

УДК 621.375.826

**Н.К. Толочко, В.П. Яковлев, А.В. Крауклис**

## **Методические аспекты исследования процессов получения наносuspензий, содержащих углеродные наночастицы**

В последние годы значительно повысился научный и практический интерес к исследованию свойств и процессов получения наносuspензий, относящихся к числу перспективных наноматериалов, спектр применений которых неуклонно расширяется.

В настоящее время наиболее широкое распространение получили лекарственные и ферромагнитные наносuspензии. Лекарственные наносuspензии благодаря высокой дисперсности содержащихся в них частиц лекарственных веществ, обладают повышенной биоактивностью и степенью усвоения (всасывания) организмом, что значительно увеличивает терапевтическое действие суспензий и делает их особенно эффективными для внутреннего применения, в частности, для внутривенной инъекции [1]. Ферромагнитные наносuspензии (магнитные жидкости) обладают хорошей текучестью в сочетании с магнитными свойствами, что позволяет их эффективно использовать в качестве смазочно-охлаждающих материалов [2]. Такие материалы можно подавать в зону обработки магнитным полем, под влиянием которого повышается смачиваемость и усиливается расклинивающее давление, интенсифицируется смазочное действие, так как улучшаются условия проникновения магнитной жидкости на поверхности контакта. К тому же магнитные жидкости оказывают более сильное

охлаждающее действие, так как по теплоемкости и теплопроводности превосходят все обычные смазочно-охлаждающие материалы. Магнитные жидкости служат также хорошим герметизатором в различного рода уплотнениях, подшипниках, узлах станков и машин. Кроме того, они могут применяться в качестве средства целенаправленной доставки лекарств к пораженному участку организма, в качестве контрастного средства при рентгеноскопии и т.д.

Сравнительно новыми видами наносuspензий, интенсивная разработка которых началась в последнее время, являются жидкие смазочные и лакокрасочные материалы, модифицированные углеродными наночастицами. Такие материалы характеризуются улучшенными функциональными свойствами. Так, смазочные материалы, содержащие добавки углеродных наночастиц, обладают повышенными триботехническими характеристиками, в частности, обеспечивают снижение износа поверхностей трения [3–5]. Например, при введении в смазочные материалы на нефтяной основе смесей сажеподобной, графитоподобной, алмазоподобной и фуллереноподобной модификаций углерода (наночастицы размером 3–8 нм) наблюдается существенное (в 1,3–2 раза) повышение износостойкости [3]. Причины повышения триботехнических характеристик связываются с формированием устойчивых разделительных слоев на пятнах физического контакта вследствие адсорбционного взаимодействия углеродных наночастиц и молекул смазки с образованием ионных кластеров, а также с формированием более гладкого рельефа поверхностей трения. Аналогично, введение фуллеренов и углеродных нанотрубок в качестве наполнителя в лакополимерные покрытия существенно снижает интенсивность износа, а также пылеобразование в узлах трения [6]. Например, модифицирование лакополимерных оксикерамических покрытий фуллеренами обеспечивает повышение нанотвердости приблизительно в 1,5 раза, снижение коэффициента сухого трения – в 1,6 раза, увеличение числа циклов без заметных изменений – в 3,3 раза. Кроме того, такие покрытия проявляют более высокую стойкость к работе в агрессивных средах (щелочных, кислотных).

С практической точки зрения важно создавать наномодифицированные смазочные и лакокрасочные материалы с заданными свойствами, для чего необходимо проведение более глубоких исследований закономерностей процессов их формирования. В настоящей статье рассматриваются некоторые подходы к разработке экспериментальных методик проведения такого рода исследований.

Методики разрабатывались применительно к получению наносuspензий путем ультразвукового диспергирования, которое отличается довольно высокой эффективностью [7]. Диспергирование частиц углеродного материала происходит под действием ударных волн и микроструек жидкости, возникающих при захлопывании кавитационных пузырьков, а также в результате взаимных столкновений частиц в ходе их интенсивного хаотического движения [8, 9]. Эффект диспергирования существенно зависит от условий реализации процесса диспергирования, которые определяются параметрами ультразвуковой обработки. Выбор этих параметров, в свою очередь, производится с учетом исходных свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы. Кроме того, эффект диспергирования, а также свойства полученной суспензии зависят от характера взаимодействия дисперсионной среды и дисперсной фазы, который определяется, прежде всего, степенью смачиваемости частиц дисперсной фазы жидкой дисперсионной средой. Конечный результат диспергирования оценивается по характеру разрушения частиц, т.е. по особенностям их геометрических и структурных характеристик, которые они приобретают после ультразвуковой обработки. При этом анализируемые частицы должны быть определенным образом препарированы (выделены из дисперсионной среды).

