

Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием

Э.Р.Бадамшина, М.П.Гафурова, Я.И.Эстрин

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496)522–3507

Обобщены и проанализированы результаты работ, опубликованных главным образом в последние годы, в области модифицирования углеродных нанотрубок и создания композитов с их участием для получения материалов нового поколения. Рассмотрены методы модифицирования нанотрубок низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями, а также методы модифицирования полимеров углеродными нанотрубками. Приведены данные о свойствах модифицированных нанотрубок. Указаны существующие и возможные области применения материалов на основе таких трубок.

Библиография — 347 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1027
II. Модифицирование углеродных нанотрубок низкомолекулярными соединениями	1029
III. Модифицирование углеродных нанотрубок полимерами. Полимерные нанокомпозиты первой группы	1040
IV. Модифицирование полимеров углеродными нанотрубками. Полимерные нанокомпозиты второй группы	1048
V. Заключение	1057

Э.Р.Бадамшина. Кандидат химических наук, заведующая отделом полимеров и композиционных материалов ИПХФ РАН. Телефон: (496)522–1916, e-mail: badamsh@icp.ac.ru
Область научных интересов: полиуретановые эластомеры и термоэластопласты, катионная полимеризация простых циклических эфиров, циклотримеризация изоцианатов, синтез и исследование сверхразветвленных полимеров по реакциям циклоприсоединения, функционализация углеродных наночастиц, полимерные нанокомпозиты.

М.П.Гафурова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (496)522–1916, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

Область научных интересов: кинетика и механизмы реакций с участием функциональных олигомеров, полимерные нанокомпозиты на основе углеродных наночастиц.

Я.И.Эстрин. Доктор химических наук, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (496)522–7059, e-mail: estriny@icp.ac.ru

Область научных интересов: синтез функциональных олигомеров анионной и катионной полимеризацией, кинетика и механизмы процессов полимеризации, синтез и исследование сверхразветвленных полимеров, хроматография полимеров, функционализация углеродных наночастиц и синтез полимерных нанокомпозитов на их основе.

Дата поступления 9 октября 2009 г.

I. Введение

Среди необычных структурных модификаций углерода, открытых в 80-х и 90-х годах XX в., проявляющих принципиально новые свойства и, как теперь ясно, имеющих огромный потенциал для развития техники и, соответственно, экономики, особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) — полые образования, как правило, цилиндрической формы, длина которых во много раз превышает их диаметр.

Уникальное сочетание свойств, таких как малые размеры, огромная удельная поверхность, химическая и термическая стабильность и в то же время способность к разнообразным химическим превращениям, высокая прочность, хорошие эмиссионные характеристики полупроводниковых УНТ и высокая электропроводность УНТ с металлическим типом проводимости, представляет фундаментальный интерес и открывает широкие перспективы их использования для технических и технологических целей во многих инновационных областях науки и производства.¹ Уже более десятилетия тому назад возникли надежды на эффективное применение УНТ в электронике и нанoeлектронике, измерительной технике, химической технологии.² По мере накопления результатов теоретического и экспериментального изучения свойств УНТ оптимистические прогнозы получают подтверждение,^{3–7} а сфера возможных приложений продолжает расширяться за счет их использования в оптике,^{8–10} микро- и наномеханике, электромеханике,^{11, 12} биологии, медицине и материаловедении.^{11–19}

Широчайший диапазон свойств УНТ обусловлен многообразием их типов, характеризующихся числом слоев, геометрическими размерами и хиральностью, определяемой углом ориентации графеновой решетки относительно оси трубки.^{20, 21} От ориентации зависят электрические свойства УНТ, которые либо обладают металлической проводимостью, либо являются полупроводниками. Однослойные УНТ представляют собой «свернутые» в цилиндр графеновые листы, многослойные — «вложенные» друг в друга такие цилиндры (слои). Углеродные нанотрубки могут иметь диаметры от <0.7 нм до нескольких десятков нанометров и длину от сотен нанометров до сантиметров, а многослойные — еще и различное число слоев.

Как правило, торцы нанотрубок закрыты полусферическими «шапочками». Строение последних близко к строению фуллеренов (комбинация шести- и пятичленных циклов). В процессе выделения и очистки УНТ «шапочки» обычно разрушаются, торцы становятся открытыми и содержат функциональные группы, в основном карбоксильные.

Для каждого вида УНТ характерны свои достоинства и недостатки и, соответственно, области применения. В последнее время из семейства многослойных УНТ стали выделять особую группу тонких трубок с числом слоев от двух до восьми–десяти и диаметром 5–10 нм (т-многослойные УНТ), которые, по мнению авторов, превосходят по свойствам и перспективам применения как однослойные, так и многослойные УНТ с большим числом слоев.^{22–24}

Возрастающий интерес исследователей к УНТ отражается в увеличении информационного потока по этой тематике. Если в России в 1993 г. «поток» состоял из одной (!) публикации, то в 2004 г. их было уже 205, а за период с 1993 по 2004 г. число работ составило 616.²⁵ Еще более впечатляющие данные относятся к общемировой статистике. В частности, по данным поисковой системы «Scirus», число публикаций, в ключевых словах которых упоминаются УНТ, в научных журналах увеличивалось следующим образом:

Год	2005	2006	2007	2008	2009
Число публикаций	1898	2186	2371	2397	2839

Описанию методов синтеза, изучению структуры, свойств, возможных областей применения УНТ кроме упомянутых выше работ посвящен ряд обзоров (см., например,^{21, 26–32}) и монографий (см.^{33–39}). В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что одно из важнейших направлений использования нанотрубок — создание функциональных материалов нового поколения на основе полимеров и УНТ.

Необходимым условием успешного сочетания нанотрубок и полимеров является максимально однородное распределение частиц наполнителя в матрице. Однако склонность УНТ к агрегации из-за высокой поверхностной энергии и большого отношения длины к диаметру (аспектного отношения) препятствует образованию стойких дисперсий УНТ в воде и в органических средах, включая полимеры. Поэтому ведется интенсивный поиск эффективных методов модифицирования, приводящих к облегчению дезагрегации (вплоть до разделения на индивидуальные нанотрубки). К этим методам относятся химическое модифицирование УНТ низкомолекулярными соединениями и полимерами с образованием ковалентных связей между молекулами модификатора и нанотрубкой, а также нековалентное модифицирование поверхностно-активными веществами (ПАВ), как низкомолекулярными, так и полимерной природы. Модифициро-

вание позволяет снизить поверхностную энергию УНТ, уменьшить ван-дер-ваальсово взаимодействие между трубками, способствуя тем самым дезагрегации, что обеспечивает большую доступность боковой поверхности нанотрубок для взаимодействия с реагентами и дисперсионной средой, в том числе полимерной. Независимо от метода модифицирования УНТ и природы модификатора эксперименты с нанотрубками проводят по большей части с использованием ультразвуковой обработки реакционной смеси, вследствие которой интенсифицируются процессы дезагрегации нанотрубок и формируются дефекты на их поверхности. Это, в свою очередь, способствует повышению химической активности трубок.

По проблеме модифицирования УНТ опубликовано множество работ, в значительной мере обобщенных в статьях и монографиях, часть из которых упомянута выше.

В настоящем обзоре отражены достижения в основном в тесно связанных между собой областях — в изучении способов модифицирования УНТ соединениями различной природы, в том числе полимерами, и в создании полимерных нанокомпозитов с использованием модифицированных трубок. Эти композиты можно условно разделить на две большие группы. К первой относятся композиты, в которых ведущим компонентом являются нанотрубки, а полимер служит модификатором их свойств (электрических, оптических, магнитных и др.). Материалы этой группы могут быть использованы главным образом в приборостроении, химической технологии, биологии, медицине. Ко второй группе относятся композиты, в которых ведущими компонентами являются полимеры, а нанотрубки служат модификаторами, способствующими улучшению в первую очередь тех или иных эксплуатационных характеристик полимеров. Такие композиты могут рассматриваться как объекты материаловедения, в частности как конструкционные материалы. Обсуждены предпосылки получения полимерных нанокомпозитов, основные методы инкорпорирования УНТ в полимеры, а также свойства и сферы применения модифицированных нанотрубок и полимерных композитов с их участием.

Необходимо отметить, что единая терминология относительно способов обработки УНТ до сих пор не установилась. Так, в данном обзоре термин «функционализация» используется только для обозначения химического модифицирования, т.е. ковалентной прививки низко- и высокомолекулярных соединений к нанотрубкам, в то время как в литературе этот термин нередко относят также к модифицированию за счет нековалентных взаимодействий, что представляется не вполне корректным. При невозможности истинного растворения УНТ в воде и органических средах в публикациях, однако, часто употребляют применительно к этому процессу термин «растворение» (dissolution, solution), хотя более уместным был бы термин коллоидной химии «солюбилизация» — образование более или менее устойчивых суспензий агрегатов трубок. В качестве синонима последнего термина иногда применяют «диспергирование», хотя по смыслу он означает уменьшение размера агрегатов вплоть до разделения на индивидуальные УНТ (и/или их разрыв на мелкие фрагменты). В принципе солюбилизация может сопровождаться диспергированием, но корректно говорить об одновременном протекании этих двух процессов следует лишь при наличии независимых данных об изменении характерных размеров агрегатов (например, результатов метода сканирующей электронной микроскопии). Тем не менее в настоящем обзоре при обсуждении отдельных работ использована терминология их авторов.

II. Модифицирование углеродных нанотрубок низкомолекулярными соединениями

В данном разделе рассмотрены результаты исследований по модифицированию УНТ с предполагаемым или реализованным их использованием в полимерных нанокompозитах, а также работ, авторы которых предназначают модифицированные нанотрубки для иных целей. Следует иметь в виду, что последние варианты модифицирования могут представлять интерес и для создания полимерных композиционных материалов.

1. Функционализация низкомолекулярными соединениями

Возможность присоединения функциональных групп к УНТ при их взаимодействии с соединениями различной природы связана с более высокой реакционной способностью нанотрубок по сравнению с реакционной способностью графена, поскольку искажение валентных углов между связями C—C при «сворачивании» графенового листа в цилиндр приводит к увеличению общей поверхностной энергии и возможной локализации избыточной энергии в связи с появлением дефектов решетки. Дефекты образуются не только при синтезе УНТ, они могут возникнуть при деформировании трубок (изгибе, кручении) при внешних воздействиях и стать центрами повышенной реакционной способности; после прекращения такого воздействия исходная структура УНТ может восстанавливаться.⁴⁰ Торцевые «шапочки» нанотрубок характеризуются повышенной реакционной способностью. Иначе говоря, искажения графеновой решетки, независимо от факторов, их вызвавших, способствуют возникновению дефектов и являются первопричиной повышенной химической активности УНТ.

Авторы работы⁴⁰ на основании расчетов пришли к заключению, что степень кривизны боковой поверхности трубки служит мерой ее реакционной способности: чем меньше диаметр трубки и, соответственно, больше кривизна ее поверхности, тем выше реакционная способность. По этой причине химическая активность торцевых «шапочек» должна быть еще выше. Оба эти вывода согласуются с экспериментальными данными. В то же время увеличение поверхностной энергии должно приводить к усилению ван-дер-ваальсового взаимодействия трубок малого диаметра между собой и тем самым к образованию более прочных агрегатов. Кроме того, в агрегатах, состоящих из «тонких» УНТ, число межтрубных контактов на единицу площади боковой поверхности выше, чем в агрегатах, состоящих из «толстых» трубок. Поэтому доступ реагентов к боковой поверхности агрегированных «тонких» УНТ существенно затрудняется, и, соответственно, должна снижаться их реакционная способность.⁴¹

Функционализированные УНТ способны образовывать устойчивые суспензии коллоидного типа в воде и в органических средах, что широко используется для их очистки и фракционирования. Путем присоединения реакционно-способных групп по ковалентным связям (ковалентного присоединения) можно изменить свойства УНТ — улучшить способность к сольubilизации, облегчить диспергирование, и, как следствие, расширить круг реакций, в которые могут вступать нанотрубки, а следовательно, расширить возможности их практического применения в материалах. Кроме того, при химическом модифицировании УНТ изменяется их единая электронная система, что позволяет опти-

мизировать многие уникальные свойства нанотрубок и/или придавать им необычные свойства.

Для функционализации УНТ низкомолекулярными соединениями используют реакции окисления, амидирования, циклоприсоединения, галогенирования и др.^{14, 28, 42} Характер вводимых функциональных групп зависит от предполагаемой области применения УНТ. Например, для их связывания с биомолекулами с целью получения композиций, используемых в качестве средств вакцинации, укрепления иммунитета, лекарственных, диагностических и иных препаратов биомедицинского назначения, требуются прежде всего аминные или кислотные группы.^{14, 43, 44}

Результаты успешного применения разнообразных химических реакций для ковалентного модифицирования УНТ, опубликованные примерно за 10 лет, обобщены в обзоре⁴⁵.

а. Реакции окисления

Наиболее широко применяемым методом функционализации является обработка УНТ сильными окислителями, при которой происходят их очистка от остатков металлического катализатора, раскрытие «шапочек» с одновременным формированием на торцах «короны» в основном из карбоксильных, а также из гидроксильных и карбонильных групп (селективное окисление торцов) и прививка этих групп к боковым поверхностям трубок непосредственно или через линкеры.

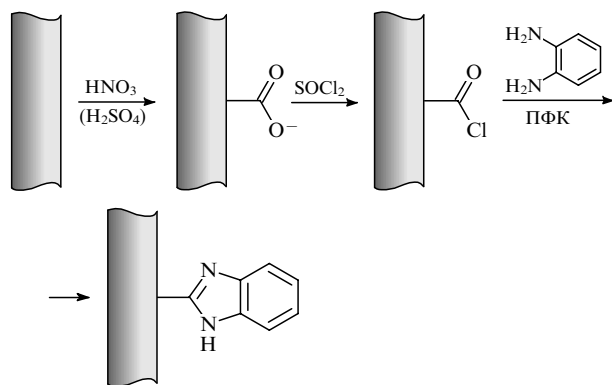
Наиболее изученный и чаще всего используемый метод окисления — обработка УНТ концентрированными кислотами. Пример исследования такого рода — работа⁴⁶, в которой изучено влияние способов кислотной обработки многослойных УНТ на степень функционализации и на способность к образованию стабильных водных дисперсий. Следует отметить, что все операции проводили при комнатной температуре. Степень модифицирования может достигать ~10% (данные термогравиметрического анализа). Показано, что наиболее эффективна обработка смесью азотной и серной кислот с последующим добавлением в реакционную смесь соляной кислоты. Водные дисперсии таких нанотрубок стабильны в течение 20 сут. Без соляной кислоты получаются несколько менее стабильные, а в отсутствие серной кислоты — намного менее стабильные дисперсии. Во всех случаях сохраняется исходная структура УНТ, однако степень их дефектности возрастает при функционализации (данные спектроскопии КР).

В работе⁴⁷ показано, что под воздействием ультразвукового излучения при обработке УНТ кислотами существенно увеличивается концентрация функциональных групп по сравнению с концентрацией при проведении реакции без такого воздействия.

Эффективность окисления УНТ характеризуется степенью их функционализации. Для однослойных УНТ, в которых все атомы углерода и привитые группы расположены на поверхности трубок, степень функционализации рассчитывается как процентное отношение атомных (молярных) концентраций функциональных групп к числу атомов углерода либо как число атомов углерода, приходящееся на одну функциональную группу. В случае многослойных УНТ, в которых привитые группы, по мнению авторов статьи⁴⁸, могут быть расположены как на внешней поверхности, так и в межслоевом пространстве, более приемлемым можно считать использование массовых процентов или числа молей функциональных групп на единицу массы УНТ. Степень

функционализации отдельных трубок может отличаться как вследствие неоднородности поверхности реальных УНТ, так и из-за различной доступности поверхности трубок, расположенных снаружи и внутри агрегатов. Поэтому, как правило, оперируют средним значением, хотя, как будет показано ниже, разрабатываются способы фракционирования УНТ по степени функционализации. Для определения этого параметра использовали комплекс физико-химических методов (термогравиметрический анализ в сочетании с масс-спектрометрией, титриметрию и флуориметрию после введения флуоресцирующей метки, схема 1) и пришли к выводу, что многослойные УНТ содержат карбоксильные группы как на внешней поверхности, так и во внутренних слоях.⁴⁸ Этот вывод основан на том, что титриметрия и (особенно) флуориметрия дают меньшие значения степени функционализации (2.4 и 1.9% соответственно), чем спектроскопия ЯМР ^{13}C и термогравиметрический анализ (4.9 и 4.8% соответственно). Утверждается, что для титранта и флуоресцентной метки доступны лишь те COOH -группы, которые расположены на внешней поверхности, в то время как процесс декарбоксилирования при прогреве и данные спектроскопии ЯМР относятся к их общему количеству.

Схема 1



ПФК — полифосфорная кислота.

Поскольку вопрос о возможности функционализации внутренних слоев многослойных УНТ имеет принципиальное значение, а в литературе нам не встретились другие работы, где такая возможность была показана или предполагалась, имеет смысл подробнее рассмотреть аргументы, изложенные в работе⁴⁸. Вызывает сомнение как сама возможность проникновения реагентов в щель шириной 0.34 нм между графеновыми листами, так и результат, полученный методом термогравиметрического анализа по потере массы карбоксилированных многослойных УНТ, отнесенной к произвольно выбранной температуре $\sim 500^\circ\text{C}$, хотя при дальнейшем прогреве скорость потери массы возрастает. Что касается данных спектроскопии ЯМР ^{13}C , то интенсивность узкого сигнала атомов углерода карбоксильных групп всего лишь в ~ 4 раза превышает уровень шума широкого сигнала атомов углерода нанотрубок, при этом точность определения его доли не указана. Измерения концентрации флуоресцирующих групп могут быть существенно занижены как за счет незначительного протекания двухстадийной реакции формирования бензимидазольных групп (см. схему 1), так и вследствие тушения флуоресценции нанотрубками.⁴⁹ Кроме того, известно, что при окислении УНТ азотной кислотой наряду с карбоксильными образуются группы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{O}-\text{H}$,^{50, 51} т.е. результаты титрования и тем более имидирования могут учитывать не все кислород-

содержащие фрагменты окисленных УНТ. Очевидно, что для выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования различными методами.

Для окисления УНТ используют и другие реагенты. В работе⁵² подробно изучена кинетика взаимодействия многослойных УНТ с озоном, сопровождающегося выделением CO и CO_2 . Автор обнаружил на поверхности озонированных трубок наряду с карбоксильными несколько типов кетонных групп. Окисление многослойных УНТ азотной кислотой или гипохлоритом натрия под действием микроволнового излучения сокращает время обработки.⁴²

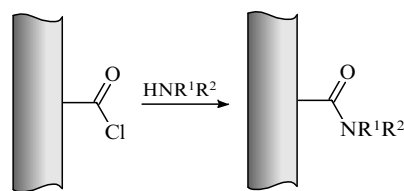
Наряду с перечисленными выше описано также окисление УНТ смесью серной кислоты и пероксида водорода,⁵³ а также перманганатом калия.⁵⁴

При кажущейся простоте реакции УНТ с сильными окислителями механизм взаимодействия реагентов пока остается дискуссионным. Лишь недавно с помощью метода теории функционала плотности (Density Functional Theory (DFT)) было показано, что кислотность карбоксильных групп, сформированных на поверхности однослойных УНТ в результате обработки, зависит от их длины, диаметра и архитектуры (карбоксильные группы на «зигзагообразных» УНТ имеют большую кислотность, чем на «креслообразных»), а также от природы растворителя.⁵⁵

6. Реакции амидирования

Карбоксильные группы, ковалентно связанные с каркасом УНТ, могут служить в качестве «якорей» для прививки всевозможных функциональных фрагментов, например биологически активных,¹⁴ флуоресцентных,⁴⁸ биополимерных.⁵⁶ Одна из типичных схем последовательной функционализации УНТ состоит из прививки карбоксильных групп с использованием окислителей, их обработки тионилхлоридом (SOCl_2) или оксалилхлоридом (COCl_2) для превращения в хлорангидридные группы ($\text{C}(\text{O})\text{Cl}$), которые при последующем взаимодействии с аминами образуют амидные группы.^{14, 42, 50, 57}

Схема 2



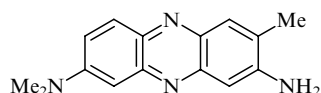
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Функционализация т-многослойных УНТ в соответствии со схемами 1 и 2 впервые подробно изучена в работе⁵⁰. Методами ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что после обработки смесью серной и азотной кислот т-многослойные УНТ содержат группы $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (13 ат. % по углероду), $\text{C}=\text{O}$ (11 ат. %) и $\text{C}-\text{O}$ (4 ат. %). Полученные трубки были амидированы взаимодействием хлорангидридной формы с дидодециламином ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_{12}\text{H}_{23}$). Растворимость карбоксилированных трубок в воде составляет $3.13 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, амидированные трубки растворяются в хлороформе до концентрации $1.3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. По результатам исследования авторы сделали вывод, что поведение т-многослойных УНТ в описанных реакциях мало отличается от поведения однослойных и многослойных УНТ, а степень функционализации определяется условиями проведения процесса. Однако соблюдается вполне объясни-

мая закономерность — в сопоставимых условиях степень функционализации (очевидно, речь идет о процентном содержании функциональных групп) уменьшается при переходе от однослойных к т-многослойным УНТ и далее к многослойным УНТ.

По схеме 2 также провели амидирование *n*-октадециламином многослойных УНТ, окисленных по методике, предложенной в работе ⁴².

Описано амидирование карбоксилированных многослойных УНТ взаимодействием с нейтральным красным формулы



в присутствии карбодиимида, и изучены электрохимические характеристики функционализированных трубок.⁵⁸ Показана возможность их эффективного использования в качестве активного элемента в амперометрических биосенсорах.

Исключительно высокая растворимость в воде ($10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) в интервале pH 5–14 достигнута при амидировании лизином карбоксилированных и затем переведенных в хлорангидридную форму многослойных УНТ.⁵⁹

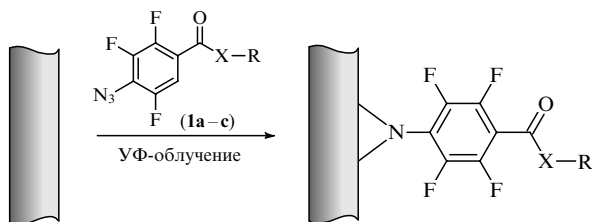
Амидирование карбоксильных групп длинноцепочечными алкиламинами приводит к УНТ, образующих стабильные дисперсии в неполярных растворителях.⁵⁴

в. Реакции циклоприсоединения

Окисленные УНТ гидрофильны, однако в некоторых случаях, а именно, при создании материалов для медицинских приборов, водонепроницаемых покрытий, смазок, спецодежды, для применения в биотехнологии,^{53, 60} требуются супергидрофобные материалы, в том числе и на основе УНТ. Для придания нанотрубкам супергидрофобности используют, в частности, реакции циклоприсоединения с участием азидов и азометинилидов.

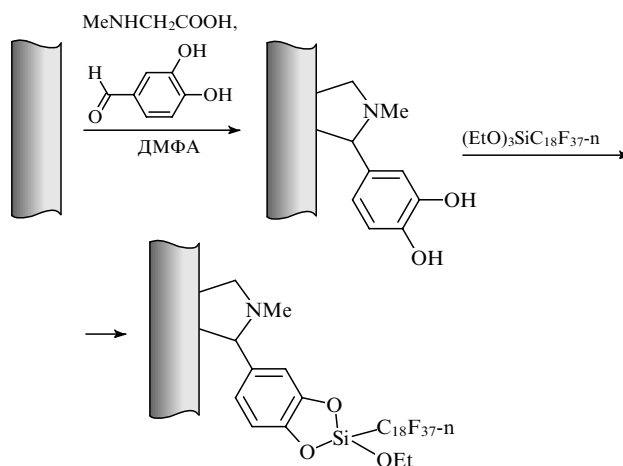
Так, обработкой высокоориентированных одиночных трубок на гидрофобной подложке *N*-перфторалкиламидом перфторазидобензойной кислоты (соединение **1b** на схеме 3) под действием УФ-облучения были получены супергидрофобные УНТ (угол смачивания $> 150^\circ$), в то время как в результате обработки соединением **1a** создается супергидрофильная поверхность.⁶¹

Схема 3



$X-R = \text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (**a**), $\text{NH}(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (**b**), $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CBrMe}_2$ (**c**).

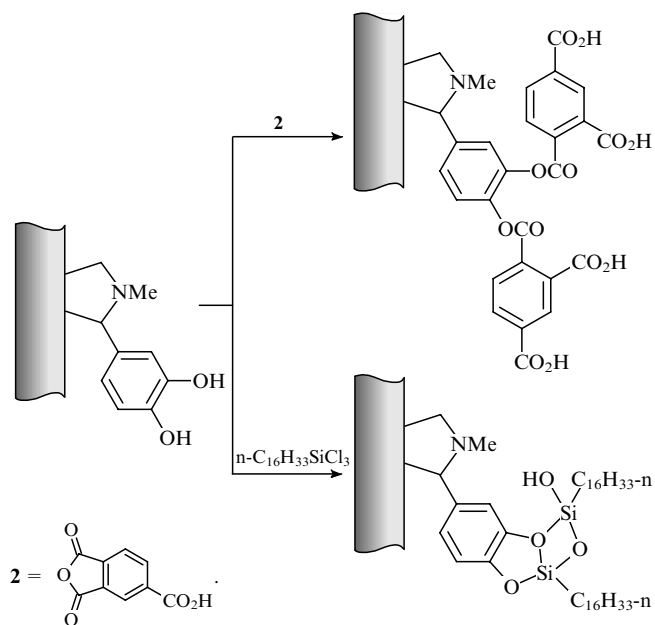
Аналогичный результат достигнут при проведении реакции 1,3-циклоприсоединения азометинилида *in situ* к окисленным многослойным УНТ, содержащим группы COOH и OH , с последующей обработкой полигидроксилированных производных перфтороктадецилтриэтоксисилоном.⁵³



Обработка хлопковой ткани раствором полиметилметакрилата (ПММА), в который добавлена суспензия в гексафторизопропиловом спирте модифицированных таким образом многослойных УНТ, и последующее высушивание ткани делают ее супергидрофобной.

Нанотрубки, содержащие дигидроксифенильные группы, образуют стабильные дисперсии в ряде полярных растворителей, легко вступают в реакцию этерификации, взаимодействуют с тримеллитовым ангидридом (**2**) и с алкилхлорсиланами, в частности с гексадецилтрихлорсиланом, с образованием соответственно гидрофильных и гидрофобных продуктов (схема 4).⁶²

Схема 4



В работе ⁶³ путем присоединения азометинилида были введены фенольные группы в однослойные УНТ. Это придает трубкам повышенную диспергируемость в воде и ацетоне.

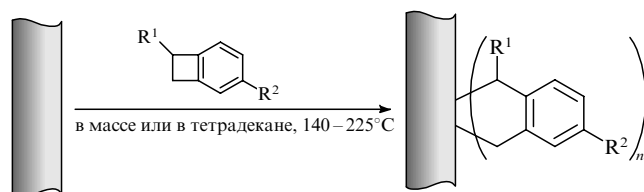
Ковалентное присоединение *in situ* азометинилидов с пиреновыми радикалами преимущественно к полупроводниковым трубкам, которые затем избирательно сольбилизируются в присутствии лигноцереновой кислоты, использовано для разделения однослойных УНТ с полупроводниковой и металлической проводимостью.⁶⁴

Необычный вариант применения реакции диполярного 1,3-циклоприсоединения с участием азидных и ацетиленовых групп и образованием 1,2,3-триазольных циклов (реакция click-chemistry) описан в работе⁶⁵. Сначала к карбоксилированному однослойным УНТ через стадию образования хлорангидрида присоединяют 4-азидобутиламидные группировки, к которым затем присоединяют нанокристаллы золота, покрытые гексантиольными группами. В результате получены нанотрубки, плотно декорированные наночастицами золота.

Введение индолициновых фрагментов на поверхность однослойных УНТ, отожженных при 900°C, осуществили в две стадии: первая — 1,3-циклоприсоединение илдипиридина с образованием пирролидинового кольца; вторая — циклоприсоединение того же илдида к продукту первой реакции.⁶⁶ Процесс провели при обычном нагревании и под действием микроволнового излучения, сократив в последнем случае время реакции с 5 сут. до 1 ч. Выяснилось, что УНТ с металлической проводимостью более реакционноспособны, чем полупроводниковые, а среди последних активнее нанотрубки с большим диаметром, что противоречит данным работы⁴⁰. Производные индолизина интересны своими фармакологическими, антиоксидантными, а также флуоресцентными свойствами, используемыми в сенсорных устройствах.

Изучена функционализация однослойных УНТ путем взаимодействия с азометинилидом на основе *N*-ВОС[†]-аминоэтилглицина и последующего превращения этих групп в трифторацетатные.⁶⁷ Такое модифицирование позволяет солубилизировать индивидуальные однослойные УНТ и изучать их поведение в магнитных полях.

Боковая поверхность многослойных УНТ проявляет свойства диенофилов. Это обстоятельство использовали для функционализации по реакции [4 + 2]-циклоприсоединения (реакция Дильса–Альдера) ряда замещенных бензоциклобутенов, которые способны термически изомеризоваться в *o*-хинодиметаны.⁶⁸



$R^1 = R^2 = H$, $n = 28$ мас.%; $R^1 = Br$, $R^2 = H$, $n = 35$ мас.%;

$R^1 = H$, $R^2 = Br$, $n = 30$ мас.%;

$R^1 = H$, $R^2 = CH_2CH_2OH$, $n = 47$ мас.%;

$R^1 = H$, $R^2 = CH=PhCH$, $n = 54$ мас.%;

Важная особенность предлагаемого метода заключается в том, что реакцию проводят либо без растворителя, либо в довольно концентрированном растворе (100 мг многослойных УНТ в 5 мл тетрадекана),[‡] при этом степень функционализации легко регулируется температурным режимом и временем реакции. В случае незамещенного бензоциклобутена достигается присоединение до 28 мас.% модифика-

тора, а в случаях 2-гидроксиэтилзамещенного — 37 мас.% и 1-фенилэтилзамещенного (стирильного) — 54 мас.%. В зависимости от природы заместителей в бензоциклобутене к поверхности многослойных УНТ могут быть присоединены галоген- или гидроксилпроизводные, а также стирильные группы. В работе⁶⁹ показано, что многослойные УНТ, функционализированные бензоциклобутеном, инициируют «живую» анионную полимеризацию этиленоксида и ϵ -капролактона.

