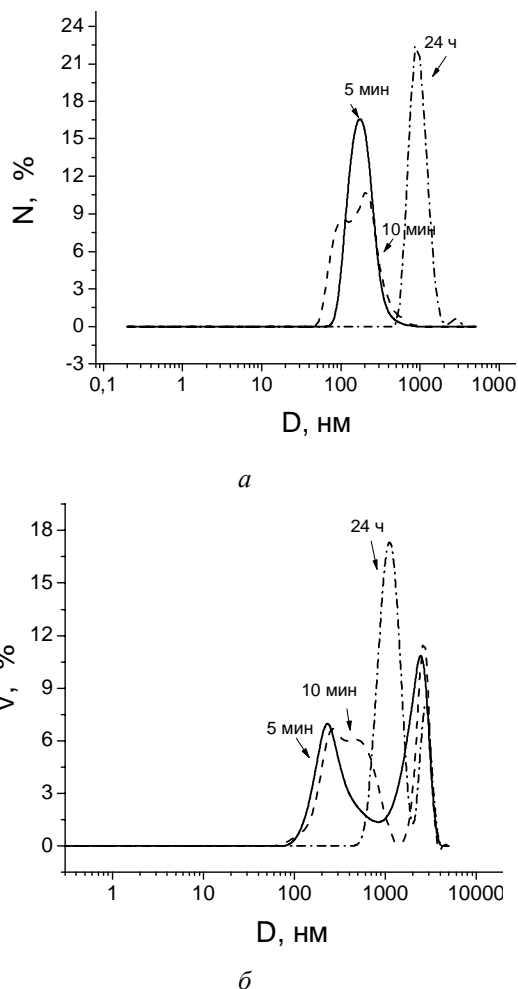


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для 1 % водной суспензии наноалмазов по количеству частиц N (а) и их относительному объему в суспензии V (б)

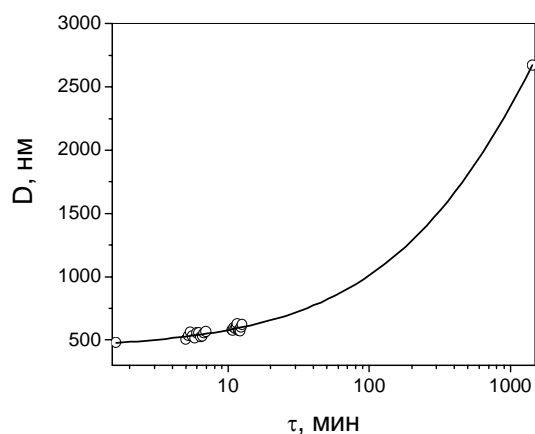


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра частиц (D) в 1 % водной суспензии НА от времени, прошедшего после УЗ обработки суспензии

