

УДК 541.18

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ДОДЕЦИЛАМИНОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ИХ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В ХЛОРОФОРМЕ

© 2022 г. М. А. Резвова^{1,*}, А. П. Никитин², В. Ю. Малышева², Т. Н. Акентьева¹, О. С. Ефимова², З. Р. Исмагилов², Е. А. Овчаренко¹

¹ Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, Кемерово, Россия

² Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

*E-mail: rezvovama@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 04.06.2021 г.

Принята к публикации 15.08.2021 г.

Развитие науки об углеродных наноматериалах открывает новые возможности для разработки эластичных биосовместимых нанокompозитов с уникальными свойствами, в том числе с высокой механической прочностью. Равномерное диспергирование наночастиц в органических растворителях и полимерной матрице являются критическими проблемами, которые нужно решать для успешного производства таких материалов. Показана принципиальная возможность модифицирования одностенных, многостенных углеродных нанотрубок и оксида графена додециламином по механизму прямого взаимодействия аминогрупп модифицирующего агента с карбоксильными группами наноматериалов при длительном нагревании. Наиболее стабильные дисперсные системы получены ультразвуковой дезинтеграцией модифицированных додециламином углеродных наноматериалов в хлороформе в течение 1.5 ч. Полученные результаты открывают перспективы разработки нанокompозитов на основе биосовместимых полимеров с равномерным распределением частиц по структуре матрицы и улучшенными свойствами.

DOI: 10.56304/S1992722322030141

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается направление, связанное с получением биосовместимых эластичных полимерных композитов на основе углеродных наноматериалов (УНМ), таких как графен, оксид графена, углеродные нанотрубки (УНТ) [1–3]. Интерес к данной теме определен ростом потребности современной медицины в новых имплантатах с уникальными свойствами. Выбор углеродных нанокompозитов обусловлен возможностью сочетать параметры наночастиц (НЧ) и полимеров и получать материалы, превосходящие по свойствам исходные соединения. Включение УНМ в полимерную матрицу значительно улучшает механические характеристики макромолекулярной основы [4, 5]. Высокая механическая прочность материала имеет особое значение для таких медицинских изделий, как сосудистые заменители, заплатки, хордальный аппарат и материал створок клапанов сердца.

Отметим, что качественное улучшение свойств полимера путем внедрения УНМ возможно только при условии сильного межфазного контакта

между НЧ и полимерной матрицей. Немодифицированные УНМ химически инертны и способны взаимодействовать с полимерной основой главным образом за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса [6], поэтому сила взаимодействия определяется площадью контакта наноматериал–полимер [7, 8].

На основании сказанного выше очевидно, что существенным является вопрос распределения нанонаполнителя в высокомолекулярной матрице, для чего исследователи используют различные методы, например диспергирование углеродных НЧ в растворе полимера с органическим растворителем под действием ультразвука (УЗ) высокой мощности [9–11]. Тем не менее, например, УНТ из-за своей большой гибкости и высокой поверхностной энергии имеют тенденцию к агрегации, поэтому изолировать частицы друг от друга при их высокой концентрации в дисперсии становится чрезвычайно трудно даже под действием УЗ [12–14]. Тогда как дисперсные системы оксида графена за счет его полярности устойчивы только в воде и небольшом числе по-

лярных органических растворителей [15], а полимеры, используемые в качестве матрицы, в большинстве случаев, напротив, требуют использования неполярного растворителя.

Решить проблему стабильности дисперсий УНМ возможно химическим модифицированием [16]. В частности, функционализация НЧ додециламином перспективна благодаря введению в структуру УНМ длинной неполярной алкановой цепи, что может позволить не только избежать агломерации УНТ в растворителях за счет стерического эффекта, но и улучшить дисперсию оксида графена из-за увеличения его гидрофобности [17].

Целью настоящей работы стало обоснование возможности модифицирования додециламином ряда углеродных наноматериалов для получения стабильных, однородных дисперсий в хлороформе.

МЕТОДЫ

В ходе настоящего исследования изучены несколько видов УНМ. SCNT-Sigma, одностенные УНТ диаметром $d = 1.6 \pm 0.4$ нм, $L > 5$ мкм ($\geq 93\%$ углерода в виде УНТ, Sigma-Aldrich, США). SCNT-Novo, одностенные УНТ, $d = 1.6 \pm 0.4$ нм, $L > 5$ мкм ($> 80\%$ углерода в виде УНТ, OCSiAl, Новосибирск, Россия). MCNT-COON, многостенные УНТ, $d = 9.5$ нм, $L > 1.5$ мкм, содержащие карбоксильные группы ($> 80\%$ углерода в виде УНТ, Sigma-Aldrich, США). GO (оксид графена) с числом слоев 15–20, плотностью 1.8 г/см³ (окисление 4–10%, Sigma-Aldrich, США). Для модифицирования УНМ использовали серную кислоту (98%, Panreac, Испания), азотную кислоту (70%, Sigma-Aldrich, США), додециламин (98%, Sigma-Aldrich, США). В качестве растворителей для разных систем использовали хлороформ (99%, Sigma-Aldrich, США), тетрагидрофуран (99%, Sigma-Aldrich, США).

Модифицирование УНМ осуществляли по методике Ferreira [17] в один (GO и MCNT-COON) или два этапа (SCNT-Sigma, SCNT-Novo). Выбор количества этапов был обусловлен наличием в составе УНМ функциональных групп. *Первый этап (окислительное модифицирование)*. С целью образования карбоксильных групп SCNT-Sigma и SCNT-Novo (0.4 г) обрабатывали смесью (60 мл) серной и азотной кислот (3:1 по объему) в УЗ-ванне (Сапфир, Россия) мощностью 225 Вт в течение 6 ч при комнатной температуре. Модифицированные УНТ подвергали вакуумной фильтрации с использованием мембраны из нитрата целлюлозы (размер пор 0.45 мкм), после этого частицы промывали бидистиллированной водой до нейтрального значения pH. Затем нанотрубки сушили в термостате при 60°C в течение 24 ч. Получен-

ные образцы обозначены как SCNT-Sigma-COON и SCNT-Novo-COON.