г. Реакции с солями арилдiazония

Эффективная функционализация однослойных УНТ достигается в результате обработки их водной дисперсии, полученной в присутствии додецилбензолсульфоната натрия (ДБСН), солями 4-хлорбензол- и 4-нитробензолдiazония с образованием соответственно 4-хлорфенил- и 4-нитрофенильных групп, ковалентно связанных с УНТ.⁷⁰ Изучение спектров КР однослойных УНТ показало, что такая функционализация приводит к изменению оптических свойств, причем хлорфенильные группы вызывают сдвиг полос поглощения в высокочастотную, а нитрофенильные — в низкочастотную область. Обнаружено также, что нитрофенильная функционализация проходит более эффективно для трубок с металлической проводимостью, а хлорфенильная «чувствительна» к их диаметру, что позволяет проводить фракционирование однослойных УНТ по этим параметрам. В работе⁷¹ описано присоединение 4-хлорфенильных групп к однослойным УНТ при их обработке 4-хлоранилином и изометилнитритом в *o*-дихлорбензоле с последующей заменой атома хлора на тиогруппу.

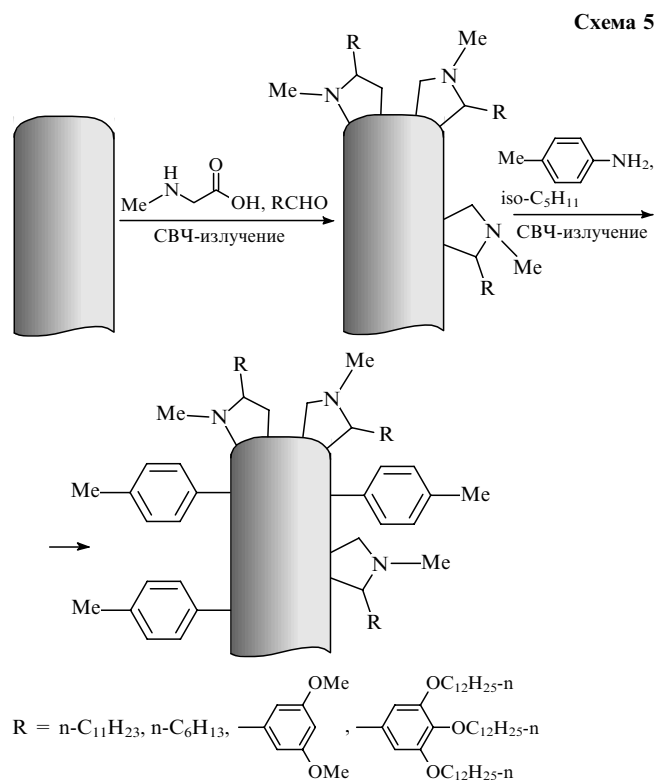
С целью разделения однослойных нанотрубок с металлической и полупроводниковой проводимостью проводили их функционализацию действием *m*-гидроксibenзолдiazониевой соли, которая при 45°C реагирует преимущественно с трубками с металлической проводимостью.⁷² Такие функционализированные трубки в щелочной среде приобретают отрицательный заряд, что позволяет методом электрофореза отделять их от нефункционализированных трубок с полупроводниковой проводимостью.

Последовательное взаимодействие неокисленных однослойных УНТ с солями арилдiazония (радикальное присоединение аренов) и с азометинилидами по реакции диполярного 1,3-циклоприсоединения, стимулированного микроволновым излучением, позволило получить хорошо солубилизирующиеся УНТ.⁷³ Отмечается, что количество активных мест на поверхности однослойных УНТ, способных к реакции диполярного 1,3-циклоприсоединения, существенно меньше, чем в случае реакций радикального присоединения аренов. Эти реакции при действии микроволнового излучения протекают до высоких степеней конверсии за десятки минут вместо десятков часов, необходимых при обычном термическом воздействии на реакционную смесь. Изменяя очередность проведения реакций, можно варьировать содержание каждого типа функциональных групп (схема 5).

Существенным представляется вывод авторов о том, что на поверхности УНТ имеется ограниченное число мест, способных взаимодействовать с различными реагентами. Этот факт может свидетельствовать либо о том, что поверхность реальных УНТ, в отличие от УНТ с идеальной структурой, содержит определенную долю дефектных участков, обладающих повышенной реакционной способностью (вариант А), либо о том, что реакционная способность

[†] ВОС — *трет*-бутилоксикарбонильные группы, применяемые для защиты аминогрупп (в частности, при синтезе пептидов), формируются путем обработки аминов бис(*трет*-бутил)дикарбонатом и удаляются кислотным или щелочным гидролизом.

[‡] Обычно функционализацию УНТ проводят при концентрациях на порядок меньших (до 2 мг · мл⁻¹).



уменьшается по мере возрастания степени ковалентной функционализации (вариант Б). Поскольку характер дефектов и степень дефектности поверхности УНТ, очевидно, зависят от способа их получения и выделения (очистки), вариант А предполагает сильную зависимость способности УНТ к функционализации от этих факторов (при прочих равных условиях), в то время как вариант Б — значительно меньшую зависимость. К сожалению, нам не удалось обнаружить работ, в которых были проведены систематические исследования такого рода.

Методами эмиссионной спектроскопии в ближней ИК-области и спектроскопии КР изучено взаимодействие исходных и очищенных однослойных УНТ с 4-замещенными тетрафторборатами бензодиазония в водных дисперсиях, полученных с помощью поверхностно-активных веществ разной природы и при различных значениях pH.⁷⁴ Авторы пришли к выводу, что скорости реакций УНТ с металлической и полупроводниковой проводимостью различны, что позволит проводить их разделение с использованием селективных реакций схем. Показано, что при изменении диаметра однослойных УНТ от 0.7–0.8 до 1.0–1.1 нм их реакционная способность уменьшается более чем в 5 раз; это подтверждают и результаты проведенных ранее теоретических расчетов.⁴⁰ Более высокая реакционная способность однослойных УНТ малого диаметра показана также в работе⁷⁵ при введении бутильных групп. Установлены высокая селективность реакции по отношению к нанотрубкам с металлической проводимостью и возможность легко контролировать степень функционализации однослойных УНТ (как с металлической, так и с полупроводниковой проводимостью) при прививке фенильных групп в условиях электрохимического разложения фенилдиазония.⁷⁶

Функционализация однослойных УНТ взаимодействием с солями диазония на основе *N*-BOC-амино(диоксооктил-амида) *n*-аминобензойной кислоты изучена в работе⁶⁷.

Водорастворимые т-многослойные УНТ получены в реакции с генерированной *in situ* солью диазония, содержащей защищенную (BOC) аминогруппу.⁷⁷ После снятия защиты кислотным гидролизом на поверхности УНТ образуются положительно заряженные ионы аммония, обеспечивающие растворимость полученного материала в воде.

Многослойные УНТ с группами COOH, привитыми по реакции диазотирования (обработка 4-аминобензойной кислотой и аллилнитритом в ацетонитриле), способны к фиксации на своей поверхности высокодисперсных наночастиц кристаллического палладия. Полученный материал проявляет гораздо более высокую по сравнению со стандартным Pd-катализатором электрокаталитическую активность в реакции окисления метанола в щелочной среде, а также более высокую стабильность при циклических нагрузках, вследствие чего весьма перспективен, по мнению авторов, для использования в топливных элементах.⁷⁸

В работе⁷⁹ функционализацию однослойных УНТ по реакции диазотирования проводили *in situ* с использованием 1,4-диаминобензола. По данным методов ИК-спектроскопии, спектроскопии КР, а также поглощения в УФ- и видимой областях в результате реакции к трубкам были привиты 4-аминофенильные группы, способные к дальнейшим превращениям. В частности, при взаимодействии с сукцинимидил-4-(*N*-малеидометил)циклогексан-1-карбоксилатом образуются 4-(*N*-малеидометил)циклогексан-1-карбоксифениламиные группы.

д. Реакции радикального присоединения

Функционализация УНТ путем присоединения свободных радикалов *in situ*, как и путем дипольного 1,3-циклоприсоединения, является эффективным методом повышения реакционной способности нанотрубок.

Образующиеся при термическом распаде динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) изобутиронитрильные радикалы присоединяются к однослойным УНТ, при этом степень функционализации достигает 1:23 (1 группа на 23 атома углерода).⁸⁰ Способ эффективной функционализации таких трубок присоединением свободных метоксифенильных радикалов, получаемых окислением гидрохлорида метоксифенилгидразина, рассмотрен в публикации⁸¹.

Воздействие микроволнового излучения резко ускоряет (с нескольких дней до нескольких минут) модифицирование однослойных УНТ за счет термически инициированного радикального присоединения гидрохлорида 4-метоксифенилгидразина.⁸² Показано, что величина степени функционализации проходит через максимум в зависимости от времени обработки.

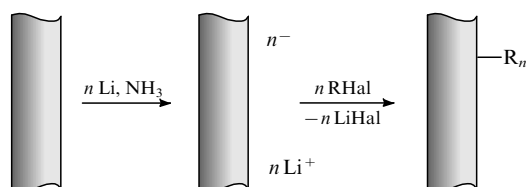
Модифицирование УНТ путем фотоиницированного присоединения гидразина и 1,3,4-оксадиазола описано в статье⁸³. Функционализированные таким образом трубки образуют дисперсии в неполярных органических растворителях; они устойчивы в течение двух месяцев и обладают высокой термической стабильностью (до 300°C).

При фотовосстановлении бензофенона дифенилкарбинолом (ДФК) в бензоле получают бензгидрольные производные однослойных УНТ, содержащие одну привитую бензгидрольную группу на 52 атома углерода.⁸⁴ Восстановление бензофенона металлическим калием приводит при одноэлектронном переносе к образованию радикала ДФК, который непосредственно присоединяется к нанотрубке,⁸⁵ при двухэлектронном переносе присоединение аниона ДФК описывается более сложным механизмом, однако в итоге приво-

дит к такому же результату. Степень функционализации составляет 14% при протекании реакции по анионному и 10% при протекании по радикальному механизму.

е. Реакции алкилирования и ацилирования

Функционализация однослойных УНТ растворами щелочных металлов в жидком аммиаке (восстановительное алкилирование — реакция Биллапса⁸⁶) или в тетрагидрофуране (ТГФ) с последующей обработкой алкилгалогенидами описана в статье⁸⁷.



Проведение реакции в жидком аммиаке неудобно, поскольку связано с использованием низких температур, необходимостью удаления аммиака, и, к тому же, процесс трудно масштабировать. В связи с этим рекомендовано проводить аналогичные реакции в среде алкиламинах или диаминах.⁸⁸

Высокая степень алкилирования (арилирования) однослойных УНТ достигается при взаимодействии их с раствором лития в этилендиаминах и последующей обработке $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{I}$, Bu^nBr и PhI .⁸⁹ Такой метод модифицирования вполне может быть применен для введения различных функциональных групп либо непосредственной прививки полимеров или олигомеров к нанотрубкам.

Чувствительность кинетики восстановительного алкилирования однослойных УНТ к диаметру (трубки меньшего диаметра более реакционноспособны) и к их строению (трубки с металлической проводимостью алкилируются гораздо быстрее полупроводниковых) обнаружена в работе⁹⁰. Однако авторы отметили, что при получении гидрированных продуктов взаимодействием комплексов однослойных УНТ — Na с донорами протонов (водой, спиртами), в отличие от реакции с алкилиодидами, селективность по отношению к диаметру и типу проводимости отсутствует, а степень модифицирования существенно ниже, чем при алкилировании.

При функционализации однослойных УНТ по реакции Бингеля — взаимодействием с бромдиалкилмалонатами в присутствии основных катализаторов⁹¹ под действием микроволнового излучения наблюдается ускорение реакции в ~ 50 раз по сравнению со скоростью в обычных условиях ее проведения. При степенях функционализации от 70 до 300 атомов углерода на одну функциональную группу не отмечено заметного изменения электронных характеристик однослойных УНТ, в отличие от большинства других методов ковалентной функционализации. В реакции Бингеля не замечены также различия реакционной способности между УНТ с металлической и полупроводниковой проводимостью.

Обработка однослойных УНТ надкислотами (трифторпероксиуксусной, *m*-хлорпероксибензойной и 2-бром-2-метилпероксипропионовой (БМНП)) при воздействии ультразвукового излучения приводит к функционализации их поверхности ацильными группами с образованием сложнэфирной связи.⁹² В случае БМНП функционализированные однослойные УНТ использовали для дальнейшей прививки к ним ПММА радикальной полимеризацией с переносом атома.

Подробно изучено ацилирование многослойных УНТ по реакции Фриделя–Крафтса различными 4-замещенными бензойными кислотами в присутствии смеси ПФК с P_2O_5 и показано, что степень функционализации увеличивается с ростом реакционной способности бензойных кислот, при этом практически полностью сохраняется электронная структура трубок.⁹³ Сохраняется также и агрегация многослойных УНТ с образованием жгутов диаметром от 30 до 70 нм.

При попытке ацилирования неочищенных однослойных УНТ действием на них смеси ПФК с P_2O_5 или одной ПФК в инертной атмосфере при 130–190°C без ультразвуковой обработки в присутствии 4-аминобензойной кислоты получен продукт присоединения 4-аминобензоильных групп к нанотрубкам.⁹⁴ Этот оригинальный способ обработки однослойных УНТ позволил одновременно провести их очистку от металлических катализаторов и аморфного углерода в мягких условиях без окисления, а также модифицирование с образованием ковалентных связей.

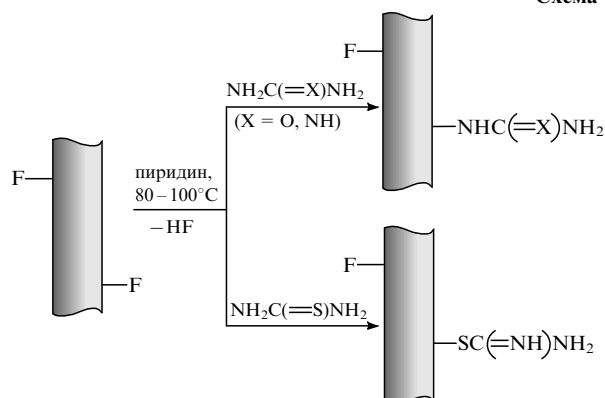
ж. Реакции галогенирования и аминирования

Исторически первым методом функционализации поверхности однослойных УНТ с образованием ковалентных связей было фторирование.⁹⁵ Полное удаление атомов фтора действием гидразина позволяет восстановить исходное состояние трубок. Авторами исследования⁹⁶ найдено, что в оптимальных условиях (температура не выше 190°C при давлении фтора 0.8 бар и продолжительности реакции 5 ч) удается ввести в однослойные УНТ атомы фтора до соотношения $\text{C}:\text{F} = 0.43$ практически без разрушения их структуры. При более высоких температурах происходит заметная газификация углерода (в виде CF_4), сопровождающаяся заметным разрушением структуры трубок.

Кроме фтора к УНТ могут присоединяться и другие галогены. Описано иодирование карбоксилированных однослойных УНТ по модифицированной реакции Хундикера с использованием элементарного иода и диацетата иодозобензола.⁹⁷ Структура иодированных однослойных УНТ подтверждена различными методами. Отмечены существенные изменения электронных характеристик модифицированных трубок по сравнению с исходными, однако не приведены сведения об их способности к диспергированию и дальнейшим реакциям.

Фторированные однослойные УНТ способны к новым химическим превращениям. В частности, они успешно функционализируются мочевиной, тиомочевиной и гуанидином (схема 6).⁹⁸ При этом получают УНТ, содержащие амидные или гетероамидные группы и значительное количество

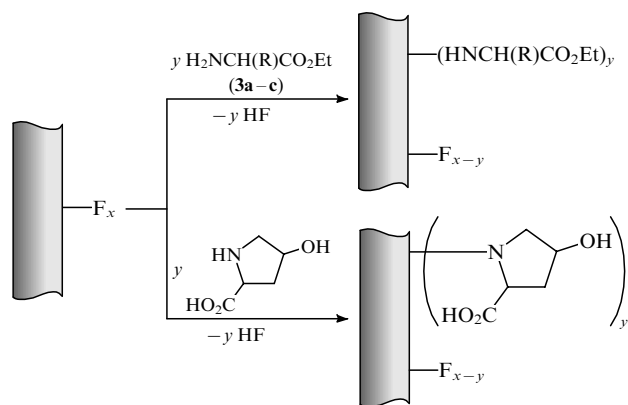
Схема 6



(от ~20 до 70%) непрореагировавших атомов фтора. Все продукты образуют стабильные дисперсии в воде и в диметилформамиде (ДМФА), что открывает возможности для использования их в биомедицинских исследованиях и в технике. Новые виды функционализированных УНТ имеют улучшенные механические и электрические характеристики и могут быть использованы в качестве «строительных блоков» в реакциях сополимеризации и поликонденсации с различными полимерами (эпоксидными, полимочевинными, мочевино-формальдегидными смолами, полиамидами и др.), при создании нанокompозитов с улучшенными механическими свойствами, а также при создании новых типов полевых транзисторов и газовых сенсоров.

При обработке фторированных однослойных УНТ (отношение $C:F \approx 2$) природными α -аминокислотами как со свободными, так и с защищенными этерификацией карбоксильными группами, получены нанотрубки с ковалентно связанными аминокислотными фрагментами (схема 7).⁹⁹ Реакции проводили в *o*-дихлорбензоле в присутствии каталитических количеств пиридина при температурах 80–150°C. Степень аминокислотной функционализации зависит от условий проведения реакции и природы реагента и составляет от 32 до 8 атомов углерода на одну функциональную группу. Группы $COOH$ на боковых стенках таких трубок можно использовать для формирования ковалентных связей с полимерными матрицами при разработке композитных материалов, волокон и керамических изделий, для создания материалов имплантатов, использующихся в стоматологии и ортопедии. Функциональные группы и активированные ненасыщенные связи $C=C$ на поверхности УНТ способны играть роль акцепторов свободных радикалов, поэтому такие трубки можно применять, по мнению авторов работы⁹⁹, в качестве антиоксидантов в борьбе с возрастными заболеваниями.

Схема 7



$R = H$ (a), CH_2OH (b), CH_2SH (c).

Для введения аминогрупп в многослойные УНТ использованы *one-pot*-реакции[§] депротонирования – карбометилирования и далее — реакция электрофильного замещения с бромтриэтиламином.¹⁰⁰ Аминированные многослойные УНТ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гетерогенным катализаторам процессов разложения биомассы, в отличие от используемых в настоящее время катализаторов.

Среди методов введения аминогрупп в УНТ можно отметить простой синтез «растворимых» в органических раство-

рителях (особенно в ТГФ) однослойных УНТ с ковалентно связанными пропиламиными группами через нуклеофильное присоединение *n*-пропиламида лития при молярном соотношении УНТ:амин от 1:1 до 1:50 с последующим окислением кислородом воздуха интермедиатов $(Pr^iNH)_n - (однослойная\ УНТ)^n - -nLi^+$ (см.¹⁰¹). Реакцию проводили в ТГФ. Массовая доля пропиламиновых групп в продуктах реакции, по данным термогравиметрического анализа, достигает 30%. Аминированные однослойные УНТ образуют стабильные дисперсии в органических растворителях.

3. Другие реакции функционализации

Разработан высокоэффективный метод функционализации однослойных и многослойных УНТ, а также фуллеренов с образованием цвиттер-ионных интермедиатов — участников дальнейших реакций присоединения.¹⁰² «Захват» интермедиатов нуклеофилами позволяет «монтировать» функциональные группы в мягких условиях (60°C, без добавок сильных кислот и оснований или действия высокого давления). Водные дисперсии многослойных УНТ, полученные этим методом, устойчивые в течение нескольких месяцев, успешно использованы для приготовления композитов УНТ – полиэтиленоксид (ПЭО).

Авторы работы¹⁰³ осуществили цвиттер-ионную функционализацию многослойных УНТ кобальт-порфирином по реакции S_N2 -присоединения. Продукт функционализации, смешанный с Нафтоном,[¶] использовали в качестве катализатора при электрокаталитическом восстановлении кислорода. В его присутствии на порядок повышается скорость реакции по сравнению с использованием немодифицированного кобальт-порфирина. Новая каталитическая система — потенциальный заменитель катодных материалов, содержащих металлы (в частности, платину), в протонпроводящих топливных элементах.

После функционализации однослойных УНТ рутений-порфирином и ферроценом увеличивается поглощение света пленками УНТ – Si в видимой области. Электроды с такими пленками могут применяться в молекулярных устройствах хранения информации.¹⁰⁴

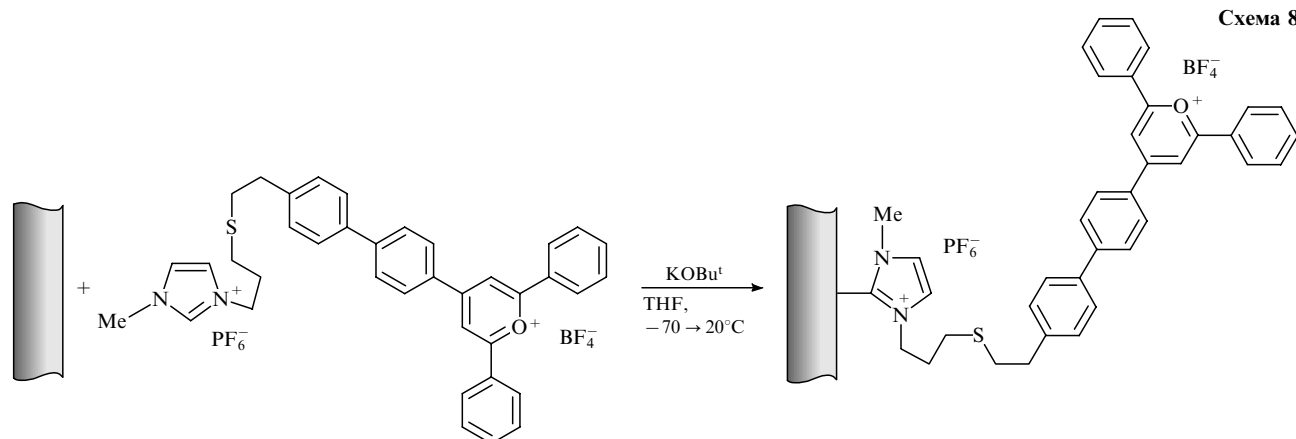
Карбоксилированные многослойные УНТ, дополнительно модифицированные полупроводниковыми соединениями, в частности наноструктурированными ионными комплексами цинка $Zn(NH_3)_4^{2+}$, присоединенным по связи $C-N$, обладают сильной люминесценцией.¹⁰⁵

Авторы работы¹⁰⁶ гидроксильновали многослойные УНТ методом, предложенным ранее для однослойных УНТ,¹⁰⁷ т.е. путем механохимической обработки с твердым КОН в шаровой мельнице. Водные дисперсии многослойных УНТ с группами OH на поверхности, играющих важную роль в процессе нелинейного светорассеяния, оказались существенно эффективнее в качестве светозащитных фильтров по сравнению с дисперсиями C_{60} и $C_{60}(OH)_n$, а также немодифицированных и карбоксилированных многослойных УНТ. Полученные результаты позволили авторам рекомендовать гидроксильноированные трубки для применения в оптических защитных устройствах.

Нанотрубки, содержащие до 6.8 мас.% пирилевых хромофорных групп, получены взаимодействием имидазолие-

§ Проведение сложного химического процесса в одну стадию в одном реакторе без выделения промежуточных продуктов.

¶ Сополимер тетрафторэтилена с перфторированным виниловым эфиром сульфэтоксипропиленоксида.



вого производного 2,4,6-трифенилпиридийтетрафторбората с поверхностью однослойных УНТ, обработанных *трет*-бутилатом калия (схема 8).¹⁰⁸ Функционализированные таким образом индивидуальные однослойные УНТ исследованы методами атомно-силовой микроскопии, термогравиметрии, а их растворы в D₂O (2.6 мкг·мл⁻¹) — комплексом оптических и спектроскопических методов, также изучены их спектры флуоресценции и эмиссии в ближней ИК-области.

После ковалентного присоединения групп SO₂OH (до 20%) к однослойным УНТ при обработке серной кислотой при 300°C они стали растворяться в воде, этаноле, ДМФА.¹⁰⁹ С учетом высокой кислотности поверхностных функциональных групп новый материал рекомендован в качестве твердого кислотного катализатора. Кроме того, сульфированные однослойные УНТ обладают высокой проводимостью и проявляют свойства суперпарамагнетиков.

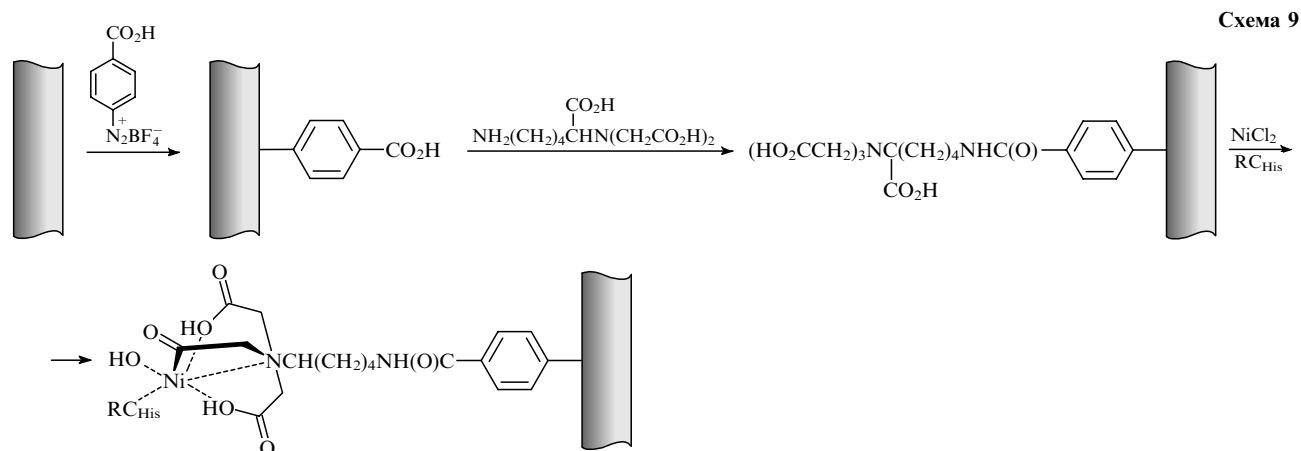
Для функционализации УНТ, а также нановолокон из оксидов металлов эффективными оказались олово- и кремнийорганические реагенты — гексадецилтриметоксисилан, дибутилдиметоксиоловооксид и триоктилоловохлорид.¹¹⁰ Наноматериалы, обработанные этими веществами, в том числе многослойные УНТ, образуют стабильные дисперсии в CCl₄ и в толуоле.

Выше упоминалось, что функциональные группы могут быть непосредственно связаны с поверхностью УНТ, либо присоединены к ней через линкер — как правило, углеводородную цепь или ароматическую структуру. Примером ис-

пользования первого варианта присоединения может служить функционализация однослойных УНТ противоопухолевым препаратом *цис*-платином (*цис*-диаминодихлорплатиной).¹¹¹ Предполагается, что модифицирование такого продукта позволит повысить эффективность действия и снизить токсичность препарата.

В некоторых случаях необходимо использовать только второй вариант, например, для обратимого связывания белка с поверхностью индивидуальных однослойных УНТ без потери его активности с целью создания новых фотovoltaических биоконструкций, необходимых в биологических исследованиях.⁵⁶ Так, однослойные УНТ, карбоксилированные путем взаимодействия с 4-карбоксибензолдиазонийтетрафторборатом, после амидирования трикарбоновой аминокислотой — *N*_α,*N*_α-бис(карбоксиметил)-L-лизин-гидратом — в присутствии хлорида никеля способны обратимо связывать меченные гистидином реакционные центры белка, выделенного из *Rhodobacter sphaeroides*, с сохранением активности белка (схема 9). Одностенные УНТ, содержащие карбоксильные группы, непосредственно связанные с поверхностью, такой способностью не обладают. Описанным способом получен иммобилизованный фермент.

Успешное модифицирование достигается при взаимодействии суспензии однослойных УНТ в жидком аммиаке в присутствии амида лития с дидодецил- и дифенилсульфидами, а также с дибензилдисульфидом.¹¹² Авторы считают, что в результате передачи электронов от амида лития к



RCHis — белок, меченный гистидином.

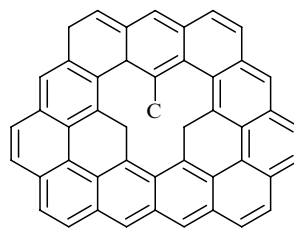
однослойным УНТ последние приобретают достаточно большой отрицательный заряд, и кулоновское отталкивание приводит к их полной дезагрегации. В последующей реакции с сульфидами образуются связи углеводородных заместителей с УНТ, а при взаимодействии с дибензилдисульфидом бензильные группы соединяются с УНТ через атом серы.

В работе¹¹³ предложена новая стратегия обратимой химической функционализации однослойных УНТ с использованием высококипящих аминов (диэтиленetriамина, триэтилентетрамина, тетраэтиленпентамина и пентаэтиленгексамина). Реакцию проводили в автоклаве при 500°C в присутствии мелкодисперсного кобальта в качестве катализатора. Авторы расчетным путем (*ab initio*, DFT) установили возможность химической сорбции водорода на поверхности однослойных УНТ, характер образующихся связей и их преобладающую геометрию при различной степени гидрирования. Количественно оценены влияние водорода на расстояние между трубками и энергия их взаимодействия друг с другом. Ван-дер-ваальсово взаимодействие в гидрированных трубках существенно уменьшается, при обработке ультразвуком они образуют устойчивые дисперсии в метаноле, этаноле, хлороформе, бензоле. После отжига при 800°C структура таких трубок восстанавливается (потеря массы составляет ~8%), но пучки трубок становятся менее плотными по сравнению с пучками исходных однослойных УНТ.