Таким образом, для исследования закономерностей процессов формирования наносuspензий необходимо выполнить следующий ряд основных экспериментальных процедур: определить исходные свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы и характер их взаимодействия, определить параметры процесса ультразвуковой обработки, определить характеристики частиц, подвергнутых ультразвуковой обработке.

Для приготовления смазочных материалов в качестве дисперсионной среды использовали следующие типы смазочных масел: масло моторное универсальное М-8В (ГОСТ 10541-78) и масло трансмиссионное ТИ 5-2 (ТУ РБ 300220696.007-2002). Для приготовления лакокрасочных материалов в качестве дисперсионной среды использовали пленкообразователи на основе алкидных смол – терморезактивных композиций, содержащих фталевый ангидрид и многоатомные спирты (частные названия смол показывают различие в применяемом сырье – глифталевые смолы получают на основе фталевого ангидрида и глицерина, пентафталевые – на основе фталевого ангидрида и пентаэритрита). Для проведения исследований были выбраны: лак пентафталевый ПФ-170 – раствор в органических растворителях пентафталевой смолы, модифицированной полувывсыхающим растительным маслом с добавкой сиккатива (ГОСТ 15907-70 с изм. 1–3), лак алкидный «ОЛИ» – раствор алкидных смол в органических растворителях (ТУ РБ 14581155.007-96) и лак паркетный МЧ-212 – смесь растворов алкидной основы в ксилоле и мочевиноформальдегидной смолы в бутаноле (ТУ РБ 002045447.056-95 с изм. 1–2).

Ультразвуковое диспергирование представляет собой процесс кавитационной эрозии, которая количественно оценивается критерием эрозионной активности жидкости. Величина этого критерия определяется изменением объема кавитационных пузырьков за долю периода, приходящуюся на стадию захлопывания. Эрозионная активность зависит от ряда факторов, в том числе от физико-химических свойств дисперсионной среды, из которых к числу основных, способных оказывать заметное влияние на эффективность диспергирования, относятся плотность  $\rho$  и вязкость – динамическая  $\eta$  (коэффициент внутреннего трения) и кинематическая  $\nu = \eta/\rho$  [9–11]. Плотность жидкостей определяли с помощью пикнометра, вязкость – с помощью капиллярных и ротационных вискозиметров, а также вискозиметра с падающим шариком. В табл. 1 представлены значения плотности и вязкости смазочных масел и лаков, которые использовались в качестве дисперсионной среды при приготовлении наносuspензий.

Таблица 1

**Физико-химические свойства дисперсионной среды**

Наименование дисперсионной среды	Плотность $\rho$ , $10^3 \text{ кг/м}^3$	Динамическая вязкость $\eta$ , $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$	Кинематическая вязкость $\nu$ , $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$
<b>Смазочные материалы</b>			
Масло моторное универсальное М-8В	0,859	142,5	165,7
Масло трансмиссионное ТИ 5-2	0,899	521,5	579,9
<b>Лакокрасочные материалы</b>			
Лак пентафталевый ПФ-170	0,903	156,2	173,7
Лак алкидный «ОЛИ»	0,890	294,2	330,6
Лак паркетный МЧ-212	0,970	927,2	955,9

Следует учитывать, что значение вязкости зависит от температуры, давления, а также от скорости сдвига. В дисперсионной среде может иметь место необратимое снижение вязкости из-за напряжений сдвига, вызываемое ультразвуковой обработкой. Стабильность к сдвигу характеризуется относительным снижением вязкости  $\Delta v = (v_0 - v_1)/v_0$ , где  $v_0$  и  $v_1$  – кинематическая вязкость исходной жидкости и жидкости, подвергнутой сдвигу.

Для приготовления и смазочных, и лакокрасочных материалов в качестве дисперсной фазы использовали углеродные наноматериалы (преимущественно нанотрубки и нановолокна), которые получали при обработке метано-воздушной смеси плазмой высоковольтного разряда атмосферного давления [12].

