

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 54-148+541.18

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ
ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОАЛМАЗОВ****Оксана Анатольевна Соболева¹**¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра коллоидной химии, Oxana_Soboleva@mail.ru

Аннотация: Изучена устойчивость водных дисперсий наноалмазов детонационного синтеза (НА) в присутствии поливинилового спирта (ПВС). Установлено, что добавки ПВС при концентрации выше 0,1 вес.% вызывают образование агрегатов. Для повышения устойчивости дисперсий НА предложено дополнительно вводить в систему стабилизатор – анионное ПАВ додецилсульфат натрия (ДСН). В результате совместного стабилизирующего действия смеси ДСН–ПВС агрегативная устойчивость водных дисперсий НА заметно повышается, а размер частиц в дисперсиях не меняется в течение нескольких дней.

Ключевые слова: наноалмазы, поливиниловый спирт, устойчивость дисперсий

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-1-50-56

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Коллоидная химия как основа создания перспективных материалов и наноструктурированных систем с регулируемыми свойствами» № 121031300084-1. Термогравиметрический анализ проводили на оборудовании, полученном по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Для цитирования: Соболева О.А. Влияние поливинилового спирта на устойчивость водных дисперсий наноалмазов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 1. С. 50–56.

ORIGINAL ARTICLE

**INFLUENCE OF POLYVINYL ALCOHOL ON THE STABILITY
OF AQUEOUS DISPERSIONS OF NANODIAMONDS****Oxana A. Soboleva¹**¹ M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Department of Colloid Chemistry, Oxana_Soboleva@mail.ru

Abstract. The stability of aqueous dispersions of detonation nanodiamonds (ND) in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) has been studied. It has been established that PVA additives with a concentration above 0.1 wt.% cause the formation of aggregates. To increase the stability of ND dispersions, it was proposed to add a stabilizer, an anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), into the system. As a result of the simultaneous action of the SDS-PVA mixture, the aggregation stability of aqueous dispersions of ND increases markedly; the particle size in the dispersions does not change for several days.

Keywords: nanodiamonds, polyvinyl alcohol, stability of dispersed systems

Financial Support. This work was financially supported by the State Program “Colloid Chemistry as a Basis for the Development of Advanced Materials and Nanostructured Systems with Controlled Properties” No. 121031300084-1. Thermogravimetric analysis

was carried out on equipment obtained under the Development Program of Lomonosov Moscow State University.

For citation: Soboleva O.A. Influence of polyvinyl alcohol on the stability of aqueous dispersion of nanodiamonds // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 1. S. 50–56.

Наноалмазы детонационного синтеза имеют широкий потенциал использования в качестве наполнителя полимерных материалов [1, 2], в биомедицине [3, 4], в смазках, антифрикционных композициях, при создании гальванических покрытий и в других областях [5]. Основная сложность при использовании НА заключается в высокой склонности частиц к коагуляции, приводящей к формированию агрегатов размером в сотни нанометров [5, 6]. Наиболее популярным способом увеличения агрегативной устойчивости дисперсий НА является модификация поверхности наночастиц за счет химической обработки (окисления, пришивки функциональных групп) или адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров [7–10]. Интерес к исследованиям влияния поливинилового спирта (ПВС) на устойчивость гидрозолей НА связан с получением композиционных пленок на основе ПВС и НА, в которых агрегирование наночастиц нежелательно, поскольку может привести к утрате таких ценных свойств наноконструкций, как повышенная прочность пленок [11–14].

Цель работы заключалась в определении областей устойчивости и коагуляции водных дисперсий НА в присутствии ПВС и смесей ПВС с анионным поверхностно-активным веществом додецилсульфатом натрия (ДСН).

Объекты и методы исследования

В эксперименте использовали наноалмазы детонационного синтеза, полученные НПО «Технолог» (Санкт-Петербург, Россия) [15]. Исходные НА подвергали термоокислению; методика обработки НА, свойства окисленных НА и водных дисперсий окисленных НА описаны в [16]. В результате термоокисления на поверхности частиц НА появляются кислотные группы, частицы гидрозоля окисленного НА имеют отрицательный заряд, ζ -потенциал частиц составляет $-(37 \pm 2)$ мВ, среднечисловой диаметр частиц 80 ± 20 нм; рН гидрозоля НА составляет 5,3 и не меняется при добавлении ДСН и ПВС. Гидрозоли НА сохраняют агрегативную устойчивость в течение нескольких дней; устойчи-

вость обеспечивается за счет электростатического отталкивания и гидратации поверхности.

