

УДК 546.26, 591.131.11

Мицкевич Е.Д.¹, Луговский А.А.², Луговский А.П.², Гусаков Г.А.³, Воропай Е.С.¹

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В НЕПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

¹Физический факультет Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Республиканский научный центр проблем человека Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

³НИУ «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко»
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Аннотация. В работе исследованы процессы седиментации наноалмазов в неполярных средах (петролейном эфире). Исследовано различных факторов, тип поверхностно-активных веществ и функциональный состав поверхности наноалмазов. Показано, что функционализация аминными поверхностными группами позволяет получить наибольшее время осаждения при наименьшем количестве ПАВ, что открывает новые возможности для использования наноалмазов. Результаты работы имеют практическое значение для оптимизации технологий производства и применения наноалмазных композитов в оптоэлектронике.

Ключевые слова: наноалмазы, седиментация, петролейный эфир, диспергируемость, модификация поверхности.

Mitskevich Y. D.¹, Lugovski A.A.², Lugovski A.P.², Gusakov G.A.³, Voropai Y.S.¹

INVESTIGATION OF THE SEDIMENTATION ABILITY OF DETONATION NANODIAMONDS IN NONPOLAR SOLVENTS

¹Physical Faculty of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Republican Scientific Center of Human Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

³National Research University "Sevchenko Institute of Applied Physical Problems"
of the Belarusian State University, Minsk, Belarus.

Abstract. The sedimentation processes of nanodiamonds in nonpolar media (petroleum ether) have been investigated. Various factors such as type of surface-active substances and functional composition of nanodiamond surface were investigated. It is shown that functionalisation with amine surface groups allows to obtain the longest deposition time with the smallest amount of surfactants, which opens new possibilities for the use of nanodiamonds. The results of the work are of practical importance for optimisation of production technologies and application of nanodiamond composites in optoelectronics.

Keywords: nanodiamonds, sedimentation, petroleum ether, dispersibility, surface modification.

Введение. В последние годы наблюдается значительный рост интереса к применению наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) в различных отраслях промышленности. Особое внимание уделяется их уникальным физико-химическим свойствам, которые открывают широкие перспективы для использования в качестве биомаркеров в медицине, композитных материалах, а также в современных технологиях синтеза жидкокристаллических (ЖК) матриц [1, 2]. Например, добавление наноалмазов в матрицу жидких кристаллов позволяет повысить контрастность и быстродействие экранов, а также

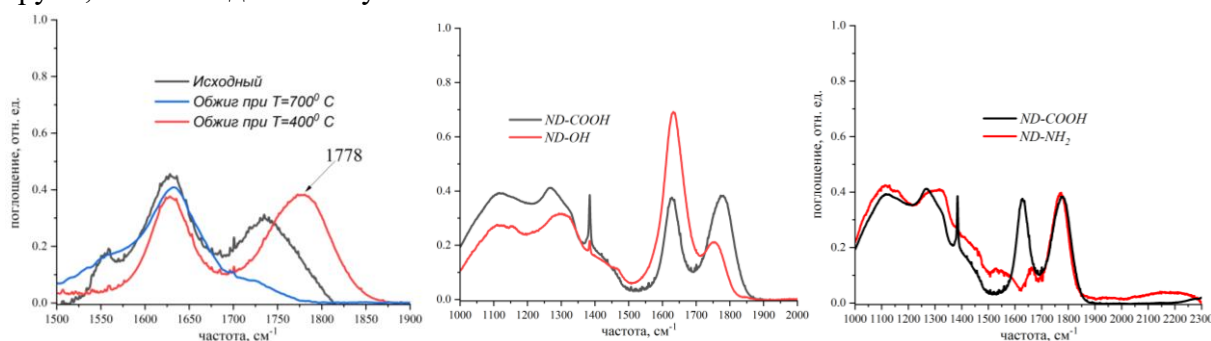
улучшить их устойчивость к внешним воздействиям [1]. Это делает их перспективными для создания следующего поколения дисплеев с повышенной энергоэффективностью и долговечностью.

Были разработаны различные методы дезагрегации, включающие фракционное разделение наноалмазов по размерам путем центрифугирования, химическую модификацию поверхности различными функциональными группами и соединениями и использование различных эмульгаторов [1, 2].

Исходным алмазосодержащим сырьём в настоящей работе служила суспензия ДНА марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Предварительно избавленная от крупных агломератов путем диспергирования и центрифугирования. Используемые в исследовании реактивы соответствуют чистоте не ниже ч.д.а. Использовались различные образцы модифицированного наноалмаза: *ND-COOH 400* – отожженный в атмосфере воздуха при $T=400^\circ\text{C}$ и *ND-COOH 700* – отожженный в вакууме при $T=700^\circ\text{C}$; *ND-OH* – восстановленный *ND-COOH* для получения гидроксильных групп на поверхности наноалмаза; *ND-NH₂* – наноалмаз с ковалентно привитым к поверхности гексаметилендиамином. Для диспергирования в неполярном растворителе использовались ПАВ – синтанол АЛМ-2 (алкил липид модифицированный) и бензалкониум хлористый.