Синтез углеродных наноматериалов сопровождается образованием каркасных углеродных форм различного размера и морфологии, зависящих от большого числа параметров процесса (температурного поля, состава газовой смеси, материалов электродов, расхода газа и т.д.). При этом продукты синтеза, кроме нанотрубок, характеризуются наличием и других модификаций углерода, играющих роль примесей. К ним относятся в первую очередь графит, аморфный углерод, а также, в случае использования металлических катализаторов, частицы металлов. Разные по размерам, морфологии и структуре наночастицы могут проявлять различную склонность к диспергированию. Кроме того, они могут быть причиной проявления различных свойств получаемых в результате диспергирования наносuspензий. Поэтому практически важно обеспечить требуемый состав и свойства углеродных наноматериалов, используемых для приготовления наносuspензий. С этой целью углеродные наноматериалы синтезировали при различных условиях, а также подвергали различным видам очистки от примесей. В частности, их обрабатывали в кислоте, в результате чего вытравливался металл, а также отжигали, в результате чего сгорал аморфный углерод.

Следует заметить, что исследование продуктов синтеза является непростой задачей, поскольку их морфология довольно сложна и разнообразна, в то время как химический состав представлен практически одним углеродом. Поэтому, как правило, для определения характеристик синтезируемых углеродных наноматериалов проводится комплексная диагностика. В набор применяемых диагностических средств входят сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, термо-гравиметрический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия), рентгеновская дифрактометрия. На рис. 1 в качестве примера показаны микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа неочищенного и очищенного образцов синтезированных углеродных наноматериалов.

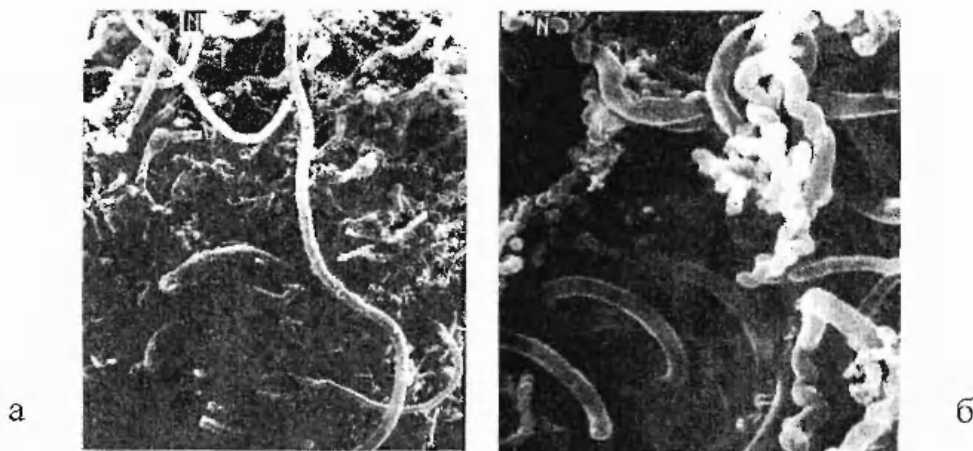


Рис. 1. Образцы синтезированных углеродных наноматериалов: а – неочищенный образец ( $\times 11000$ ), б – очищенный образец ( $\times 30000$ ).

Для достижения наилучшего эффекта диспергирования необходимо, чтобы диспергируемый углеродный наноматериал хорошо смачивался дисперсионной средой. Показателем степени смачиваемости является краевой угол смачивания  $\theta$ , для определения которого использовали метод теневой проекции. Из углеродного наноматериала путем прессования формировали сплошной тонкослойный образец с гладкой поверхностью. Образец помещали в проекционную оптическую систему и на него наносили каплю исследуемой жидкости – масла или лака. Сфокусированное на экране теневое изображение фиксировалось цифровой фотокамерой и затем обрабатывалось программой обработки изображения MATLAB Image Processing, в результате чего определялось значение  $\theta$ .

На рис. 2 приведены типичные фотографии теневых изображений капель смазочных масел и лаков на подложке, спрессованной из углеродных наночастиц. Обработка изображений и последующие вычисления значений краевых углов смачивания углеродной подложки различными типами смазочных масел и лаков (табл. 2) показывают, что углеродный наноматериал по отношению к выбранным смазочным и лакокрасочным материалам является олеофильным и характеризуется довольно хорошей смачиваемостью, особенно смазочными маслами.