Второй этап (модифицирование додециламином). Навеску массой 0.1 г каждого из модифицированных кислотой образцов одностенных УНТ (SCNT-Sigma-COON и SCNT-Novo-COON), а также MCNT-COON и GO (которые исходно содержали карбоксильные группы) диспергировали в 75 мл додециламина. Каждую смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой в течение четырех дней при температуре 100°C. Затем УНМ отделяли с помощью вакуумной фильтрации с использованием мембран из политетрафторэтилена (размер пор 0.45 мкм). После этого модифицированные частицы промывали этанолом для удаления избытка додециламина и сушили в термостате при 60°C в течение 24 ч. Полученные образцы обозначены как соответствующий УНМ с приставкой “-DA”.

Общая схема процесса модифицирования на примере одностенных УНТ (SCNT) и оксида графена (GO) изображена на рис. 1.

Исследование молекулярной структуры УНМ методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исходных и модифицированных НЧ регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Инфралюм-ФТ-08” (Россия). Смесь образца массой 3 мг с бромидом калия массой 250 мг обрабатывали в вибрационной мельнице в течение 3 мин, после чего спрессовывали в прозрачную таблетку при давлении 20 МПа. Спектры регистрировали в диапазоне 500–4000 см⁻¹ с 256 сканами и разрешением 4 см⁻¹. Коррекцию базовой линии осуществляли в программе СпектраЛюм.

Исследование молекулярной структуры УНМ методом комбинационного рассеяния света (КРС). Анализ образцов проводили на спектрометре Renishaw Invia Raman Microscope с аргоновым лазером в качестве источника возбуждения ($\lambda = 514.5$ нм), пятидесятикратным длиннофокусным объективом с возможностью фокусировки лазерного пята до диаметра 2 мкм на плоскопараллельную поверхность. Спектральный диапазон 100–4000 см⁻¹ позволяет наблюдать сигналы от основных колебаний C–C-связей (900–1900 см⁻¹) и их обертонов (2400–3200 см⁻¹). Мощность, попадающая на образец, не превышала 0.9 мВт, время экспозиции на каждый спектр – 20 с.

Основная числовая характеристика, используемая для оценки качества и дефектности образцов – отношение интегральных интенсивностей сигналов от D-полосы (~ 1350 см⁻¹ – структурные дефекты графитовых плоскостей) к интегральной интенсивности G-полосы (1585 см⁻¹ – нормальные колебания атомов углерода в графитовой плоскости) [18]. Характеристика I_D/I_G позволяет судить о дефектности углеродного каркаса: при