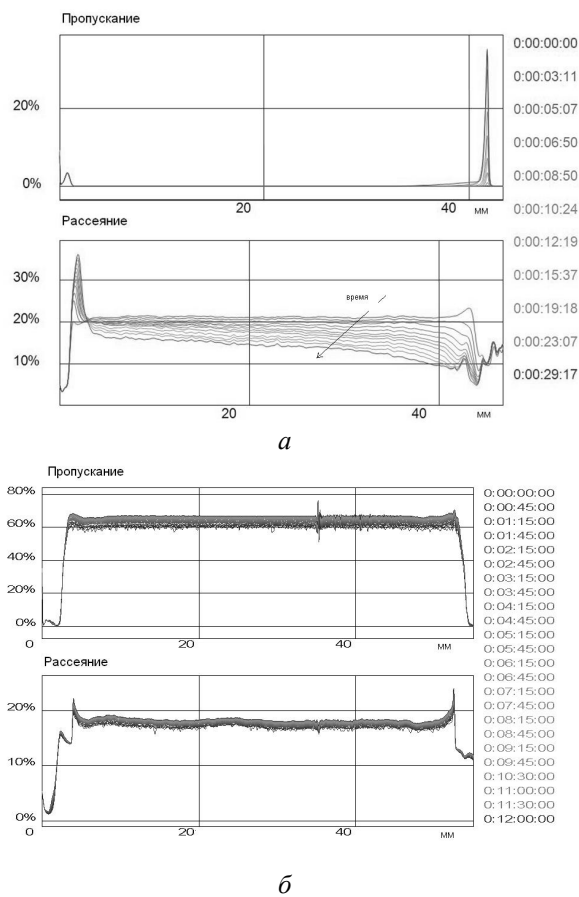


Рис. 4. Пропускание и рассеяние света для суспензий в воде с массовой долей твердого вещества: *а* – 1 % НА и *б* – 5 % SiO₂

Сравнение данных, приведенных на рис. 1 и 4 *б*, показывает, что в случае пирогенного кремнезема использование ультразвука приводит к значительному разрушению агрегатов и позволяет получить водные суспензии с размером частиц, отвечающим первичным частицам SiO₂ или его агрегатам небольших размеров (рис. 1). В то же время для водных суспензий нанодиазмов УЗ диспергирование не приводит к такому результату: наблюдаемые размеры агрегатов НА в водной суспензии после такой обработки остаются около 2 мкм (рис. 2, 3), а сама суспензия остается седиментационно нестабильной (рис. 4 *а*).

Причиной такого поведения суспензий НА могут быть трудности их диспергирования в водной среде вследствие высокой плотности исходных агрегатов, а также вторичное образование агрегатов вследствие неоднородностей природы и концентрации активных центров на поверхности нанодиазмов – наряду с участками с полярными группами на ней

имеются участки с неполярными группами [12, 13]. Взаимодействие частиц НА по этим участкам может приводить к образованию относительно прочных и устойчивых агрегатов [12].

Агрегативное поведение нанодиазмов определяется преимущественно сочетанием на поверхности частиц полярных и неполярных участков (наличием гидрофобно-гидрофильной мозаичности поверхности частиц), формируемым в процессе их синтеза. Поверхность частиц НА, наряду с преобладающими полярными группами [7–11, 17], содержит также и неполярные углеводородные радикалы, такие как метильные, метиленовые группы, фрагменты углеводородных радикалов. И хотя их содержание невелико, взаимодействие частиц может осуществляться по этим участкам, имеющим наиболее высокое межфазное натяжение [12, 28]. Рост и структура образующихся агрегатов зависят от баланса между гидрофобными (неполярными) и гидрофильными (полярными) участками поверхности, которые влияют на формирование сольватной оболочки и электростатической составляющей расклинивающего давления [28, 29]. По мере увеличения числа частиц в суспензии возрастает число контактов в единице объема и между образующимися первичными агрегатами могут возникать связи, приводящие к образованию более рыхлых вторичных агрегатов и последующей потере седиментационной устойчивости.

Совместное УЗ диспергирование нанодиазмов и пирогенного кремнезема в водной среде приводит к значительному снижению среднего размера частиц в дисперсии по сравнению с дисперсиями исходного НА (рис. 5). В смешанных суспензиях нанодиазмов и пирогенного кремнезема он составляет 20–60 нм (рис. 5 *а*) в зависимости от концентрации кремнезема, что значительно меньше, чем в индивидуальных суспензиях НА; при этом присутствуют и агрегаты размером до 1 мкм (рис. 5 *б*). По изменению во времени величин пропускания и рассеяния света под углом 135°, полученных по всей высоте образца (рис. 6 и 7), можно охарактеризовать седиментационную и агрегативную стабильность суспензий. При низких концентрациях кремнезема (1 мас. %) наблюдается седиментационное расслоение смешанных суспензий НА и пирогенного

кремнезема (рис. 6 а, б) и некоторое увеличение размеров частиц, связанное с агрегативной нестабильностью (рис. 6 а). Однако повышение концентрации кремнезема до 3 % позволяет получить как агрегативно, так и седиментационно стабильные суспензии (рис. 7 а), что наблюдается и при более высоких концентрациях кремнезема (рис. 7 б).