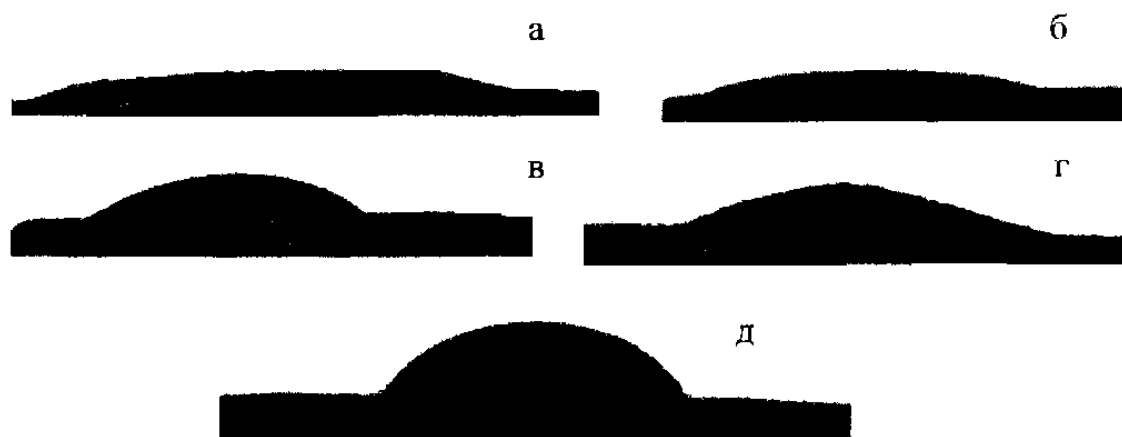


Рис. 2. Теневые изображения капель смазочных масел и лаков на углеродной подложке.

Типы смазочных масел: М-8В (а), ТИ 5-2 (б).  
Типы лаков: ПФ-170 (в), «ОЛИ» (г), МЧ-212 (д).

Таблица 2

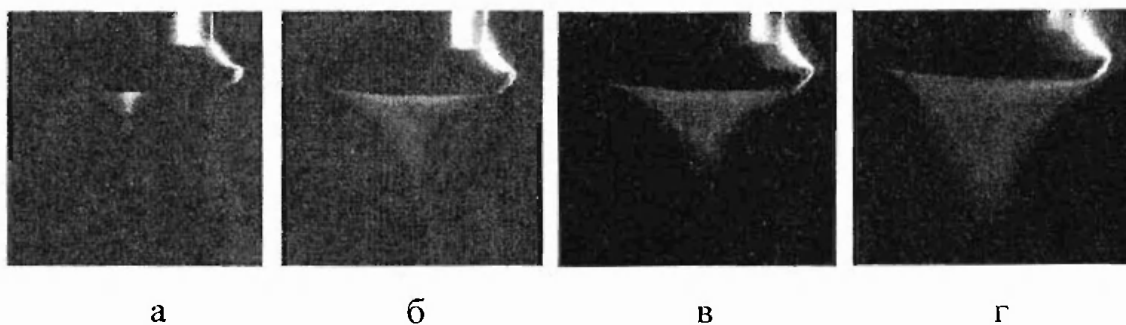
**Краевые углы смачивания углеродной подложки смазочными маслами и лаками**

Тип смазочного масла		Тип лака		
М-8В	ТИ 5-2	ПФ-170	«ОЛИ»	МЧ-212
11°	13°	31°	28°	48°

Эффект ультразвукового диспергирования в значительной мере зависит от параметров ультразвуковой обработки [9–11]. Для определения интенсивности ультразвукового излучения  $I = P^2/2\rho c$  (здесь  $P$  – амплитуда звукового давления,  $\rho$  – плотность среды,  $c$  – скорость волны) использовали метод измерения статического давления, компенсирующего давление излучения, под

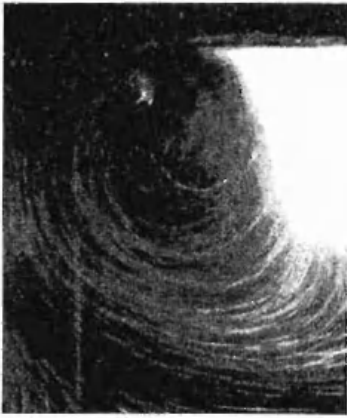
действием которого облучаемая жидкость поднимается в капиллярной трубке. Фиксируемый при этом перепад давлений (избыточное давление) прямо пропорционален квадрату амплитуды звукового давления:  $\Delta P = cP^2$ . Соответствующую этому перепаду интенсивность ультразвука вычисляли по формуле  $I = \Delta P / 2\rho$ . Для оценки активности ультразвуковой кавитации использовали метод кавитометрии, основанный на измерении интенсивности создаваемого при кавитации «белого шума».