В экспериментах использовали поливиниловый спирт марки «16/1» (вязкость 4%-го раствора 16 сПз, содержание ацетатных групп 1%, м.м. 55–77 кДа [17, 18]), додецилсульфат натрия (ДСН (ЗАО «НПО ЭКРОС», Россия)). ДСН дополнительно очищали перекристаллизацией из этанола. Все растворы и дисперсии готовили с использованием дистиллированной воды. Растворы ПВС получали растворением при перемешивании навески ПВС в горячей воде (90 °С, перемешивали с помощью магнитной мешалки 3 ч) и последующем охлаждении до комнатной температуры.

Исходную дисперсию НА концентрацией 2 мг/мл готовили диспергированием навески порошка НА в воде с помощью ультразвуковой ванны «ГРАД» (Россия) в течение 1 ч при мощности 165 Вт. Полученную дисперсию разбавляли водой или растворами ПВС и ДСН; концентрация НА во всех системах была постоянной и составляла 0,2 мг/мл. Концентрацию добавок меняли в широких пределах.

Дисперсии НА в присутствии различных добавок изучали с использованием лазерного анализатора размера частиц «Zetatrac» («Microtrac», США). Получали среднечисловое распределение частиц по размерам и величины ζ -потенциала. Основные измерения были выполнены через 1 ч после приготовления дисперсии. Термогравиметрический анализ проводили в атмосфере аргона при нагреве от 25 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин с использованием прибора «STA 449 F3 Jupiter» («Netzsch», Германия).

Результаты и обсуждение

Определены размеры частиц в водных растворах ПВС и в дисперсиях НА в водных растворах ПВС. Водные растворы ПВС содержат частицы диаметром 15–23 нм. Размер частиц практически не меняется при изменении концентрации ПВС от 1 до 4 вес.%. Вода является хорошим растворителем для ПВС, поэтому можно оценить размер макромолекулы по сред-

неквадратичному расстоянию между ее концами: $h = A (m.m./m)^{0,5}$ (A – длина сегмента Куна, m – масса мономерного звена, м.м. – молекулярная масса полимера). Для полимеров винилового ряда $h = 3,08 (m.m./m)^{0,5}$ (h – в ангстремах) [19]. при расчете размера макромолекулы ПВС среднего молекулярного веса 65 кДа получено $h \approx 12$ нм. Поскольку в водном растворе клубок набухает, полученные нами значения размеров частиц можно отнести к отдельным макромолекулам ПВС.

Дисперсии ДНА перемешивали с раствором ПВС с помощью магнитной мешалки в течение 3 ч, после чего определяли распределение частиц по размерам. Во всех системах ПВС находится в избытке. В самом разбавленном растворе ПВС на графике распределения частиц по размерам основной пик относится к частицам со средним диаметром 100 нм, что близко к размеру частиц в отсутствие ПВС (80 ± 20 нм) (рис. 1, А). Однако и в этом случае на графике распределения частиц по размерам наблюдается плечо в области больших размеров частиц (вплоть до 800 нм). При повышении концентрации ПВС до 0,1 вес.% средний размер частиц увеличивается до 180 ± 50 нм. Эти частицы уже существенно больше частиц гидрозоля в отсутствие полимера; они могут представлять собой комплекс частиц с полимером или частицу с адсорбционным слоем ПВС.

При дальнейшем увеличении концентрации полимера (концентрация выше 0,5 вес.%) распределение частиц по размерам становится бимодальным – появляется второй пик в области больших размеров (около 500 нм). При еще более высоких концентрациях полимера ($C \geq 1$ вес.%) распределение вновь становится мономодальным со среднечисловым размером 480 ± 70 нм. Можно предположить, что сначала формируются частицы с адсорбционным слоем полимера (размер немногим более 100 нм), а затем более крупные частицы – агрегаты из первичных мелких частиц. Агрегаты могут формироваться за счет образования сетки зацепления между полимером и частицами, покрытыми адсорбционным слоем ПВС.