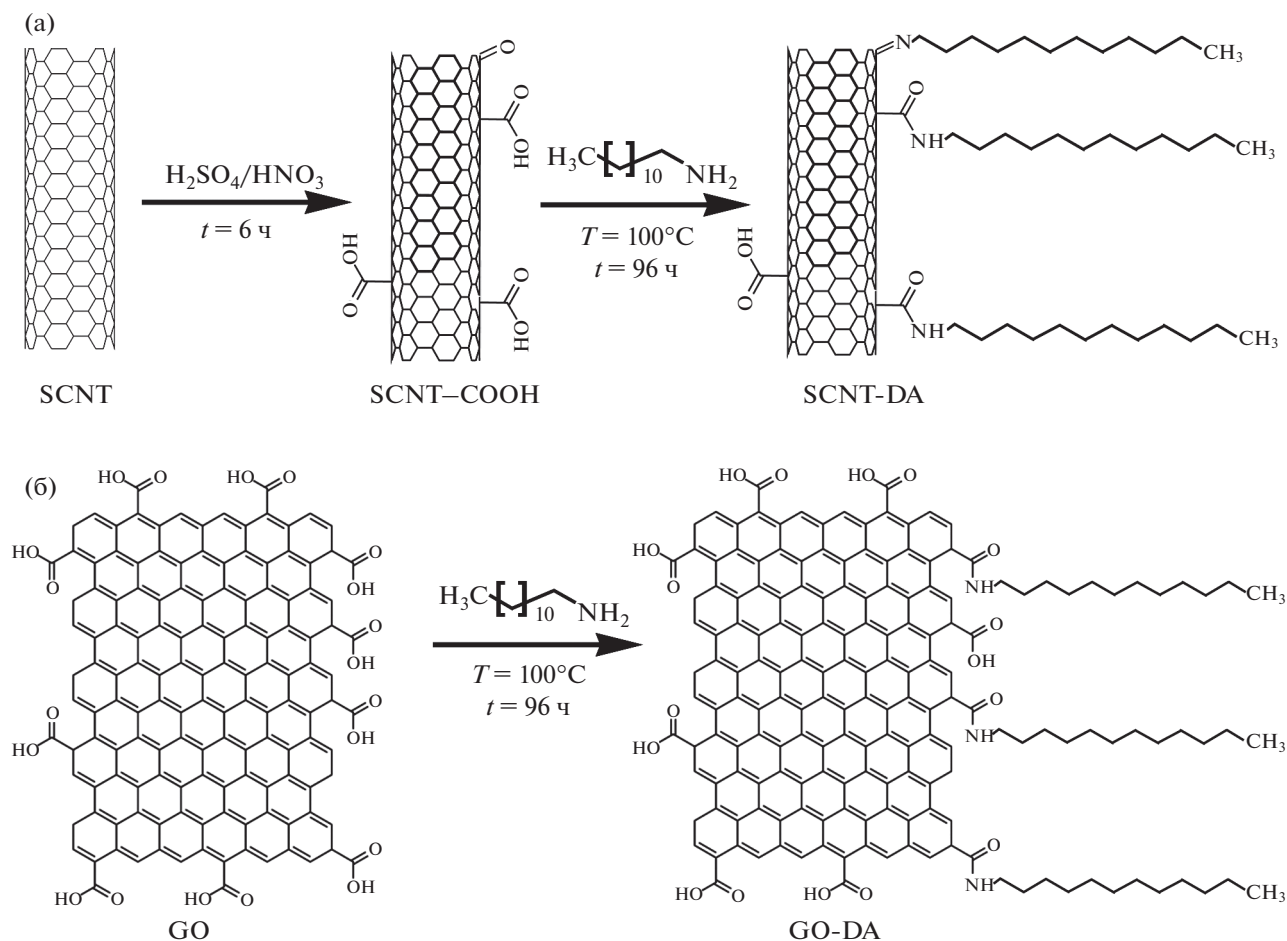


Рис. 1. Схема модифицирования поверхности УНМ додециламином. Модифицирование SCNT с образованием функциональных карбоксильных групп (SCNT-COOH) и прививки додециламина с получением SCNT-DA (а). Модифицирование GO с прививкой на поверхность цепей додециламина с получением GO-DA (б).

упорядоченной низкодефектной кристаллической структуре наблюдается $I_D/I_G < 1$, если выполняется неравенство $I_D/I_G > 1$, то считается, что графитовые плоскости, образующие структуру углеродного материала, сильно дефектные.

Получение дисперсий НЧ в органических растворителях. Навеску УНМ (0.5 мг) диспергировали в 10 мл растворителя под действием автоматического УЗ-дезинтегратора UD-20 (TECHPAN, Польша) с выходной мощностью 180 Вт, частотой около 22 кГц и амплитудой колебаний 8–16 мкм в течение 1.5 ч. Каплю каждой из полученных дисперсий объемом ~15 мкл помещали на предметное стекло и сушили на воздухе. Визуализацию предметных стекол в светлом поле выполняли с помощью микроскопа AXIO Imager A1 (Zeiss, Йена, Германия) при увеличении 1000. Готовые дисперсии оставляли при комнатной температуре на две недели. Стабильность дисперсий определяли визуально.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Существует несколько способов получения эластичных композитов на основе УНМ и полимеров. Наиболее популярны среди них: метод смешения растворов, введение НЧ в расплав, полимеризация *in situ* [19]. Применяя метод смешения растворов, как наиболее подходящий для получения прочных эластичных биосовместимых композитов на основе сополимеров изобутилена и стирола [20], важно добиться равномерного распределения НЧ в растворителе, что зависит от качества и стабильности дисперсии [21, 22].

УЗ-диспергирование, как и любое другое механическое перемешивание, не решает указанную проблему полностью из-за склонности нанотрубок к агломерации и разницы в полярностях растворителей и УНМ [10]. Способ, предложенный в [23] и основанный на физическом включении в состав дисперсионной смеси поверхностно-активных веществ, непригоден для получения медицинских материалов. Введенный компонент

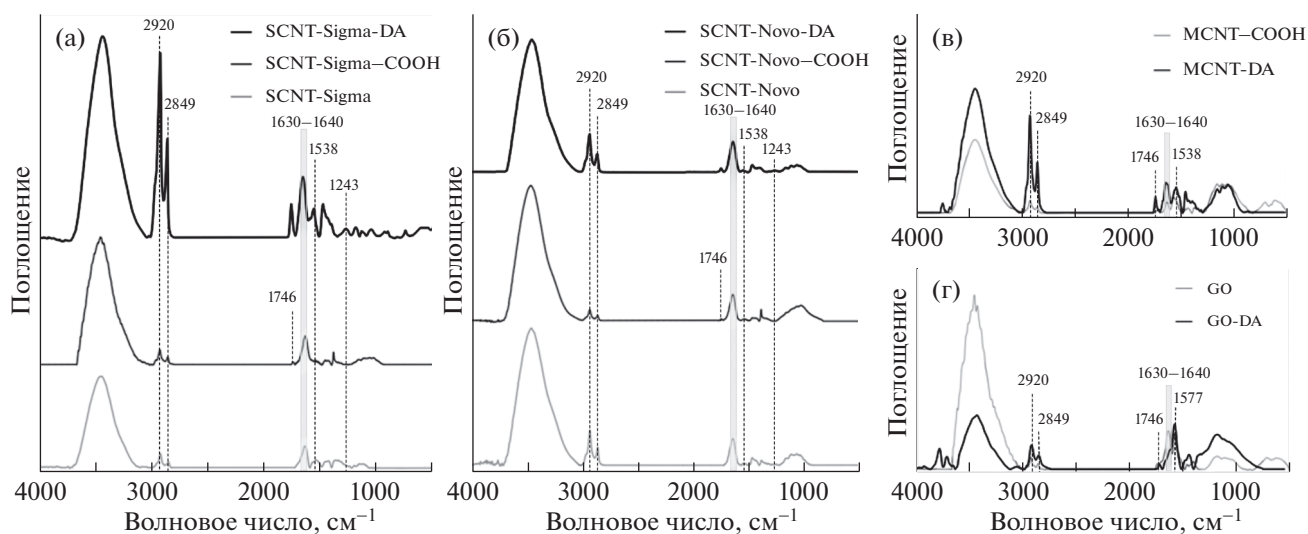


Рис. 2. ИК-спектры углеродных наночастиц. ИК-спектры SCNT-Sigma, модифицированных кислотой (SCNT-Sigma-COOH) и додециламином (SCNT-Sigma-DA) (а). ИК-спектры SCNT-Novo модифицированных кислотой (SCNT-Novo-COOH) и додециламином (SCNT-Novo-DA) (б). ИК-спектры MCNT-COOH и модифицированные додециламином (MCNT-DA) (в) и оксида графена (GO) и модифицированного додециламином (GO-DA) (г).

невозможно удалить из системы в процессе получения композита, при этом в результате функционирования с течением времени вещество будет высвобождаться из материала и оказывать токсическое действие на организм [23]. В то же время схожий принцип улучшения диспергирования рассмотрен в [17]. Додециламин через аминогруппу образовывал ковалентную связь с карбоксильными группами поверхности многостенных нанотрубок, полученная длинная неполярная цепь препятствовала агрегации УНМ и стабилизировала дисперсию НЧ в ксилоле [17]. Ковалентная химическая связь обеспечивает надежное сцепление додециламина и УНМ.