ИК-спектры поглощения получены на фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия). Порошок УДА запрессовывался со свежеразмолотым монокристаллом KBr в пропорции 1:100 в таблетки толщиной 1 мм. Перед анализом проводилась сушка таблеток при $t = 140^\circ\text{C}$ с целью уменьшения количества влаги.

Результаты исследования. На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания модифицированных наноалмазов. Для образца *ND-COOH* обжиг при $T=400^\circ\text{C}$ полоса поглощения исходного УДА $\approx 1740\text{ см}^{-1}$ смещается в коротковолновую область, смещение этой полосы относительно исходной алмазной шихты составляет 38 см^{-1} . Данный факт позволяет судить об увеличении валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в карбоксильных группах и, следовательно, успешном связывании карбоксильных групп. При температуре вакуумного обжига $T=700^\circ\text{C}$ поверхность наноалмазов очищается от функциональных групп, о чем свидетельствует снижение интенсивности колебаний валентных колебаний



$\text{C}=\text{O}$.

Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов *ND-COOH* обжиг при $T=400^\circ\text{C}$ и 700°C (слева), *ND-OH* (по центру), *ND-NH₂* (справа).

Особенностью спектра *ND-OH*, рис. 1, является пониженная, по сравнению с *ND-COOH* интенсивность в диапазоне $1000\text{--}1450\text{ см}^{-1}$. Для полосы поглощения $\approx 1778\text{ см}^{-1}$ характерной для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ происходит сдвиг относительно *ND-COOH* на 26 см^{-1} , что можно интерпретировать как сокращения карбоксильных групп на поверхности. Также стоит отметить рост полосы поглощения $\approx 1630\text{ см}^{-1}$, отвечающей за

валентные колебания групп ОН. Данные факты позволяют судить об удачном синтезе наноалмазов с гидроксильными функциональными группами на поверхности.

На спектрах поглощения $ND-NH_2$, рис. 1, появляются широкие полосы поглощения $\approx 1540\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям амид II, и $\approx 2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, свидетельствующая об наличии N^+-H групп на поверхности наноалмаза (деформационных колебаний N-H групп). Уширение и появления линии 1660 см^{-1} говорит об увеличении количества NH групп и снижении количества гидроксильных групп. Таким образом, в образце $ND-NH_2$ зафиксировано привитие к поверхности наноалмазов аминных функциональных групп. Для образцов наноалмазов без ПАВ среднее время седиментации составило 6 мин. При достижении концентрации АЛМ-2 1 мг на 1 мг УДА время седиментации выходит на насыщение и изменяется в рамках погрешности при увеличении содержания ПАВ до 2мг. С целью увеличения седиментационной стойкости к взвеси с ПАВ была добавлена четвертичная амонийная соль (хлорид бензалкония). При высоких концентрациях хлорид бензалкония не вносит существенных изменений в устойчивость, однако при достижении концентрации 0.4 мг, время седиментации резко возрастает и не увеличивается с ростом концентрации. Результаты исследований седиментационной устойчивости представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Седиментационная устойчивость суспензий наноалмазов в петролейном эфире, время устанавливалось исходя из методики предложенной [2], при $R \geq 0.9$.

Образец	Использованный ПАВ	Масса ПАВ, мг	Масса хлорида бензалкония, мг	Время, мин
$ND-COOH\ 400$	АЛМ-2	2	—	12
$ND-COOH\ 700$	АЛМ-2	2	—	14
$ND-OH$	АЛМ-2	2	—	24
$ND-NH_2$	АЛМ-2	2	—	22
$ND-COOH\ 400$	АЛМ-2	2	0.4	25
$ND-COOH\ 700$	АЛМ-2	2	0.4	19
$ND-OH$	АЛМ-2	2	0.4	33
$ND-NH_2$	АЛМ-2	2	0.4	51

Выводы. Методами ИК-спектроскопии исследован состав функциональных групп на поверхности наноалмазов. Результаты седиментационной устойчивости показали, что добавление в качестве катионного эмульгатора хлорида бензалкония позволяет улучшить время седиментации наноалмазов в среднем ≈ 2 раза, по отношению к образцам без него. Выявлено, что развитая функциональными группами поверхность благоприятствует седиментационной устойчивости эмульсий. Образец $ND-NH_2$ при концентрации наноалмаз/ПАВ/бензалконий равной 1/2/0.4 позволяет получить устойчивую взвесь на протяжении ≈ 1 часа.

Список использованных источников

1. Physical stability of detonation nanodiamonds in liquid lubricants/ G. S. Cholakov et al.// Bulgarian chemical communications. – 2012. – С. 30.
2. Detonation nanodiamonds dispersed in polydimethylsiloxane as a novel electrorheological fluid: Effect of nanodiamonds surface/ N. M. Kuznetsov et al. //Carbon. – 2021. – Т. 174. – С. 138-147.