Наличие адсорбционного слоя ПВС на поверхности НА доказано методом термогравиметрии. Проведено сопоставление термограмм исходных НА и НА, модифицированных ПВС. Модифицированные НА получали выдерживанием НА в растворе ПВС с последующим центрифугированием, отделением надосадочной жидкости и высушиванием порошка. Получено (рис. 2), что НА термически разлагаются начиная с 460 °С, что соответствует литературным данным [20]. Модифицированные НА теряют массу уже при 220 °С. Процесс идет в три стадии: на первой, согласно [21], происходит разрушение функциональных групп ПВС, на вто-

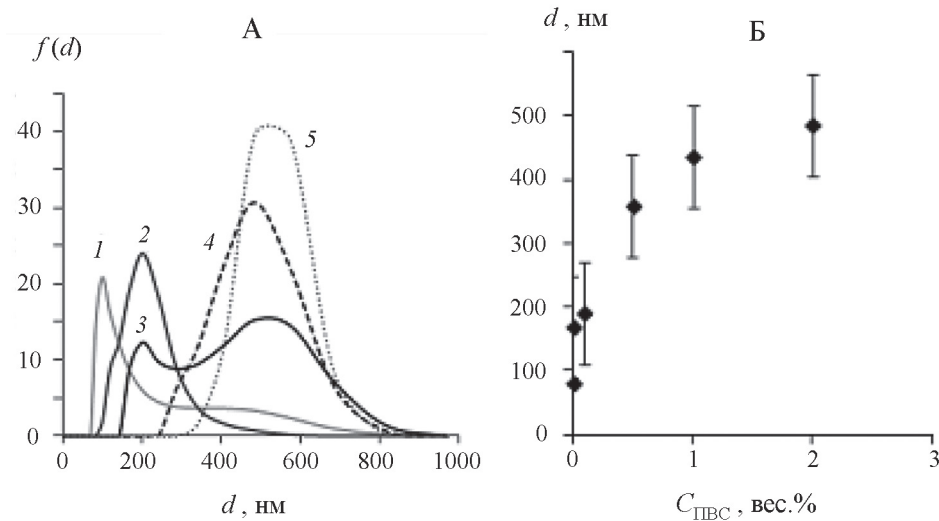


Рис. 1. А – среднечисловое распределение частиц по размерам в дисперсиях НА в водных растворах ПВС при концентрации $2,2 \times 10^{-3}$ (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 вес.% (5); Б – зависимость среднего диаметра частиц от концентрации ПВС

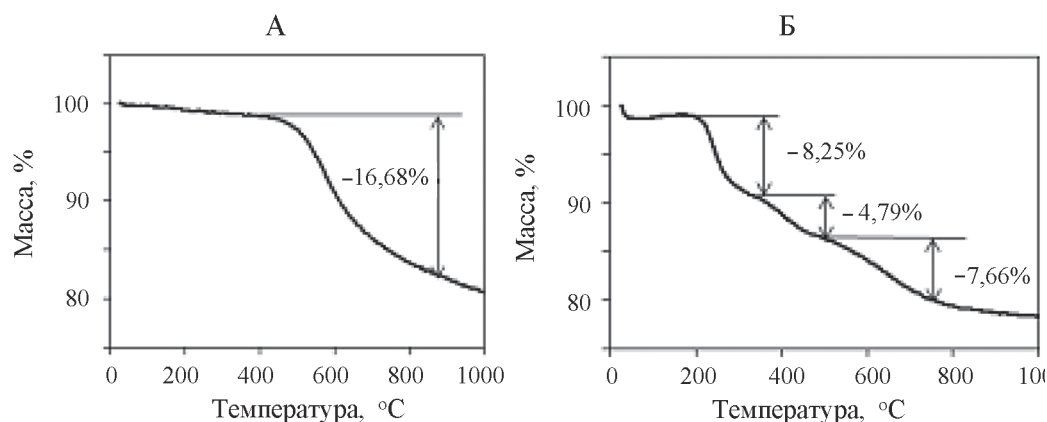


Рис. 2. Термограммы НА (А) и НА, модифицированных ПВС (Б)

рой – полимерной цепи, на третьей – термическое разрушение НА.

На рис. 1, Б, где представлена зависимость среднего диаметра частиц НА от концентрации ПВС, показано, что средний размер частиц возрастает непрерывно, без пороговых значений. Можно сделать вывод, что стабилизирующее действие ПВС на дисперсию ДНА проявляется только в разбавленных растворах полимера. При более высоких концентрациях частицы агрегируют.