С помощью описанной схемы реакций (рис. 1) провели модифицирование УНМ. Анализ ИК-спектров УНТ показал широкую полосу низкой интенсивности 1538 см^{-1} , обусловленную движением атомов углерода в плоскости графеновой структуры УНТ (рис. 2а–2в). На рис. 2г приведен ИК-спектр оксида графена, на котором можно идентифицировать полосу поглощения малой интенсивности 1577 см^{-1} , обусловленную движением атомов углерода плоскости графенового слоя. В спектрах УНТ обнаружена линия поглощения при 1243 см^{-1} , обусловленная наличием в структуре УНТ фрагментов С–О–С (дефектов). В области $2849\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ спектров всех исследуемых образцов НЧ обнаружены характеристические полосы валентных колебаний C-H_x -связей нанотрубок [24], валентные колебания гидроксильных ОН-групп представлены в виде широкой полосы в спектральной области $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ (рис. 2). В ИК-спектрах окисленных

УНТ и оксида графена наблюдали полосу поглощения в области 1746 см^{-1} , характерную для валентных колебаний алифатических C=O - или COOH -групп [25]. Появление отмеченных изменений указывает на то, что поверхность УНТ успешно модифицирована кислотой. В ИК-спектре оксида графена, модифицированного додециламином, обнаружили полосу поглощения малой интенсивности в области 3007 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям аминогруппы (-NH_2) [26]. Также наблюдали увеличение содержания алифатических -CH_2 - и -CH_3 -групп в области $2849\text{--}2920\text{ см}^{-1}$, что соответствует прививке додециламина [27]. Увеличение интенсивности полосы на частоте $1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ обусловлено растяжением амидного карбонила (C=O), перекрывающегося с полосой C=C [26]. Таким образом, появление соответствующих полос в спектре модифицированных НЧ указывает на успешное модифицирование. В то же время интенсивность полос $2849\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ для SCNT-Novo ниже, чем для SCNT-Sigma, что может свидетельствовать о более низкой степени модифицирования. Полосы в области $1240\text{--}1530\text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям метиленовых групп -CH_2 -, что является доказательством протекания процесса модифицирования додециламином.

На рис. 3а представлены КРС-спектры образцов SCNT-Sigma. Основные полосы, регистрируемые в спектре, — радиально дышащие моды (RBM, $\sim 200\text{ см}^{-1}$); дефекты графитового слоя (D-полоса); расщепленная на низкочастотную (G-) и высокочастотную (G+) составляющие

