ОКИСЛЕННАЯ НАНОАЛМАЗНАЯ ШИХТА КАК НАПОЛНИТЕЛЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© О. А. Соболева,[@] Е. В. Породенко, В. Г. Сергеев

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1/3; e-mail: Oxana_Soboleva@mail.ru

Изучено влияние способа окисления наноалмазной шихты (с помощью кислот или кислородом воздуха) на количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности частиц и на устойчивость их водных дисперсий. Получены композитные полимерные пленки на основе поливинилового спирта и окисленной наноалмазной шихты; изучено влияние способа окисления шихты на структуру, модуль упругости и прочность на разрыв композиционных пленок. Наиболее стабильные водные дисперсии с минимальным размером частиц, а также наиболее однородные и прочные композитные пленки с максимальными значениями модуля упругости и прочности на разрыв получены из шихты марки ША-А (Синта, Беларусь), окисленной кислородом воздуха.

Ключевые слова: наноалмазная шихта, окисление, поливиниловый спирт, композитные пленки.

Наноалмазы детонационного синтеза представляют собой биосовместимые частицы небольшого размера, состоящие из химически стабильного и высокопрочного ядра и реакционноспособной оболочки (последнее позволяет осуществлять модификацию поверхности различными реагентами). Перечисленные свойства делают наноалмазы детонационного синтеза весьма ценным наполнителем для полимерных материалов. Основная цель, которую преследует введение наполнителя – увеличение прочностных свойств полимерных материалов при небольшом содержании добавки [1-4]. Главная трудность использования наноалмазов детонационного синтеза как наполнителя заключается в необходимости получении дисперсии индивидуальных наночастиц, обладающих высокой адгезией к полимерной матрице. Особенно эффективно действие добавок наноалмазов детонационного синтеза проявляется в случае, если размер частиц близок к радиусу инерции полимерной цепи или характерным размерам макромолекулярных морфологических структурных элементов, таких как размер кристаллитов и расстояние между узлами сшивки, т. е. размер частиц должен составлять 10-20 нм [5, 6]. Благодаря высокой энергии поверхности наноалмазов детонационного синтеза и наличию различных функциональных групп в поверхностном слое, они чрезвычайно склонны к агрегации и без дополнительной обработки формируют дисперсии с размером частиц в сотни и тысячи нанометров [7, 8]. Для разрушения этих агрегатов и получения устойчивых дисперсий наноалмазов детонационного синтеза в различных растворителях используют методы механического диспергирования (ультразвукового диспергирования высокой мощности [9], диспергирования в присутствии инертных твердых частиц [10]), химической или нековалентной модификации поверхности наноалмазов детонационного синтеза, или сочетание этих методов [11]. Весьма эффективным методом получения стабильной водной дисперсии наноалмазов детонационного синтеза является увеличение заряда поверхности, которое достигается повышением количества способных к диссоциации поверхностных карбоксильных групп [12] или адсорбцией многозарядных ионов [11]. Для стабилизации водных дисперсий наноалмазов детонационного синтеза можно использовать поверхностно-активные вещества разной природы [13, 14]. Для

Поступило в Редакцию 24 апреля 2017 г.

предотвращения агрегации первичных частиц наноалмазов детонационного синтеза и усиления адгезии частиц к полимерной матрице проводят химическую модификацию поверхности [15–17].

Для получения композитных материалов на основе полимера и наноалмазов детонационного синтеза используют несколько подходов, основанных либо на непосредственном введении модифицированных наноалмазов детонационного синтеза в полимерную матрицу [18], либо на использовании общего растворителя, в котором растворяется полимер и в котором может быть предварительно получена стабильная дисперсия наноалмазов детонационного синтеза [19–21]. В последнем случае достигается более равномерное распределение наночастиц в полимерной матрице. Например, композиты на основе поливинилового спирта и наноалмазов детонационного синтеза получают из водных дисперсий [21].

Замена наноалмазов на наноалмазную шихту сильно удешевляет композитные пленки [22], однако их формирование из водных растворов может сопровождаться сильной агреацией частиц наноалмазной шихты из-за наличия большого количества неполярных участков на их поверхности (в основном, углерода в состоянии *sp*²-гибридизации). Окисление шихты приводит не только к уменьшению содержания sp^2 -углерода, но и к появлению поверхностных кислородсодержащих групп (карбоксильных, гидроксильных, лактонных и других), способных к гидратации и(или) диссоциации, что должно увеличивать устойчивость водных дисперсий шихты и подавлять агрегацию наночастиц при формировании пленки. Цель данной работы заключалась в установлении влияния способа окисления (кислородом воздуха или смесью кислот) на эффективность окисления наноалмазной шихты, устойчивость ее водных дисперсий, а также структуру и механические свойства композитных пленок на основе поливинилового спирта.

В эксперименте использовали два вида наноалмазной шихты – марки ША-А производства «Синта» (Беларусь) и марки АШ-III производства НПО «Технолог» (Россия). Шихту каждого типа окисляли двумя способами, наиболее часто используемыми при обработке наноалмазов: кислородом воздуха [полученные образцы в дальнейшем обозначаются как шихта ША-A(O_2) и АШ-III(O_2) соответственно] или смесью концентрированных серной и азотной кислот [ША-A(к) и АШ-III(к)]. При таких способах окисления не затрагивается алмазная форма углерода, а происходит окисление поверхностных кислородсодержащих групп и углерода в состоянии sp^2 гибридизации (схема 1).