Коагуляция нежелательна при формировании композиционных пленок на основе ПВС и НА из водных дисперсий. Для предотвращения коагуляции в систему должен быть введен стабилизатор, в роли которого может выступить поверхностно-активное вещество. Ранее нами было показано [16], что катионные и цвиттер-ионные ПАВ дестабилизируют водные дисперсии НА, а неионогенные и анионные ПАВ способствуют агрегативной устойчивости гидрозолей. Поэтому было изучено влияние анионного ПАВ ДСН, а также смесей ПВС–ДСН на стабильность водных дисперсии НА.

На рис. 3 приведены средние размеры частиц НА (рис. 3, А) и величины ζ -потенциала (рис. 3, Б) в водных растворах ДСН с разной концентрацией. При увеличении концентрации ДСН размер частиц сначала незначительно (примерно на 20%) увеличивается, а затем не меняется. При этом дисперсии сохраняют устойчивость в течение нескольких дней. С ростом концентрации ДСН ζ -потенциал сначала не меняется, а при концентрациях ДСН выше 6×10^{-3} моль/л, т.е. вблизи ККМ (ККМ ДСН $(8-10) \times 10^{-3}$ моль/л [22, 23]), увеличивается по

модулю. Увеличение отрицательного значения ζ -потенциала можно объяснить вхождением поверхностно-активных анионов внутрь границы скольжения, т.е. с адсорбцией ДСН на НА. Адсорбция поверхностно-активных ионов на одноименно заряженных поверхностях возможна только при высоком значении адсорбционного потенциала и встречается, например, при адсорбции катионных ПАВ на кремнеземах [24], хлорида цетилпиридиния и мирамистина на наоалмазах [15, 25]. Адсорбция ПАВ в «сверхэквивалентном» количестве приводит не только к нейтрализации поверхностного заряда, но и вызывает перезарядку, т.е. изменение знака ζ -потенциала. Такая адсорбция может осуществляться по механизму гидрофобного связывания, а, как было показано в [15, 16], гидрофобные взаимодействия играют основную роль при адсорбции ПАВ на НА из водных растворов. Поверхность НА мозаичная, т.е. содержит не только заряженные функциональные группы, но и более гидрофобные участки, образованные углеродом в состоянии sp^2 - и sp^3 -гибридизации. При адсорбции ДСН на таких гидрофобных участках углеводородные цепи ПАВ ориентируются в сторону твердой поверхности, а полярные группы – в сторону водного раствора, увеличивая отрицательный заряд поверхности. Происходящее при этом усиление электростатического отталкивания является основной причиной стабилизирующего действия ДСН на водные дисперсии НА.

При изучении устойчивости гидрозолей НА в присутствии смеси ПВС с анионным ПАВ, концентрация ПВС в дисперсиях была постоянной и составляла $2,2 \times 10^{-3}$ и 1 вес.%, концен-

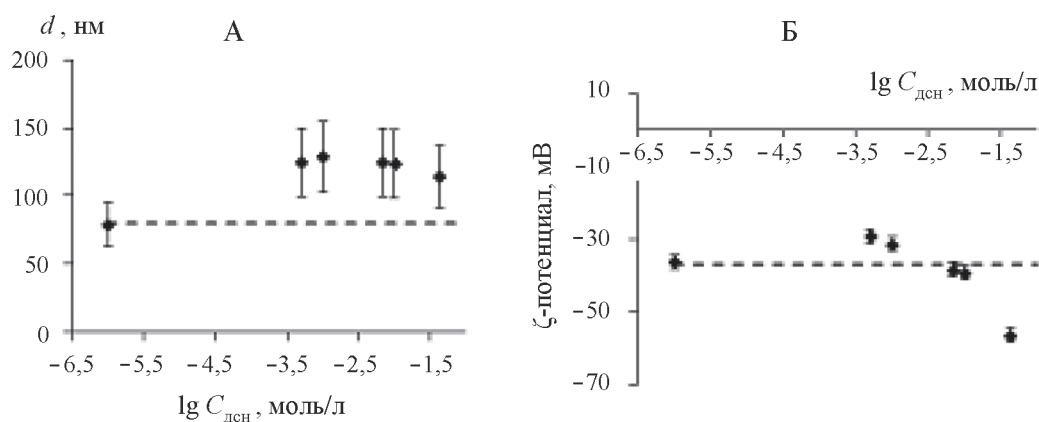


Рис. 3. Средний диаметр (А) и ζ -потенциал (Б) частиц НА в присутствии ДСН (пунктиром обозначены значения в отсутствие ДСН)