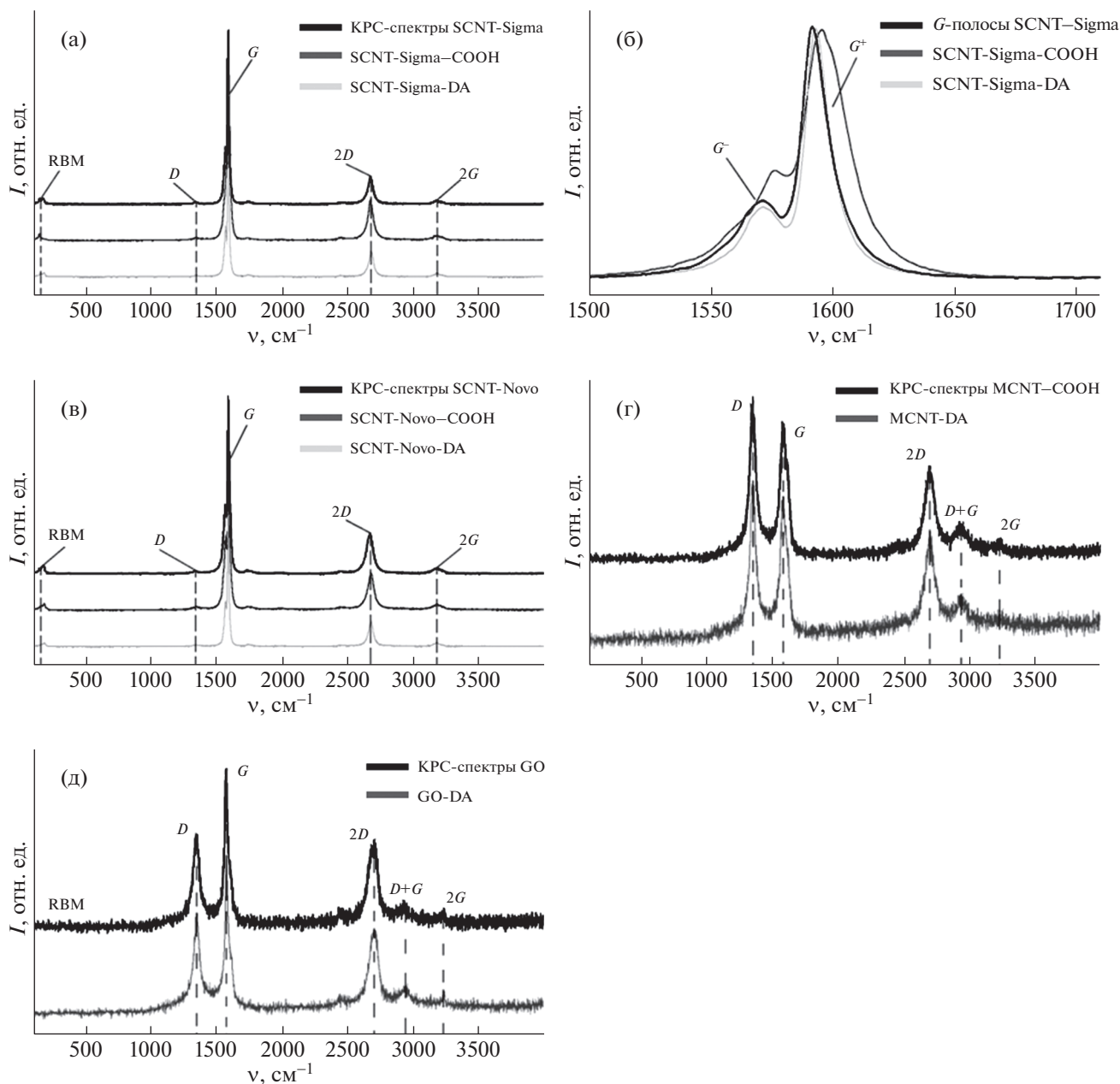


Рис. 3. КРС-спектры УНМ. КРС-спектры SCNT-Sigma, SCNT-Sigma-COOH и SCNT-Sigma-DA (а). *G*-полосы SCNT-Sigma, SCNT-Sigma-COOH и SCNT-Sigma-DA (б). КРС-спектры SCNT-Novo, SCNT-Novo-COOH и SCNT-Novo-DA (в). КРС-спектры MCNT-COOH и MCNT-DA (г). КРС-спектры GO и GO-DA (д).

G-полоса, которая ассоциируется с колебаниями атомов углерода в графитовой плоскости; серия обертонов основных колебаний [28]. Появление *G*⁻ и *G*⁺-полос обусловлено тем, что при наличии только *sp*²-гибридизованных атомов углерода графитового слоя, свернутого в трубку, продольные и поперечные колебания атомов будут иметь разную энергию. Так, *G*⁻ – поперечные колебания, *G*⁺ – продольные.

Спектральная полоса, ассоциируемая с колебанием атомов углерода в графитовой плоскости,

представлена на рис. 3б. После модифицирования окисленных образцов додециламином углеродная структура восстанавливается. В табл. 1 приведены рассматриваемые числовые характеристики, необходимые для возможного описания строения УНМ.

Из результатов анализа (табл. 1) видно, что наиболее упорядоченная структура наблюдается для исходных образцов. Последующее модифицирование приводит к увеличению дефектов в графитовых слоях. Окисление однозначно умень-

Таблица 1. Числовые характеристики образцов УНМ, полученные при анализе КРС-спектров

Объект	I_D/I_G	I_{2D}/I_G
Группа 1		
SCNT-Sigma	0.0105	0.1549
SCNT-Sigma-COOH	0.0200	0.2270
SCNT-Sigma-DA	0.0140	0.1552
Группа 2		
SCNT-Novo	0.0103	0.1913
SCNT-Novo-COOH	0.0142	0.2210
SCNT-Novo-DA	0.0140	0.1553
Группа 3		
MCNT-COOH	1.2215	0.6725
MCNT-DA	1.3936	0.5511
Группа 4		
GO	0.6567	0.5131
GO-DA	0.6942	0.5745

Таблица 2. Стабильность дисперсионной системы УНМ–органический растворитель

Система	Растворитель	Стабильность дисперсии
SCNT-Sigma	CHCl ₃	Агломерация
SCNT-Sigma-COOH	CHCl ₃	Агломерация
SCNT-Sigma-DA	CHCl ₃	Стабильна в течение двух недель
SCNT-Novo	CHCl ₃	Агломерация
SCNT-Novo-COOH	CHCl ₃	Агломерация
SCNT-Novo-DA	CHCl ₃	Стабильна в течение двух недель
MCNT-COOH	CHCl ₃	Не стабильна
MCNT-DA	CHCl ₃	Стабильна в течение двух недель
GO	CHCl ₃	Не стабильна
	TGF	Не стабильна
GO-DA	CHCl ₃	Стабильна в течение двух недель

шает порядок в системе, вероятно, из-за разрушения связей внутри графеновой решетки. Последующая модификация додециламином увеличивает упорядоченность образца, но дефектность для него выше, чем для исходных УНТ.

КРС-спектры образцов УНТ SCNT-Novo представлены на рис. 3в. Исходные SCNT-Novo более упорядочены по сравнению со своими аналогами фирмы Sigma. На это указывают меньшее значение параметра I_D/I_G и большее значение

I_{2D}/I_G . После процесса окисления образец SCNT-Novo-COOH оказался чуть более дефектным по сравнению с исходной структурой, однако менее дефектным по сравнению с SCNT-Sigma-COOH. Это может означать, что окисление происходит на краях нанотрубки или примесях. Однако структура SCNT-Novo-DA по своим характеристикам полностью соответствует SCNT-Sigma-DA, что может являться свидетельством того, что конечный материал вне зависимости от генезиса получается одинаково структурированным.

КРС-спектры многостенных УНТ представлены на рис. 3г. Модифицирование структуры многостенных УНТ приводит к увеличению содержания дефектов в строении углеродного каркаса. Высокий уровень шума на КРС-спектрах объясняется уменьшением сечения рассеяния по сравнению с одностенными УНТ. Наблюдается одновременное уменьшение интенсивности G - и $2D$ -полосы, что однозначно указывает на уменьшение упорядоченности.

КРС-спектры оксида графена приведены на рис. 3д. Характер поведения спектральных полос напоминает многостенные УНТ – отсутствуют RBM-полосы, как у одностенных УНТ, и высокое значение интенсивности D -полосы. Это обуславливается схожестью строения – множество углеродных слоев накладываются друг на друга с разницей в том, что для многостенных УНТ характерно закручивание, от чего может возникнуть избыточная напряженность, приводящая к увеличению количества дефектов. Упорядоченность углеродной части образца GO больше, чем для многостенных УНТ. Модифицирование структуры додециламином приводит к увеличению количества дефектов, скорее всего за счет того, что он присоединяется к поверхности, оттягивая на себя электронную плотность и изменяя геометрию плоскости.