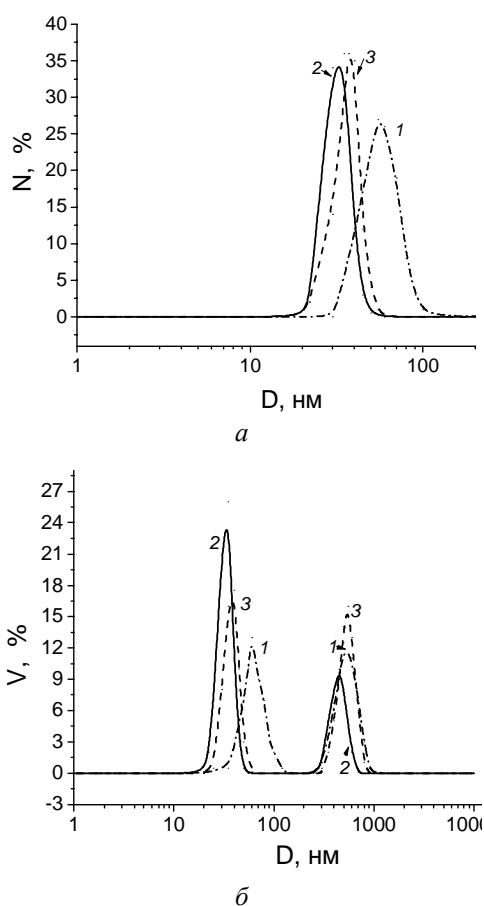


Рис. 5. Распределение частиц по размеру по количеству частиц N (а) и их относительному объему V (б) для 1 мас. % дисперсий нанопалмазов с концентрацией кремнезема: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 5 мас. %

Совместное диспергирование агрегатов нанопалмазов с агрегатами пирогенного кремнезема в водной среде приводит к лучшему диспергированию вследствие большой плотности частиц нанопалмазов и снижению вторичной агрегации вследствие образования структурно-механического барьера из частиц кремнезема. В процессе УЗ обработки происходят два параллельных процесса: с одной стороны, агрегаты под действием ультразвука двигаются в слое воды и сталкиваются между собой с большой энергией

(генерируемой ультразвуком), что приводит к их разрушению; с другой стороны, столкновения с меньшей энергией могут приводить к повторной агрегации. Поэтому результат УЗ обработки будет зависеть от концентрации твердой фазы (частота столкновений), массы частиц (энергия столкновений) и склонности к повторной агрегации. При наличии в системе двух твердых фаз с разной природой, они будут взаимодействовать не только между собой, но и друг с другом, от чего будет зависеть конечный размер агрегатов в суспензии после УЗ обработки.