Для исследования параметров акустической турбулизации использовали метод трассирующих частиц, позволяющий визуализировать акустические течения, возникающие в жидкости [13]. На фоне темного экрана помещали сосуд с жидкостью, в которую погружали ультразвуковой излучатель. Сосуд освещался плоским световым пучком, перпендикулярным плоскости наблюдения. При этом наблюдались трассеры, находящиеся в освещенной плоскости. Картина потоков жидкости регистрировалась видеокамерой и изображение передавалось в компьютер. Компьютерная обработка видеoinформации давала сведения об объеме зоны жидкости, охваченной турбулизацией, а также о кинетических параметрах потоков. В качестве трассеров использовали частицы алюминиевой пудры. Кроме того, роль трассеров могли играть кавитационные пузырьки. Этот же метод позволял фиксировать момент возникновения кавитации. Для этого, проводя видеосъемку, а затем, рассматривая полученный видеоряд, выделялся кадр, на котором появлялось облачко кавитационных пузырьков. На основании полученных данных вычисляли время начала кавитации и скорость распространения кавитационной зоны в объеме жидкости. На рис. 3 в качестве примера показаны картины кавитационного облачка, возникающего в лаке «ОЛИ» при разной интенсивности ультразвука (частота 22 кГц). Как видно из рисунка, размер облачка увеличивается с увеличением интенсивности. На рис. 4 показана типичная картина визуализированных потоков в этом же лаке.



**Рис. 3. Вид кавитационного облачка при различной интенсивности ультразвука:  $I = 5$  (а), 15 (б), 30 (в), 45 Вт/см<sup>2</sup> (г).**

Наибольшую практическую трудность представляет оценка результирующего эффекта диспергирования, т.е. исследование характерных особенностей углеродных наноматериалов, подвергнутых ультразвуковой обработке. Дело в том, что эти материалы представляют собой довольно сложные по структуре трехмерные агрегаты в виде сплетения нанотрубок, имеющих в основном неправильные изогнутые формы, что свидетельствует о дефектности их строения. Кроме того, составными компонентами этих агрегатов, как правило, являются фрагменты графита, а также, возможно, других фаз углерода, оставшихся в материале после его очистки. Исследование таких трехмерных структур сопряжено с определенными сложностями обеспечения высокого контраста их изображения по глубине. Более того, случайный характер распределе-

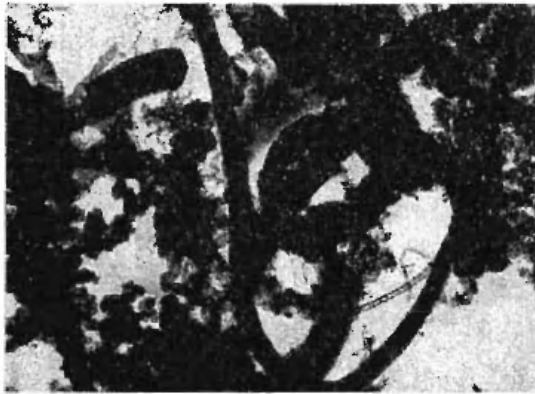


**Рис. 4. Циркуляционные течения, вызванные действием ультразвука.**

ния разнообразных по своей геометрии агрегатов в общей массе образца анализируемого материала требует исследования большого набора агрегатов для получения необходимых статистических данных.

Особого внимания заслуживает вопрос препарирования материала, т.е. его выделения из дисперсионной среды. Сравнительно просто материал выделяется из таких жидкостей, как спирт или вода: путем их испарения. Именно поэтому эти жидкости использовались в ряде экспериментов в качестве модельной дисперсионной среды. Более сложной оказывается проблема выделения материала из масел и лаков. Для решения этой проблемы наносuspензии разбавляли растворителями и подвергали центрифугированию. Эти процедуры повторяли несколько раз до полной очистки частиц материала от жидкости.