В настоящем исследовании в качестве растворителей использовали хлороформ и тетрагидрофуран (для GO) (табл. 2). Хлороформ растворяет сополимеры стирола и изобутилена, при этом имеет низкую температуру кипения ($T = 61.2^\circ\text{C}$), что выгодно при получении образцов методом литья из раствора [29]. Тетрагидрофуран также обладает низкой температурой кипения ($T = 66^\circ\text{C}$) и является растворителем для выбранного класса полимеров. Согласно [30] дисперсии GO в тетрагидрофуране стабильны. Однако полученная дисперсия оказалась неустойчивой. Вероятно, результат обусловлен особенностями функционального состава, исследуемого GO, который содержал от 4 до 10% концевых карбоксильных групп (табл. 2). Дальнейшие исследования выполнены с хлороформом.

Капли дисперсных систем в хлороформе, высушенные на стекле, визуализировали с помо-

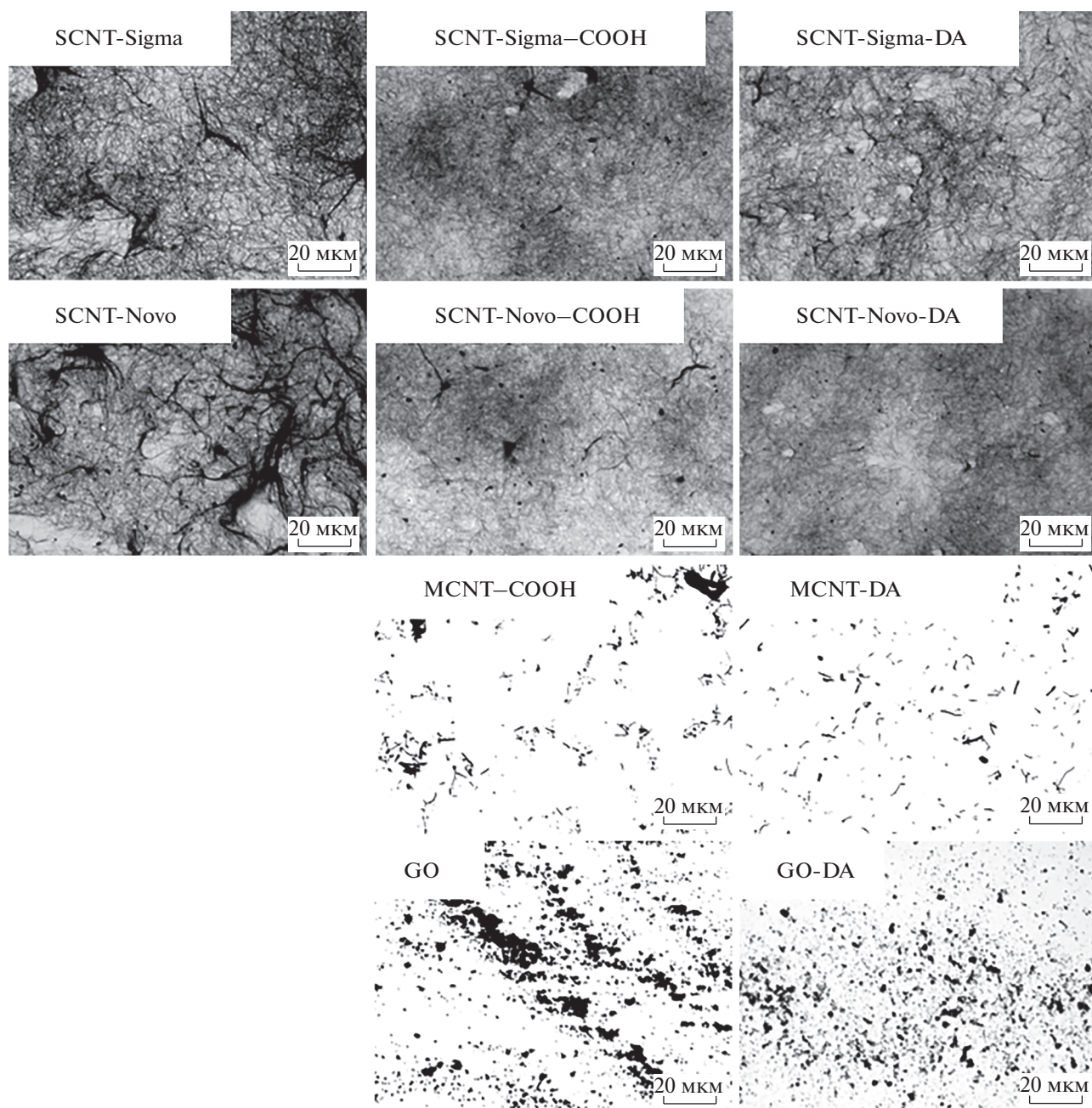


Рис. 4. Визуализация капель дисперсий НЧ в хлороформе на стекле: исходных (SCNT-Sigma, SCNT-Novo, MCNT-COOH, GO), окисленных (SCNT-Sigma-COOH, SCNT-Novo), модифицированных додециламином (SCNT-Sigma-DA, SCNT-Novo-DA, MCNT-DA, GO-DA), увеличение $\times 1000$.

шью оптической микроскопии. На изображениях образцов SCNT-Sigma и SCNT-Novo можно заметить скопления нанотрубок, что связано с высоким сродством НЧ друг к другу [22], а также индивидуальные нанотрубки (рис. 4). При этом SCNT-Novo обладают агломерацией в большей степени, что, вероятно, определено различиями химического строения поверхностей частиц. Многостенные нанотрубки имеют меньшую длину по сравнению с одностенными и распределены изолиро-

ванными группами (рис. 4). Модифицирование всех НЧ как кислотой, так и додециламином привело к улучшению распределения: на изображениях образцов SCNT-Sigma-DA и SCNT-Novo-DA отсутствуют крупные агломераты.