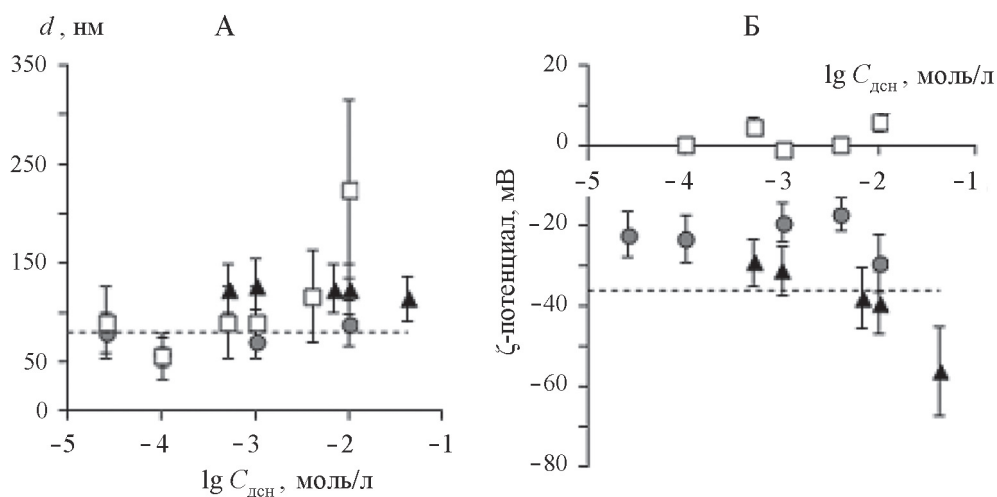


Рис. 4. Средний диаметр (А) и ζ -потенциал (Б) частиц в гидрозоле НА в присутствии ПВС (концентрация: 0 (треугольники), $2,2 \times 10^{-3}$ вес.% (круги), 1 вес.% (квадраты) при добавлении ДСН (пунктиром обозначены значения в отсутствие добавок)

трацию ДСН меняли в широких пределах. Получено, что средний размер частиц в дисперсии НА в смешанных растворах в большинстве случаев близок к размеру частиц в отсутствие полимера (рис. 4, А). Увеличение размера частиц наблюдалось только в системе, содержащей 1% ПВС, и при концентрации ДСН выше ККМ. На рис. 5 приведены распределения частиц НА по размерам в водной дисперсии, в присутствии ДСН и смеси ДСН+ПВС.

В растворах смеси ПВС–ДСН ζ -потенциал частиц меньше по модулю, чем в системах в отсутствие ПВС (рис. 4, Б). Это можно объяснить формированием адсорбционного слоя из полимера (или полимера с ПАВ) на поверхности НА и сдвигом границы скольжения от поверх-

ности в сторону раствора. При концентрации полимера 1 вес.% ζ -потенциал практически равен нулю, а система при этом сохраняет агрегативную устойчивость. Можно заключить, что действуют другие, отличные от электростатического отталкивания, факторы стабилизации, например стерическое отталкивание полимерных цепей.

Можно сделать вывод, что при создании композиционных пленок на основе ПВС и НА, полимер, особенно при высоких концентрациях, вызывает агрегирование наночастиц. Для предотвращения образования агрегатов в систему следует дополнительно вводить стабилизатор, в качестве которого может быть использовано анионное ПАВ.