2. Замечания к разделу II.1

При ознакомлении с работами по химическим превращениям УНТ в ряде случаев возникают вопросы, практически не рассматриваемые в литературе. Механизм наиболее распространенной реакции — окисления с образованием карбоксильных групп, непосредственно связанных с боковой поверхностью УНТ, — представляется неясным. Речь идет о том, откуда берется атом углерода в этой карбоксильной группе. Если этот атом изначально принадлежал бездефектному участку УНТ, то для образования карбоксильной группы требуется разорвать две связи C—C, появившийся бирадикал может замкнуться в пятичленный цикл, а рядом с ним сформируется большая «дыра» — десятичленный цикл. Такой дефект в стенке трубки приведет к сильному искажению ее цилиндрической формы. Реакционная способность поверхности УНТ в этом месте должна существенно возрасти, что неизбежно приведет при наличии сильного окислителя к дальнейшему разрастанию получившегося дефекта с большей скоростью, чем окисление нетронутого участка поверхности. (Не исключено, что именно таков механизм «растегивания» многослойных УНТ в графеновые лентцы под действием смеси серной кислоты с перманганатом калия при комнатной температуре.¹¹⁴)

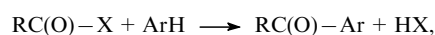
Если же формирование карбоксильных групп при окислении происходит на изначально существующих дефектах структуры, то никаких сведений о природе таких дефектов обычно не приводится, если не считать работу¹⁴, в которой предполагается невероятный дефект в виде свободно висящего атома углерода, связанного лишь с одним атомом углерода решетки, и большой «дыры» в стенке трубки в виде 12-членного цикла.



Теоретически изучены некоторые типы дефектов, приводящие к искажению поверхности и появлению изломов.⁴⁰ Такие дефекты чрезвычайно редко наблюдают на электронных микрофотографиях как нативных, так и окисленных УНТ. Не исключено, что одним из источников атома углерода для формирования карбоксильных групп могут быть промежуточные активные частицы, образующиеся при окислении либо аморфного углерода, присутствующего в виде примеси к УНТ, либо дефектных УНТ. (Конечные продукты окисления — CO и CO₂ — обнаружены при озонолизе УНТ.⁵²)

Наиболее обоснованными представляются выводы, сделанные в работе¹¹⁵. В результате тщательного фракционирования и изучения продуктов окисления однослойных УНТ концентрированной азотной кислотой при 100°C обнаружено, что в первую очередь окисляются частицы аморфного углерода, всегда присутствующие в УНТ сразу после синтеза. При этом образуются карбоксилированные углеродные фрагменты, способные к эффективному нековалентному взаимодействию с поверхностью УНТ. Такие фрагменты могут быть отделены от практически неизменных однослойных УНТ, а при смешении их дисперсий структура «карбоксилированных однослойных УНТ» восстанавливается. С учетом этого логичнее было бы отнести процессы окисления к нековалентному модифицированию УНТ и рассматривать их в следующем разделе.

Также непонятен химизм реакций ацилирования УНТ в присутствии смеси ПФК с P₂O₅.^{93,94} Обычно реакции этого типа относятся к реакциям замещения и протекают по схеме



X — галоген, чаще всего Cl, либо группа OH.

Однако в структуре УНТ атома водорода нет, и замещение по такой схеме невозможно. Если же в этих условиях в качестве промежуточных участвуют активные частицы катионного типа (например, RC(O)⁺), способные присоединяться к УНТ, то помимо кетонных групп RC(O) функционализированные трубки должны содержать эквивалентное количество других групп, скорее всего гидроксильных.

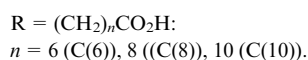
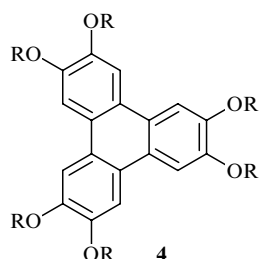
3. Нековалентное модифицирование поверхностно-активными веществами

Для получения стабильных дисперсий (солюбилизации) УНТ кроме химического модифицирования используют способность многих низкомолекулярных соединений эффективно сорбироваться на поверхности УНТ за счет нековалентных взаимодействий. В работе¹¹⁶ измерены константы равновесия сорбции поверхностью многослойных УНТ ряда ароматических соединений, как конденсированных (нафталина,

антрацена, фенантрена, пирена), так и замещенных бензолов (нитробензола, ди- и тринитробензола, хлорбензола, *N,N*-диметиланилина), а также пиридина, хинолина, изохинолина. Значения констант равновесия коррелируют с данными расчетов энергии взаимодействия перечисленных соединений с однослойными УНТ, хотя тенденция к линейной зависимости «ограничена». Электронодефицитные ароматические системы образуют более прочные комплексы, чем электронообогатненные. Как будет показано ниже, именно способность сорбировать соединения, содержащие определенные группировки (чаще всего ароматические), используется для нековалентного модифицирования УНТ не только низкомолекулярными веществами, но и полимерами.

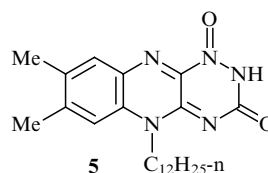
Для придания УНТ способности хорошо диспергироваться в воде и в полярных растворителях обычно применяют ПАВ и ультразвуковое воздействие до или во время обработки. Широко используют нейтральные (Тритон X-100 — октилфенолэтоксилат 4- n - $C_8H_{17}C_6H_4$. $.(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \approx 9.5$),^{24, 117, 118} анионные (додецилсульфат натрия,^{24, 119–121} додецилбензолсульфонат натрия¹¹⁹) и катионные ПАВ (триметилцетиламмонийбромид).^{122, 123}

Недавно для солубилизации однослойных УНТ предложены новые ПАВ — амфифильные соединения **4** на основе трифенилена^{124, 125}



Данная структура была выбрана с учетом того, что благодаря своей ароматической природе и геометрическим параметрам она способна к сильному π – π -взаимодействию с поверхностью нанотрубок. Одностенные УНТ эффективно диспергируются в D_2O при использовании C(10) в виде натриевой соли. Отмечается, что одинаково успешное разрушение агрегатов таких трубок под действием последнего ПАВ и ДБСН достигается за счет порционного добавления реагентов в сочетании с длительной обработкой водной дисперсии ультразвуковым излучением умеренной силы. Авторы считают, что в этих условиях образуется дисперсия индивидуальных трубок, поскольку наблюдается достаточно интенсивная фотолюминесценция растворов даже без центрифугирования для осаждения агрегатов УНТ. В то же время дисперсии, полученные в присутствии C(10), в отличие от ДБСН, остаются стабильными при добавлении метанола вплоть до содержания 70% и устойчивы к концентрированию и лиофильному высушиванию. Результаты исследования фотолюминесценции показали также, что C(10) и C(8) солубилизируют преимущественно УНТ большего диаметра, чем C(6). Авторы полагают, что новые ПАВ более прочно удерживаются на поверхности УНТ за счет одновременного π – π -взаимодействия и гидрофобного взаимодействия алифатических цепей.

Способность сопряженных конденсированных полициклических структур к сильному взаимодействию с поверхностью УНТ использована в исследовании¹²⁶. Плотное обволакивание однослойных УНТ «шубой» из 7,8-диметил-10-додецилоаллоксазина (**5**, фламина F(12))



не только способствует интенсификации диспергирования нанотрубок в толуоле, но и приводит к вытеснению с их поверхности сорбированного кислорода. Используя это, можно существенно улучшить оптоэлектронные характеристики однослойных УНТ.

Гидроксильрованные многослойные УНТ адсорбируют биогенные ароматические амины из водных растворов за счет электростатического взаимодействия и взаимодействия π -систем УНТ и аминов.¹²⁷ Это свойство нанотрубок можно использовать для повышения чувствительности электрохимических сенсоров.

Поведение УНТ в жидких средах определяется природой и концентрацией ПАВ, ионной силой раствора и морфологией трубок.

Зависимости фотоэмиссионной эффективности водных «растворов» однослойных УНТ от типа и концентрации диспергаторов и концентрации нанотрубок ($c_{УНТ}$) проанализированы в публикации¹²⁸. Были изучены следующие ПАВ: додецилсульфат, ДБСН и холат натрия, а также некоторые олигомеры.

Влиянию ионной силы раствора и морфологии трубок до последнего времени практически не уделялось внимания. Не исследовали и распределения УНТ по геометрическим параметрам в дисперсии и в осадке. Лишь авторы работы¹¹⁸, впервые изучив водные дисперсии многослойных УНТ, стабилизированные Тритоном X-100, убедительно показали, что распределения по длине и диаметру трубок, перешедших в дисперсию, заметно отличаются от распределений по этим параметрам трубок, оставшихся в осадке. Для УНТ в дисперсии найдена функциональная связь между диаметром и отношением длины к диаметру. Электронно-микроскопическое исследование «растворимого» продукта продемонстрировало, что каждая многослойная УНТ заключена в мицеллярную оболочку довольно большой толщины. На основании результатов работы авторы сделали вывод, что все приведенные ранее в литературе величины растворимости УНТ относятся лишь к их конкретному набору и не имеют четкого смысла без указания распределений трубок по длине и диаметру, а для многослойных трубок — и по числу слоев.

Отмечена также сильная зависимость свойств дисперсий однослойных УНТ от внешних условий, в частности от состава и pH среды,¹¹⁹ однако авторам удалось стабилизировать характеристики дисперсий (а именно, параметры люминесценции) в широком интервале значений pH, используя сочетание двух ПАВ — ДБСН и поливинилпирролидона (ПВП).

Диспергирующее действие ПАВ и, особенно, стабильность образовавшейся дисперсии определяются его природой (структурой), проявляющейся в способности адсорбироваться на поверхности УНТ.¹²⁹ Чем эта способность выше, тем стабильнее дисперсия даже при очень низких концентрациях ПАВ. Изучено влияние ряда факторов на взаимодействие УНТ–адсорбат, в частности природы адсорбата и функциональных групп в его молекулах и на поверхности однослойных УНТ, в сопоставлении с взаимодействием тех же соединений с поверхностью графита.¹³⁰ Найдено, что способ-

ность 1,3-дихлорбензола, 2,4-дихлорфенола и нафталина сорбироваться (в расчете на единицу поверхности) слабо зависит от типа сорбента, в то время как сорбция 2-нафтола и, особенно, 1-нафтиламина резко возрастает при переходе от графита к однослойным УНТ. При этом 1-нафтиламин заметно лучше сорбируется на поверхности окисленных трубок, чем неокисленных.

Под влиянием ПАВ и растворителей электронная структура УНТ может существенно перестраиваться, что наблюдается, в частности, при использовании таких эффективных диспергаторов, как додецилсульфат натрия.¹³¹ Перестройка обусловлена наличием в молекулах диспергатора или растворителя групп, способных индуцировать постоянный (либо наведенный) дипольный момент, под действием которого происходит перенос заряда между адсорбатом и УНТ, изменяющий их электронную структуру. До сих пор этому вопросу уделялось мало внимания. В работе¹³² впервые экспериментально и расчетным путем (методы *ab initio*, в приближении DFT–LDA) изучено адсорбционное поведение дисперсантов, частичный перенос заряда и электронные свойства трубок в системе однослойные УНТ–хлороксанионы с атомами хлора в различном состоянии окисления. Авторы пытались перестроить электронную структуру УНТ с помощью адсорбата. Результаты работы свидетельствуют о том, что такая перестройка возможна. Показано, что в дисперсиях (растворитель — *N*-метилпирролидин-2-он (НМП)) однослойные УНТ с металлической проводимостью окисляются перхлоратом натрия уже при низких его концентрациях, в то время как полупроводящие трубки заметно окисляются лишь при высокой концентрации, при этом наблюдается слабая физическая сорбция соли. Сорбция солей, содержащих атом хлора в низкой степени окисления (в частности, гипохлорита натрия), наоборот, носит характер хемосорбции, происходит допирование трубок электронами. Перестройка электронной структуры трубок отражается на их проводимости и проявляется в изменениях интенсивности и сдвигов полос в спектрах КР.

Также впервые экспериментально продемонстрирована возможность перестройки электронной системы однослойных УНТ в нужном направлении путем подбора основы молекулы растворителя и электроноакцепторных или электронодонорных групп в ней (ароматические соединения — анилин, бензол, нитробензол — или алифатические — бутиламин, гексан, нитрометан и др.).¹³³ Поскольку влияние природы растворителя при использовании дисперсантов часто является дискуссионным, эффект растворителя определяли в отсутствие ПАВ. Ароматические растворители значительно сильнее влияют на электронную структуру трубок, чем алифатические. Электроноакцепторные группы легко оттягивают электроны трубок с металлической проводимостью и лишь незначительно от полупроводниковых однослойных УНТ. Результатом изменения электронной структуры трубок под действием ПАВ может стать (и становится) существенное увеличение проводимости. Предложенный подход позволяет значительно повысить эффективность действия различных адсорбатов путем выбора подходящего растворителя.

В связи с крайней чувствительностью проводимости к условиям работы УНТ изучаются ее зависимости от температуры, УФ-облучения, действия кислорода.¹³⁴ Исследование транспортных свойств УНТ связано не только с надеждами на будущее применение — в настоящее время однослойные УНТ «работают» лучше традиционных прозрачных в ИК-спектре проводящих материалов.¹³⁵

Для успешного использования электронных свойств УНТ необходимы трубки какого-то одного типа проводимости, однако большинство способов синтеза приводит к получению смесей УНТ с разной проводимостью. Одним из методов разделения трубок по признаку проводимости является их диспергирование раствором в хлороформе тетраметилсульфона и тетрафторбората нитрония. Последний реагент диссоциирует на ионы BF_4^- и NO_2^+ . При изучении особенностей адсорбции образовавшихся анионов и катионов на поверхности УНТ обоих типов проводимости авторы работы¹³⁶ выяснили некоторые тонкие детали адсорбционного механизма разделения и объяснили полученные ранее экспериментальные результаты.

Для разделения использовали также избирательное взаимодействие однослойных УНТ, суспендированных в НМП, с ковалентно модифицированной поверхностью кремнезема.¹³⁷ На поверхности с аминогруппами сорбируются трубки с полупроводниковой, а на поверхности с фенильными группами — с металлической проводимостью.

В некоторых публикациях утверждается, что эффективное диспергирование однослойных УНТ возможно без использования ПАВ: «раствор» индивидуальных трубок ($c_{\text{УНТ}}$ до $30 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$) получали только в результате ультразвуковой обработки суспензии в НМП.¹³⁷

Солюбилизация УНТ без использования традиционных ПАВ описана в публикации¹³⁸. Показано, что однослойные УНТ в присутствии дибензо-18-краун-6-эфира под действием Na-амальгамы образуют комплексы $[\text{Na}(\text{дибензо-18-краун-6})]_n$ – УНТ, хорошо растворимые в CH_2Cl_2 и в ДМФА, а также обладающие заметной растворимостью в гексане, толуоле и спиртах.

В качестве альтернативы органическим дисперсантам предложено¹³⁹ использовать смеси многослойных УНТ со слоистыми силикатами. Такие смеси, полученные растиранием компонентов, имеют мицеллярную структуру и хорошо растворяются в воде, ДМФА и этаноле. Авторы постулировали и косвенно подтвердили возможный механизм улучшения диспергируемости в присутствии силикатов. Рассматриваемые смеси ($c_{\text{УНТ}} = 0.5\text{--}2.0 \text{ мас.}\%$) ингибируют горение полимерных пленок из полистирола (ПС), ПММА, композита ПС–ПММА эффективнее, чем традиционные огнезащитные добавки при сохранении механических свойств полимеров.¹⁴⁰

Характер распределения молекул ПАВ на поверхности УНТ до сих пор не вполне ясен. В работе¹⁴¹ на примере системы додецилсульфат натрия – однослойные УНТ методом малоуглового рассеяния нейтронов получены структурные данные, опровергающие представления об образовании цилиндрических мицелл ПАВ, по оси которых расположены УНТ. Также маловероятно формирование полусферических мицелл, а наиболее вероятным авторы считают случайное распределение молекул ПАВ на поверхности трубок.

Природа связей между УНТ и низкомолекулярными агентами, включая ПАВ, в случае нековалентных взаимодействий не всегда ясна. Поэтому любое исследование, проливающее свет на эту проблему, представляет интерес. Так, авторами статьи¹⁴² теоретически изучено связывание однослойных УНТ с различными аминокислотами, их солями и амидами. На основании расчетов (*ab initio*, метод BLYP/DND–DFT) электронных плотностей, длин связей и валентных углов в получающихся структурах авторы пришли к выводу, что между компонентами имеет место дальнотействующее дисперсионное взаимодействие. Показано, что аргинин, цистеин, аланин и аспарагин образуют наиболее

прочные комплексы с однослойными УНТ «креслообразной» структуры. В то же время энергия взаимодействия с «зигзагообразными» трубками невелика. Подобного рода расчеты полезны для понимания механизма формирования кластеров УНТ и белковых молекул (полипептидов), состоящих из остатков аминокислот.

Из рассмотренных выше публикаций следует, что модифицирование УНТ с помощью ПАВ не только приводит к разрушению агрегатов и обеспечивает «растворимость», но и изменяет электронную структуру и, соответственно, электропроводящие, оптические, люминесцентные свойства трубок, способствуя тем самым расширению областей их применения. Кроме того, с помощью ПАВ возможно разделение УНТ по типу проводимости.

Тем не менее при выборе метода модифицирования следует принимать во внимание, что каждый метод имеет свои достоинства и недостатки. Так, ПАВ во многих случаях эффективно снижают межтрубное взаимодействие, но не способны проникать внутрь пучков. Альтернативой в таких случаях может стать химическая функционализация. Однако такие способы функционализации, как обработка сильными окислителями (или солями арилдиазония), по мнению некоторых авторов, являются слишком жесткими. Под действием сильных окислителей не только разрушаются торцевые «шапочки», но и укорачиваются трубки, при этом уменьшается аспектное отношение. Чем жестче метод модифицирования, тем большим изменениям, точнее нарушениям, подвергается электронная структура УНТ, вплоть до разрушения системы сопряжения.

В то же время диспергирование УНТ под действием ПАВ приводит к тому, что некоторые их свойства становятся весьма чувствительными к характеристикам дисперсионной среды, а это может ограничивать области применения таких дисперсий. В частности, это относится к фотолюминесценции полупроводниковых однослойных УНТ, зависящей от концентрации ПАВ, pH среды, содержания солей в буферных растворах.¹¹⁹ Под действием ультразвукового излучения УНТ также могут укорачиваться и разрушаться, причем возможны нежелательные реакции между трубками и средой.¹⁴³

Выбор метода солубилизации УНТ зависит от того, какие свойства нужно придать или улучшить в каждом конкретном случае. Так, обработка ПАВ неприемлема при использовании материалов, содержащих УНТ, для изготовления оптоэлектронных устройств по обычным технологиям. Авторы статьи¹⁴⁴ отказались от применения ПАВ и предпочли для указанных целей этерификацию карбоксилированных по концам однослойных УНТ путем проведения последовательных реакций с тионилхлоридом и *n*-пентильовым спиртом. Это позволяет получать стабильные дисперсии в толуоле с концентрацией трубок до $3.6 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Интересные результаты получены при сравнении диспергируемости и проводимости многослойных УНТ в силиконовом эластомере после обработки трубок ПАВ (гексадецилтриметил-аммонийбромидом) и после химической прививки γ -аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС).¹²² Оба метода обработки способствуют получению стабильных дисперсий, но пары УНТ–ПАВ и УНТ–АПТЭС проявляют различные транспортные свойства и неодинаковую чувствительность проводимости к температуре и давлению. Комбинируя эти две дисперсии в разных соотношениях, можно управлять электрическими свойствами композита.

Высоколюминесцентные суспензии индивидуальных однослойных УНТ, стабильные при pH от 1 до 11, а также в

буферах с высокой концентрацией солей, удалось получить, соединив УНТ, предварительно суспендированные традиционными ПАВ с поливинилпирролидоном, который может быть получен полимеризацией мономерного винилпирролидона *in situ* на поверхности мицелл однослойных УНТ–ПАВ.¹¹⁹

Оригинальный, по мнению авторов, способ использования ПАВ для получения гомогенных стабильных суспензий индивидуальных однослойных УНТ в полярных растворителях предложен в работе¹⁴⁵. Процесс состоит из трех стадий: 1) диспергирование УНТ в воде с триметилщетиламмоний-4-винилбензоатом (катионным ПАВ), имеющим полимеризационноспособный противоион; 2) фиксация моно слоя ПАВ на поверхности УНТ путем *in situ* свободно-радикальной полимеризации противоионов без образования ковалентных связей ПАВ с поверхностью трубок; 3) лиофильная сушка дисперсии для получения порошка обработанных однослойных УНТ. По окончании второй стадии трубки хорошо диспергируются в воде и низших спиртах (до *n*-бутилового спирта), порошок после третьей стадии также хорошо диспергируется в тех же растворителях без образования агрегатов и сеток. Однако следует отметить, что описанная процедура во многом аналогична опубликованной ранее методике получения композиции однослойных УНТ–поливинилпирролидон,¹¹⁹ также не сопровождающейся ковалентным связыванием модификатора.

III. Модифицирование углеродных нанотрубок полимерами. Полимерные нанокомпозиты первой группы

Как отмечено во Введении, модифицирование УНТ полимерами — это путь создания нанокомпозитов первой группы, в которых ведущим компонентом являются нанотрубки, а полимер служит модификатором, влияющим на их характеристики. Такие нанокомпозиты могут формироваться как за счет ковалентного, так и нековалентного связывания макромолекул с УНТ; их предполагается использовать в медицине, биологии, приборостроении, химической технологии, а также для получения композитов второй группы.

1. Функционализация полимерами

Для ковалентного связывания УНТ с макромолекулами во многих случаях используют нанотрубки, функционализированные низкомолекулярными соединениями.

а. Водорастворимые полиэфиры

Макромолекулы полиэтиленгликоля (ПЭГ) различной молекулярной массы авторы работы¹⁴⁶ ковалентно присоединили к многослойным УНТ с ОН-группами на поверхности (связующий агент — толуиленидиизоцианат). Нанокомпозиты использовали для синтеза комплексов включения с α -циклодекстрином, представляющих интерес для биомедицинских приложений.

Описанное ранее присоединение к УНТ аминов использовано для функционализации однослойных УНТ олигомерами ПЭГ с концевыми аминогруппами.⁴¹ Оказалось, что кинетика этой реакции «чувствительна» к диаметру трубок. Это позволило путем многократной обработки исходной смеси олигомером с отделением на каждой стадии растворимой и нерастворимой составляющих фракционировать

трубки по их диаметрам. В то же время природа однослойных УНТ (трубки с металлической проводимостью или полупроводники) не влияет на процесс фракционирования.

Установлено,¹⁴⁷ что водорастворимые однослойные УНТ, к которым привит ПЭГ, способны к связыванию соединений, содержащих π -сопряженные ароматические структуры, в частности противоопухолевого препарата доксорубина, а также флуоресцеина. Количество связанного реагента можно контролировать, варьируя pH. Однако прочность π -комплексов зависит от диаметра трубок, что позволяет контролировать скорость высвобождения реагента, подбирая соответствующую фракцию трубок. Это может быть использовано и для так называемого фракционирования функционализацией.

Простой способ ковалентного модифицирования предложен в работе¹⁴⁸: этерификация карбоксилированных многослойных УНТ взаимодействием с ПЭГ в присутствии дициклогексилкарбодиимида. Полученные трубки использованы в качестве основы для высокочувствительных селективных газовых сенсоров.

В ряду исследований по модифицированию многослойных УНТ, содержащих карбоксильные или хлорангидридные группы, функциональными полимерами или олигомерами можно отметить также их обработку полиэтиленоксидом (ПЭО) с одной концевой аминогруппой.¹⁴⁹ Полученные композиты содержат до 40% ПЭО и отличаются хорошей диспергируемостью в полярных растворителях, в частности в воде, метаноле, ДМФА, причем их характеристики мало зависят от молекулярной массы ПЭО (от 1000 до 2000) и от вида исходных функциональных групп (C(O)OH или C(O)Cl).

В работе¹⁵⁰ различные гетероцепные алифатические полимеры с концевыми гидроксильными группами, содержащие карбонатные группы в основной цепи, прививали к хлорацелированным многослойным УНТ. Из четырех использованных поликарбонатов разного строения только один сополимер — поли(пропиленоксид)(диоксид углерода)(ϵ -капролактон) оказался пригоден для получения водорастворимого композита с многослойными УНТ. Предполагается исследовать полученные нанокompозиты на предмет возможности их использования для создания растворимых в воде лекарственных препаратов.

б. Биополимеры

В качестве сорбента для аффинной хроматографии белков, в частности для очистки иммуноглобулина G, предложены многослойные УНТ, функционализированные следующим образом. Трубки после очистки обрабатывали АПТЭС, затем аминогруппы амидировали янтарным ангидридом, переводя их в карбоксильные, к которым непосредственно или через дополнительные линкеры присоединяли белок А, способный обратимо связывать антитела.¹⁵¹

Непосредственное ковалентное связывание фермента с поверхностью многослойных УНТ рассмотрено в работе¹⁵² на примере самокатализируемой этерификации карбоксилированных трубок липазой. Полученный биокомпозит хорошо растворяется в обычных органических растворителях (тетрагидрофуране, диметилформамиде, хлороформе); возможно его применение в биокатализе и для создания биосенсоров.

В работе¹⁵³ описан композит на основе многослойных УНТ, к которым ковалентно присоединен содержащий

бис(дифосфин)никель активный центр, моделирующий активный центр гидрогеназы. Показано, что этот композит проявляет высокую каталитическую активность в качестве катодного материала в протонообменных мембранах, как при восстановлении ионов водорода в разбавленной серной кислоте, так и при окислении водорода, причем обеспечивает плотности тока, близкие к наблюдаемым для материалов на основе гидрогеназы.

в. Дендримеры

Взаимодействием однослойных и многослойных УНТ, содержащих аминогруппы, с дендримерами второй генерации на основе карбоксилсодержащего цианодифенила, получены ковалентные нанокompозиты УНТ–дендример, способные к дальнейшему модифицированию за счет превращений многочисленных концевых нитрильных групп (схема 10).¹⁵⁴ Аминогруппы на поверхности нанотрубок формировали по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения азометинилидов, получаемых *in situ* конденсацией α -аминокислоты, содержащей защищенную аминогруппу, с формальдегидом, с последующим снятием защиты. Авторы утверждают, что такой способ модифицирования в наименьшей степени нарушает электронную систему УНТ. Степень прививки дендримеров на многослойные УНТ оказалась существенно выше, чем на однослойные.

Модифицирование карбоксилированных УНТ путем прививки полиамидаминного дендримера повышает растворимость УНТ, особенно в воде, за счет большого числа концевых аминогрупп.¹⁵⁵ Модифицированные таким образом трубки использованы для создания двухферментных высокочувствительных биосенсоров для обнаружения микроконцентраций глюкозы.

Описаны¹⁵⁶ синтез и свойства наногибридов многослойных УНТ–поликатионные дендримеры, которые можно использовать для создания комплексов с лекарственными веществами. Такие комплексы могут служить «переносчиками» лекарств к клеткам.

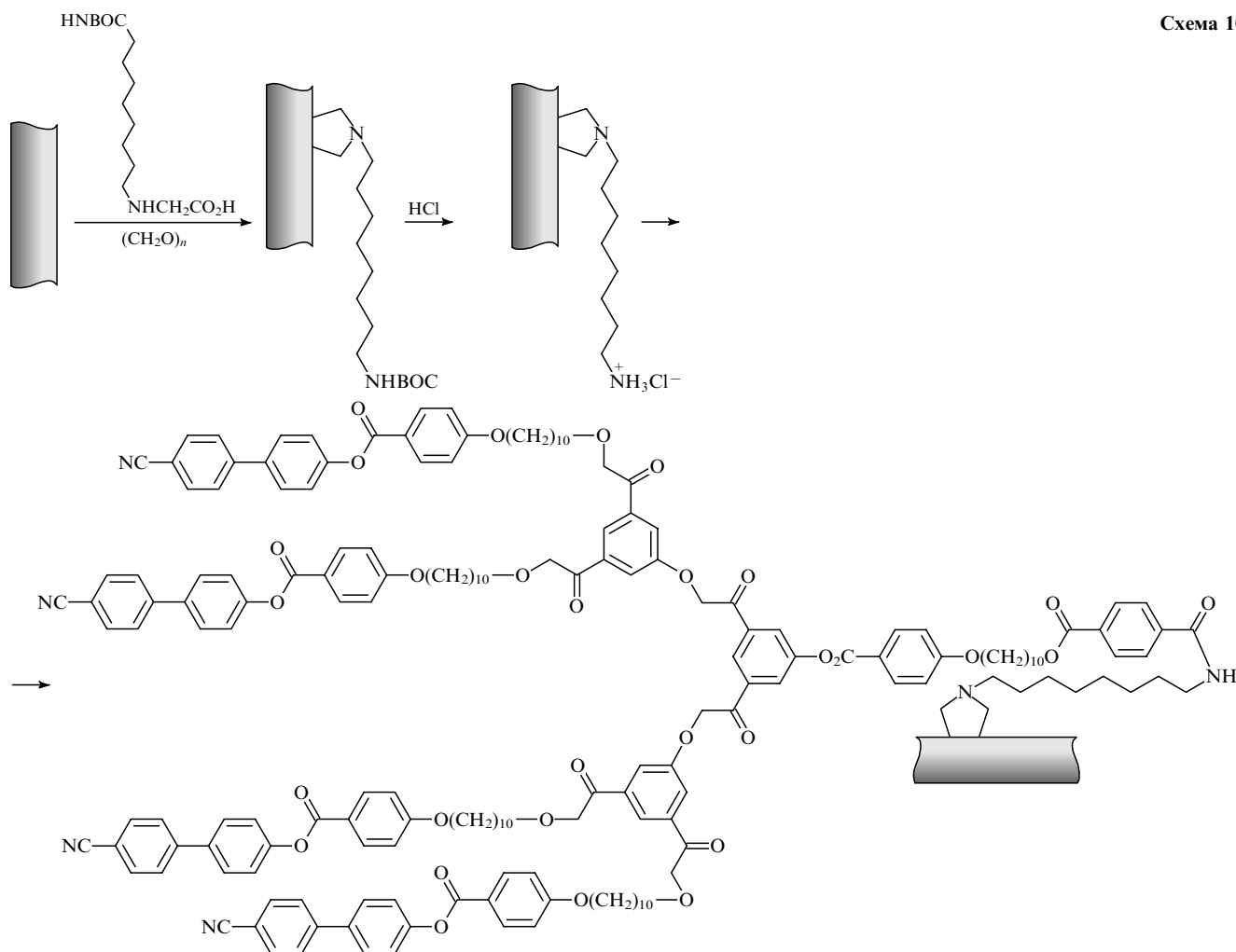
г. Другие полимеры

Эффективное модифицирование карбоксилированных многослойных УНТ достигается путем их амидирования гексаметилендиаминном с последующим взаимодействием с сульфированным поли(эфир-эфир-кетон).¹⁵⁷ Спектроскопическими методами и методом трансмиссионной электронной микроскопии показано, что многослойные УНТ после обработки покрыты слоем ковалентно связанного полимера.