Образец дисперсии SCNT-Sigma-DA стабилен в хлороформе в течение двух недель при визуальном контроле (рис. 5, табл. 2), что обусловлено прежде всего одинаковой полярностью растворителя и наполнителя [31]. При этом частицы рас-

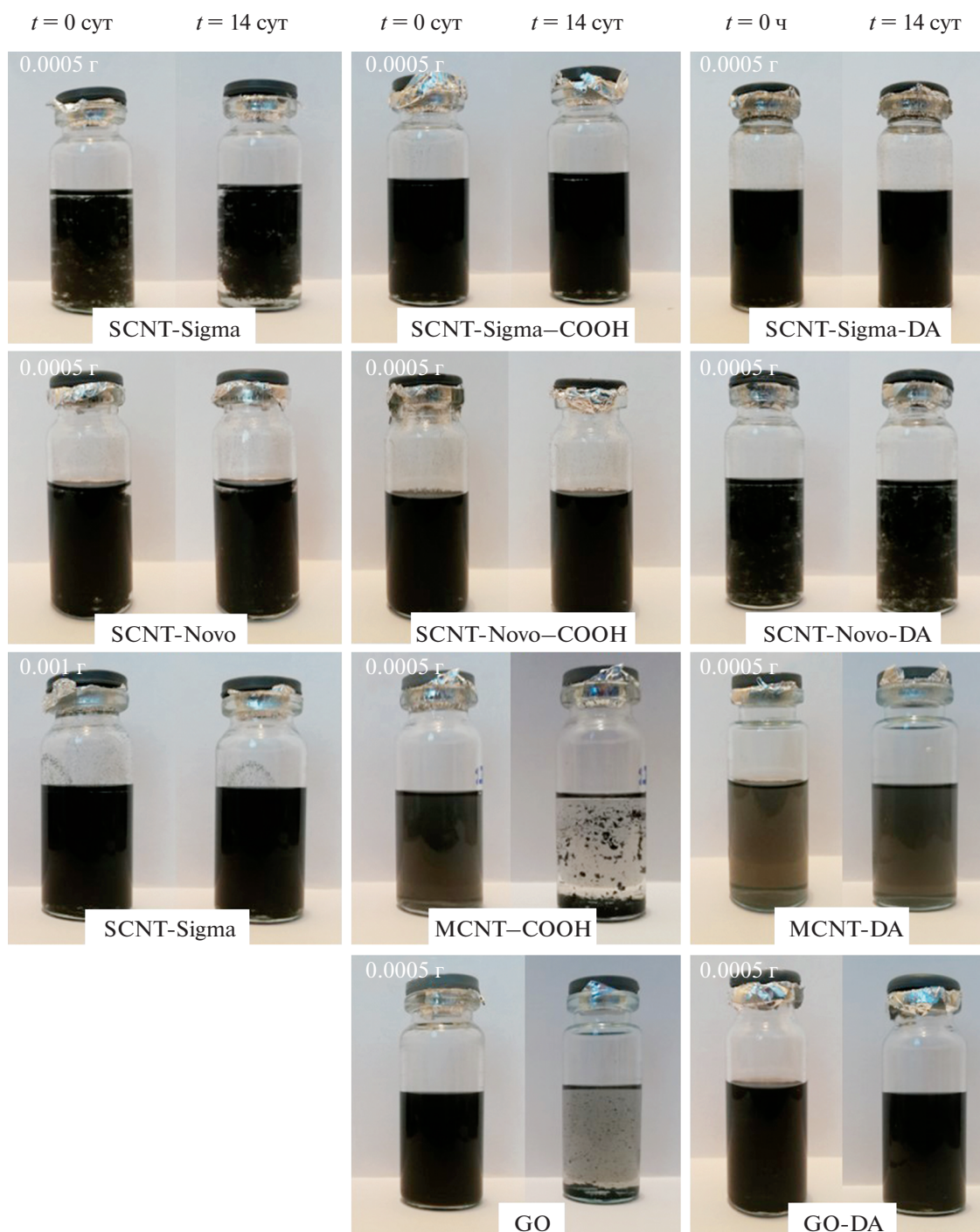


Рис. 5. Дисперсии УНМ в хлороформе, полученные путем УЗ-воздействия в течение 1.5 ч сразу после диспергирования и после 14 сут выдерживания.

пределены в объеме растворителя равномерно (рис. 5), в то время как оригинальные и окисленные нанотрубки Sigma подвержены агломерации сразу после диспергирования. Каких-либо видимых изменений после 14 сут выдерживания для указанных образцов не наблюдалось (рис. 5). Отметим, что увеличение количества немодифици-

рованных нанотрубок Sigma с 0.5 до 1 мг в том же объеме хлороформа (10 мл) увеличивает равномерность распределения частиц в объеме растворителя. Вероятно, нанотрубки склеиваются до микроскопических размеров, и дальнейшая агломерация является энергетически не выгодной, в результате чего частицы находятся в равновесии

агломерация—деагломерация, занимая весь объем растворителя.

Образцы SCNT-Novo и SCNT-Novo—COOH склонны к агломерации (рис. 5), при этом модифицирование НЧ додециламином не привело к заметному улучшению однородности дисперсии, что, вероятно, связано с небольшим количеством додециламина на поверхности SCNT-Novo-DA, это также подтверждено данными ИК- и КРС-спектроскопии. Как и в случае с группой нанотрубок производства Sigma, значимых изменений после 14 сут выдерживания для указанных образцов не обнаружено (рис. 5).

Дисперсионные системы на основе немодифицированных MCNT—COOH из-за полярности функциональных групп поверхности не устойчивы при выдерживании в хлороформе в течение 14 сут. В то же время введение цепей додециламина в структуру MCNT значимо повысило стабильность дисперсии таких НЧ. Визуально дисперсии многостенных нанотрубок значительно более однородны, чем дисперсии на основе одностенных УНТ, что соответствует литературным данным. Неоднородные смеси являются гораздо более распространенным явлением в композитах, армированных одностенными нанотрубками, чем многостенными [23]. Серьезным фактором, вероятно, является и длина нанотрубок, которая по данным производителей и по результатам микроскопии значительно меньше для MCNT, в результате чего взаимодействие между частицами слабее и вероятность их контакта ниже. Известно, что очень длинные трубки имеют повышенную тенденцию к агломерации и образованию зацеплений [32]. Однако длинные одностенные УНТ обеспечивают лучший усиливающий эффект при введении в полимерную матрицу [33], как и меньшая степень агломерации [34].