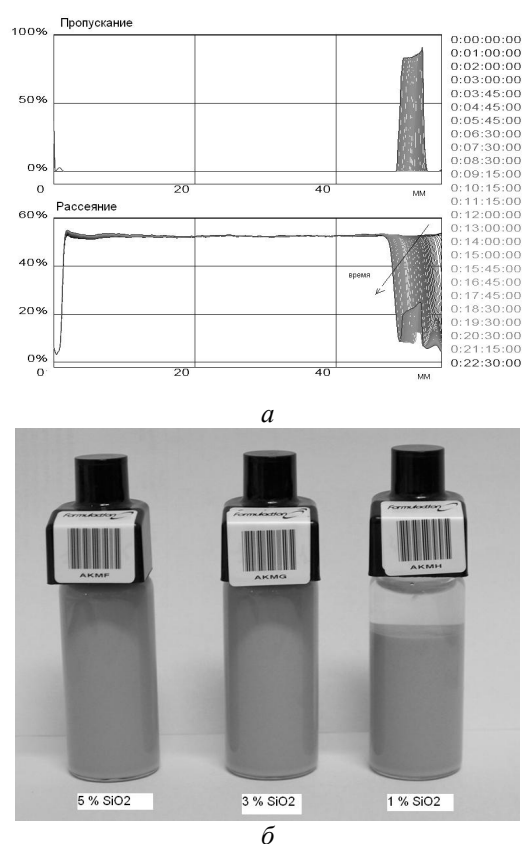


Рис. 6. Пропускание и рассеяние света для 1 мас. % дисперсий нанопалмазов с концентрацией кремнезема 1 мас. % (а) и фото обработанных УЗ дисперсий с концентрацией кремнезема 5, 3 и 1 мас. % (б)

Для понимания механизма получения стабильных водных суспензий необходимо учитывать комплексное влияние факторов, влияющих на их стабильность. В данной системе определяющими стабильность факторами будут электростатический (заряд поверхности) и формирование двойного электрического слоя в конкретной

дисперсионной среде) и гидратный (определяется формированием водной оболочки вокруг дисперсных частиц и играет существенную роль для гидрофильных поверхностей).

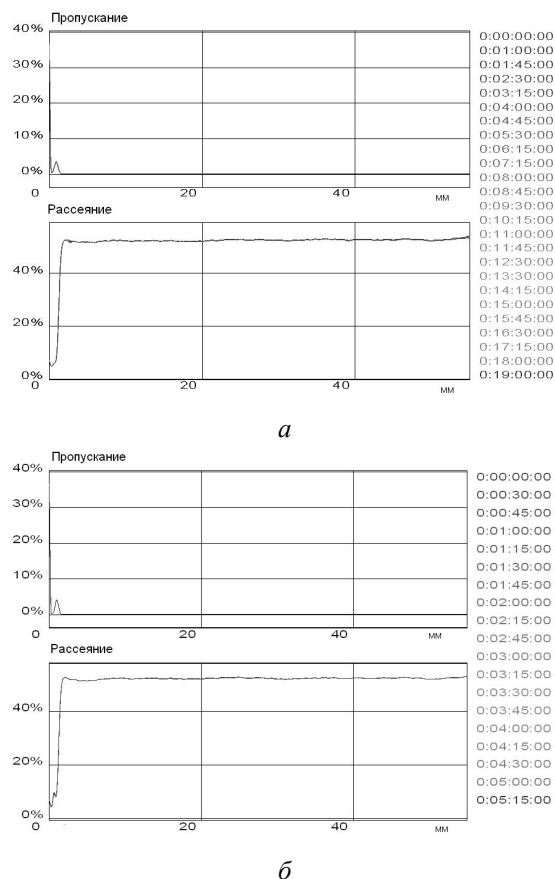


Рис. 7. Пропускание и рассеяние света для 1 мас. % дисперсий НА с концентрацией кремнезема *a* – 3 мас. % и *б* – 5 мас. %

Величина ζ -потенциала для суспензии НА зависит от заряда на их поверхности, обусловленного наличием поверхностных кислородсодержащих групп [13, 30]. Для исследуемых НА величина ζ -потенциала в 1 % суспензии близка к нулю, несмотря на высокую концентрацию полярных групп на поверхности НА [17], позволяя предположить, что электростатический фактор не будет обеспечивать стабильность такой суспензии. Для пирогенного кремнезема величина ζ -потенциала также невелика: для исходной 1 % суспензии кремнезема она равна -7 мВ (при pH = 4.2) [22].

Известно, что для большинства дисперсных систем, в которых электростатический фактор не играет существенной роли, необходимы

дополнительные факторы стабильности суспензии.

Структурный (гидратный) фактор стабильности определяется формированием водной оболочки вокруг дисперсных частиц и играет существенную роль для гидрофильных поверхностей. Степень гидрофильности поверхности можно определить по соотношению теплот смачивания полярной (водой) и неполярной жидкостью (например, деканом) [28, 31] (таблица).