Для получения сеток многослойных УНТ, пригодных для работы в электронных схемах, карбоксильные группы окисленных трубок превращали в хлорангидридные, а затем обрабатывали полиаминами, полученными взаимодействием 1,2-диаминопропана с альтернативными поликетонами.¹⁵⁸ Таким способом на многослойные УНТ удается привить до 40% полиамина. Полученные продукты, будучи сшитыми, плохо растворяются в воде и органических растворителях, в отличие от продуктов обработки низкомолекулярными диаминами.

Для электрокаталитического окисления метанола рекомендованы эффективные катализаторы на основе Pt, нанесенные на поверхность многослойных УНТ, функционализированных путем термически инициированной свободно-ра-

Схема 10



дикальной полимеризации тетрафторбората 1-винил-3-этил-имидазола.¹⁵⁹ Ионный полимер вводит на поверхность трубок большое число положительно заряженных и равномерно распределенных функциональных групп. Они препятствуют агрегированию УНТ, способствуют образованию их стабильной дисперсии в воде, а также равномерному распределению, стабилизации и закреплению наночастиц платины на трубках.

Углеродные нанотрубки могут быть не только объектом модифицирования полимерами или олигомерами, но и выступать в качестве активного компонента реакционной смеси. Например, в работе¹⁶⁰ показано, что однослойные и многослойные УНТ способны служить матрицей для региоселективной окислительной полимеризации фенола в присутствии пероксидазы. В результате получают олигомеры с $M_n \approx 2000$ и индексом полидисперсности 1.3–1.6, содержащие ~90% термостойких оксифениленовых структур (ОФО). Выход олигомера увеличивается с повышением концентрации УНТ и с усилением их способности к сольватации фенолом, а именно, при переходе от нефункционизированных многослойных УНТ к гидроксильрованным и карбоксильрованным; выход олигомеров на однослойных УНТ выше, чем на многослойных. В этой же работе взаимодействием карбоксильрованных многослойных УНТ с гидрохиноном получены гидроксифенильные производные, которые участвуют в реакции окислительной полимеризации фенола с образованием трубок с привитыми олигофеноль-

ными цепями. Установлено, что нанотрубки заметно влияют на термостабильность ОФО — в условиях термогравиметрического анализа наиболее интенсивная деструкция трубок, связанных с ОФО, происходит при $\sim 640^\circ\text{C}$, а в случае несвязанного ОФО — при 594°C .

Помимо экспериментальных исследований проводятся работы по моделированию ковалентного связывания полимеров с УНТ. В частности, с помощью методов молекулярной механики изучено взаимодействие трехслойных УНТ с «винилэфирным эпоксиполимером», рассчитаны механические свойства получаемого композита и установлено, что ковалентное связывание полимера приводит к значительному перераспределению приложенной к матрице нагрузки, особенно если нагрузка действует в направлении, перпендикулярном осям трубок.¹⁶¹

Методом молекулярно-динамического моделирования показано, что с увеличением количества химических связей между вертикально расположенными нанотрубками и силиконовой матрицей, а также с уменьшением длины цепей функциональных групп увеличивается межфазная адгезия и повышается межфазная теплопроводность.¹⁶² Используя этот же метод, авторы статьи¹⁶³ установили, что многослойные УНТ более предпочтительны, чем однослойные УНТ, в качестве усилителей нанокомпозитов, так как их свойства менее чувствительны к размерам дефектов стенок, а при одних и тех же размерах дефектов имеют большую прочность.

2. Нековалентное модифицирование

а. Водорастворимые полимеры

Водные суспензии индивидуальных полупроводниковых однослойных УНТ, полученные диспергированием в присутствии ДБСН, стабилизировали добавкой либо ПВП, либо полимера, полученного полимеризацией винилпирролидона на мицеллах УНТ–ПАВ без образования ковалентных связей полимер–УНТ.¹¹⁹ Индивидуальный характер однослойных УНТ в их устойчивых дисперсиях, проявляющих высокую интенсивность люминесценции в широком диапазоне pH, установлен по спектрам люминесценции и методами атомно-силовой микроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии.

Водные дисперсии индивидуальных однослойных УНТ, покрытых полимерной оболочкой без образования ковалентных связей, получены в упомянутой выше работе¹⁴⁵ в присутствии 4-винилбензоата триметилцетиламмония с его последующей полимеризацией. Растворимость обусловлена наличием водородных связей растворителя с полимерным монослоем на поверхности нанотрубок. Об отсутствии ковалентных связей полимера с поверхностью УНТ свидетельствует неизменность спектров поглощения в ближнем ИК-диапазоне.

Авторы работы¹⁶⁴ применили водорастворимый олигомер ПЭГ (молекулярная масса ~2000) для придания гидрофильности однослойным УНТ за счет образования нековалентных связей. Первоначально в несколько стадий заменяли концевые гидроксильные группы олигомера на аминные. Одну из аминных групп использовали для присоединения пиренкарбоксальдегида. Полученный α -амино- ω -пирено-олигоэтиленоксид эффективно сольбилизирует однослойные УНТ за счет взаимодействия π -электронных систем пиреновой группировки и трубок. Оценена энергия такого взаимодействия ($9.7 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Однако можно предположить, что рассчитанная на основании этого значения константа равновесия ($1 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) явно завышена, так как не учтена энтропийная составляющая свободной энергии. Концевые аминогруппы олигомера, сорбированного на однослойных УНТ, использованы для ковалентного связывания с модифицированной белковой оболочкой вируса табачной мозаики, в результате чего образуются гибриды УНТ–биополимер, способные к формированию самоассоциированных параллельно ориентированных структур. Присоединенные к однослойным УНТ светособирающие капсулы вируса предполагается использовать в качестве мостиковых электродов в гибридных фотовольтаических материалах.

Многослойные УНТ, обработанные после окислительного карбоксилирования водорастворимым полимером поли(2-этилоксазолином) в спиртовом растворе и подвергнутые действию ультразвукового излучения, отличаются хорошей диспергируемостью в воде, этаноле и ДМФА.¹⁶⁵ Композит содержит до 15% полимера, по данным исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии, диаметр трубок после их обволакивания полимером увеличивается на 10 нм.

Интересно поведение в присутствии УНТ тройных блок-сополимеров типа плуроник — ПЭО–полипропиленоксид (ППО)–ПЭО, имеющих нижнюю критическую температуру растворения в воде.¹⁶⁶ Гидрофобные ППО-блоки сополимера способны избирательно сорбироваться на поверхности УНТ. Самоассоциация блок-сополимеров, происходящая

при повышении температуры растворов выше нижней критической, в присутствии однослойных УНТ диаметром ~1 нм приводит к обволакиванию индивидуальных нанотрубок «шубой» из полимера и образованию мицеллоподобных структур, в то время как многослойные УНТ диаметром ~20 нм не способны к формированию такого рода гибридных структур (установлено методом дифференциальной сканирующей калориметрии).

Адсорбированные на поверхности трубок молекулы полимеров способны играть роль мостиков между УНТ и неорганическими материалами. Так, ПВП и блок-сополимеры ПС–ПВП соединяют однослойные УНТ (а также фуллерен C_{60}) с SiO_2 и TiO_2 в трехкомпонентные органо-неорганические гибридные наноконпозиции, получаемые *in situ* золь–гель-поликонденсацией тетраэтоксисилана и тетраэтоксититана соответственно.¹⁶⁷ Такие композиты представляют интерес в качестве твердофазных катализаторов.

б. Проводящие полимеры

Очень хорошими диспергирующими агентами для однослойных УНТ являются политиофены. В частности, политиофен, содержащий гексафторизопропанольные заместители в положении 3 тиафенового цикла (ГФИТ) использовали для создания гибридной системы ГФИТ–УНТ. Проводимость пленок, сформированных на основе этой системы, резко падает в присутствии паров диметилметилфосфоната (ДММФ), моделирующего боевое отравляющее вещество зарин, и малочувствительна к присутствию паров «обычных» органических веществ.¹⁶⁸ Такая система предложена для создания высокочувствительных, недорогих селективных хемирезистивных сенсоров для обнаружения некоторых боевых отравляющих веществ.

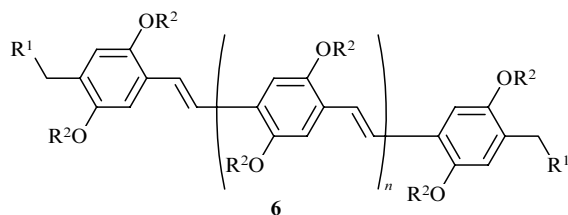
Изучены морфология, электрохимия и электрохромизм тонких пленок наноконпозиции многослойные УНТ–политиофен, в которых полимер был получен *in situ* окислительной электрополимеризацией 3,4-этилендиокситиофена.¹⁶⁹ Вследствие сильного электростатического взаимодействия пористого каркаса пленки и УНТ макромолекулы полимера покрывают трубки. В наполненных пленках увеличивается скорость электрополимеризации, наблюдаются более высокая электропроводность, высокие константы скорости окислительно-восстановительных реакций и улучшенные оптические свойства.

Поли(3-октилтиофен) эффективно сольбилизирует карбоксилированные по концам однослойные УНТ.¹⁷⁰ Модифицированные таким образом трубки в условиях электрофореза селективно сорбируются на поверхности In–Sn-оксида с образованием структурированных пленок, обладающих высокими характеристиками полевой эмиссии.

Для создания эффективных и доступных фотовольтаических устройств предложен композит на основе поли(3-гексилтиофена) (ПГТ) и комплекса карбоксилированных и сульфонированных однослойных УНТ с фуллереном C_{60} .¹⁷¹ Фуллерен оказался эффективным реагентом для формирования адсорбированного на поверхности трубок слоя в условиях микроволнового облучения водной суспензии УНТ. Сформированный композит однослойные УНТ– C_{60} –ПГТ обладает более высокой проводимостью по сравнению с композитом C_{60} –ПГТ.

Способность к диспергированию однослойных УНТ в воде, существенно превосходящую показатели стандартных ПАВ, показали амфифильные блок-сополимеры олиготиофен–ПЭГ.¹⁷²

Взаимодействие π -электронных систем проводящих олигомеров — олиговиниленилфениленов (**6**, ОВФ)

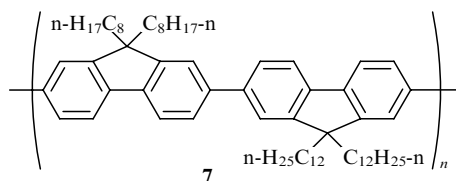


$R^1 = \text{OH}, \text{OC(O)Me}, \text{OMe}; R^2 = n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$.

и УНТ приводит к формированию композитов ОВФ–УНТ, солюбилизированных в толуоле.¹⁷³ Раствор ОВФ в толуоле ($\sim 10 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$) образует при температурах ниже 55°C тиксотропные механически нестабильные гели, с уменьшением концентрации на порядок критическая температура гелеобразования снижается на 10°C . Введение однослойных или многослойных УНТ в раствор ОВФ в толуоле облегчает самоассоциацию олигомера, что проявляется в повышении критической температуры гелеобразования. Стабильные гибридные гели образуются в результате формирования единой π -электронной системы индивидуально диспергированных УНТ, ОВФ и растворителя. Образование композитов подтверждено спектральными методами. Трубки, равномерно распределенные в геле, способствуют формированию супрамолекулярных «лент» из ОВФ и УНТ. При этом сохраняются высокие аспектное отношение и электронные свойства УНТ. Предполагается применение стабильного олигомерного геля в оптоэлектронных системах.

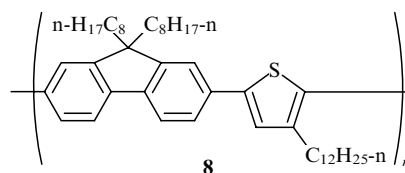
Тот же прием — использование сильного π -электронного взаимодействия между УНТ и ОВФ, содержащими углеводородные «хвосты» C_8 , C_{12} и C_{16} , — использован при создании супергидрофобного самоочищающегося композитного покрытия. Композит хорошо диспергируется в органических растворителях и может служить для придания поверхностям из стекла, металла и слюды свойства гидрофобности (угол смачивания достигает $162\text{--}164^\circ$).¹⁷⁴

Одним из наиболее интересных электроактивных сопряженных полимеров является поли(9,9-диалкилфлуорен) (**7**, ПФл), который характеризуется хорошими транспортными свойствами, растворимостью, стабильностью, интенсивной голубой флуоресценцией и простотой получения.



$M_n = 9000$.

Его применяют в качестве компонента в тонкопленочных транзисторах, светодиодах, фотовольтаических устройствах. Альтернативные сополимеры производных флуорена и тиафена (**8**, СФТ) — 9,9-диоктилфлуорена и 3-додecilтиофена, — в основной цепи которых содержатся электроноизбыточные тиафеновые и относительно электронодефицитные флуореновые звенья, также интересны своей проводимостью.



$M_n = 15000$.

Как ПФл, так СФТ имеют достаточно эффективную систему сопряжения, необходимую для сильного супрамолекулярного связывания с поверхностью УНТ.¹⁷⁵ Полученные дискретные комплексы однослойных УНТ с этими полимерами обладают превосходной растворимостью в органических растворителях в присутствии избытка свободного полимера ($c_{\text{УНТ}} = 0.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ при концентрации полимера $1.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), после удаления избытка полимера растворы стабильны в течение месяца. Предполагается, что макромолекулы разрушают агрегаты УНТ до индивидуальных трубок и равномерно покрывают их поверхность. Тонкие пленки, отлитые из этих растворов, имеют высокую проводимость, свидетельствующую о достаточно сильном взаимодействии между однослойными УНТ и полимером. Они рекомендованы для использования в электронных запиывающих устройствах.

В качестве диспергирующих агентов для карбоксилированных однослойных УНТ предложена серия новых блок-сополимеров поли[4-(9,9-дигексилфлуорен-2-ил)стирол-блок-поли(2-винилпиридин)] и поли[4-бис(9,9-дигексилфлуорен-2-ил)стирол-блок-поли(2-винилпиридин)] с варьируемой молекулярной массой и длиной флуореновых цепей. Изучены их морфология и способность к «самосборке».¹⁷⁶

Гидроксильированные («анионные») однослойные УНТ сорбируются из водной дисперсии на поверхность полиэтилентерефталата, на которую предварительно методом фотополимеризации привит «катионный» полимер поли(2-акрилоилокситриметилэтиламмонийхлорид).¹⁷⁷ За счет анионно-катионного взаимодействия однослойные УНТ, располагаясь параллельно поверхности, образуют тонкую прозрачную пленку, поверхностная проводимость при этом возрастает почти на два порядка. Нековалентный характер связывания однослойных УНТ с поверхностью полимера показан методами трансмиссионной электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии КР.

Сетку УНТ, образованную в результате электрофореза, с адсорбированным на ней полипиролом, рекомендовали для использования в качестве детектора для микрогазового хроматографа на основе микроэлектромеханической системы.¹⁷⁸ Чувствительность детектора оказалась достаточной для обнаружения 150 ppm ДММФ.

в. Полиэлектrolиты

Наногриды, хорошо «растворимые» в воде ($316 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и смешивающиеся с другими материалами,¹⁷⁹ были приготовлены простым смешением многослойных УНТ с полиэлектролитами (ПЭл) за счет окутывания ими УНТ в результате π – π -взаимодействия. Полиэлектrolиты получены обработкой кислотой или основанием нейтральных полимеров высокополярных фенилацетиленовых производных (этиниланилина, этинилбензойной кислоты и др.). Эти композиты можно использовать в качестве «платформ»

при изготовлении многослойных пленок для иммобилизации на УНТ биомолекул и получения нанотрубок, «декорированных» различными наночастицами, в частности металлов и оксидов металлов.

Многослойные УНТ, покрытые полиэлектролитом — поли(диаллилдиметиламмонийхлоридом) (ПДДА), — эффективно диспергируются в водных растворах солей (за счет кулоновского отталкивания катионов аммония, находящихся на поверхности); такие дисперсии можно использовать для формирования на поверхности трубок наночастиц платины диаметром ~ 1.8 нм.¹⁸⁰ Нековалентная функционализация трубок ПДДА позволила существенно повысить каталитическую активность нанесенной на них платины в реакции электрохимического окисления метанола в топливных элементах по сравнению с катализаторами на основе обычных окисленных многослойных трубок.

Впервые описан простой способ получения композитных нановолокон путем самосборки из комплексов однослойных (или многослойных) УНТ таких полиэлектролитов, как полистиролсульфонат, ПДДА, а также биополимеров — хитозана, поли(L-глутаминовой кислоты).¹⁸¹ Нанотрубки диспергированы в полиэлектролитах за счет нековалентного обволакивания полимерами. Благодаря сетке УНТ, «встроенной» внутрь волокон, у них появляются интересные механические, химические и электрические свойства; такие волокна рекомендованы к применению в «гибкой» электронике, биосенсорах, химических электродах.

г. Биополимеры

Адсорбироваться на поверхности УНТ могут разнообразные высокомолекулярные соединения, в том числе биополимеры. Повышенное внимание к взаимодействию последних с УНТ связано с изучением влияния материалов, содержащих нанотрубки, на биосистемы, в том числе и на организм человека.

Эффективным диспергатором для получения индивидуальных однослойных УНТ в водной среде является ДНК.^{182–184} Стабильные водные дисперсии, в которых отдельные трубки, обвитые одиночными¹⁸² или двойными¹⁸³ спиралью ДНК, неспособные к агрегации, были получены путем ультразвуковой обработки УНТ в присутствии ДНК. При этом авторы особо отмечают, что в комплексах ДНК–УНТ (использованы различные варианты олигонуклеотидов с числом звеньев от 30 до 60) существенно изменяется электронная структура трубок (а следовательно, их электронные характеристики) по сравнению со структурой УНТ в дисперсиях в присутствии ДБСН.¹⁸² Новую наносистему можно использовать для улучшения характеристик полевых транзисторов и химических сенсоров, а также для создания материала с настраиваемыми параметрами флуоресценции. Однослойное спиральное окутывание ДНК перспективно для разделения трубок по длине и диаметру.

Детальное исследование зависимости комплексообразования однострунковой ДНК с УНТ от нуклеотидного состава ДНК и диаметра трубок (метод молекулярного докинга) предприняли авторы статьи¹⁸⁵.

В работе¹⁸⁶ показано, что спектры поглощения и фотолуминесценции в ближнем ИК-диапазоне индивидуальных однослойных УНТ, диспергированных в водном растворе двухнитевой ДНК, кардинально меняются при небольших изменениях pH раствора.

Способность ДНК обволакивать УНТ и тем самым эффективно их сольбилизовать объясняется результатами

исследований^{187,188}. Авторы показали, что нуклеиновые основания (гуанин, аденозин, тимин, цитозин и урацил) сорбируются на поверхности однослойных УНТ, при этом наблюдаются заметные сдвиги G-моды в спектрах КР в область низких частот на $0.7–1.3$ см⁻¹ для нанотрубок с металлической и на $2.1–3.2$ см⁻¹ с полупроводниковой проводимостью. Квантово-химические расчеты (методы MP2 и DFT) позволили оценить энергию взаимодействия между молекулами оснований и поверхностью однослойных УНТ в десятки кДж на 1 моль. Надо полагать, что взаимодействие фрагментов нуклеиновых оснований, входящих в цепи ДНК, с поверхностью УНТ не может быть столь же эффективным, как в случае свободных молекул, вследствие стерических препятствий, но кооперативные эффекты при сорбции достаточно длинных макромолекул должны компенсировать эти потери. Кроме того, в некоторых случаях возможно сохранение вторичной структуры ДНК после ее фиксации на поверхности УНТ. В работе¹⁸⁹ в качестве медиатора для фиксации ДНК был применен тионин. Полученный нанокompозит использован для создания высокочувствительных и стабильных электрохимических биосенсоров.

Обнаружено неожиданное свойство суспензии ДНК – однослойных УНТ: ускорение окислительной полимеризации кислого сульфата 3-аминофенилбороновой кислоты в 4.5 раза с образованием *in situ* тройного нанокompозита.¹⁹⁰

Дезоксирибонуклеиновую кислоту использовали для очистки однослойных УНТ от примесей путем их сольбилизации, а также для последующего формирования ориентированных слоев трубок на твердых подложках, в частности на золоте.¹⁹¹

Интересные результаты получены при сравнении поведения водных «растворов» однослойных УНТ, полученных с помощью ДНК (двойная спираль, содержащая 30 альтернантных пар гуанина и тимина) и «растворов» в ТГФ однослойных УНТ с ковалентно привитыми производными *n*-бутил- и *n*-октадециламина (ОДА) (методы эксклюзионной хроматографии с использованием рефрактометрического и вискозиметрического детекторов, малоуглового рассеяния нейтронов и атомно-силовой микроскопии).¹⁹² Оказалось, что в результате ультразвуковой обработки при диспергировании происходит дробление значительной части УНТ на короткие фрагменты, так что длины однослойных УНТ, прошедших через хроматографическую колонку, составляют от десятков до 1000 нм. Из анализа зависимостей вязкости от молекулярной массы и параметров атомно-силовой микроскопии следует, что структуры однослойных УНТ–ДНК по своим характеристикам могут быть отнесены к гибким стержням, в то время как пара однослойных УНТ – производное бутиламина образует разветвленные структуры, а однослойные УНТ–ОДА — структуры, близкие к плотным сферам.

В обзоре¹⁹³ по ковалентному и нековалентному модифицированию нанотрубок ДНК обсуждаются свойства модифицированных УНТ и уникальные характеристики биосенсоров, изготовленных с их использованием.

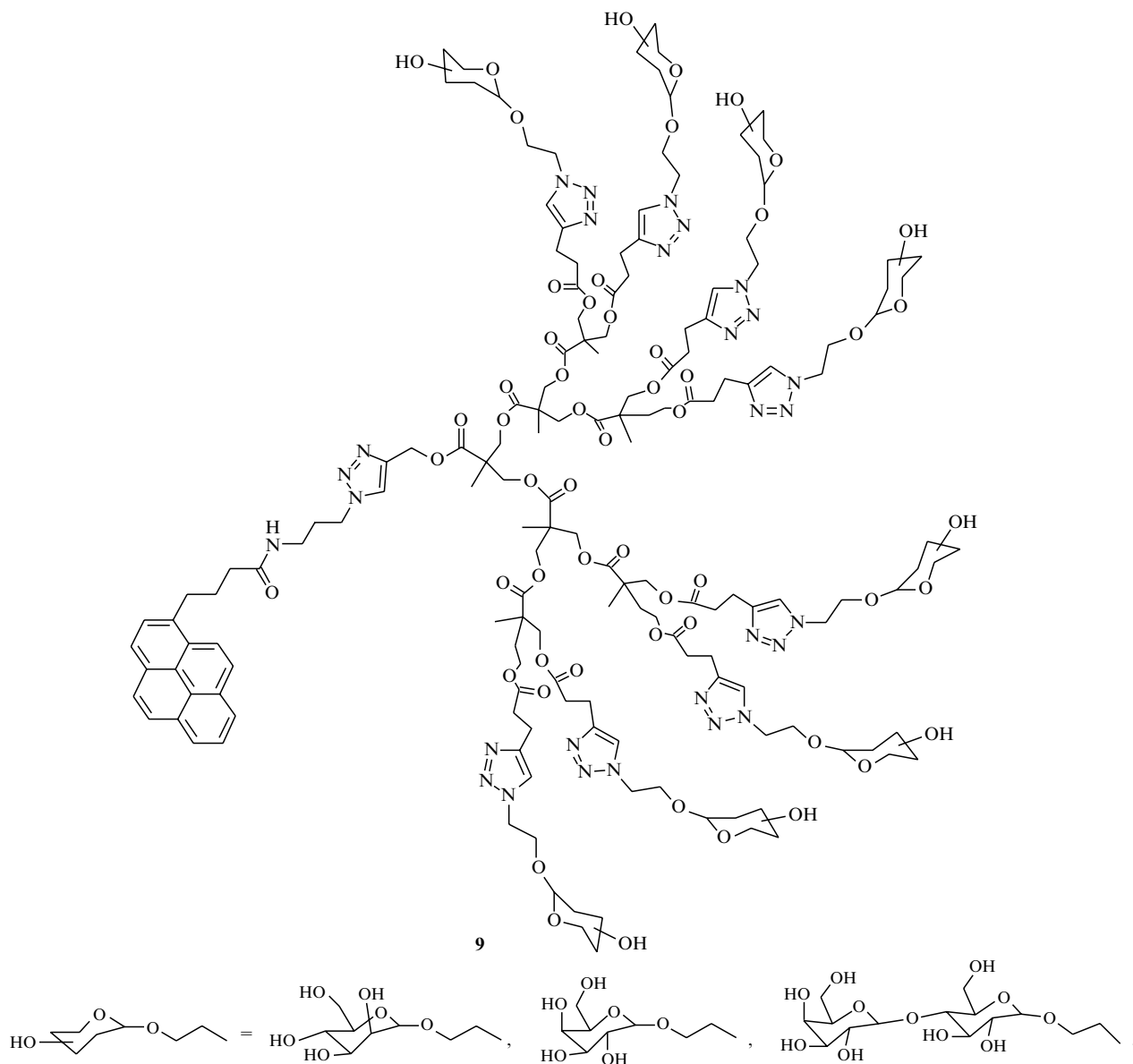
В кратком обзоре¹⁹⁴ приведены экспериментальные и расчетные данные по нековалентному взаимодействию ДНК и белков с нефункционализированными УНТ в основном за период с 2000 по 2005 г., а также полученные авторами результаты исследования изменений конформационного состава ряда биополимеров, включая ДНК, при взаимодействии с однослойными УНТ. Наблюдаемые структурные перестройки в белках свидетельствуют об их связывании с

трубками через гидрофобное взаимодействие и наложение π -систем (взаимодействие типа π -стэкинг).

Не только ДНК, но и другие биополимеры, в частности хитозан,¹⁹⁵ декстраны (олиго- и полисахариды), способны образовывать комплексы с УНТ.^{196, 197} Результаты спектральных, калориметрических и реологических исследований таких систем свидетельствуют об образовании клатратных комплексов однослойные УНТ – полисахарид. В отличие от молекул ДНК, «обвивающих» УНТ, полисахариды за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей гидрофильной части макромолекулы образуют цилиндрическую клатратную решетку, внутренняя гидрофобная полость которой служит «хозяином» для гидрофобных нанотрубок. Эти наблюдения подтверждены расчетами методами молекулярной механики системы декстран – однослойные УНТ. Упомянутые комплексы образуются при перемешивании водных растворов полисахаридов с однослойными УНТ как без воздействия, так и под воздействием ультразвука на смесь в течение всего 30 мин.^{196, 197} Это подтверждает решающую роль термодинамических факторов для нековалентной сольвобилизации УНТ и равновесный характер этих процессов.

В качестве агентов нековалентного модифицирования, позволяющих добиться диспергирования однослойных УНТ до состояния индивидуальных трубок, предложены пептиды.¹⁹⁸ Эти олигомеры со специально подобранными последовательностями аминокислотных остатков могут проявлять избирательность при сольвобилизации трубок разного диаметра. При такой обработке электронные свойства однослойных УНТ не изменяются. При использовании пептидов, содержащих остатки цистеина, можно получать суспензии (стабильность которых не зависит от концентрации пептида) за счет сшивания соседних пептидных молекул в результате окисления сульфгидрильных групп до дисульфидных и образования высокомолекулярной полимерной оболочки на поверхности УНТ.

В качестве нековалентно связанного диспергирующего полимера для многослойных УНТ предложен лигносульфонат натрия (ЛСН) — биополимер, получаемый в целлюлозном производстве.¹⁹⁹ Композит многослойные УНТ – ЛСН, приготовленный методом помола, растворяется в воде до концентрации $1.5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ в расчете на многослойные УНТ; суспензии устойчивы в течение трех месяцев. Предполагается, что полимер обволакивает трубки за счет π -стэкинга



и гидрофобных взаимодействий, а анионный характер полимера приводит к электростатическому отталкиванию одноименно заряженных частиц. На поверхности рассматриваемых композитов в водной среде можно сформировать *in situ* равномерно распределенные квантовые точки из SnO_2 и CdS размером 4–6 нм. Результаты по модифицированию УНТ различными биополимерами обобщены в обзоре²⁰⁰.

Чтобы использовать однослойные УНТ для медико-биологических целей, необходимо снизить их цитотоксичность. Для решения этой задачи было предложено гомогенное биоактивное покрытие из гликодендримеров, содержащих пиреновую группировку в корневом звене (9). Гликодендримеры второй и третьей генерации с концевыми группами на основе галактозы, лактозы и маннозы адсорбируются на поверхности однослойных трубок при ультразвуковой обработке водного раствора УНТ. Адсорбция обусловлена взаимодействием π -систем пиреновых «хвостов» и трубок.²⁰¹

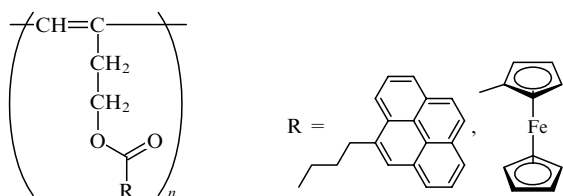
Дисперсии трубок, покрытых тонким однородным слоем дендримера, стабильны в течение нескольких месяцев. Скорость роста клеток НЕК293 (Human Embryonic Kidney 293 cells) резко замедляется в присутствии немодифицированных трубок по сравнению со скоростью в их отсутствие, в то время как комплексы гликодендримеров с однослойными УНТ практически не влияют на скорость роста клеток.

Статья²⁰² посвящена адгезии на поверхности многослойных УНТ природного органического материала, включающего продукты разложения остатков растительного и животного происхождения и представляющего собой смесь полиэлектролитов. Адгезия и образование стабильной дисперсии многослойных УНТ в воде определяются природой, молекулярной массой и концентрацией материала, качеством воды и концентрацией трубок.

В обзоре²⁰³ рассмотрено нековалентное модифицирование однослойных УНТ биомакромолекулами, проводящими полимерами, дендримерами и низкомолекулярными соединениями ароматической природы и кратко описаны достижения (до 2008 г.) в области получения, определения характеристик и применения новых гибридных материалов.