На рис. 5 показаны в качестве примера образцы исходного углеродного наноматериала, а на рис. 6–8 – образцы того же материала после диспергирования в различных условиях.



а

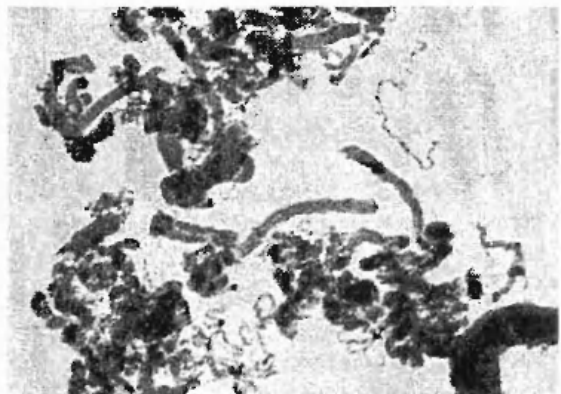


б

**Рис. 5. Исходный углеродный наноматериал:**  
а ( $\times 10\ 000$ ), б ( $100\ 000$ ).



а



б

**Рис. 6. Углеродный наноматериал, подвергнутый ультразвуковой обработке в этиловом спирте:**  
длительность обработки: а – 2 часа ( $\times 58\ 200$ ), б – 4 часа ( $\times 36\ 400$ ).

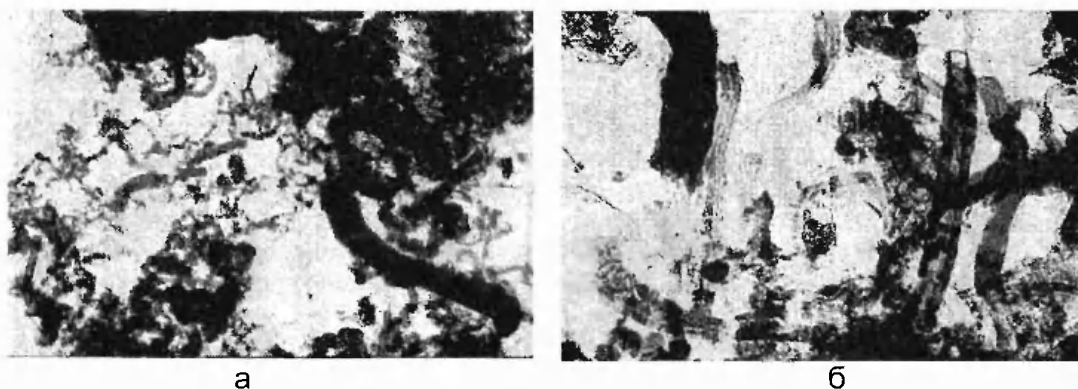


Рис. 7. Углеродный наноматериал, подвергнутый ультразвуковой обработке в воде: а) ( $\times 10\ 000$ ), б) ( $48\ 000$ ).

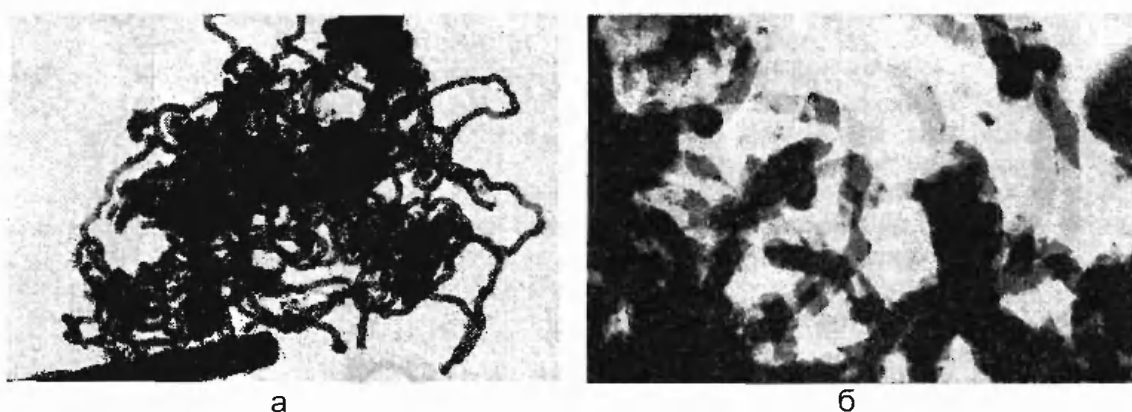


Рис. 8. Углеродный наноматериал, подвергнутый ультразвуковой обработке в масле: а) ( $\times 14\ 000$ ), б) ( $\times 48\ 000$ ).