Теплота смачивания как водой, так и деканом зависит от величины удельной поверхности и ее природы. Наличие на поверхности полярных групп будет существенно повышать теплоту смачивания водой. Коэффициент гидрофильности, равный отношению теплоты смачивания водой к теплоте смачивания деканом ($\beta = Q_w/Q_d$) позволяет оценить гидрофильность поверхности образца без учета влияния величины удельной поверхности. Поверхность считается гидрофильной при $\beta > 1$ и гидрофобной при $\beta < 1$ [28, 32].

Как видно из таблицы, теплота смачивания водой для наноалмазов существенно выше, чем неполярной жидкостью – деканом. Коэффициент гидрофильности (β) для НА равен 1.9, а это означает, что поверхность наноалмазов имеет гидрофильный характер и в этом случае вода будет формировать гидратную оболочку вокруг частиц НА [33]. Поверхность пирогенного кремнезема также имеет гидрофильные свойства, а его коэффициент гидрофильности выше ($\beta = 2.4$), чем для НА. Таким образом, структурный (гидратный) фактор будет играть значительную роль в стабилизации смешанных суспензий наноалмазов и пирогенного кремнезема.

Однако, несмотря на выраженный гидрофильный характер поверхности НА, она имеет мозаичную структуру, которая определяется соотношением гидрофильных (кислородсодержащих) и гидрофобных (метильных и т.п.) поверхностных групп. Именно эта мозаичность и незначительная величина поверхностного заряда являются причинами агрегации частиц наноалмазов в водных суспензиях [12, 28, 34]. Вследствие мозаичной структуры поверхности, на которой чередуются участки с гидрофильными (полярными кислородсодержащими группами) и гидрофобными группами (CH_3 и т.п.),

первичные частицы наноалмазов размером 15–20 нм взаимодействуют гидрофобными участками поверхности друг с другом (им термодинамически невыгоден контакт с водой) и агрегируют в крупные и плотные агрегаты.

Таблица. Теплоты смачивания водой и деканом, коэффициент гидрофильности (β) для образцов наноалмазов и пирогенного кремнезема

	$Q_{w\beta}$ Дж/г	$Q_{d\beta}$ Дж/г	β
наноалмазы	37.1	19.4	1.9
пирогенный SiO ₂	41.6	17.5	2.4

Присутствие пирогенного кремнезема в водных суспензиях НА может служить дополнительным фактором стабильности, который можно назвать структурно-механическим. Во-первых, высокодисперсный кремнезем будет хорошо взаимодействовать как с полярными, так и с неполярными группами [19]. Во-вторых, с помощью ультразвука его удастся диспергировать в водной среде практически до первичных частиц. В-третьих, для кремнезема гидратный фактор также играет существенную роль (табл.), поскольку его поверхность гидрофильна ($\beta = 2.4$). Вследствие таких особенностей происходит самоорганизация первичных частиц пирогенного кремнезема на поверхности агрегатов НА, что препятствует агрегации их между собой. В присутствии пирогенного кремнезема, обладающего способностью взаимодействовать с полярными и неполярными молекулами и функциональными группами за счет присутствия на поверхности гидрофильных групп ОН и относительно гидрофобных силоксановых мостиков, происходит взаимодействие гидрофобных участков поверхности наноалмазов с таковыми на поверхности частиц кремнезема, в результате чего образуются смешанные алмазно-кремнеземные агрегаты небольших размеров с общей гидрофильной поверхностью, вокруг которой формируется гидратная оболочка. Таким образом, кремнезем, экранируя гидрофобные участки поверхности НА, препятствует агрегированию

их частиц, а за счет небольшого размера и массы смешанных агрегатов они являются седиментационно устойчивыми.