д. Другие полимеры

Отличными сольватирующими агентами, придающими однослойным УНТ свойство «растворимости» в наиболее распространенных органических растворителях, являются поли(алк-1-ины) с пиреновыми и ферроценовыми «подвесками».²⁰⁴



Механизм сольubilизации авторы работы²⁰⁴ представляют следующим образом: благодаря электронному взаимодействию между полиароматическими «подвесками» и поверхностью УНТ полимерные цепи последовательно притягиваются, «приклеиваются» и обертываются вокруг трубок. Затем первые макромолекулы, попавшие на поверхность УНТ, за счет взаимодействия между ароматическими фрагментами притягивают следующие. В итоге получается покрытие большой толщины. Деагрегация УНТ полиме-

рами гораздо эффективнее, чем соответствующими мономерами. Очевидно, что существенную роль играет кооперативный характер взаимодействия полимерных макромолекул с поверхностью УНТ.

Стабильные дисперсии окисленных многослойных УНТ в метилметакрилате получены с использованием в качестве стабилизаторов олигомерных и разветвленных полиметакрилатов.²⁰⁵ Двух- и трехблочные сополимеры, такие как ПММА–поли-*n*-бутилакрилат (ПнБА) и ПММА–ПнБА–ПММА в растворе 2-этилгексан-1-ола образуют вокруг однослойных УНТ мицеллоподобные агрегаты, что способствует образованию устойчивых дисперсий УНТ.²⁰⁶ Значительная часть однослойных УНТ диспергирована до индивидуальных трубок. Дисперсии, стабильные при комнатной температуре в течение нескольких месяцев, теряют устойчивость при температуре $> 40^\circ\text{C}$, однако эти изменения обратимы.

В работе²⁰⁷ впервые получены тройные наногриды нековалентной сборкой системы УНТ–блок-сополимер (ПС–блок-поли-(2-винилпиридин)) с последующей иммобилизацией наночастиц золота, полученных выращиванием *in situ*, на стенки и внутрь нанотрубок.

Нековалентное обволакивание многослойных УНТ полимером *in situ* достигается в ходе синтеза полиимидов (ПИ) в растворе ДМФА.²⁰⁸ Показано наличие π -стэкинга между имидными группами и бензольными циклами ПИ, а также «графеновыми» боковыми стенками УНТ.

3. Особенности нековалентного модифицирования углеродных нанотрубок полимерами

Анализ публикаций по нековалентному модифицированию УНТ полимерами, представленных в настоящем разделе, подтверждает выводы работ предыдущих лет (примерно с 2000 г.) о многообразии типов систем УНТ–полимер. Это могут быть одно- или многослойные покрытия из полимеров, адгезия которых к поверхности трубок осуществляется благодаря водородным и ионным связям, π – π -взаимодействиям, которые более выгодны по сравнению с силами, связывающими трубки в агрегаты. Следует отметить, что нековалентное модифицирование УНТ низкомолекулярными соединениями осуществляется за счет указанных выше связей. Однако в случае модифицирования полимерами имеются особенности, отмеченные в публикации²⁰⁹. Авторы этой работы на основании собственных данных, обобщения известных результатов исследования природы сил, действующих между компонентами при нековалентном модифицировании УНТ полимерами, анализа результатов, полученных с привлечением различных методов математического моделирования и разных подходов к решению данного вопроса, пришли к интересным выводам. Во-первых, в разбавленных растворах высокомолекулярных веществ имеет место универсальное явление равномерной адсорбции и обволакивания УНТ молекулами полимеров с различной гибкостью. Во-вторых, полимеры легче сольubilизируют трубки большего диаметра в отличие от низкомолекулярных соединений, которые образуют более прочные нековалентные связи с трубками меньшего диаметра.

Адсорбция макромолекул, в соответствии с данными работы²⁰⁹, происходит последовательно. Закрепившись в одной точке поверхности, полимерная цепь резко теряет способность к диффузии в направлении, перпендикулярном оси трубки, но сохраняет ее в направлении, параллельном данной оси. Поэтому макромолекула может перемещаться

вдоль трубки, постепенно «закручиваясь». Изменения конформации адсорбированного участка макромолекулы зависят от жесткости цепи и диаметра трубки: от случайных конформаций гибких цепей до полностью спиральных конформаций жестких цепей. Авторы считают, что развитые ими представления могут быть полезны для трактовки экспериментально наблюдаемых особенностей окутывания (обволакивания) трубок полимерами, они также указывают на возможность управления этим процессом.

Очевидной особенностью нековалентного модифицирования УНТ полимерами, содержащими многочисленные сорбирующиеся группы вдоль цепи, является кооперативная природа такого взаимодействия, в результате полимерная цепь может прочно удерживаться на поверхности трубки связями, значительно более слабыми, чем это необходимо для прочной адсорбции нековалентно связанных соединений с малым числом сорбирующихся групп.

IV. Модифицирование полимеров углеродными нанотрубками. Полимерные нанокомпозиты второй группы

Одним из перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении в последние годы стало создание полимерных нанокомпозитов с заданными свойствами.^{210, 211} Существуют два принципиально различных способа получения полимерных композиций, содержащих наночастицы:

- формирование наночастиц внутри полимерной матрицы (в блок-сополимерах, дендримерах, нанопористых полимерах и др.), играющих роль нанореакторов;²¹²

- введение готовых наночастиц в полимерную матрицу.

Очевидно, что композиты с участием УНТ могут формироваться только по второму способу, при этом возможны как варианты с образованием ковалентных связей УНТ с полимерной матрицей, так и физическое связывание трубок с макромолекулами.

1. Предпосылки получения полимерных нанокомпозитов

Первым необходимым условием получения полимерных нанокомпозитов является равномерное распределение УНТ в матрице. В предшествующих разделах проанализированы приемы обработки УНТ, обеспечивающие их диспергирование и тем самым способствующие получению композиций с максимально равномерным распределением трубок. Зная факторы, от которых зависит вид функции распределения и оптимизируя эти факторы, можно создавать наиболее эффективные композиты. Так, на примере системы однослойные УНТ – уретанакрилатный сополимер, сочетая методы оптической и электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии и спектроскопии КР, а также расчетные методы, удалось определить вид функции распределения УНТ и изучить влияние на нее электрических полей с частотами 10 Гц и 1 кГц.²¹³ Авторы пришли к выводу, что более высокочастотное поле способствует лучшему распределению УНТ в полимере. Для оценки качества распределения авторы предлагают использовать измерения электрической проводимости нанокомпозитов, что обусловлено крайней чувствительностью этого параметра не только к методу получения УНТ, их морфологии, типу полимера, способу формирования композита, но и при всех равных условиях — к качеству дисперсии в полимерной матрице.

Показано, что зависимости проводимости нанокомпозитов на основе ПС от концентрации УНТ разного происхож-

ждения существенно различаются.²¹⁴ Предельная проводимость композитов и порог перколяции меняются также в зависимости от способа диспергирования (с участием полифениленвинилена в качестве ПАВ или за счет окисления), диаметра трубок и аспектного отношения. Изучена проводимость в широком диапазоне частот электрических полей (от 10^{-2} до 10^6 Гц)²¹⁵ композитов на основе смесей полиамида (ПА) с ABS-каучуком (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола) и многослойными УНТ, полученных смешением в расплаве; частотные зависимости проводимости существенно различаются для композитов, содержащих нативные и NH_2 -функционализированные УНТ.

Вторым необходимым условием для полной реализации потенциала УНТ в полимерном нанокомпозите является межфазное взаимодействие, обеспечивающее эффективный перенос механических напряжений от полимера к трубкам. Чтобы получить композиты с определенными функциональными свойствами, необходимо знать характеристики УНТ, влияющие на характер адгезионного взаимодействия компонентов. Ранние работы в основном посвящены изучению взаимодействия трубок разной длины с полимерами различных типов и в них практически не уделяли внимания влиянию хиральности на это взаимодействие. По-видимому, первым исследованием, в котором продемонстрирована связь адгезии однослойных УНТ и матрицы на основе ПММА с хиральностью трубок является работа²¹⁶. Оказалось, что УНТ с близкими геометрическими параметрами, но с большим углом хиральности обладают большей энергией связи, а «креслообразные» УНТ являются наилучшим типом трубок для механического усиления ПММА. Поскольку от хиральности зависит ряд свойств (в частности, прочность, проводимость, магнитные свойства) УНТ и, соответственно, композитов с их участием, изучалось изменение этой характеристики в процессе роста трубок с целью получения возможности контроля и предупреждения ее нежелательных изменений в ходе синтеза.²¹⁷

Исследование магнитных свойств однослойных УНТ в полимерной матрице в зависимости от их морфологии, концентрации в композите, температуры и характеристик магнитного поля дает в руки исследователей новый инструмент для изучения межфазных взаимодействий в полимерных нанокомпозитах. Так, обнаружено,²¹⁸ что намагничиваемость композитов на основе полиимида и однослойных УНТ, отнесенная к массе УНТ, уменьшается с увеличением концентрации трубок. Это явление объясняется тем, что межфазное взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью трубок способствует возникновению диамагнитного отклика от УНТ, из-за этого уменьшается общая намагниченность.

Вследствие экспериментальных трудностей исследования связей между фазами в наносистемах, сложности механизмов передачи напряжений и разрушения нанокомпозитов с передачей деформирующих напряжений²¹⁹ большое значение приобрели расчетные методы. В литературе длительное время обсуждается роль ориентированных слоев полимера вблизи поверхности наполнителя в формировании механических свойств наполненных полимеров, но многие аспекты этой проблемы еще не ясны. При исследовании механизмов взаимодействия макромолекул с наполнителем применяют расчетные методы молекулярной механики и молекулярной динамики.²¹⁶ В работе²²⁰ использована модель гармонического взаимодействия цепей с жестким периодическим потенциалом (расширение так называемой модели Френкеля – Конторовой), а в публикации²²¹ обоснована возможность

использования более простых моделей — вероятностной и континуальной, — позволяющих в аналитической форме оценить степень ориентации полимерных цепей в зависимости от их расстояния от поверхности наполнителя. Показано, если двухосно-ориентированные макромолекулы в приповерхностном слое могут передавать ориентирующее влияние соседним областям полимера, то возможно формирование около поверхности наполнителя достаточно протяженного слоя с особыми механическими свойствами.

Формирование слоев полимера толщиной до 225 нм с измененной по сравнению с основной матрицей структурой экспериментально установлено в работе²²² на примере композитов на основе сшитого полидициклопентадиена и ковалентно связанных с матрицей многослойных УНТ. Показано, что с ростом концентрации нанотрубок существенно улучшаются физико-механические характеристики композита (особенно относительное удлинение при разрыве и ударная прочность).

Молекулярная динамика полимеров и ориентация молекул веществ, составляющих композиты, в значительной мере определяют свойства полимерных нанокомпозитов. К тому же для разработки технологий получения последних необходимо понимать механизм ориентационного отклика компонентов на силовые поля, действующие в процессах производства (например, при прессовании, экструзии). И наконец, известно, что УНТ в полимерах играют роль нуклеирующих агентов: они влияют на скорости зарождения и роста полимерных кристаллов и ориентируют их в направлении, перпендикулярном своей продольной оси.²²³ Это затрудняет контроль и тем более направленное ориентирование макромолекул в присутствии УНТ. В то же время силовые нагрузки могут влиять на плотность образующихся центров кристаллизации и ориентацию сетки наполнителя в матрице.

Изучению влияния УНТ на молекулярную динамику полимеров и исследованию ориентации компонентов в нанокомпозитах до сих пор уделяется недостаточно внимания, поэтому работы в данном направлении представляют особый интерес. Так, установлено, что ковалентно связанные с полимером многослойные УНТ служат центрами кристаллизации ПЭО и поли-ε-капролактона; в таких системах уменьшается степень переохлаждения при кристаллизации, повышаются температура плавления и скорость кристаллизации полимеров.⁶⁹ Путем одновременного воздействия деформации сдвига и градиента температуры можно сформировать и проконтролировать разнообразные кристаллические структуры (например, однослойные УНТ–полибутилентерефталат).²²³

Существенное влияние не связанных ковалентно однослойных УНТ на структуру некристаллизующегося полимера (ПС) проявляется в повышении температуры стеклования и уменьшении изменения теплоемкости композита при расстекловывании.²²⁴ Авторы считают, что эти эффекты связаны с понижением подвижности значительной части полимера, причем основные изменения параметров происходят уже при концентрации нанотрубок ~0.5 мас. %.

В работе²²⁵ на примере пары невулканизованная эпоксидная смола–многослойные УНТ продемонстрировано, что степень агрегации–деагрегации УНТ (определяемая скоростью деформации сдвига) в большой мере ответственна за их устойчивую ориентацию и, следовательно, за получение стабильных систем.

Во многих работах по синтезу полимерных нанокомпозитов с участием УНТ приводятся примеры существенного улучшения основных эксплуатационных свойств (в первую

очередь физико-механических характеристик) композитов по сравнению со свойствами исходных полимеров. Однако следует отметить, что не все исследователи настроены оптимистически в отношении перспектив этого направления в полимерном материаловедении. Так, авторы статьи²²⁶, изучая композиты на основе полимеров различных типов с нанонаполнителями разной природы (силикагелями, углеродными нанотрубками, слоистыми алюмосиликатами) методами ультрамалоуглового рассеяния рентгеновских лучей, светорассеяния и электронной микроскопии, пришли к выводу, что такие наполнители приводят к крупномасштабному разупорядочению структуры полимеров и, соответственно, к существенному снижению их механических характеристик, в первую очередь модуля упругости, по сравнению с характеристиками, прогнозируемыми идеализированными моделями.

2. Методы введения нанотрубок в полимеры. Характеристика и применение нанокомпозитов

При создании полимерных нанокомпозитов используют следующие способы введения УНТ в полимерную матрицу: смешение компонентов в расплаве, смешение дисперсий трубок и растворов полимеров с последующим удалением растворителя, полимеризацию *in situ*, латексную технологию, электрохимическое осаждение полимеров на УНТ, смешение порошкообразных компонентов в мельницах и ряд других,^{21, 227} а также комбинации различных вариантов. Наиболее часто применяют первые три способа.

а. Смешение в расплаве и в растворе

Метод смешения в расплаве прост в исполнении, но имеет такие недостатки, как плохое качество дисперсий и риск разрушения наполнителя в процессе смешения.²²⁸ Тем не менее этим методом получены, например, композиты УНТ–изотактический полипропилен (ПП),²²⁹ однослойные УНТ–ПММА,²¹⁶ многослойные УНТ–ПА.²¹⁵ Существенно улучшить качество смешения полиэфиримида с многослойными УНТ можно при одновременном смешении в экструдере и ультразвуковом воздействии на расплав на выходе из фильеры.²³⁰ При действии ультразвука заметно улучшаются реологические характеристики композита, незначительно изменяются механические свойства, при этом практически не меняются такие величины, как порог перколяции и электропроводность.

В работе²³¹ предложен новый двухстадийный способ получения композита многослойные УНТ–полимер с улучшенными механическими характеристиками — смешение предварительно измельченного в порошок полимера с хорошо диспергированными трубками с последующим экструдированием расплавленной смеси. Полученный композит многослойные УНТ–изотактический ПП, содержащий ~1 мас. % трубок, показал полуторакратное увеличение модуля Юнга по сравнению с ненаполненным полимером. При этом существенно повышаются температура начала разложения (с 407 до 446°C) и предел текучести (с 33.1 до 40.8 МПа). В то же время разрывные удлинения и прочность меняются незначительно. Лучшие результаты получены при использовании УНТ меньшего диаметра. Отмечена более высокая скорость кристаллизации полимера в композитах по сравнению с ненаполненным полимером.

Для успешного синтеза нанокомпозитов таким методом необходимо понимание особенностей реологического пове-

дения систем в расплаве. Реология тесно связана с условиями проведения процесса, молекулярной массой полимера, морфологией, аспектным отношением, концентрацией УНТ и качеством их диспергирования в полимерной матрице. В упомянутых выше работах^{215, 216} изучено влияние ряда перечисленных факторов на реологию нанокомпозитов. Показано, что зависимость реологических характеристик от степени однородности распределения трубок можно использовать для количественного определения состояния дисперсий УНТ в полимерной матрице.

Растворный метод[†] дает более равномерное распределение УНТ в низковязкой среде и, соответственно, более однородное смешение с полимером. Этим методом приготовлены, в частности, нанокомпозиты, включающие многослойные УНТ и такие полимеры, как поливинилловый спирт (ПВС),²³² поли-ε-капролактон,²³³ ПА,²³⁴ поливинилкарбазол (ПВК),^{235, 236} а также композиты однослойных УНТ с ПИ, ПВК,^{235–238} полиэфируретанмочевиной.²³⁹ В последнем случае обнаружено, что существенное повышение начального модуля упругости эластомера и прочности на разрыв достигается уже при содержании УНТ около 0.002 мас.%, при дальнейшем увеличении их концентрации физико-механические характеристики композитов ухудшаются.

Растворным методом получены также композиты нативных и гидроксильированных однослойных УНТ (0.1–2.6 мас.%) с политетраметиленоксидным полиуретановым термоэластопластом с высоким содержанием жестких сегментов неароматической природы на основе гексилена-1,6-диизоцианата, бутан-1,4-диола и бис(4,4'-диизоцианатометана), которые, как оказалось, способствуют диспергированию нанотрубок.²⁴⁰ Выяснилось, что степень повышения физико-механических характеристик композитов по сравнению с характеристиками ненаполненных полимеров (модуля упругости и прочности на разрыв в ~1.5 раза) слабо зависит от функционализации трубок. В случае гидроксильированных трубок проводимость композитов после достижения порога перколяции меняется мало, в то же время в случае нативных трубок возможно увеличение проводимости на 8 порядков.

При синтезе сегментированных полиуретановых блок-сополимеров из метилена-4,4'-бис(фенилизоцианата), поли(ε-капролактон)диола и триметилпропана в присутствии карбоксильированных многослойных УНТ (1–5 мас.%) существенно повышается термостойкость полимера, почти в два раза возрастает прочность на разрыв и почти в три раза — модуль Юнга при некотором снижении температуры плавления по сравнению с немодифицированными сополимерами.²⁴¹

Многие исследователи считают, что для существенного улучшения физико-механических характеристик полимерных материалов путем их модифицирования нанотрубками необходима функционализация последних. Однако это далеко не всегда справедливо. Так, авторы работы²⁴² ввели в ПММА многослойные УНТ, нековалентно модифицированные блок-сополимером 3-гексилтиофен–ПММА. Композицию готовили раствором методом. Полученный материал по сравнению с исходным ПММА имел вдвое более высокие прочность на разрыв и модуль Юнга при содержании УНТ 0.1 мас.%. Разрывные удлинения при этом практически не менялись. В отсутствие компатибилизатора введение много-

слойных УНТ приводит к повышению прочности и модуля упругости композита на ~30% при концентрации УНТ 0.01%, с дальнейшим увеличением концентрации нанотрубок прочность снижалась до исходной при незначительном росте модуля упругости, сопровождавшемся уменьшением разрывных удлинений.

Эти результаты можно интерпретировать таким образом: для создания прочных связей нанонаполнителя с полимерной матрицей существенную роль играет не столько природа связи модификатора с поверхностью нанотрубки (ковалентная или нековалентная), сколько реальная прочность этой связи. В описанном выше случае, очевидно, имеет место кооперативное нековалентное взаимодействие политиофенового блока с поверхностью многослойной УНТ, обеспечивающее достаточную устойчивость «шубы» из блоков ПММА вокруг нанотрубок.

Аналогичный подход использован в исследовании²⁴³. Аминные или карбоксильные концевые группы сорбируются вследствие их взаимодействия с дефектами на поверхности многослойных УНТ. При последующем введении этих комплексов в матрицу ПС обеспечивается хорошая адгезия между УНТ и матрицей, что проявляется в существенном улучшении прочностных свойств материала.

Простым смешением функционализированных оксифенильными группами однослойных и многослойных УНТ, «растворенных» в ДМФА, с раствором полиакрилонитрила (ПАН) в ДМФА и раствором в толуоле поливинилацетата (ПВА) удалось приготовить гомогенные прозрачные композитные пленки и гели.⁶²

Прозрачность пленок из композита, полученного введением суспензии многослойных УНТ в раствор ПС в толуоле (концентрация УНТ 1–3 мас.%) существенно улучшается в области 230–250 нм, в которой чистый ПС полностью поглощает.²⁴⁴ Максимум пропускания достигается при содержании УНТ 1.5 мас.%. Связь между компонентами системы осуществляется через обобществленные электроны шестичленных углеродных циклов.

Использование пленки из композитов однослойные УНТ–водорастворимый полимер (карбоксиметилцеллюлоза, ПВС) в качестве насыщающегося поглотителя для импульсных лазерных систем более привлекательно по сравнению с применением традиционных материалов, получаемых по сложным и дорогим технологиям.^{245, 246} Дисперсии не подвергавшихся предварительной очистке нативных однослойных УНТ в D₂O готовили в присутствии 1% додецилсульфата натрия при длительном воздействии ультразвука (аналогично тому, как описано в работе¹²⁴) с последующим центрифугированием раствора с ускорением 150 000 g (~30 000 оборотов в минуту). Индивидуальный характер однослойных УНТ, оставшихся в растворе после осаждения примесей и недиспергированных УНТ, подтвержден оптическими спектрами и спектрами КР. Полимеры растворяли в готовых дисперсиях однослойных УНТ.

При использовании растворного метода для введения смеси многослойных УНТ с сажей в бутадиен-стирольный сополимер обнаружено, что диспергируемость УНТ в углеводородной матрице, прочностные и транспортные свойства тройного композита существенно лучше, чем аналогичные свойства композитов, содержащих те же наполнители по отдельности.²⁴⁷ Так, модуль упругости композитов возрастает в 4 раза, прочность в ~10 раз, относительное удлинение при разрыве в ~1.7 раза, проводимость на ~12 порядков.

[†] Следует отметить, что растворный метод является основным при создании полимерных нанокомпозитов первой группы.

Несмотря на предпочтение, отдаваемое, как правило, растворному методу перед смешением в расплаве, для каждой конкретной системы желателен индивидуальный подбор наиболее эффективного метода синтеза нанокомпозита. Об этом свидетельствуют результаты изучения влияния способов введения УНТ в полимер на качество дисперсий, межфазное взаимодействие и, в конечном итоге, на физико-механические свойства, например, нанокомпозитов на основе нативных и окисленных многослойных УНТ и сополимера стирола с винилфенолом при концентрации УНТ ~ 5 мас.%.²⁴⁸ В этом случае лучшим во всех отношениях оказался вариант смешения в расплаве при 185°C смеси многослойных УНТ, осажденных из «раствора» в ДМФА, и сополимера по сравнению как с осаждением из раствора без последующего смешения в расплаве, так и со смешением в расплаве без предварительного диспергирования УНТ в растворителе. По результатам исследования методом ИК-спектроскопии, в первом случае образуется больше водородных связей между трубками и полимером. В работе²⁴⁹ также продемонстрирована возможность оптимизации свойств нанокомпозита путем подбора метода введения УНТ в полимерную матрицу в системе однослойные УНТ – отверждаемый полидиметилсилоксан PSW 2286. Более однородное распределение наполнителя в этом случае достигается при перетирании смеси, полученной упариванием раствора полимера с дисперсией УНТ, по сравнению с безрастворными способами. В обоих случаях лучшие результаты получены при введении в полимер дисперсии УНТ с последующим действием сдвиговых напряжений в высоковязкой среде.

В условиях высоких сдвиговых напряжений и повышенных температур в полипропилен вводили до 10 мас.% однослойных УНТ в присутствии пероксида бензоила (ПБ).²⁵⁰ Свободные радикалы, образующиеся при распаде ПБ, создают активные центры на поверхности УНТ, которые обеспечивают образование ковалентных связей трубок с полимером. В результате резко возрастают прочностные характеристики ПП-волокон, сформированных из полученного композита: увеличение прочности на разрыв достигает 173%, а модуля упругости — 134%.

С целью выбора технологической стратегии получения полимерных композитов из ПП и многослойных УНТ, пригодной для широкомасштабного производства, авторы публикации²⁵¹ сравнили свойства дисперсий многослойных УНТ в полипропилене, приготовленных обычным смешением в расплаве и методом твердофазного смешения порошкообразных компонентов, под действием сдвиговых нагрузок. Выяснилось, что степени диспергирования в обоих случаях близки (во втором — несколько выше), однако эксплуатационные свойства существенно различаются. Так, при втором варианте смешения электропроводность систем значительно ниже. Видимо, едва заметное различие в размерах и распределении кластеров многослойных УНТ (ни в одном варианте смешения не происходит дезагрегации до индивидуальных трубок) приводит к серьезным различиям в «сетках» УНТ, а при смешении в расплаве «страдает» еще и ПП — при длительном и интенсивном перемешивании, необходимом для получения однородных дисперсий, его молекулы подвергаются деструкции. Результаты исследований свидетельствуют о том, что полная сравнительная картина состояний дисперсий не может служить критерием выбора метода введения УНТ в полимеры. Выбор зависит от свойств, определяющих конкретную сферу применения нанокомпозита.

Подтверждением этого вывода может служить работа²⁵², в которой достигнут порог перколяции по электропроводности при содержании однослойных УНТ 0.14 мас.% в композите на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена ($M \approx (3-6) \cdot 10^6$). Композит готовили наиболее простым способом — сухим смешением порошков полимера и смеси однослойных УНТ с силикагелем (соотношение 7:93) с последующим прессованием в листы при 175°C и давлении $100 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$. При этом все физико-механические характеристики композита (модуль упругости, прочность и удлинение при разрыве) резко уменьшались по сравнению с характеристиками исходного полимера.

6. Полимеризация *in situ*

При использовании метода введения УНТ в полимеры *in situ* полимеризацией мономера, в котором диспергированы нанотрубки, активные центры полимеризации (свободные радикалы, функциональные группы, каталитические комплексы и др.) либо формируются на поверхности нанотрубок и на этих центрах начинается рост цепи (grafting from), либо растущие полимерные цепи присоединяются к УНТ (grafting to). В последнем случае взаимодействие может происходить как непосредственно с поверхностью трубок, так и с предварительно привитыми к УНТ функциональными группами. Введение нанотрубок в полимеры *in situ* позволяет решать одновременно задачи синтеза полимера, функционализации УНТ макромолекулами и создания композита.

Как правило, полимеризация *in situ* приводит к ковалентному связыванию УНТ с полимером. В частности, этим методом в последнее время получены нанокомпозиты из однослойных УНТ и полиэпоксидов,²⁵³ полибутилентерфталата (ПБТФ),²⁵⁴ а также из многослойных УНТ и полиуретана (ПУ),²⁵⁵ полиэфиркетонов²⁵⁶ и ПММА.²⁵⁷ Большой обзор работ, опубликованных до 2007 г., посвящен получению композитов ковалентной прививкой к УНТ полимеров (ПС, ПММА, поли(*N*-изопропилакриламида) и др.) по реакциям «живой» радикальной полимеризации с участием нитроокисильных радикалов, полимеризации с переносом атома, полимеризации с обратимым распадом – присоединением и др.²⁵⁸ Там же рассматриваются варианты реакций grafting to и grafting from.

Неполярные полимеры. В серии публикаций^{259–263} представлен способ получения нанокомпозитов путем каталитической полимеризации *in situ* неполярных мономеров, в частности пропилена, в присутствии УНТ.

Авторы использовали принцип близкого контакта между каталитическими центрами и поверхностью частиц наполнителя — принцип не новый, но ранее его использовали лишь для введения УНТ в полимеры путем радикальной полимеризации.^{219, 220, 249} Разработана экспериментальная техника, пригодная для промышленного применения, особенность которой заключается в том, что средой для диспергирования УНТ является жидкий мономер — пропилен. Его последующая полимеризация позволяет получать нанокомпозит с высоким выходом и достаточно высокими значениями молекулярной массы полимерной матрицы. Окисленные многослойные УНТ диспергируют ультразвуком в присутствии сокатализатора — метилалюмоксана (МАО), который иммобилизуется на поверхности трубок частично за счет слабых ионных взаимодействий, частично — за счет ковалентных связей с гидроксильными и карбоксильными группами. После введения в реакционную смесь металлоценового катализатора активные центры полимеризации форми-

руются вблизи поверхности трубок при взаимодействии катализатора с иммобилизованным МАО. В зависимости от природы катализатора получены кристаллические изотактический, синдиотактический ПП и аморфный эластомерный стереоблочный ПП. Использование т-многослойных УНТ малого диаметра обусловлено тем, что они гораздо менее склонны к агрегации, чем однослойные УНТ, и поэтому обеспечивают максимальную эффективность модифицирования полимера. Морфология нанокомпозитов, их термические, электрические свойства, а также физико-механические характеристики подробно изучены при варьировании концентрации УНТ в интервале 0.1–3.5 мас.%. Показано, что нанотрубки, диспергированные преимущественно до индивидуальных, являются стабилизаторами композита по отношению к термической и термоокислительной деструкции. С увеличением степени наполнения растет диэлектрическая проницаемость, модуль упругости изменяется от 25 до 60%. Ниже температуры стеклования (T_g) усиливающий эффект УНТ составил 20–40%, а выше T_g — до 50%, причем для существенного повышения физико-механических характеристик достаточно уже 0.1 мас.% трубок, а оптимальные свойства наблюдаются при их содержании в интервале 0.1–0.4 мас.%.

Изучено влияние добавок многослойных УНТ, содержащих СООН- и ОН-группы и дополнительно функционализированных малеиновым ангидридом ($c_{\text{УНТ}} = 0.5–2$ мас.%), на разрывную прочность пленок из несмешивающихся ПП и эластомера этилен–со-винилацетата с различным соотношением компонентов. Степень усиления определяется морфологией пленки, задаваемой ее составом и концентрацией УНТ.²⁶⁴

Получены композиты многослойные УНТ–полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и многослойные УНТ–сополимеры этилена с α -олефинами с использованием двойных металлоценовых катализаторов (Co–Zr и Co–Ti), активированных МАО.²⁶⁵ Показано, что при электростатическом взаимодействии анионов сокатализатора, закрепленного на поверхности УНТ, с катионными центрами металлоценов образуются активные центры, инициирующие рост полимерных цепей и их осаждение на УНТ, что приводит к разрушению агрегатов до индивидуальных трубок и покрытию их макромолекулами полимера. Предложенный метод синтеза позволяет эффективно контролировать микроструктуру полиолефинов, а именно тип и число разветвлений.