Дисперсия GO, модифицированного додециламином, оказалась устойчивой, в то время как частицы чистого GO осели в хлороформе после 14 сут выдерживания (рис 5). Схожий результат был получен для восстановленного GO с введенным в структуру додециламином [35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показывают принципиальную возможность модифицирования додециламином многостенных УНТ и оксида графена по механизму прямого взаимодействия аминогрупп модифицирующего агента с карбоксильными группами наноматериалов при длительном нагревании. Эффективность предложенного способа подтверждена данными ИК- и КРС-спектроскопии. Стабильными и однородными оказались дисперсии в хлороформе одностенных и многостенных УНТ, оксида графена, модифици-

рованных додециламином. Полученные данные открывают перспективы разработки нанокомпозитов на основе биосовместимых полимеров с улучшенным распределением частиц в структуре и, соответственно, улучшенными свойствами, в частности повышенной механической прочностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Кемеровской области (проект № 20-415-420006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. // *J. Compos. Mater.* 2006. V. 40. № 17. P. 1511. <https://doi.org/10.1177/0021998306067321>
2. Maurer E., Barcikowski S., Gökce B. // *Chem. Eng. Technol.* 2017. V. 40. № 9. P. 1535. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600506>
3. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. P. 393. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>
4. Sheheri S.Z., Amshany Z.M., Sulami Q.A. et al. // *Des. Monomers Polym.* 2019. V. 22. № 1. P. 8. <https://doi.org/10.1080/15685551.2019.1565664>
5. Kalakonda P., Banne S., Kalakonda P. // *Nanomater. Nanotechnol.* 2019. V. 9. P. 184798041984085. <https://doi.org/10.1177/18479804198408586>
6. He X.Q., Eisenberger M., Liew K.M. // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. № 12. P. 124317. <https://doi.org/10.1063/1.2399331>
7. Kinloch I.A., Suhr J., Lou J. et al. // *Science.* 2018. V. 362. № 6414. P. 547. <https://doi.org/10.1126/science.aat7439>
8. Cadek M., Coleman J.N., Ryan K.P. et al. // *Nano Lett.* 2004. V. 4. P. 353. <https://doi.org/10.1021/nl035009o>
9. Chen J., Liu B., Gao X., Xu D. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 49. P. 28048. <https://doi.org/10.1039/c8ra04205e>
10. Huang Y.Y., Terentjev E.M. // *Polymers.* 2012. V. 4. № 1. P. 275. <https://doi.org/10.3390/polym4010275>
11. Huang Y.Y., Terentjev E.M. // *Int. J. Mater. Form.* 2008. V. 1. № 2. P. 63. <https://doi.org/10.1007/s12289-008-0376-6>
12. Pedroni L.G., Araujo J.R., Felisberti M.I., Nogueira A.F. // *Compos. Sci. Technol.* 2012. V. 72. P. 1487. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.009>
13. Tarfaoui M., Lafdi K., El Moumen A. // *Compos. B. Eng.* 2016. V. 103. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.08.016>
14. Bhattacharya M. // *Materials.* 2016. V. 9. P. 262. <https://doi.org/10.3390/ma9040262>
15. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 19. P. 10560. <https://doi.org/10.1021/la801744a>

16. *Ham H.T., Koo C.M., Kim S.O. et al.* // *Macromol. Res.* 2004. V. 12. № 4. P. 384.
<https://doi.org/10.1007/bf03218416>
17. *Ferreira F.V., Francisco W., Menezes B.R.C. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 2154.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.202>
18. *Ferrari A.C., Robertson J.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. № 20. P. 14095.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
19. *Araby S., Meng Q., Zhang L. et al.* // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. № 11. P. 112001.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/11/112001>
20. *Rezvova M.A., Yuzhalin A.E., Glushkova T.V. et al.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 9. P. 2158.
<https://doi.org/10.3390/polym12092158>
21. *Ciprari D., Jacob K., Tannenbaum R.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 19. P. 6565.
<https://doi.org/10.1021/ma0602270>
22. *Pramanik C., Gissinger J.R., Kumar S., Heinz H.* // *ACS Nano.* 2017. V. 11. № 12. P. 12805.
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b07684>
23. *Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 328. P. 421.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.015>
24. *Zhao Z., Yanga Z., Hu Y. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 276. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.119>
25. *Rahimpour A., Jahanshahi M., Khalili S. et al.* // *Desalination.* 2012. V. 286. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.039>
26. *Vukovic G., Marinkovic A., Obradovic M. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 55. P. 8067.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.016>
27. *Soares M., Viana M., Schaefer Z. et al.* // *Carbon.* 2014. V. 72. P. 287.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.008>
28. *Rodriguez R.D., Toader M., Hermann S. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 682.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-682>
29. *Ovcharenko E., Rezvova M., Nikishau P. et al.* // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 22. P. 4773.
<https://doi.org/10.3390/app9224773>
30. *Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.* // *Langmuir.* 2008. V. 24. № 19. P. 10560.
<https://doi.org/10.1021/la801744a>
31. *Huang Y.Y., Terentjev E.M.* // *Polymers.* 2012. V. 4. № 1. P. 275.
<https://doi.org/10.3390/polym4010275>
32. *Papageorgiou D.G., Li Z., Liu M. et al.* // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № P. 2228.
<https://doi.org/10.1039/c9nr06952f>
33. *Arash B., Park H.S., Rabczuk T.* // *Compos. B. Eng.* 2015. V. 80. P. 92.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.038>
34. *Pan J., Bian L.* // *Acta Mech.* 2017. V. 228. № 6. P. 2207.
<https://doi.org/10.1007/s00707-017-1820-9>
35. *Ren P.-G., Wang H., Huang H.-D. et al.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. № 2. P. 39803.
<https://doi.org/10.1002/app.39803>