Исходя из приведенных в настоящей работе данных, можно предложить следующий механизм стабилизации водных суспензий НА пирогенным кремнеземом. Частицы пирогенного кремнезема препятствуют вторичной агрегации диспергированных ультразвуком частиц наноалмазов за счет взаимодействия с их поверхностью и образования смешанных агрегатов размером от 20 до 100 нм. Необходимое условие получения стабильных суспензий – количество пирогенного кремнезема должно быть достаточным для взаимодействия со всей поверхностью частиц наноалмазов, что соблюдается при концентрации кремнезема от 3 мас. % и выше. Для смешанных алмазно-кремнеземных суспензий с концентрацией НА 1 мас. % при концентрации пирогенного кремнезема, равной 1 мас. %, наблюдается седиментационное расслоение суспензии и существенно большие размеры агрегатов, чем при содержании SiO₂, равном 3 и 5 мас. %.

Таким образом, показана возможность получения стабильных водных суспензий НА при совместном ультразвуковом диспергировании наноалмазов и пирогенного кремнезема. При этом наночастицы SiO₂ образуют структурно-механический барьер, препятствующий взаимодействию между собой и агрегации частиц НА с последующим формированием крупных плотных агрегатов НА, появление которых в индивидуальных суспензиях НА приводит к их седиментационной неустойчивости. В этом случае формируются смешанные алмазно-кремнеземные агрегаты, которые и будут определять структурно-механические свойства суспензий.

Авторы выражают благодарность Седьмой Рамочной Программе Европейского Союза FP7/2007-2013 (People Programme Marie Curie Actions under REA grant agreement n°PIRSES-GA-2013-612484) за финансовую поддержку работы.

Агрегативна і седиментаційна стабільність водних суспензій наноалмазів у присутності пірогенного кремнезему

О.В. Гончарук, В.І. Зарко, В.М. Богатирьов, К. Terpilowski, Е. Chibowski

Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, iscgoncharuk@meta.ua
Університет імені Марії Кюрі-Склодовської
пл. Марії Кюрі-Склодовської, 5, Люблін, 20031, Польща

Спільною ультразвуковою обробкою агрегатів наноалмазів і нанодисперсного кремнезему у водному середовищі отримано седиментаційно і агрегативно стабільні водні дисперсії з вузьким розподілом за розміром нанодисперсних частинок. Запропоновано механізм самоорганізації наночастинок на міжфазній поверхні за рахунок їх взаємодії з гідрофобними ділянками поверхні і утворення стабілізуючої гідратної оболонки навколо гідрофільних ділянок поверхні наночастинок.

Ключові слова: наноалмази, пірогенний кремнезем, водні суспензії, агрегативна і седиментаційна стабільність

Aggregative and sedimentation stability of aqueous suspension of nanodiamonds in presence of fumed silica

O.V. Goncharuk, V.I. Zarko, V.M. Bogatyrev, K. Terpilowski, E. Chibowski

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, iscgoncharuk@meta.ua
Maria Curie-Skłodowska University
5 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland

Sedimentation and aggregation stable aqueous dispersions of nano-dispersed particles with a narrow size distribution were obtained by joint sonication of nanodiamonds and nanosized silica in aqueous medium. The mechanism of self-organization of nanoparticles at the interface due to their interaction with the hydrophobic regions of the surface and formation of the stabilizing hydration shell around the hydrophilic regions of the nanoparticles surface has been suggested.

Keywords: nanodiamonds, fumed silica, aqueous suspensions, aggregative and sedimentation stability

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. Детонационные алмазы в Украине // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 585–590.
2. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. № 4. – С. 375–397.
3. Маевский В.М., Моздор Е.В., Падалко В.И. ЭПР субмикро- и наноразмерных синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 6. – С. 43–50.
4. Долматов В.Ю. Современная промышленная технология получения детонационных наноалмазов (НА) и основные области их использования // Нанотехника. – 2008. – № 13. – С. 56–79.
5. Lux B., Haubner R., Holzer H., DeVries R.C. Natural and synthetic polycrystalline diamond, with emphasis on Ballas // Int. J. Refractory Metal. Hard Mater. – 1997. – V. 15. – P. 263–286.
6. Возняковский А.П. Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры». – Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 25.

7. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 621–628.
8. Кулакова И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 97–106.
9. Bogatyreva G.P., Voloshin M.N., Malogolovets V.G. et al. The effect of heat treatment on the surface condition of nanodiamond // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2000. – V. 2, N 5. – P. 469–473.
10. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 3. – С. 3–18.
11. Чухаева С.И., Чебурина Л.А. Сорбционная активность наноалмазов по цезию // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 2. – С. 43–48.
12. Чиганова Г.А. Агрегирование частиц в гидрозолях ультрадисперсных алмазов // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 2, № 2. – С. 272–277.
13. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Тоцкая Л.А. Устойчивость и электроповерхностные свойства водных дисперсий окисленного синтетического алмаза // Коллоид. журн. – 1991. – Т. 53, № 5. – С. 874–879.
14. Avdeev M.V., Rozhkova N.N., Aksenov V.L. et al. Aggregate structure in concentrated liquid dispersions of ultrananocrystalline diamond by small-angle neutron scattering // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113, N 22. – P. 9473–9479.
15. Larson P., Axén N., Eksrötöm T. et al. Wear of a new type of diamond composite // Int. J. Refractory Metals Hard Mater. – 1999. – V. 17. – P. 453–460.
16. Ibrahim A., Mohamed F.A., Laverna E.J. Particulate reinforced metal matrix composites – a review // J. Mater. Sci. – 1991. – V. 26, N 5. – P. 1137–1156.
17. Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing / Ed. by Lee J., Novikov N. Netherlands: Springer Science & Business, 2005. – 475 p.
18. Нуштаева А.В., Вилкова Н.Г., Еланева С.И. Стабилизация пен и эмульсий нерастворимыми порошками. – Пенза: ПГУАС, 2011. – 130 с.
19. Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1982. – Ч. 1, 2. – 1127 с.
20. ГОСТ 14922-77. Аэросил. Технические условия. Москва: Изд-во стандартов, 1977.
21. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation. Meyers R.A. (Ed.) – N.Y.: Wiley, 2000. – 14344 p.
22. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Leboda R., Chibowski E. Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential // Adv. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 91, N 1. – P. 1–112.
23. Chibowski E., Holysz L., Terpilowski K., Wiącek A.E. Influence of ionic surfactants and lecithin on stability of titanium dioxide in aqueous electrolyte solution // Croatica Chem. Acta. – 2007. – V. 80, N 3–4. – P. 395–403.
24. Wiśniewska M., Terpilowski K., Zarko V.I. et al. Influence of solution pH on stability of fumed silica–polyacrylic acid systems, ХФТП. – 2010. – Т. 1, № 3. – С. 269–273.
25. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. – 478 с.
26. Агранат Б.А. (ред). Ультразвуковая технология. – Москва: Металлургия, 1974. – 504 с.
27. Бреховских Л.М., Гончаров В.В. Введение в механику сплошных сред. – Москва: Наука, 1982. – 337 с.
28. Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа промысловых жидкостей. – Харьков: Техніка, 1972. – 160 с.
29. Bianchi E., Blaak R., Likos Ch.N. Patchy colloids: state of the art and perspectives // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13. – P. 6397–6410.
30. Новиков Н.В., Алешин В.Г., Смехнов А.А. и др. Влияние состава поверхности на свойства алмазных поликристаллов // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 300, № 5. – С. 1122–1126.
31. Thermal Behavior of Dispersed Systems / Nissim Gart (Ed.). – N.Y.: Basel, 2000. – 520 p.
32. Думанский А.В. Лиофильность дисперсных систем. – Киев: Изд. АН УССР, 1960. – 212 с.
33. Вода в дисперсных системах / Под ред. Дерягина, Москва: Химия, 1989. – 286 с.
34. Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine / Dean Ho (Ed.). – Springer, 2009. – 304 p.

Поступила 07.02.2014, принята 02.04.2014