Варианты прямой прививки *in situ* ПС, сополимера ПС–ПАН и ПАН на поверхность многослойных УНТ путем полимеризации или сополимеризации мономеров с переносом атома под действием 2-гидроксипропан-2-бромизобутирата в качестве инициатора рассмотрены в работе²⁶⁶. Отмечено, что прививка полимеров слабо влияет на структуру УНТ, однако существенно повышает температуру стеклования самих полимеров. Модифицированные многослойные УНТ хорошо диспергируются в органических растворителях.

Радикальная полимеризация стирола в водной эмульсии в присутствии неионогенного ПАВ и катионного сшивающего агента [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмонийхлорида использована для прививки *in situ* ПС на многослойные УНТ.²⁶⁷ Функционализированные УНТ растворяются в толуоле, при введении их в блок-сополимер ПС–ПИ–ПС они включаются в состав ПС-доменов.

Способ прививки ПС на поверхность многослойных УНТ с образованием полимерного слоя толщиной 5 нм обсужден в работе²⁶⁸. Сначала авторы провели гидроксिलирование,

действуя подкисленным водным раствором KMnO_4 на дисперсию многослойных УНТ в метилхлориде в присутствии катализатора межфазного переноса, затем осуществили конденсацию с метакрилоилоксипропилтриметоксисилоном, в результате которой к ОН-группе присоединились группы, способные к полимеризации. В последующей реакции радикальной полимеризации стирола образовался продукт, хорошо диспергирующийся в органических растворителях.

Оригинальный способ функционализации многослойных УНТ, предназначенных для модифицирования ПС, описан в публикации²⁶⁹. На первой стадии при обработке 4-винилбензилхлоридом карбоксилированных трубок в солевой форме формируются стирольные группы, связанные с поверхностью УНТ сложноэфирными мостиками. Функционализированные таким образом многослойные УНТ вводят в ПС. Композит обладает значительно более высокими механическими характеристиками и повышенной термостойкостью по сравнению с композитами на основе нефункционализированных трубок.

Обработкой многослойных УНТ с ацилхлоридными группами «живым» (способным к дальнейшему превращению) полистириллитием удалось привить к ним макромолекулы ПС.²⁷⁰ Новый композит, содержащий ~40% ПС, гомогенно диспергируется в обычных органических растворителях и может быть использован для создания наноматериалов на основе стирола. В то же время в работе²⁷¹ показано, что «живой СП», полученный анионной полимеризацией, может непосредственно присоединяться к различным типам УНТ: однослойным, многослойным, а также укороченным многослойным.

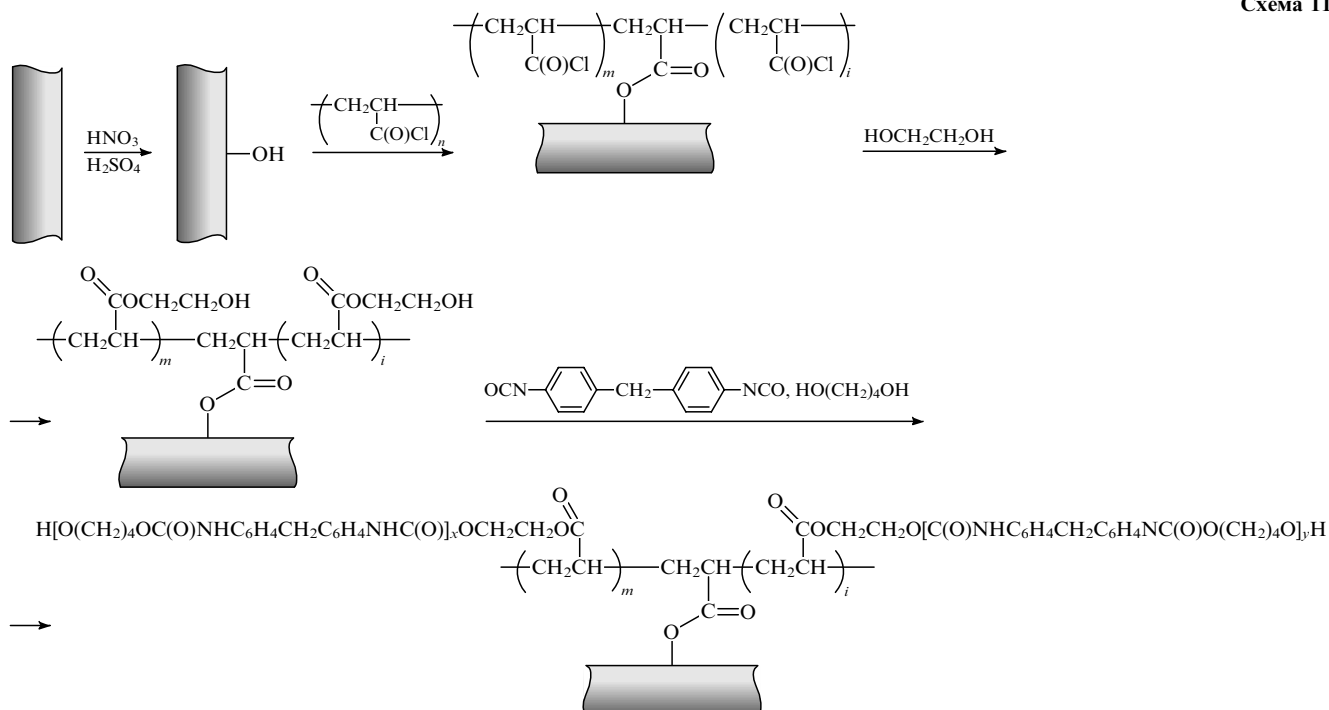
Работы^{270, 271} хорошо иллюстрируют общий подход к конструированию полимерных композитов с участием УНТ, изложенный в публикации²⁷². Известно, что разные по структуре полимеры, как правило, плохо совместимы. Авторы считают, что для достижения наилучшей диспергируемости в полимерной матрице УНТ следует модифицировать полимером, структура которого идентична или близка к структуре полимера матрицы. Наиболее удобны для этой цели частично окисленные УНТ, карбоксильные группы которых могут быть использованы либо для формирования центров полимеризации соответствующих мономеров, либо для этерификации или амидирования готовым полимером, содержащим подходящие функциональные группы (гидроксильные или аминные).

Полярные полимеры. Синтез композитов на основе карбоксилированных однослойных УНТ и ПБТФ²⁵⁴ проводили путем поликонденсации диметилтерефталата с бутан-1,4-диолом, в котором суспендированы УНТ. При содержании однослойных УНТ в ПБТФ в количестве 0.01–0.2 мас.% резко возрастает скорость кристаллизации полимера после охлаждения расплава и упорядочивается структура кристаллитов по сравнению со структурой чистого полимера.

Химическая прививка полимера приводит к сильной адгезии между компонентами, вследствие этого прочность на разрыв полиуретанового композита по сравнению с прочностью ненаполненного полимера увеличивается на 60.6%, а модуль упругости повышается на 6.3% при содержании гидроксильных многослойных УНТ в композите 0.1 мас.% (схема 11).²⁵⁵

Метод модифицирования окисленных УНТ путем последовательной обработки полиакрилоилхлоридом и этиленгликолем можно использовать для их введения в другие полимеры, способные реагировать с гидроксильными группами, в частности в ПУ.

Схема 11



Следует отметить, что в соответствии с этой схемой синтез композита *in situ* можно отнести только к последней стадии. Кроме того, в отличие от ПУ, получаемого из метилен-4,4'-бис(фенилизоцианата) и бутандиола, композит, получаемый в присутствии модифицированного полифункционального наполнителя, должен содержать заметную долю гель-фракции. В отличие от большинства других способов в работе²⁵⁵ для прививки полимера к УНТ использованы не карбоксильные, а гидроксильные группы на поверхности окисленных трубок.

В работе²⁷³ функционализацию однослойных УНТ проводили в три стадии. Первоначально трубки обрабатывали раствором лития в жидком аммиаке, затем ω-бромвалериановой или ω-бромдекановой кислотой; полученные карбоксильные группы, соединенные с поверхностью УНТ через алифатические линкеры (соответственно C₄ или C₉), превращали в хлорангидридные. Затем в присутствии функционализированных таким образом трубок проводили межфазную поликонденсацию гексаметилендиамина с дихлорангидридом себазиновой кислоты. Нейлон-6,10, содержащий до 1 мас.% функционализированных однослойных УНТ, по сравнению с Нилоном без нанотрубок имеет в 2.5 раза более высокие модуль упругости и прочность, однако пониженные значения относительного удлинения при разрыве. Модифицирование полимера нативными трубками приводит к незначительному повышению модуля и прочности на разрыв при почти двукратном уменьшении значения относительного удлинения при разрыве.

Металлический литий восстанавливает однослойные УНТ в среде ТГФ в присутствии 4,4'-ди-*трет*-бутилдифенила (ТБДФ, 10 мол.% по отношению к литию) и таких электрофилов, как триметилхлорсилан, метилметакрилат (ММА), метил-*N*-ацетамидоакрилат, которые реагируют с Li-производными УНТ *in situ*.²⁷⁴ Реакцию проводят при комнатной температуре под воздействием ультразвука. Полученные в этих условиях однослойные УНТ ковалентно функционализированы — либо покрыты триметилсилильными группами (до соотношения Si:C = 2), либо «упако-

ваны» в полимерную оболочку. Отмечено, что ТБДФ гораздо более эффективен в качестве переносчика электронов к УНТ по сравнению с нафталином и гексаметанолом. Плотность и среднюю длину полимерных цепей, присоединенных к стенкам трубок, можно регулировать, варьируя количества мономера, лития и катализатора. Модифицированные УНТ — удобные интермедиаты в реакциях с разнообразными электрофильными реагентами, особенно с учетом того, что многократно отрицательно заряженные УНТ отделяются от агрегатов вследствие кулоновского отталкивания, переходят в раствор и реагируют с электрофилами.

Интересные результаты получены при изучении анионной полимеризации акрилатных мономеров в присутствии однослойных УНТ, обработанных Bu^sLi.²⁷⁵ Оказалось, что ММА не способен присоединяться к образовавшимся на поверхности УНТ карбанионам, в то время как прививка *трет*-бутилакрилата (БА) проходит успешно, содержание привитого полимера составляет ~14 мас.%. Последовательной полимеризацией БА и ММА получены однослойные УНТ с привитыми на боковую поверхность блок-сополимерными макромолекулами, содержание привитого полимера — ~47 мас.%. Авторы пришли к выводу, что непосредственное присоединение ММА к карбанионным центрам однослойных УНТ невозможно вследствие стерических затруднений, обусловленных наличием метильной группы при связи C=C. Суспензии модифицированных нанотрубок в ТГФ при их концентрации 1 мг·мл⁻¹ стабильны в течение месяца.

В работе²⁷⁶ осуществили прививку на поверхность карбоксиллированных многослойных УНТ политетраметиленоксида путем катионной полимеризации ТГФ. Карбоксильные группы превратили в хлорангидридные, катализатором служил перхлорат серебра.

Авторы исследования²⁷⁷ карбоксиллированные многослойные УНТ ввели в ММА, который полимеризовали в присутствии ДАК. Предполагается, что прививка ПММА на поверхность УНТ происходит вследствие передачи цепи на карбоксильные группы. Композиты ПММА, содержащие 1–1.5 мас.% карбоксиллированных многослойных УНТ, в два

раза прочнее немодифицированных полимеров и обладают высокой теплостойкостью — модуль упругости при 90°C возрастает более чем в 10 раз и примерно равен модулю чистого ПММА при 40°C. Характеристики полимера (особенно повышение теплостойкости) при введении нефункционализированных многослойных УНТ улучшились гораздо менее существенно.

Прививка ПММА путем радикальной полимеризации с переносом атома на однослойные УНТ, содержащие ковалентно связанные 2-бром-2-метилпропионилксигруппы, проведена в работе⁹².

Авторы статьи²⁷⁸ провели функционализацию многослойных УНТ *in situ* свободно-радикальной полимеризацией акриловой кислоты. Поверхность ковалентно модифицированных УНТ «декорировали» наночастицами никеля. Тройной композит оказался эффективным катализатором гидрирования α,β -ненасыщенного альдегида — цитраля. Продукт его гидрирования — цитронеллаль — важный материал, применяемый в пищевой и парфюмерной промышленности, получается с выходом в 7 раз большим, чем при использовании традиционного никелевого катализатора.

Среди работ по созданию полимерных композитов с ковалентно связанными УНТ выделяется исследование²⁷⁹, в котором на примере ПВС проведено сравнение влияния разных типов нанотрубок на свойства композитов. Оказалось, что нефункционализированные УНТ повышают модуль упругости на растяжение полимера, однако угловые коэффициенты линейных зависимостей между модулем упругости и концентрацией УНТ имеют различные значения для трубок разного диаметра, причем явно выражена антибатность зависимости этого угла от диаметра трубок. В то же время зависимость модуля от отношения суммарной поверхности УНТ к объему композита удовлетворительно описывается возрастающей линейной функцией, из которой «выпадают» однослойные УНТ вследствие их большей склонности к образованию агрегатов. Интересно, что степень кристалличности ПВС, аналогично модулю упругости, линейно растет с увеличением концентрации УНТ. Авторы полагают, что этот эффект связан с кристаллизацией полимера вблизи поверхности, и считают многослойные УНТ малого диаметра лучшими кандидатами на роль упрочнителей полимеров.

Простой одностадийный способ функционализации многослойных УНТ предложен для полимеров, которые можно вырастить на УНТ радикальной полимеризацией.²⁸⁰ Это достигается электроиницированной (в качестве катода

использовались высокоориентированные, выращенные на подложке многослойные УНТ) миниэмульсионной полимеризацией при комнатной температуре 4-винилпиридина, акриловой кислоты или бутилметакрилата. Авторы назвали новый метод «поверхностной электроиницированной эмульсионной полимеризацией» (Surface Electroinitiated Emulsion Polymerization (SEEP)). В этом процессе используется тетрафторборат 4-нитробензолдиазония, при катодном восстановлении которого образуются атомарный водород и нитрофенильный радикал, инициирующие полимеризацию винилового мономера. Одновременно ароматические радикалы присоединяются к поверхности УНТ и создают первичный привитой слой на поверхности многослойных УНТ, нитрогруппы которого способны реагировать с растущими в растворе макрорадикалами (схема 12). В результате УНТ покрываются толстой полимерной «шубой». Метод SEEP, по мнению авторов, интересен для получения нанокompозитов, которые найдут применение в электронике и в качестве селективных сенсоров.

Радикальную полимеризацию винилхинолинов с переносом атома впервые применили для функционализации однослойных УНТ фотоактивными полимерами (полиоксихинолинами) для оптимизации электронных и оптических свойств поливинилхинолинов.²⁸¹ Трубки предварительно были функционализированы введением 2-хлорпропионильных групп — агентов переноса атомов хлора. Функционализацию проводили по двум вариантам (амино- или гидроксипроизводные) в несколько стадий.

Необычный способ прививки полимера на поверхность УНТ описан в публикации²⁸². При обработке многослойных УНТ атомарным азотом, образующимся в аргон-азотной микроволновой плазме, на поверхности трубок формируются азотсодержащие функциональные группы, в том числе аминогруппы, которые являются инициаторами полимеризации ϵ -капролактона (сокатализатор — триэтилалюминий). По данным метода трансмиссионной электронной микроскопии, ковалентно связанный через амидную группировку поликапролактон образует равномерно расположенные островки на поверхности многослойных УНТ.

Воздействие плазмы на однослойные УНТ использовалось и в работе²⁸³. После обработки тщательно очищенных трубок аргонной плазмой с последующей выдержкой на воздухе их помещали в 1-винилимидазол и подвергали УФ-облучению. При этом на поверхность УНТ прививается ~30 мас.% полимера, в то время как без плазменной обработки степень прививки не превышает 15 мас.%. В результате

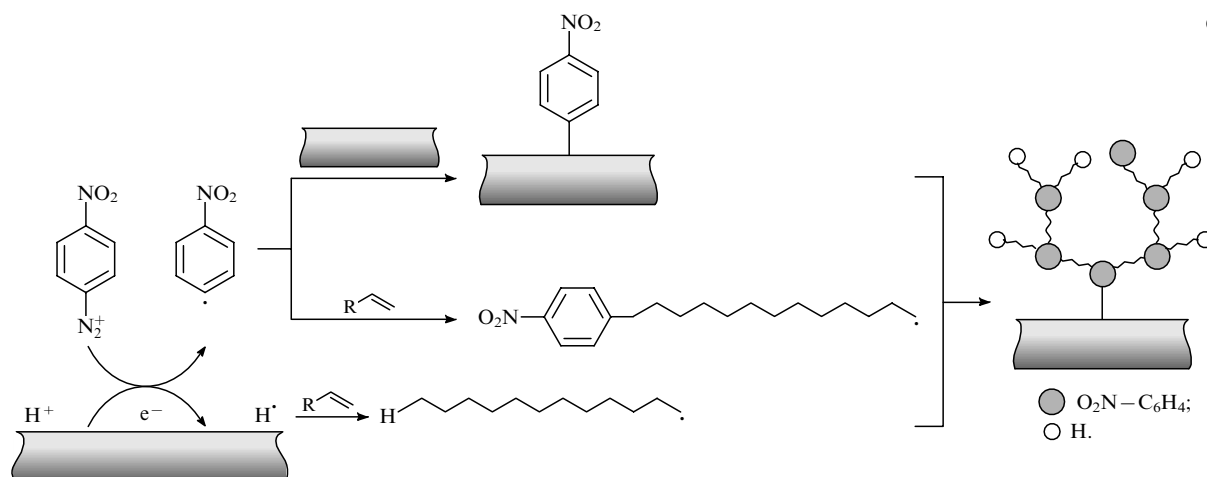


Схема 12

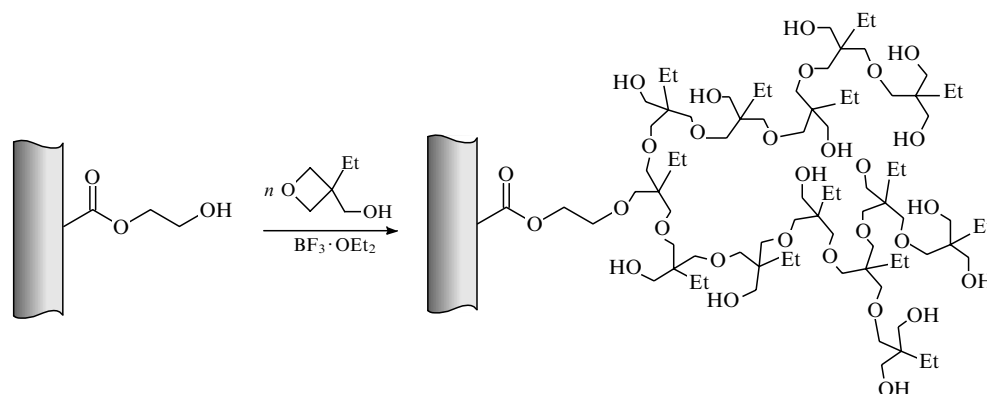


Схема 13

обработки аргоновой плазмой на поверхности трубок образуются дефекты, служащие центрами формирования пероксидных, гидроксильных и карбоксильных групп.

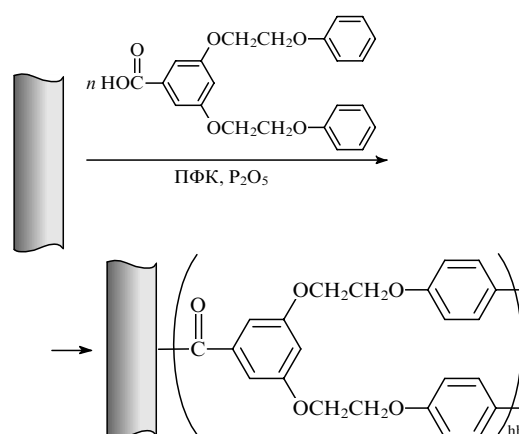
Сверхразветвленные полимеры. Интересными полимерными объектами для функционализации УНТ являются сверхразветвленные полимеры, имеющие необычную топологию и отличающиеся рядом уникальных свойств от линейных и сшитых аналогов близкого состава. В частности, они характеризуются повышенной растворимостью, высокой сорбционной емкостью, низкой вязкостью растворов и расплавов, а также содержат большое количество функциональных групп, что открывает возможность их дальнейшего модифицирования для придания нужных свойств.

В работе²⁸⁴ использовали стратегию полимеризации *in situ* с раскрытием цикла для выращивания сверхразветвленных полимеров на поверхности многослойных УНТ. Карбоксильные группы УНТ перевели в хлорангидридные действием тионилхлорида, затем в реакции этерификации избытком гликоля получили гидроксильные группы — активные центры катионной полимеризации 3-этил-3-гидроксиметил-оксетана. В результате такого подхода получен композит многослойные УНТ — сверхразветвленный полимер, достаточно хорошо диспергирующийся в метаноле, этаноле, ДМФА, ДМСО и способный к дальнейшим превращениям благодаря наличию многочисленных ОН-групп (схема 13).

Предложен оригинальный способ синтеза полиэфирконтонных наноконкомпозитов поликонденсацией *in situ*.²⁵⁶ Обсуждены три варианта проведения процесса на основе мономеров АВ (3- и 4-(2-фенокситокси)бензойных кислот) и АВ₂ (3,5-бис(2-фенокситокси)бензойной кислоты) в присутствии немодифицированных многослойных УНТ в смеси ПФК с пентаоксидом фосфора при 110–120°C. Особенно интересен третий вариант (схема 14), при котором образуется сверхразветвленный полимер.

Полученные композиты, содержащие 10 мас.% многослойных УНТ, хорошо растворяются в феноле, крезоле и большинстве сильных кислот (серной, трифторуксусной, метансульфоновой), проявляют высокую термоокислительную стабильность и могут использоваться в качестве структурирующих добавок к другим полимерам.

Проводящие полимеры. Большое внимание исследователи уделяют изучению возможности ковалентной прививки полисопряженных проводящих полимеров к УНТ, в частности полианилина (ПАНИ), и создания соответствующих наноконкомпозитов. В работе²⁸⁵ обобщены результаты изучения композиций ПАНИ — УНТ за период до 2008 г. включительно. Отмечено, что введение УНТ, особенно методом полимеризационного наполнения, приводит к существен-



hb — сверхразветвленный (hyperbranched).

Схема 14

ному улучшению электрохимических характеристик ПАНИ, в первую очередь повышению проводимости. Композиционные материалы имеют повышенную стабильность, а за счет формирования микропористой структуры материала они могут адаптироваться к изменению объема при обратимой интеркаляции — деинтеркаляции ионов Li⁺. Описаны методы получения композитов с содержанием УНТ от 0.2 до 65 мас.% и рассмотрены многочисленные примеры их использования в электрохимических ячейках, светодиодах, газовых сенсорах, аккумуляторах и т.д.

Композит ПАНИ — многослойные УНТ (0.8 мас.%) получили *in situ* окислительной полимеризацией анилина.²⁸⁶ Электроды из композитного материала по сравнению с электродами из немодифицированного полимера демонстрируют лучшую термостабильность, более высокую проводимость и лучшие емкостные характеристики. Аналогичные результаты получены в работе²⁸⁷; отмечены хорошая растворимость в *N*-метилпирролидоне композита ПАНИ — многослойные УНТ в форме эмералдин-основания (полуокисленная форма ПАНИ), его способность к формированию из раствора пленок, покрытий и волокон для использования в оптоэлектронных устройствах.

Композиты однослойные УНТ — ПАНИ получали также *in situ* следующим образом: нанотрубки диспергировали в ионной жидкости (гексафторфосфате 1-бутил-3-метилимидазолия), содержащей 1 моль·л⁻¹ трифторуксусной кислоты, и в этой среде проводили электрохимическую полимеризацию анилина.²⁸⁸ Полученные «сополимеры» на основе полимера, обладающего проводимостью *p*-типа, и однослойных УНТ, обладающих проводимостью *n*-типа, могут применяться в фотовольтаических устройствах.

В работе²⁸⁹ проведено сопоставление влияния двух способов функционализации УНТ на свойства композитов однослойные УНТ – ПАНИ, получаемых *in situ*. Показано, что композиты на основе окисленных трубок имеют более высокую проводимость по сравнению с композитами на основе однослойных УНТ, ковалентно функционализированных додециламином, что противоречит данным других авторов, проведенным выше.

С целью комбинирования высокостабильного ПАНИ, электрооптические характеристики которого можно регулировать, с неорганическими магнитными наночастицами (Fe_3O_4) провели²⁹⁰ окислительную полимеризацию *in situ* анилина в присутствии многослойных УНТ. На поверхности трубок предварительно были сформированы монодисперсные наночастицы Fe_3O_4 диаметром 1.76 нм. Последние получены последовательной обработкой карбоксилированных многослойных УНТ хлоридами железа и водным раствором аммиака.²⁹⁰ В композитах многослойные УНТ – Fe_3O_4 – ПАНИ сочетаются такие качества, как высокая электропроводность и суперпарамагнетизм. Показано, что трубки вместе с магнитными наночастицами покрыты слоем полимера.

Прививка полисульфонамида (ПСА) на поверхность многослойных УНТ проведена путем присоединения 2,5-диаминобензолсульфоновой кислоты и последующей конденсацией *in situ* с дифениламиносульфоновой кислотой (ДФАСК).²⁹¹ Свойства ковалентно модифицированных многослойных УНТ сопоставили с характеристиками композита ПСА, полученного *in situ* конденсацией ДФАСК в присутствии нефункционализированных многослойных УНТ. Оба композита хорошо растворяются в воде и способны образовывать пленки. Проводимость привитого материала примерно вдвое превышает проводимость непривитого, однако проводимость композитов на несколько порядков выше проводимости чистого ПСА.

Улучшение проводящих свойств полимеров после введения УНТ независимо от способа введения и характера образующихся при этом связей авторы большинства приведенных работ объясняют вкладом электрических свойств самих нанотрубок и изменением морфологии полимеров в их присутствии. Совместное действие этих факторов приводит к формированию более эффективных зарядотранспортных путей по сравнению с таковыми в исходных системах.

Эпоксидные смолы. Большое число работ посвящено применению УНТ для модифицирования эпоксидных смол, используемых в качестве матриц в композиционных материалах конструкционного назначения.

В работе²⁵³ для создания эпоксидной композиции использовали однослойные УНТ, предварительно обработанные двумя способами: прививкой полиглицидилметакрилата путем радикальной полимеризации *in situ* и функционализацией аминогруппами с использованием соли аминодиазония. Показано, что эпоксикомпозиты с функционализированными однослойными УНТ обладают намного большей чувствительностью к изменению температуры по сравнению с композитами на основе нативных трубок.

Существенное повышение прочностных характеристик композиционного материала на основе углеволокна происходит при модифицировании эпоксидной матрицы однослойными УНТ.²⁹² Авторы отметили, что для получения заметного эффекта необходимо предварительное диспергирование УНТ, которое достигается только при использовании растворного метода смешения реагентов. Введение в композицию до 0.5 мас.% карбоксилированных по концам

однослойных УНТ (в отличие от нативных) повышает прочность углепластика на сдвиг на 40% при незначительном снижении прочности на изгиб. Предполагается, что усиление происходит за счет повышения прочности связи матрицы с поверхностью углеволокна.

Обычно УНТ предварительно диспергируют в эпоксидной смоле с участием растворителя или без него и затем вводят отвердитель. Однако выяснилось, что в результате предварительного диспергирования в отвердителе также улучшаются механические,^{293, 294} проводящие,²⁹³ трибологические²⁹⁵ свойства эпоксикомпозитов.

В работе²⁹³ предложен новый способ модифицирования УНТ специально для усиления эпоксидных матриц. На предварительно обработанные плазмой многослойные УНТ прививали малеиновый ангидрид, затем трубки, содержащие ангидридные группы, диспергировали в аминном отвердителе и вводили полученную суспензию в эпоксидную смолу. Показано, что функционализированные многослойные УНТ гораздо лучше диспергированы в отвержденной матрице по сравнению с необработанными трубками. Полученный материал обладает повышенными механическими характеристиками, а его проводимость возрастает от 10^{-12} до 10^{-4} Ом·м⁻¹ при концентрации УНТ 0.1 – 1 мас.%. В таком же интервале концентраций УНТ, модифицированных ковалентно связанным полиакрилоилхлоридом,²⁹⁶ достигнуто повышение прочности на разрыв эпоксидных композиций на 45%, а модуля упругости — на 90%.

Меньшее улучшение прочностных характеристик (~19%) и повышение термостойкости (на 25–27°C) композиций достигнуто за счет введения в них 0.5 мас.% многослойных УНТ,²⁹⁷ причем при использовании УНТ, модифицированных АПТЭС,²⁹⁸ наблюдается значительно больший эффект, чем в случае немодифицированных трубок.

Существенного увеличения прочности (на 40%) и модуля Юнга (на 60%) добились введением 1 мас.% эпоксидированных однослойных УНТ.²⁹⁹ Близкие результаты получены при модифицировании эпоксидной смолы многослойными УНТ, функционализированными силанами.³⁰⁰ В то же время авторам работы³⁰¹ не удалось обеспечить ожидаемого существенного повышения прочностных характеристик композиций при использовании функционализированных полиаминодоаминым дендримером однослойных УНТ по сравнению с нефункционализированными.

Интересное явление при модифицировании эпоксикомпозиции обнаружили авторы работы³⁰². При введении в смолу 1 мас.% однослойных УНТ коэффициент термического расширения отвержденной смолы существенно уменьшается по сравнению с коэффициентом исходной смолы при температурах ниже T_g (в случае функционализированных трубок почти вдвое) и в то же время заметно растет при температурах, превышающих T_g . Аналогичный эффект наблюдали также авторы исследования²⁹⁴, причем этот эффект не зависит от способа введения УНТ.

Значительное изменение характеристик эпоксидных композитов при введении многослойных УНТ описано в работе³⁰³. При введении 0.5 мас.% трубок наблюдается увеличение скорости отверждения смолы, сопровождающееся повышением хрупкости, большие концентрации многослойных УНТ (до 1.5%) приводят к уменьшению скорости отверждения и ухудшению механических характеристик. Авторы сделали вывод, что для эффективного использования УНТ в качестве модификатора необходима их соответствующая функционализация.

Большой обзор³⁰⁴ посвящен исключительно модифицированию эпоксидных композиций добавками УНТ. Авторы пришли к выводу, что модифицирование эпоксидных смол УНТ позволяет существенно улучшить их эксплуатационные характеристики при условии равномерного распределения в смоле трубок, ковалентно связанных с матрицей.