Как видно из рис. 6–8, ультразвуковая обработка приводит к разрушению агрегатов, которые распадаются на более мелкие. Возможные механизмы разрушения связаны с прямым разрывом нанотрубок, что отчетливо показано на рисунках, а также с диспергированием графита.

Реализация рассмотренных выше методик исследования позволяет определить исходные свойства дисперсионной среды и дисперсной фазы и особенности их взаимодействия, параметры ультразвуковой обработки и характеристики частиц, подвергнутых диспергированию. На основании анализа корреляции между соответствующими экспериментальными данными можно определить пути оптимизации процесса диспергирования, обеспечивающие получение наносuspensions с заданными свойствами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Толочко, Н.К. Лекарственные наносuspensions / Н.К. Толочко, С.Е. Мозжаров // XI Нац. конф. по росту кристаллов. Тез. докл. – М., 13–17 декабря 2004 г. – С. 470.
2. *Нанотехнологии в ближайшем десятилетии*. Прогноз направлений исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса, пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
3. Триботехнические характеристики смазочных материалов, модифицированных нанодисперсными наполнителями / М. Люты [и др.] // Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия. Тезисы докл. 2-го научно-техн. сем., 24–25 октября 2002. – М.: ИМЕТ РАН, 2002. – С. 44.



4. Механизм изнашивания композиционных материалов с нанодисперсными наполнителями / **В.А. Струк** [и др.] // Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия. Тезисы докл. 2-го научно-техн. сем., 24–25 октября 2002. – М.: ИМЕТ РАН, 2002. – С. 45.
5. **Жорник, В.И.**, Влияние наноразмерных углеродных добавок на структуру пластичных смазок и износостойкость поверхностей трения / **В.И. Жорник, А.В. Ивахник** // В кн.: Углеродные наноструктуры. Сб. научных трудов. – Мн.: ИТМО, 2006. – С. 81–87.
6. **Витязь, П.А.** Фуллеренсодержащие структуры для практических приложений / **П.А. Витязь, С.А. Жданок, Э.М. Шпилевский** // Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия. Тезисы докл. 2-го научно-техн. сем., 24–25 октября 2002. – М.: ИМЕТ РАН, 2002. – С. 3–15.
7. Получение наносuspензий методом ультразвукового диспергирования / **Н.К. Толочко** [и др.] // Наноструктурные материалы–2004: Беларусь – Россия: Материалы III международного семинара. – Мн.: ИТМО им. В.А. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – С. 240–241.
8. **Толочко, Н.К.** Извлечение алмазов из продуктов синтеза с использованием ультразвука / **Н.К. Толочко, С.Е. Можжаров, Т.А. Мачихо** // Перспективные материалы. – 1997. – № 6. – С. 43–50.
9. **Новицкий, Б.Г.** Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах / **Б.Г. Новицкий**. – М.: Химия, 1993. – 192 с.
10. **Абрамов, О.В.** Ультразвуковая обработка материалов / **О.В. Абрамов, И.Г. Хорбенко, Ш. Швелга**; под ред. **О.В. Абрамова**. – М.: Машиностроение, 1984. – 280 с.
11. **Ультразвук. Маленькая энциклопедия** / глав. ред. **И.П. Голямина**. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
12. **Жданок С.А., Буяков И.Ф., Чернухо А.П., Крауклис А.В. и др.** Синтез углеродных нанотрубок в неравновесных условиях / **С.А. Жданок** [и др.] // В кн.: Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Сб. науч. тр. – Мн.: ИТМО, 2005. – С. 32–40.
13. Кинетика нуклеации камфары в спиртовом растворе. Кристаллизация высаливанием / **Н.К. Толочко** [и др.] // Весці НАНБ, сер. хім. навук. – 2003. – № 3. – С. 57–61.

#### S U M M A R Y

*The problems of the developing the techniques of the experimental investigations of nanomodified lubricating and lacquering-painting materials fabrication regularities are considered. The fabricated materials are nanosuspensions on the base of oils and lacquers containing carbon nanoparticles that are mainly nanotubes.*

*Поступила в редакцию 30.10.2006*