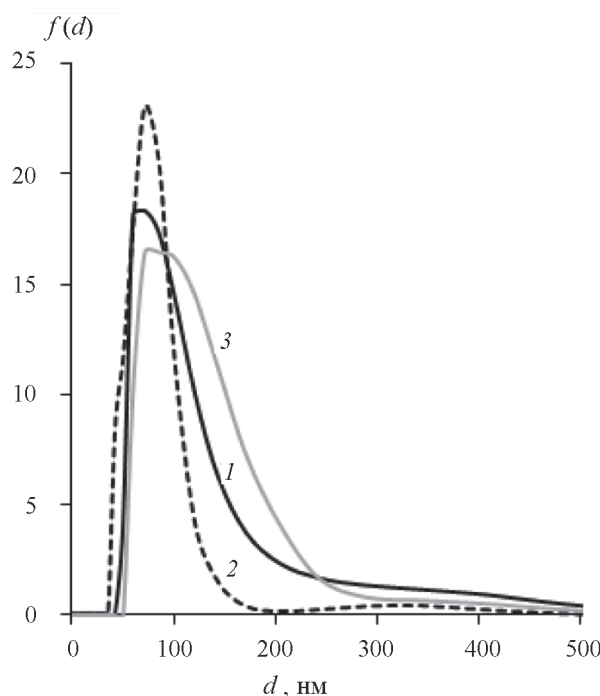


Рис. 5. Среднечисловое распределение частиц по размерам в дисперсиях НА в воде (1), в водном растворе ДСН концентрацией 10^{-3} моль/л (2), в водном растворе, содержащем ДСН концентрацией 10^{-3} моль/л и ПВС концентрацией 1 вес.% (3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mochalin V.N., Gogotsi Yu. // *Diamond Relat. Mater.* 2015. Vol. 58. P. 161.
2. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 4. С. 303.
3. Kaur R., Barea I. // *Int. J. of Nanomedicine.* 2013. Vol. 8. P. 203.
4. Schrand A.M., Ciftan Hens S.A., Shenderova O.A. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sci.* 2009. Vol. 34. № 1-2. P. 18.
5. Долматов В. Ю. // *Усп. химии.* 2007. Т. 76. № 4. С. 375.
6. Королева М.Ю., Бердникова Д.В., Спицин Б.В., Юртов Е.В. // *Хим. технология.* 2008. Т. 9. № 8. С. 364.
7. Maitra U., Gomathi A., Rao C.N.R. // *J. Experimental Nanosci.* 2008. Vol. 3. P. 271.
8. Zhang X., Wang S., Liu M., Hui J., Yang B., Tao L., Wei Y. // *Toxicol. Res.* 2013. Vol. 2. P. 335.
9. Xu X., Zhu Y., Wang B., Yu Z., Xie S. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2005. Vol. 21. P. 109.
10. Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B. // *Diamond Relat. Mater.* 2005. Vol. 14. P. 206.
11. Morimune S., Kotera M., Nishino T., Goto K., Hata K. // *Macromolecules.* 2011. Vol. 44. P. 4415.
12. Куркин Т.С., Озерин А.Н., Кечекьян А.С., Гриценко О.Т., Озерина Л.А., Алханишвили Г.Г., Сущев В.Г., Долматов В.Ю. // *Российские нанотехнологии.* 2010. Т. 5. № 3–4. С. 57.
13. Соболева О.А., Породенко Е.В., Сергеев В.Г. // *Журнал общей химии.* 2017. Т. 87. № 7. С. 1192.
14. Soboleva O.A., Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Porodenko E.V., Badun G.A. // *Colloid Polym. Sci.* 2019. Vol. 297. P. 445.
15. Соболева О.А., Хаменов Г.А., Долматов В.Ю., Сергеев В.Г. // *Коллоид. журн.* 2017. Т. 79. № 1. С. 83.
16. Соболева О.А. // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. № 3. С. 338.
17. Румянцев М.С. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2013.
18. Лозинский В.И., Домшкан Л.Г., Шаскольский Б.Л., Бабушкина Т.Л., Курочкин И.Н., Курочкин И.И. // *Коллоид. журн.* 2007. Т. 69. № 6. С. 798.
19. Тагер А.А. *Физика-химия полимеров.* М., 2007. С. 50.
20. Khalilnezhad P., Sajjadi S.A., Zebarjad S.M.

- // *Diamond and Relat. Mater.* 2014. Vol. 45. P. 7.
21. Yadav V., Sharma P.P., Rajput A., Kulshrestha V. // *AIP Conference Proceedings*. 2018. 1942: 050077-1 – 050077-4.
22. Соболева О.А., Царькова Л.А. // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 4. С. 476.
23. Rosen M.J., Konjappu J.T. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4-th Ed. New Jersey, 2012. P. 148.
24. Rupprecht H., Gu T. // *Colloid Polymer Sci.* 1991. Vol. 269. P. 506.
25. Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Badun G.A. // *Diamond Relat. Mater.* 2015. Vol. 55. P. 45.

Информация об авторах

Соболева Оксана Анатольевна – доцент кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова, канд. хим. наук (Oxana_Soboleva@mail.ru).

Статья поступила в редакцию 04.04.2023;
одобрена после рецензирования 12.04.2023;
принята к публикации 12.05.2023.