В то же время отмечено,³⁰⁵ что солубилизация УНТ таким неионогенным ПАВ, как Тритон X-100, позволяет добиться их равномерного распределения в эпоксидной матрице вследствие улучшения смачиваемости поверхности трубок смолой за счет удачного сочетания гидрофильных и гидрофобных фрагментов ПАВ. В итоге повышаются прочностные и ударные характеристики нанокompозита. При этом подчеркнуто, что при обработке с помощью ПАВ в отличие от химического модифицирования мало меняется электропроводность нанокompозитов. На преимущества нековалентного модифицирования УНТ обращено внимание и в других работах. Так, многослойные УНТ, модифицированные за счет сорбции $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{ONa}$, оказались намного более эффективным наполнителем для достижения оптимального соотношения между повышением электропроводящих и механических характеристик эпоксидных композиций по сравнению с трубками, ковалентно функционализированными NH_2 -группами.³⁰⁶

Авторы публикации³⁰⁷ ввели нековалентно модифицированные меламином неокисленные многослойные УНТ и т-многослойные УНТ, диспергированные в этаноле, в термореактопласт на основе глицидилового эфира бисфенола А и полициклического амина (концентрация УНТ 0.075 мас. %). При этом наблюдались рост T_g на 7–8°C и расширение интервала стеклования по сравнению с вариантом использования «чистых» УНТ, что свидетельствует об усилении взаимодействия наполнитель – матрица в композите.

V. Заключение

Увеличение в последние годы числа публикаций по модифицированию углеродных нанотрубок и созданию полимерных нанокompозитов с их участием свидетельствует о возрастающем интересе исследователей к данной тематике. Достигнуты определенные успехи в поиске новых и оптимизации известных методов модифицирования УНТ низкомолекулярными соединениями и полимерами различной природы, в теоретическом и экспериментальном изучении свойств модифицированных трубок и возможности формирования связей между ними и полимерами с целью создания материалов нового поколения, а также в изучении свойств этих материалов.

Так, разработаны методы модифицирования УНТ низкомолекулярными соединениями, существенно расширившие круг нанонаполнителей, способных к образованию связей с полимерной матрицей, при разработке материалов широкого профиля применения.^{98,99} Кроме того, новые виды модифицированных таким образом УНТ могут найти применение в биологических и медицинских исследованиях,^{58,98} в оптических защитных устройствах,¹⁰⁶ в устройствах хранения информации,¹⁰⁴ в качестве катализаторов,¹⁰⁹ для придания гидрофобности материалам различного назначения^{53,61,62} и для других целей.

Расширен круг соединений для эффективной солубилизации УНТ,^{124,126,138} в том числе для получения стабильных концентрированных водных и водно-метанольных дисперсий нефункционализированных индивидуальных однослойных УНТ.^{182–184}

Предложены оригинальные методики разделения УНТ с металлической и полупроводниковой проводимостью, основанные на различии их реакционной способности при взаимодействии с низкомолекулярными соединениями,^{64,72} и простые методы разделения с использованием суспензий УНТ.^{136,137,145} Изучены тонкие детали адсорбционного механизма разделения.¹³⁶ Впервые теоретически предсказана и экспериментально подтверждена возможность системной перестройки электронной структуры УНТ.^{132,133}

Оптимизация известных методов модифицирования УНТ под действием микроволнового излучения позволила уменьшить время обработки нанотрубок от нескольких дней до нескольких минут,^{42,73,82} а воздействие плазмы в несколько раз повышает степень прививки полимеров к УНТ.²⁸³

При модифицировании нанотрубок полимерами различной природы получены перспективные полимерные композиты для создания сенсорных устройств разнообразного назначения, обладающих высокими чувствительностью, стабильностью и селективностью,^{148,152,155,168,181,186,189,193,285} каталитических систем, свободных от недостатков традиционных катализаторов;^{152,159,167,180,278} лекарственных препаратов,^{146,147,150} а также для использования в оптоэлектронных,^{169,173} фотовольтаических¹⁶⁴ и электронных записывающих устройствах.¹⁷⁵

Предложены полимерные материалы со значительно улучшенными по сравнению с исходными полимерами эксплуатационными свойствами, в частности прочностными,^{247,273,277,292–294,298–300,304} термическими,^{231,241} трибологическими,²⁹⁵ электрофизическими,^{240,293} и описан круг их возможных применений. Причем иногда существенное улучшение достигнуто при введении УНТ в количестве нескольких сотых и даже тысячных долей массового процента.^{242,239,254} В некоторых случаях разработаны методы получения композитов, пригодные для промышленного применения.^{251,259,263} Путем оптимизации электронных свойств УНТ и полимеров^{285–291} были созданы материалы с высокой электропроводностью и суперпарамагнетизмом.²⁹⁰

Исследователям удалось существенно «продвинуться» в понимании характера связей, образующихся при модифицировании УНТ,^{116,126,127,142,209} вопросов межфазной адгезии^{161,162,216,221} и межфазной проводимости^{161,162} в нанокompозитах.

Дальнейшее развитие получило относительно новое направление — создание нанокompозитов УНТ–сверхразветвленные полимеры.^{256,284} Получены композиты с высокой термоокислительной стабильностью — структурирующие добавки к полимерам.²⁵⁶

Опубликованы многочисленные данные, необходимые для понимания влияния материалов, содержащих УНТ, на биосистемы.^{151–153,182–200}

При несомненных успехах, достигнутых в создании полимерных композитов с участием УНТ, остается немало проблем фундаментального и прикладного характера. В частности, по-прежнему актуальны задачи разработки методик управляемой функционализации УНТ, установления закономерностей поведения нанотрубок в коллоидных системах, а также исследования многообразия факторов, влияющих на формирование полимерных наноматериалов с оптимальными свойствами. Изучение этих вопросов на количественном уровне усложнено тем, что УНТ, полученные различными способами, имеют широкое распределение по размерам, аспектному отношению и морфологии. До сих пор неясен химизм некоторых реакций функционализации УНТ

(см. раздел II.2); далеко не всегда понятна природа структурных изменений в полимерах при введении УНТ, приводящих к кардинальному изменению свойств матриц; практически не изучаются вопросы, касающиеся механизмов воздействия ультразвукового и микроволнового излучений на процессы модифицирования УНТ.

Перспективными представляются исследования по совместному использованию нанонаполнителей разного типа в полимерных композитах. Например, обнаружен синергизм усиливающего действия составляющих в комбинациях однослойные УНТ–наноалмаз или однослойные УНТ–«малослойный» графен, вводимых в концентрациях 0.1–1 мас.% в поливиниловый спирт,³⁰⁸ а также синергизм антипиренового действия компонентов системы многослойные УНТ–слоистый силикат.¹⁴⁰

За время подготовки настоящего обзора к печати опубликован ряд работ по данной тематике. В частности, появились небольшой обзор³⁰⁹, претендующий на освещение новых материалов по нанокompозитам УНТ–полимер, опубликованных с середины 1990-х по 2004 г., а также объемная работа³¹⁰ по химии, получению, механическим и электрическим свойствам полимерных нанокompозитов (результаты в основном за 2003–2008 гг.) и обзор³¹¹ по применению композитов с УНТ в сенсорных устройствах.

Среди публикаций значительное место занимают работы по улучшению электрофизических свойств полимеров за счет введения УНТ. Так, получены проводящие композиты на основе политиофена,^{312,313} полистиролсульфона,³¹³ ПИ,³¹⁴ различных электроактивных блок-сополимеров³¹⁵ и других полимеров.^{316–320}

Изучалось влияние ряда факторов на электрические характеристики композитов УНТ–полимер, а именно, микроstructures полимеров,³²¹ длины,³²² аспектного отношения и ориентации УНТ,³²³ условий формирования³²⁴ и режимов работы³¹⁸ нанокompозитов. Формирование проводящих сеток многослойных УНТ в полимерах исследовали в работах^{325,326}.

Предложены новые нанокompозиты для использования в солнечных батареях,³²⁷ высоковольтных силовых кабелей,³²⁸ полимерных мембранах,³²⁹ фотовольтаических³³⁰ и сенсорных устройствах,^{311,331–333} а также для других целей.^{334,335}

В работах^{312,336–338} установлено улучшение электрооптических свойств жидких кристаллов при введении нанокompозитов.

Тройной гибрид, содержащий кроме поливинилиденфторида и многослойных УНТ керамическую составляющую — нанокристаллический титанат бария, — имеет высокую диэлектрическую проницаемость,³³⁹ гибрид Ag–УНТ–Найлон 6 обладает антимикробными свойствами,³⁴⁰ а гибрид полинатрийстиролсульфонат–УНТ–Pt проявляет высокую электрокаталитическую активность и предлагается в качестве материала для топливных элементов.³⁴¹

С использованием озона в качестве медиатора функционализации УНТ неакционноспособными полимерами получили широкий круг композитов с высокими эксплуатационными характеристиками.³⁴²

Формирование нанокompозитов при воздействии плазмы исследовали в работе³⁴³. Технология LIFT (Laser Induced Forward Transfer) использована для точного осаждения пикселей на основе композита полимер–УНТ на алюминиевые микроэлектроды для изготовления химических сенсоров, а также для высококачественной печати на стеклянных подложках.³⁴⁴

Вопросам нековалентного модифицирования УНТ низкомолекулярными соединениями и полимерами посвящены публикации^{341,345,346}.

В теоретической работе³⁴⁷ рассмотрены структурирование и фазовое поведение полимерных нанокompозитов, содержащих наполнители с частицами несферической формы, в том числе с УНТ.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ИПХФ РАН Т.Н.Федотовой за помощь при подготовке обзора к печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума Российской академии наук № 21.

Литература

1. А.Гейм, Ф.Ким. В мире науки, (7), 30 (2008)
2. А.В.Елецкий. Успехи физ. наук, **167**, 945 (1997)
3. А.В.Елецкий. Рос. нанотехнол., (5–6), 6 (2007)
4. F.B.Anders, D.E.Logan, M.R.Galpin, G.Finkelstein. Phys. Rev. Lett., **100**, 086809 (2008)
5. А.Г.Колмаков, М.И.Алымов. Перспект. матер., (5), 5 (2006)
6. G.Magadur, J.-S.Lauret, V.Alain-Rizzo, G.Voisin, Ph.Roussignol, E.Deleporte, J.A.Delaire. Angew. Chem., Int. Ed., **47**, 5492 (2008)
7. В.А.Тартаковский, С.М.Алдошин. Вестн. РАН, **79**, 229 (2009)
8. М.Б.Белоненко, Е.В.Демушкина, Н.Г.Лебедев. Изв. АН. Сер. физ., **72**, 28 (2008)
9. М.Б.Белоненко, Е.В.Демушкина, Н.Г.Лебедев. Изв. АН. Сер. физ., **72**, 711 (2008)
10. N.Zhao, G.Wang, Y.Huang, B.Wang, B.Yao, Y.Wu. Chem. Mater., **20**, 2612 (2008)
11. Э.М.Шпилевский, А.С.Жданок. В кн. Наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей. (Под ред. П.А.Витязя). Изд. центр БГУ, Минск, 2008. С. 231
12. А.Г.Кривенко, Н.С.Комарова. Успехи химии, **77**, 995 (2008) [Russ. Chem. Rev., **77**, 927 (2008)]
13. А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. Неорг. матер., **42**, 1464 (2006)
14. M.Prato, K.Kostarelas, A.Bianco. Acc. Chem. Res., **41**, 60 (2008)
15. В.Е.Боченков, Г.Б.Сергеев. Успехи химии, **76**, 1084 (2007) [Russ. Chem. Rev., **76**, 1013 (2007)]
16. С.М.Алдошин, Э.Р.Бадамшина, Е.Н.Каблов. В кн. Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 2008. С. 385
17. Э.Р.Бадамшина, М.П.Гафурова, Ю.А.Ольхов, Я.И.Эстрин. В кн. Тезисы докладов 8-й Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2009». (Под ред. М.А.Ваниева). Волгогр. гос. техн. ун-т, Волгоград, 2009. С. 230
18. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. Успехи химии, **79**, 867 (2009) [Russ. Chem. Rev., **79**, 801 (2009)]
19. М.А.Пальцев, В.И.Киселев, П.Г.Свешников. Вестн. РАН, **79**, 627 (2009)
20. E.T.Thostenson, R.Zhifeng, T.-W.Chou. Compos. Sci. Technol., **61**, 1899 (2001)
21. M.Moniruzzaman, K.I.Winey. Macromolecules, **39**, 5194 (2006)
22. Э.Г.Раков, Д.А.Гришин, Ю.В.Гаврилов, Е.В.Ракова, А.Г.Насибулин, Х.Джиган, Е.И.Кауппинен. Журн. физ. химии, **78**, 2222 (2004)
23. Э.Г.Раков. Успехи химии, **76**, 3 (2007) [Russ. Chem. Rev., **76**, 1 (2007)]
24. И.В.Аношкин. Автореф. дис. канд. хим. наук. РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, 2008
25. Ю.Н.Климов. Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу, (1), 17 (2006)

26. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999) [*Russ. Chem. Rev.*, **68**, 103 (1999)]
27. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000) [*Russ. Chem. Rev.*, **69**, 35 (2000)]
28. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **70**, 149 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 131 (2001)]
29. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001) [*Russ. Chem. Rev.*, **70**, 934 (2001)]
30. C.Wang, Z.-X.Guo, S.Fu, W.Wu, D.Zhu. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1079 (2004)
31. C.Lynam, A.I.Minett, S.E.Habas, S.Gambhir, D.L.Officer, G.G.Wallace. *Int. J. Nanotechnol.*, **5**, 331 (2008)
32. S.Bal, S.S.Samal. *Bull. Mater. Sci.*, **30**, 379 (2007)
33. А.Л.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999
34. *Nanotubes and Nanofibres*. (Ed. Yu.Gogotsi). Taylor and Francis, Boca Raton, 2006
35. *Nanotubes and Nanofibres*. (Ed. P.J.Burke). World Sci., New York, 2007
36. Э.Г.Раков. *Нанотрубки и фуллерены. Учебное пособие для ВУЗов*. Университетская книга; Логос, Москва, 2006
37. *Исследование углерода. Успехи и проблемы*. (Под ред. Ю.Н.Бубнова). Наука, Москва, 2007
38. П.Харрис. *Углеродные нанотрубки и родственные структуры: новые материалы XXI в.* Изд-во Техносфера, Москва, 2003
39. А.Т.Пономаренко. *Белая книга по нанотехнологиям: исследования в области наночастиц, наноструктур и наноконструкций в Российской Федерации*. Изд-во ЛКИ, Москва, 2008
40. D.Srivastava, D.W.Brenner, J.D.Schall. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4330 (1999)
41. K.A.S.Fernando, Y.Lin, W.Wang, L.Cao, M.J.Meziani, X.Wang, M.L.Veca, P.Zhang, R.A.Quinn, L.F.Allard, Y.-P.Sun. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 10254 (2007)
42. Y.Tsukahara, T.Yamauchi, T.Kavamoto, Y.Wada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 387 (2008)
43. С.П.Губин, Н.А.Катаева. *Коорд. химия*, **32**, 883 (2006)
44. E.Nakamura, M.Koshino, T.Tanaka, Y.Niimi, K.Harano, Y.Nakamura, H.Isobe. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7808 (2008)
45. D.Tasis, N.Tagmatarchis, A.Bianco, M.Prato. *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006)
46. A.G.Osorio, I.C.L.Silveira, V.L.Bueno, C.P.Bergmann. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2485 (2008)
47. C.Yang, D.Wang, X.Hu, C.Dai, L.Zhang. *J. Alloys Compd.*, **448**, 109 (2008)
48. М.Н.Кирикова, А.С.Иванов, С.В.Савилов, В.В.Лунин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 291 (2008)
49. G.Xu, B.Zhu, Y.Han, Z.Bo. *Polymer*, **48**, 7510 (2007)
50. Н.Ч.Хунг, И.В.Аношкин, А.П.Дементьев, Д.В.Каторов, Э.Г.Раков. *Неорг. матер.*, **44**, 270 (2008)
51. A.B.González-Guerrero, E.Mendoza, E.Pellicer, F.Alsina, C.Fernández-Sánchez, L.M.Lechuga. *Chem. Phys. Lett.*, **462**, 256 (2008)
52. F.Cataldo. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **16**, 1 (2008)
53. V.Georgakilas, A.B.Bourlinos, R.Zboril, C.Trapalis. *Chem. Mater.*, **20**, 2884 (2008)
54. T.J.Aitchison, M.Ginic-Markovic, J.G.Matison, G.P.Simon, P.M.Fredericks. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2440 (2007)
55. T.Kar, S.Scheiner, A.K.Roy. *Chem. Phys. Lett.*, **460**, 225 (2008)
56. R.A.Graff, T.M.Swanson, M.S.Strano. *Chem. Mater.*, **20**, 1824 (2008)
57. G.-X.Chen, H.Shimizu. *Polymer*, **49**, 943 (2008)
58. D.R.S.Jeykumari, S.S.Narayanan. *Nanotechnology*, **18**, 125501 (2007)
59. N.Hu, G.Dang, H.Zhou, J.Jing, C.Chen. *Mater. Lett.*, **61**, 5285 (2007)
60. Л.Б.Бойнович, А.М.Емельяненко. *Успехи химии*, **77**, 619 (2008)
61. S.J.Pastine, D.Okawa, B.Kessler, M.Rolandi, M.Lorente, A.Zettl, J.M.Fréchet. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4238 (2008)
62. V.Georgakilas, A.B.Bourlinos, D.Gournis, T.Tsoufis, C.Trapalis, A.Mateo-Alonso, M.Prato. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8733 (2008)
63. H.R.Sung, H.B.Jong, A.M.Shanmugharaj, H.N.Woo, S.C.Won. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4150 (2007)
64. C.M nard-Moyon, N.Izard, E.Doris, C.Mioskowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6552 (2006)
65. R.Voggu, P.Suguna, S.Chandrasekaran, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **443**, 118 (2007)
66. M.K.Bayazit, K.S.Koleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10670 (2009)
67. J.Tumpane, N.Karousis, N.Tagmatarchis, B.Nord n. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 5148 (2008)
68. G.Sakkelariou, J.Haining, J.W.Mays, N.Hadjichristidis, D.Baskaran. *Chem. Mater.*, **19**, 6370 (2007)
69. D.Priftis, G.Sakkelariou, N.Hadjichristidis, E.K.Penott, A.T.Lorenzo, A.J.M ller. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4379 (2009)
70. C.Fantini, M.L.Usrey, M.S.Strano. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17941 (2007)
71. D.J.Nelson, H.Rhoads, C.Brammer. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17872 (2007)
72. K.Woo-Jae, M.L.Usrey, M.S.Strano. *Chem. Mater.*, **19**, 1571 (2007)
73. F.G.Brunetti, M.A.Herrero, J.de M.Mu oz, A.D  az-Ortiz, J.Alfonsi, M.Meneghetti, M.Prato, E.V rquez. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8094 (2008)
74. C.D.Doyle, J.-D.R.Rocha, R.B.Weisman, J.M.Tour. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6795 (2008)
75. A.Pekker, D.Wunderlich, K.Kamaras, A.Hirsch. *Phys. Status Solidi B*, **245**, 1954 (2008)
76. K.Balasubramanian, M.Burghard, K.Kern. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2256 (2008)
77. N.Karousis, H.Ali-Boucetta, K.Kostarelos, N.Tagmatarchis. *Mater. Sci. Eng. B*, **152**, 8 (2008)
78. Z.Wang, Y.-X.Li, Z.-Z.Zu, H.-L.Li. *Chin. J. Chem.*, **26**, 666 (2008)
79. M.D.Ellison, P.J.Gasda. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 738 (2008)
80. X.Wang, S.Li, Y.Xu, L.Wan, H.You, Q.Li, S.Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7435 (2007)
81. E.McRae, J.Liu, M.R.I.Zubiri, M.Dossot, B.Vigolo, R.H.Hauge, Y.Fort, J.-J.Ehrhardt. *Chem. Phys. Lett.*, **430**, 93 (2006)
82. E.McRae, J.Liu, M.R.I.Zubiri, B.Vigolo, M.Dossot, Y.Fort, J.-J.Ehrhardt. *Carbon*, **45**, 885 (2007)
83. J.Li, T.Tang, X.Zhang, S.Li, M.Li. *Mater. Lett.*, **61**, 4351 (2007)
84. L.Wei, Y.Zhang. *Nanotechnology*, **18**, 495703 (2007)
85. L.Wei, Z.Li, Y.Zhang. In *The 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference (NEC)*. Shanghai, China, 2008, IEEE, US, 2008. P. 276
86. F.Liang, A.K.Sadana, A.Peera, J.Chattopadhyay, Zh.Gu, R.H.Hauge, W.E.Billups. *Nano Lett.*, **4**, 1257 (2004)
87. F.Borondics, E.Jakab, S.Pekker. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 1551 (2007)
88. E.M.Garst, L.J.Dolby, S.Esfandiari, N.A.Fedoruk, N.C.Chamberlain, A.A.Avey. *J. Org. Chem.*, **65**, 7098 (2000)
89. X.Tang, Q.Jiao, Y.Cao, P.Zhang, H.Liu, H.Wu, M.Zhou, X.Li, Y.Zhao. *Chem. Lett.*, **38**, 220 (2009)
90. D.Wunderlich, F.Hauke, A.Hirsch. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1493 (2008)
91. T.Umeyama, N.Tezuka, M.Fujita, Y.Matano, N.Takeda, K.Murakoshi, K.Yoshida, S.Isoda, H.Imahori. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9734 (2007)
92. M.Liu; Y.Yang, T.Zhu, Z.Liu. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2379 (2007)

93. H.-J.Lee, S.-W.Han, Y.-D.Kwon, L.-S.Tan, J.-B.Baek. *Carbon*, **46**, 1850 (2008)
94. S.-W.Han, S.-J.Oh, L.-S.Tan, J.-B.Baek. *Carbon*, **46**, 1841 (2008)
95. E.T.Mickelson, C.B.Huffman, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, R.H.Nauge, J.L.Margrave. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998)
96. А.В.Крестинин, А.П.Харитонов, Ю.М.Шульга, О.М.Жигалина, Е.И.Кнерельман, М.Dubois, М.М.Бржезинская, А.С.Виноградов, А.Б.Преображенский, Г.И.Зверева, М.Б.Кислов, В.М.Мартыненко, И.И.Коробов, Г.И.Давыдова, В.Г.Жигалина, Н.А.Киселев. *Рос. нанотехнол.*, (4), 67 (2009)
97. K.S.Coleman, A.K.Chakraborty, S.R.Bailey, J.Sloan, M.Alexander. *Chem. Mater.*, **19**, 1076 (2007)
98. M.X.Pullikkathara, V.Kuznetsov, V.N.Khabashesku. *Chem. Mater.*, **20**, 2685 (2008)
99. М.Х.Пулликкатара, В.Н.Хабашеску. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1035 (2008)
100. J.-P.Tessonnier, A.Villa, O.Majoulet, D.S.Su, R.Schlögl. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 6543 (2009)
101. Z.Syrgiannis, F.Hauke, J.Röhr, M.Hundhausen, R.Graupner, Y.Elemes, A.Hirsch. *Eur. J. Org. Chem.*, 2544 (2008)
102. W.Zhang, J.K.Sprafke, M.Ma, E.Y.Tsui, S.A.Sydlik, G.C.Rutledge, T.M.Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8446 (2009)
103. W.Zhang, A.U.Shaikh, E.Y.Tsui, T.M.Swager. *Chem. Mater.*, **21**, 3234 (2009)
104. J.Yu, S.Mathew, B.S.Flavel, M.R.Johnston, G.J.Shapter. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8788 (2008)
105. X.Wang, B.Xia, X.Zhu, J.Chen, S.Qui, J.Li. *J. Solid State Chem.*, **181**, 822 (2008)
106. Q.Wang, Y.Qin, Y.Zhu, X.Huang, Y.Tian, P.Zhang, Z.-X.Guo, Y.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 159 (2008)
107. H.Pan, L.Liu, Z.-X.Guo, L.Dai, F.Zhang, D.Zhu, R.Czerw, D.L.Carroll. *Nano Lett.*, **3**, 29 (2003)
108. C.Aprile, R.Martín, M.Alvaro, H.Garcia, J.C.Scaiano. *Chem. Mater.*, **21**, 884 (2009)
109. H.Yu, Y.Jin, Z.Li, F.Peng, H.Wang. *J. Solid State Chem.*, **181**, 432 (2008)
110. A.Gomathi, S.J.Hoseini, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **19**, 988 (2009)
111. C.Tripisciano, E.Borowiak-Palen. *Phys. Status Solidi B*, **245**, 1979 (2008)
112. J.Chattopadhyay, S.Chakraborty, A.Mukherjee, R.Wang, P.S.Engel, W.E.Billups. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17928 (2007)
113. G.P.Miller, J.Kintigh, E.Kim, P.F.Weck, S.Berber, D.Tománek. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2296 (2008)
114. D.V.Kosynkin, A.L.Higginbotham, A.Sinitskii, J.R.Lomeda, A.Dimiev, B.K.Price, J.M.Tour. *Nature (London)*, **458**, 872 (2009)
115. C.G.Salzman, S.A.Llewellyn, G.Tobias, M.A.H.Ward, Y.Hyu, V.L.H.Green. *Adv. Mater.*, **19**, 883 (2007)
116. T.Lemek, J.Mazurkiewicz, L.Stobinski, H.M.Lin, P.Tomasik. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3081 (2007)
117. Ф.Ф.Комаров, В.Б.Карпович, О.В.Мильчанин. В кн. *Нано-частицы в конденсированных средах. Сборник научных статей.* (Под ред. П.А.Витязя). Изд. центр БГУ, Минск, 2008. С. 99
118. И.В.Аношкин, О.С.Базыкина, Е.В.Ракова, Э.Г.Раков. *Журн. физ. химии*, **82**, 322 (2008)
119. J.Duque, L.Cognet, A.N.G.Parra-Vasquez, N.Nicholas, H.K.Schmidt, M.Pasquali. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2626 (2008)
120. A.Mdarhri, F.Carmona, C.Brosseau, P.Delhaes. *J. Appl. Phys.*, **103**, 054303 (2008)
121. H.Wei, S.N.Kim, M.Zhao, S.-Y.Ju, B.D.Huey, H.L.Marcus, F.Papadimitrakopoulos. *Chem. Mater.*, **20**, 2793 (2008)
122. M.-J.Jiang, Z.-M.Dang, S.-H.Yao, J.Bai. *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 352 (2008)
123. R.Jung, H.-S.Kim, S.-M.Kwon, S.H.Lee, H.-J.Jin. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1235 (2008)
124. T.Yamamoto, Y.Miyauchi, J.Motoyanagi, T.Fukushima, T.Aida, M.Kato, S.Maruyma. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2000 (2008)
125. T.Yamamoto, J.Motoyanagi, Y.Murakami, Y.Miyauchi, S.Maruyma, M.Kato. *Appl. Phys. Express*, **2**, 055501 (2009)
126. S.-Y.Ju, W.P.Kopcha, F.Papadimitrakopoulos. *Science*, **323**, 1319 (2009)
127. И.Г.Сидоренко, О.В.Маркитан, Н.Н.Власова, Г.М.Загоровский, В.В.Лобанов. *Журн. физ. химии*, **83**, 1139 (2009)
128. C.Fantini, J.Cassimiro, V.S.T.Peressinotto, F.Plentz, A.G.Souza Filho, C.A.Furtado, A.P.Santos. *Chem. Phys. Lett.*, **473**, 96 (2009)
129. Q.Wang, Y.Han, Y.Wang, Y.Qin, Z.-X.Guo. *J. Phys. Chem. B*, **112**, 7227 (2008)
130. W.Chen, L.Duan, L.Wang, D.Zhu. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6862 (2008)
131. H.-Z.Geng, K.K.Kim, K.P.So, Y.S.Lee, Y.K.Chang, Y.H.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7758 (2007)
132. S.-M.Yoon, S.J.Kim, H.-J.Shin, A.Benayad, S.-J.Choi, K.K.Kim, S.M.Kim, Y.J.Park, G.Kim, J.-Y.Choi, Y.H.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2610 (2008)
133. H.-J.Shin, S.M.Kim, S.-M.Yoon, A.Benayad, K.K.Kim, S.J.Kim, H.K.Park, S.-J.Choi, Y.H.Lee. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2062 (2008)
134. C.Morgan, Z.Alemipour, M.Baxendale. *Phys. Status Solidi A*, **205**, 1394 (2008)
135. Z.Wu, Z.Chen, X.Du, J.M.Logan, J.Sippell, M.Nikolou, K.Kamaras, J.R.Reynolds, D.B.Tanner, A.F.Hebard, A.G.Rinzler. *Science*, **305**, 1273 (2004)
136. I.Cabria, M.Lopez, J.A.Alonso. *J. Chem. Phys.*, **128**, 214703 (2008)
137. M.C.LeMieux, M.Roberts, S.Barman, Y.W.Jin, J.M.Kim, Z.Bao. *Science*, **321**, 101 (2008)
138. R.E.Anderson, A.R.Barron. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3436 (2007)
139. Y.-F.Lan, J.-J.Lin. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8654 (2009)
140. S.Pack, T.Kashiwagi, D.Stemp, J.Koo, M.Si, J.C.Sokolov, M.H.Rafailovich. *Macromolecules*, **42**, 6698 (2009)
141. K.Yurekli, C.A.Mitchell, R.Krishnamoorti. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9902 (2004)
142. A.de Leon, A.F.Jalbout, V.A.Basiuk. *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 185 (2008)
143. Н.К.Толочко, С.А.Становой, С.А.Жданок, А.В.Крауклис. *Перспект. матер.*, (2), 5 (2008)
144. A.Urbina, C.Miguel, J.L.Delgado, F.Langa, C.Díaz-Paniagua, M.Jiménez, F.Batallán. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 104208 (2008)
145. T.-H.Kim, C.Doe, S.R.Kline, S.-M.Choi. *Macromolecules*, **41**, 3261 (2008)
146. Y.Wang, H.Xiong, Y.Gao, H.Li. *J. Mater. Chem.*, **43**, 5609 (2008)
147. L.Zhuang, S.Xiaoming, N.Nakayama-Ratchford, D.Hongjie. *ACS Nano*, **1**, 50 (2007)
148. N.Li, L.Yanling, L.Zhanqing. *Sens. Actuators, B*, **126**, 361 (2007)
149. J.S.An, B.-U.Nam, S.H.Tan, S.C.Hong. In *Conference Advanced Polymers for Emerging Technologies. Busan, South Korea, 2006.* Wiley VCH, Germany, 2007. P. 276
150. J.-G.Yu, S.-Q.Liu, K.-L.Huang, J.-C.Tang. *Chin. J. Chem.*, **26**, 560 (2008)
151. L.Yu, C.M.Li, Q.Zhou, Y.Gan, Q.L.Bao. *Nanotechnology*, **18**, 115614 (2007)
152. Q.Shi, D.Yang, Y.Su, J.Li, Z.Jiang, Y.Jiang, W.Yuan. *J. Nanopart. Res.*, **9**, 1205 (2007)
153. A.Goff, V.Artero, B.Jousselmé, P.D.Tran, N.Guillet, R.Métayé, A.Fihri, S.Palacin, M.Fontec. *Science*, **326**, 1384 (2009)

154. A.Garcia, M.A.Herrero, S.Frein, R.Deschenaux, R.Muñoz, I.Bustero, F.Toma, V.Prato. *Phys. Status Solidi A*, **205**, 1402 (2008)
155. Y.-L.Zeng, J.-H.Jiang, R.-Q.Yu, Y.-F.Huang, X.-B.Zhang, C.-R.Tang, G.-L.Shen. *Electrochem. Commun.*, **9**, 185 (2007)
156. M.A.Herrero, F.M.Toma, K.T.Al-Jamal, K.Kostarelos, A.Bianco, T.Da Ros, F.Bano, L.Casalis, G.Scoles, M.Prato. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9843 (2009)
157. M.-R.Babaa, J.-L.Bantignies, L.Alvarez, P.Parent, F.Le Normand, M.Gulas, J.Mane Mane, P.Poncharal, B.P.Doyle. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3463 (2007)
158. Y.Zhang, A.A.Broekhuis, M.C.A.Stuart, T.F.Landaluce, D.Fausti, P.Rudolf, F.Picchioni. *Macromolecules*, **41**, 6141 (2008)
159. B.Wu, D.Hu, Y.Kuang, B.Liu, X.Zhang, J.Chen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 4751 (2009)
160. Y.Peng, H.Liu, X.Zhang, Y.Li, S.Liu. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 1627 (2009)
161. M.Grujicic, Y.-P.Sun, K.L.Koudela. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 3009 (2007)
162. H.-B.Fan, K.Zhang, M.M.F.Yuen. *J. Appl. Phys.*, **106**, 034307 (2009)
163. E.M.Byrne, M.A.McCarthy, Z.Xia, W.A.Curtin. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 0045502 (2009)
164. P.G.Holder, M.B.Francis. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 4370 (2007)
165. S.H.Tan, J.C.Goak, N.Lee, J.-Y.Kim, S.C.Hong. In *Conference Advanced Polymers for Emerging Technologies. Busan, South Korea, 2006*. Wiley VCH, Germany, 2007. P. 270
166. R.Shvartzman-Cohen, M.Florent, D.Goldfarb, I.Szleifer, R.Yerushalmi-Rozen. *Langmuir*, **24**, 4625 (2008)
167. N.Fujita, M.Asai, T.Yamashita, S.Shinkai. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2106 (2004)
168. F.Wang, H.Gu, T.M.Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5392 (2008)
169. S.Bhandari, M.Deepa, A.K.Srivastava, A.G.Joshi, R.Kant. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9416 (2009)
170. E.Iton, Y.Kato, Y.Sano, K.Miyari. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2016 (2008)
171. C.Li, Y.Chen, Y.Wang, Z.Iqbal, M.Chowallab, S.Mitra. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2406 (2007)
172. H.J.Won, U.L.Jea, J.Huh, H.K.Keon, C.Park. *Carbon*, **45**, 1051 (2007)
173. S.Srinivasan, S.S.Babu, V.K.Praveen, A.Ajayaghosh. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 5746 (2008)
174. S.Srinivasan, V.K.Praveen, R.Phili, A.Ajayaghosh. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 5750 (2008)
175. F.Cheng, P.Imin, C.Maunders, G.Botton, A.Adronov. *Macromolecules*, **41**, 2304 (2008)
176. C.Li, J.-C.Hsu, K.Sugiyama, A.Hirao, W.-C.Chen, R.Mezzenga. *Macromolecules*, **42**, 5793 (2009)
177. Y.Yamaguchi, S.Haraguchi, N.Nakashima. *Chem. Lett.*, **37**, 546 (2008)
178. C.Y.Lee, R.Sharma, A.D.Radadia, R.Masel, M.S.Strano. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 5018 (2008)
179. W.Z.Yuan, L.Tang, H.Zhao, J.K.Jin, J.Z.Sun, A.Qin, H.P.Xu, J.Liu, F.Yang, Q.Zheng, E.Chen, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **42**, 52 (2009)
180. S.Wang, S.P.Jiang, X.Wang. *Nanotechnology*, **19**, 265601 (2008)
181. S.Razdan, P.K.Patra, S.Kar, L.Ci, R.Vajtai, A.Kukovecz, Z.Kónya, I.Kiricsi, P.M.Ajayan. *Chem. Mater.*, **21**, 3062 (2009)
182. J.F.Campbell, I.Tassmer, H.H.Thorp, D.A.Erie. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10648 (2008)
183. Y.Noguchi, T.Fujigaya, Y.Niidome, N.Nakashima. *Chem. Phys. Lett.*, **455**, 249 (2008)
184. Е.А.Образцова. Автореф. канд. дис. физ.-мат. наук. МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 2008
185. Е.П.Дьячков, С.П.Демин, П.Н.Дьячков. *Докл. АН*, **423**, 202 (2008)
186. Y.Noguchi, T.Fujigaya, Y.Niidome, N.Nakashima. *Chem. – Eur. J.*, **14**, 5966 (2008)
187. S.G.Stepanian, M.V.Karachevtsev, A.Yu.Glamazda, V.A.Karachevtsev, Z.L.Adamowich. *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 153 (2008)
188. S.G.Stepanian, M.V.Karachevtsev, A.Yu.Glamazda, V.A.Karachevtsev, Z.L.Adamowich. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 3621 (2009)
189. M.Gong, T.Han, C.Cai, T.Lu, J.Du. *J. Electroanal. Chem.*, **623**, 8 (2008)
190. Y.Ma, P.L.Chiu, A.Serrano, S.R.Ali, A.M.Chen, H.He. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7921 (2008)
191. G.Sanchez-Pomales, L.Santiago-Rodriguez, N.E.Rivera-Velez, C.R.Cabrera. *Phys. Status Solidi A*, **204**, 1791 (2007)
192. B.J.Bauer, M.L.Becker, V.Bajpai, J.A.Fagan, E.K.Hobbie, K.Migler, C.M.Guttman, W.R.Blair. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17914 (2007)
193. K.S.Rao, S.Daniel, T.P.Rao, S.U.Rani, G.R.K.Naidu, L.Hea-Yeon, T.Kawai. *Sens. Actuators, B*, **122**, 672 (2007)
194. Г.Н.Довбешко, О.М.Фесенко, Е.Д.Образцова, К.Р.Аллахвердиев, А.Э.Кайя. *Журн. структ. химии*, **50**, 991 (2009)
195. W.Zheng, Y.Q.Chen, Y.F.Zheng. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 571 (2008)
196. E.Polaczek, L.Stobiński, J.Mazurkiewicz, P.Tomasik, H.Kolaczek, H.-M.Lin. *Polymer*, **52**, 34 (2007)
197. L.Stobiński, E.Polaczek, K.Rębilas, J.Mazurkiewicz, R.Wrzalik, H.-M.Lin, P.Tomasik. *Polymer*, **53**, 571 (2008)
198. L.S.Witus, J.-D.R.Rocha, V.M.Yuwono, S.E.Paramonov, R.B.Weisman, J.D.Hartgerink. *J. Mater. Chem.*, **17**, 1909 (2007)
199. Y.Liu, L.Gao, J.Sun. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1223 (2007)
200. D.Cui. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 1298 (2007)
201. P.Wu, X.Chen, N.Hu, U.C.Tam, O.Blixt, A.Zettl, C.R.Bertozzi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 5022 (2008)
202. H.Hyung, J.-H.Kim. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4416 (2008)
203. Y.-L.Zhao, J.F.Stoddart. *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1161 (2009)
204. W.Z.Yuan, Y.Mao, H.Zhao, J.Z.Sun, H.P.Xu, J.K.Jin, Q.Zheng, B.Z.Tang. *Macromolecules*, **41**, 701 (2008)
205. Е.О.Перепелицина, В.П.Грачев, С.В.Курмаз, И.С.Кочнева, С.В.Кондрашов, И.В.Аношкин. В кн. *Тезисы лекций и докладов 3-й Международной школы по химии и физико-химии олигомеров*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2007. С. 86
206. A.B.Schoch, R.S.Kenneth, L.C.Brinson. *Macromolecules*, **41**, 4340 (2008)
207. S.Chang, S.Singamaneni, E.Kharlampieva, S.L.Young, V.V.Tsukruk. *Macromolecules*, **42**, 5781 (2009)
208. Z.Yang, X.Chen, C.Chen, W.Li, H.Zhang, L.Xu, B.Yi. *Polym. Compos.*, **28**, 36 (2007)
209. I.Gurevitch, S.Srebnik. *J. Chem. Phys.*, **128**, 144901 (2008)
210. В.Ф.Посохова, Л.Л.Гапочкина, В.В.Киреев, В.П.Чуев. *Пласт. массы*, (9), 10 (2006)
211. Ф.В.Кирюханцев-Корнеев, А.Н.Шевейко, Е.А.Левашов, Д.В.Штанский. *Вопросы материаловедения*, (2), 187 (2008)
212. Л.М.Бронштейн, С.Н.Сидоров, П.М.Валецкий. *Успехи химии*, **73**, 542 (2004)
213. R.Pérez, S.Banda, Z.Ounaies. *J. Appl. Phys.*, **103**, 074302 (2008)
214. M.N.Tchoul, W.T.Ford, M.L.P.Ha, I.Chavez-Sumarriva, B.P.Grady, G.Lolli, D.E.Resasco, S.Arepalli. *Chem. Mater.*, **20**, 3120 (2008)
215. S.Bose, A.R.Bhattacharyya, A.P.Bondre, A.R.Kulkarni, P.Pötschke. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1619 (2008)
216. Q.Zheng, Q.Xue, K.Yan, X.Gao, O.Li, L.Hao. *J. Appl. Phys.*, **103**, 044302 (2008)
217. W.Zhu, A.Rosén, K.Bolton. *J. Chem. Phys.*, **128**, 124708 (2008)
218. K.J.Sun, R.A.Wincheski, C.Park. *J. Appl. Phys.*, **103**, 023908 (2008)
219. C.-W.Lin, L.C.Huang, C.-C.M.Ma, A.C.-M.Yang, C.-J.Lin, L.-J.Lin. *Macromolecules*, **41**, 4978 (2008)

220. A.Wall, J.N.Coleman, M.S.Ferreira. *Phys. Rev. B*, **71**, 125421 (2005)
221. А.Л.Свистков, Л.А.Комар, G.Heinrich, B.Lauke. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **50**, 903 (2008)
222. W.Jeong, M.R.Kessler. *Chem. Mater.*, **20**, 7060 (2008)
223. J.J.Hernández, M.C.García-Gutiérrez, A.Nogales, D.R.Rueda, T.A.Ezguerra. *Macromolecules*, **42**, 4374 (2009)
224. B.P.Grady, A.Paul, J.E.Peters, W.T.Ford. *Macromolecules*, **42**, 6152 (2009)
225. S.Pujari, S.S.Rahatekar, J.W.Gilman, K.K.Koriol, A.H.Windle, W.R.Burghardt. *J. Chem. Phys.*, **130**, 214903 (2009)
226. D.W.Schaefer, R.S.Justice. *Macromolecules*, **40**, 8501 (2007)
227. O.Breuer, U.Sundararaj. *Polym. Compos.*, **25**, 630 (2004)
228. S.-Y.Fu, Z.-K.Chen, S.Hong, C.C.Han. *Carbon*, **47**, 3192 (2009)
229. H.E.Miltner, N.Grossiord, L.Kangbo, J.Loos, C.E.Koning, B.van Mele. *Macromolecules*, **41**, 5953 (2008)
230. A.I.Isayev, R.Kumar, T.M.Lewis. *Polymer*, **50**, 250 (2009)
231. J.Masuda, J.M.Tarkelson. *Macromolecules*, **41**, 5974 (2008)
232. A.Katsuki, H.Yamamoto, Y.Fujiwara, M.Fujiwara, M.Endo, Y.Tanimoto. *Chem. Lett.*, **37**, 728 (2008)
233. T.-M.Wu, E.-C.Chen. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 598 (2006)
234. R.Song, D.Yang, L.He. *J. Mater. Sci.*, **43**, 1205 (2008)
235. А.Д.Гришина, Л.Я.Переширко, L.Licea-Jiménez, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, R.W.Rychwalski. *Химия высоких энергий*, **41**, 311 (2007)
236. А.Д.Гришина, L.Licea-Jiménez, Л.Я.Переширко, Т.В.Кривенко, В.В.Савельев, R.W.Rychwalski, А.В.Ванников. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **50**, 1665 (2008)
237. А.Р.Тамеев, Л.Я.Переширко, А.В.Ванников. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **51**, 235 (2009)
238. Н.А.Платэ. В кн. *Отчет о деятельности Российской Академии наук в 2006 г. Т. 2*. Наука, Москва, 2007. С. 79
239. Э.Р.Бадамшина, Е.Г.Атовмян, А.А.Гришук, А.В.Крестинин, В.А.Лесничая, Ю.А.Ольхов, Я.И.Эстрин. В кн. *Тезисы докладов II Международного форума по нанотехнологиям «Роснанотех'09»*. Москва, 2009. С. 306
240. F.Buffa, G.A.Abraham, B.P.Grady, D.Resasco. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 490 (2007)
241. N.G.Sahoo, Y.C.Jung, H.N.So, J.W.Cho. *J. Korean Phys. Soc.*, **51**, 1 (2007)
242. K.H.Kim, W.H.Jo. *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2120 (2008)
243. S.H.Lee, J.S.Park, B.K.Lim, S.O.Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 431 (2008)
244. Э.М.Шпилевский, Е.В.Левшукова. В кн. *Наночастицы в конденсированных средах. Сборник научных статей*. (Под ред. П.А.Витязя). Изд. центр БГУ, Минск, 2008. С. 37
245. А.В.Таусенев, Е.Д.Образцова, А.С.Лобач, В.И.Конов, А.В.Конященко, П.Г.Крюков, Е.М.Дианов. *Квантовая электроника*, **37**, 847 (2007)
246. Д.В.Худяков, А.С.Лобач, С.М.Алдошин, В.А.Надточенко. *Рос. нанотехнол.*, **3**, 129 (2008)
247. L.Bokobza, M.Rahmani, C.Belin, J.-L.Bruneel, N.-E.el Bounia. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1939 (2008)
248. C.Lee, M.D.Dadmun. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1747 (2008)
249. J.Xu, K.M.Razeeb, S.Rou. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 1845 (2008)
250. D.McIntosh, V.N.Khabashesku, E.V.Barrera. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1592 (2007)
251. S.Pujari, T.Ramathan, K.Kasimatis, J.Masuda, R.Andrews, J.M.Torkelson, L.C.Brinson, W.R.Burghardt. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1426 (2009)
252. B.P.Grady, D.J.Arthur, J.Ferguson. *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 2440 (2009)
253. S.Wang, R.Liang, B.Wang, C.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 371 (2008)
254. M.C.García-Gutiérrez, J.J.Hernández, A.Nogales, P.Panine, D.R.Rueda, T.A.Ezguerra. *Macromolecules*, **41**, 844 (2008)
255. X.Wang, Z.Du, C.Zhang, C.Li, X.Yang, H.Li. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 4857 (2008)
256. I.-Y.Jeon, L.-S.Tan, J.-B.Baek. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3471 (2008)
257. B.Dong, Z.Yang, Y.Huang, H.-L.Li, L.Liu, F.-Y.Yan. *J. Mater. Sci.*, **40**, 4379 (2005)
258. C.M.Homenick, G.Lawson, A.Adrinov. *Polym. Rev.*, **47**, 265 (2007)
259. А.А.Ковальчук, А.Н.Шчегोलikhin, V.G.Shevchenko, P.M.Nedorezova, A.N.Klyamkina, A.M.Aladyshev. *Macromolecules*, **41**, 3149 (2008)
260. А.А.Ковальчук, А.Н.Щеголихин, В.Г.Шевченко, П.М.Недорезова, А.Н.Клямкина, А.М.Аладышев. В кн. *Тезисы докладов XIX Симпозиума «Современная химическая физика»*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2007. С. 124
261. А.А.Ковальчук, А.Н.Щеголихин, И.Л.Дубникова, П.М.Недорезова, А.Н.Клямкина, А.М.Аладышев. *Пласт. массы*, (5), 27 (2008)
262. А.А.Ковальчук, V.G.Shevchenko, A.N.Shchegolikhin, P.M.Nedorezova, A.N.Klyamkina, A.M.Aladyshev. *Macromolecules*, **41**, 7536 (2008)
263. А.А.Ковальчук. Автореф. дис. канд. хим. наук. ИХФ РАН, Москва, 2008
264. L.Liu, Y.Wang, J.Wu, F.Xiang, Z.Zhou. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1331 (2009)
265. A.Toti, G.Giambastiani, C.Bianchini, A.Meli, S.Bredeau, Ph.Dubois, D.Bonduel, M.Claes. *Chem. Mater.*, **20**, 3092 (2008)
266. A.M.Shanmugharaj, J.H.Bae, R.N.Rati, H.R.Sung. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 460 (2007)
267. I.Park, W.Lee, J.Kim, M.Park, H.Lee. *Sens. Actuators, B*, **126**, 301 (2007)
268. M.Kim, C.K.Hong, S.Choe, S.E.Shim. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4413 (2007)
269. X.Chen, F.Tao, J.Wang, H.Yang, J.Zou, X.Chen, X.Feng. *Mater. Sci. Eng. A*, **499**, 469 (2009)
270. H.-M.Huang, I.-C.Liu, C.-Y.Chang, H.-C.Tsai, C.-H.Hsu, R.C.-C.Tsiang. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5802 (2004)
271. G.Mountrichas, S.Pispas, N.Tagmatarchis. *Mater. Sci. Eng. B (Adv. Functional Solid-State Materials)*, **152**, 40 (2008)
272. Y.Lin, M.J.Meziani, Y.-P.Sun. *J. Mater. Chem.*, **17**, 1143 (2007)
273. M.Moniruzzaman, J.Chattopadhyay, W.E.Billups, K.I.Winey. *Nano Lett.*, **7**, 1178 (2007)
274. A.García-Gallastegui, I.Obieta, I.Bustero, G.Imbuluzqueta, J.Arbiol, J.I.Miranda, J.M.Aizparua. *Chem. Mater.*, **20**, 4433 (2008)
275. S.Chen, D.Chen, G.Wu. *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 882 (2006)
276. X.Wang, H.Liu, L.Qiu. *Mater. Lett.*, **61**, 2350 (2007)
277. C.Velasco-Santos, A.L.Martínez-Hernández, F.T.Fisher, R.Ruoff, V.M.Castañ. *Chem. Mater.*, **15**, 4470 (2003)
278. Y.Tang, D.Yang, F.Qin, J.Hu, C.Wang, H.Xu. *J. Solid State Chem.*, **182**, 2279 (2009)
279. M.Cadek, J.N.Coleman, K.P.Ryan, V.Nicolosi, G.Bister, A.Fonseca, J.B.Nagy, K.Szostak, F.Beguín, W.J.Blau. *Nano Lett.*, **4**, 353 (2004)
280. L.Tessier, J.Chancolon, P.-J.Alet, A.Trenggono, M.Mayne-L'Hermite, G.Deniau, P.Jégou, S.Palacin. *Phys. Status Solidi A*, **205**, 1412 (2008)
281. C.Chochos, A.A.Stefopoulos, S.Campidelli, M.Prato, V.G.Gregoriou, J.K.Kallitsis. *Macromolecules*, **41**, 1825 (2008)
282. B.Ruelle, S.Peeterbroeck, R.Gouttebaron, T.Godfroid, F.Monteverde, J.-P.Dauchot, M.Alexandre, M.Hecq, P.Dubois. *J. Mater. Chem.*, **17**, 157 (2007)
283. Y.H.Yan, J.Cui, M.B.Chan-Park, X.Wang, Q.Y.Wu. *Nanotechnology*, **18**, 115712 (2007)

284. Y.Xu, C.Gao, H.Kong, D.Yan, Y.Z.Jin, P.C.P.Watts. *Macromolecules*, **37**, 8846 (2004)
285. В.В.Абалева, О.Н.Ефимов. В кн. *Наноструктурные материалы для запасания и преобразования энергии*. (Под ред. В.Ф.Разумова, М.В.Клюева). Иван. гос. ун-т, Иваново, 2009. С. 164
286. L.-B.Kong, J.Zhang, J.-J.An, Y.-C.Luo, L.Kang. *J. Mater. Sci.*, **43**, 3664 (2009)
287. W.K.Maser, R.Sainz, M.T.Martínez, A.M.Benito. *Contrib. Sci.*, **4**, 187 (2008)
288. C.Kvarnstrom, W.Di, T.Lindfors, A.Ivaska. *Electrochem. Commun.*, **9**, 206 (2007)
289. E.Lafuente, M.A.Callejas, R.Sainz, A.M.Benito, W.K.Maser, M.L.Sanjuan, D.Saurel, J.M.de Teresa, M.T.Martinez. *Carbon*, **46**, 1909 (2008)
290. L.Kong, X.Lu, W.Zhang. *J. Solid State Chem.*, **181**, 628 (2008)
291. K.-P.Lee, A.I.Gopalan, K.S.Kim, P.Santhosh. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3386 (2007)
292. E.Bekyarova, E.T.Thostenso, A.Yu, M.E.Itkis, D.Fakhrutdinov, T.-W.Chou, R.C.Haddon. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17865 (2007)
293. C.-H.Tseng, C.-C.Wang, C.-Y.Chen. *Chem. Mater.*, **19**, 308 (2007)
294. C.E.Pizzutto, J.Suave, J.Bertholdi, S.H.Pezzin, L.A.F.Coelho, S.C.Amico. *J. Rein. Plast. Compos.*, **29**, 524 (2010)
295. H.Chena, O.Jacobs, W.Wua, G.Rudigerb, B.Schadelb. *Polym. Test.*, **26**, 351 (2007)
296. W.Zou, Z.Du, Y.Liu, X.Yang, H.Li, C.Zhang. *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 3259 (2008)
297. J.T.Kim, H.-C.Kim, S.-K.Kim, J.Kathi, K.-Y.Rhee. *J. Compos. Mater.*, Online First, published as doi:10.1177/0021998309345313 (2009)
298. K.John, K.Y.Rhee. *J. Mater. Sci.*, **43**, 33 (2008)
299. S.Wang, R.Liang, B.Wang, C.Zhang. *Nanotechnology*, **19**, 085710 (2008)
300. P.C.Ma, J.-K.Kim, B.Z.Tang. *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965 (2007)
301. L.Sun, G.L.Warren, J.Y.O'Reilly, W.N.Everett, S.M.Lee, D.Davis, D.Lagoudas, H.-J.Sue. *Carbon*, **46**, 320 (2008)
302. S.Wang, Z.Liang, P.Gonnet, Y.-H.Liao, B.Wang, C.Zhang. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 87 (2007)
303. A.Visco, L.Calabrese, C.Milone. *J. Rein. Plast. Compos.*, **28**, 937 (2009)
304. S.Rana, R.Alagirusamy, J.Mangala. *J. Rein. Plast. Compos.*, **28**, 461 (2009)
305. Y.Geng, M.Y.Liu, J.Li, X.M.Shi, J.K.Kim. *Composites, Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **39**, 1876 (2008)
306. X.Li, S.Y.Wong, W.C.Tjiu, B.P.Lyons, S.A.Oh, C.B.He. *Carbon*, **46**, 829 (2008)
307. L.A.S.De A.Prado, A.De La Vega, J.Sumfleth, K.Shulte. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1860 (2009)
308. K.E.Prasada, B.Das, U.Maitra, U.Ramamurty, C.N.R.Rao. *PNAS*, **106**, 13186 (2009)
309. S.K.Swain, I.Jena. *Asian J. Chem.*, **22**, 1 (2010)
310. Z.Spitalsky, D.Tasis, K.Papagelis, C.Galiotis. *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357 (2010)
311. I.Tiwari, K.P.Singh, M.Singh. *Russ. J. General Chem.*, **79**, 2685 (2009)
312. S.Ghosh, P.Nayek, S.K.Roy, R.Gangopadhyay, M.R.Molla, R.Dabrowski. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 073101 (2010)
313. D.Kim, Y.Kim, K.Choi, J.C.Grunlan, C.Yu. *ASC Nano*, **4**, 513 (2010)
314. J.H.Kang, C.Park, J.A.Scholl, A.H.Brazin, N.M.Holloway, J.W.High, S.E.Lowther, J.S.Harrison. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 1635 (2009)
315. D.Izuhara, T.M.Swager. *Macromolecules*, **42**, 5416 (2009)
316. R.D.Kroshefsky, J.L.Price, D.Mangaraj. *Rubber Chem. Technol.*, **82**, 340 (2009)
317. А.А.Беженар, В.С.Копань, Н.І.Пивень. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Збірник наукових праць*, **6**, 25 (2008)
318. B.Li, Y.C.Zhang, Z.M.Li, S.N.Li, X.N.Zhang. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 689 (2010)
319. M.Kalbac, L.Kavan, L.Dunsch. *Synth. Met.*, **159**, 2245 (2009)
320. K.Kamaras, B.Botka, Á.Pekker, S.Ben-Valid, A.Zeng, L.Reiss, S.Yitzchaik. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 2737 (2009)
321. X.X.Sun, M.Song. *Macromol. Theory Simul.*, **19**, 57 (2010)
322. I.Singh, A.Verma, I.Kaur, L.M.Bharadwaj, V.Bhatia, V.K.Jain, C.S.Bhatia, P.K.Bhatnagar, P.C.Mathur. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **48**, 89 (2010)
323. R.Simoes, J.Silva, S.Lanceros-Mendez, R.Vaia. *J. Mater. Sci.*, **45**, 268 (2010)
324. G.O.Lim, K.T.Min, G.H.Kim. *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 290 (2010)
325. M.Saphiannikova, I.Alig. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 2453 (2009)
326. D.Lellinger, T.Skipa, W.Bom, I.Alig. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 2667 (2009)
327. S.H.Liao, C.C.Weng, C.Y.Yen, M.C.Hsiao, C.C.M.Ma, M.C.Tsai, A.Su, M.Y.Yen, Y.F.Lin, P.L.Liu. *J. Power Sources*, **195**, 263 (2010)
328. K.U.Jeong, J.Y.Lim, J.Y.Lee, S.L.Kang, C.Nah. *Polym. Int.*, **59**, 100 (2010)
329. K.Lee, S.S.Lee, J.A.Lee, K.C.Lee, S.Ji. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 013511 (2010)
330. Z.R.Li, V.Saini, E.Dervishi, V.P.Kunets, J.H.Zhang, Y.Xu, A.R.Biris, G.J.Salamo, A.S.Biris. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 033110 (2010)
331. M.D.Rubianes, A.S.Arribas, E.Bermejo, M.Chicharro, A.Zapardiel, G.Rivas. *Sens. Actuators, B*, **144**, 274 (2010)
332. N.Jha, S.Ramaprabhu. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 2798 (2010)
333. N.Hu, Y.Karube, M.Arai, T.Watanabe, C.Yan, Y.Li, Y.L.Liu, H.Fukunaga. *Carbon*, **48**, 680 (2010)
334. L.L.Lebel, B.Aissa, M.A.El Khakani, D.Therriault. *Adv. Mater.*, **22**, 592 (2010)
335. F.P.Yu, H.Cai, W.J.He, W.M.Yang, Z.K.Me. *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2946 (2010)
336. X.Xin, H.G.Li, S.A.Wieczorek, T.Szymborski, E.Kalwarczyk, N.Ziebacz, E.Corecka, D.Pociecha, R.Holyst. *Langmuir*, **26**, 3562 (2010)
337. Л.Домов, О.Ярошук, М.Лебовка. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. Збірник наукових праць*, **6**, 625 (2008)
338. N.G.Sahoo, H.K.F.Cheng, L.Li, S.H.Chan, Z.Judeh, J.Zhao. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3962 (2009)
339. L.X.He, S.C.Tjong. *Curr. Nanosci.*, **6**, 40 (2010)
340. V.K.Rangari, G.M.Mohammad, S.Jeelani, A.Hundley, K.Vig, S.R.Singh, S.Pillai. *Nanotechnology*, **21**, 095102 (2010)
341. W.Yang, Y.Wang, J.Li, X.R.Yang. *Energy Environ. Sci.*, **3**, 144 (2010)
342. C.M.Chang, Y.L.Liu. *Carbon*, **4**, 1289 (2010)
343. I.H.Chen, C.C.Wang, C.Y.Chen. *Plasma Proc. Polym.*, **7**, 59 (2010)
344. C.Boutopoulos, C.Pandis, K.Giannakopoulos, P.Pissis, I.Zergioti. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 041104 (2010)
345. W.Yi, A.Malkovskiy, Y.Wang, X.-Q.Xu, A.P.Sokolov, M.Lebron-Colon, M.A.Meador, Y.Pang. *Polymer*, **51**, 475 (2010)
346. K.K.Reddy, B.C.Sin, C.H.Yoo, D.Sohn, Y.Lee. *J. Colloid Sci.*, **340**, 160 (2009)
347. L.M.Hall, K.S.Schweizer. *Sof. Matter*, **6**, 1015 (2010)

MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES AND SYNTHESIS OF POLYMERIC COMPOSITES INVOLVING THE NANOTUBES

E.R.Badamshina, M.P.Gafurova, Ya.I.Estrin

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation

Fax + 7(496)522–3507

The results of studies published mainly in recent years on modification of carbon nanotubes and design of composites with these nanotubes for the manufacture of new-generation materials are generalized and analyzed. The methods of modification of the nanotubes by monomeric and polymeric compounds and methods of polymer modification by carbon nanotubes are considered. Data on the properties of modified nanotubes are presented. The existing and potential applications of materials based on these nanotubes are indicated.

Bibliography — 347 references.

Received 9th October 2009