ИК спектры исходной шихты (рис. 1) содержат полосы поглощения, соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям CH₂групп (с максимумом при 2920 и 2850 см⁻¹ соответственно), деформационным колебаниям CH₃- и CH₂-групп (1460 см⁻¹), валентным колебаниям CH₃- и сн₂-групп (1460 см⁻¹), валентным колебаниям онгерипп (1630 см⁻¹), а также широкую полосу поглощения с максимумом при 3410– 3430 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям OH-групп. При окислении шихты марки АШ-III практически сохраняется положение основных пиков (рис. 1, *а*). При окислении шихты марки ША-А (рис. 1, *б*) появляется выраженный пик при 1710 см⁻¹, связанный с колебаниями связей С=О карбонильных и карбоксильных групп.

Для идентификации и количественного определения кислородсодержащих поверхностных групп в исходной и окисленной шихте было проведено титрование образцов по Бёму [23–25]. Суть метода заключается в том, что при обработке углеродного материала сильным основанием (NaOH) происходит нейтрализация всех кислотных поверхностных центров, включая карбоксильные, лактонные и фенольные группы. При обработке слабым основанием (NaHCO₃) происходит нейтрализация только карбоксильных групп. Титрование избытка основания позволяет определить содержание кислотных центров в исследуемом образце.



Рис. 1. ИК спектры образцов АШ-III (*a*) и ША-А (*б*). *1* – исходная шихта, *2* – после окисления кислородом воздуха, *3* – после окисления смесью кислот.

В табл. 1 приведено суммарное содержание кислотных функциональных групп в исходной и окисленной шихте и количество сильных кислотных центров (карбоксильных групп). Было установлено, что шихта ША-А содержит примерно в 2.5 раза больше кислотных групп, чем шихта АШ-Ш, причем в первом случае все титруемые группы являются относительно сильными (карбоксильными), а во втором случае большая часть кислотных групп относится к более слабым (фенольным). При окислении шихты обоих видов количество кислотных групп на поверхности заметно увеличивается, причем в обоих случаях окисление более эффективно

Таблица 1

Количество поверхностных кислородсодержащих функциональных групп, определенных методом титрования по Бёму

T	Количество поверхностных кислотных групп, мкмоль/г				
1ип шихты	всего	карбоксильные группы			
АШ-III (исходная)	220	30			
AШ-III(к)	840	510			
AIII-III(O ₂)	680	370			
ША-А (исходная)	530	530			
ША-А(к)	1630	820			
$IIIA-A(O_2)$	740	550			

под действием смеси кислот. Следует отметить, что окисление шихты марки ША-А позволяет достичь большего количества кислотных групп в продукте обработки (это касается и суммарного содержания кислотных центров, и доли карбоксильных групп), чем для шихты марки АШ-Ш; различие более выражено при окислении смесью кислот.

Водные дисперсии исходной шихты неустойчивы: в течение нескольких минут происходит коагуляция частиц и их седиментация. Дисперсия окисленной шихты более устойчива; для сравнения различных образцов были измерены распределения частиц по размерам и ζ-потенциалы в дисперсиях через 1, 2, 3 ч, 1 и 4 сут после приготовления дисперсии и после повторного ультразвукового диспергирования. В табл. 2 приведены значения среднечислового диаметра частиц и ζ-потенциала. Все частицы имеют отрицательный знак С-потенциала, по-видимому, благодаря ионизации поверхностных карбоксильных групп [26]. Наиболее устойчивые дисперсии получены из образцов ША-А(к) и ША-А (О₂); эти системы характеризуются наименьшим размером частиц (средний диаметр около 100 нм), причем он практически не меняется в течение нескольких суток. Устойчивость этих дисперсий объясняется высоким содержанием заряженных и сильно гидратированных групп на поверхности наночастиц (табл. 1). Кроме того, в ИК спектрах шихты марки ША-А менее выражены пики, соответствующие углеводородным фрагментам (рис. 1), т. е. поверхность этих наночастиц содержит меньше неполярных участков, склонных к агрегации. Водные

Таблица 2

Время после диспергирования	ША-А(к)		IIIA-A(O ₂)		AШ-III(к)		AIII-III(O ₂)	
	d	ζ	d	ζ	d	ζ	d	ζ
1 ч	155	-35	108	-26	365	-13	139	-33
2ч	110	-37	115	-25	125	-18	554	-9
3 ч	93	-36	90	-27	454	-15	149	-30
1 сут	90	-36	98	-27	109	-15	116	-31
2 сут	98	-35	99	-28	320	-24	122	-33
После повторного диспергирования	77	-35	105	-30	119	-20	108	-32

Среднечисловой диаметр (*d*, нм) и ζ-потенциал (мВ) частиц окисленной наноалмазной шихты в водных дисперсиях

дисперсии образцов АШ-III(O_2) и АШ-III(κ) менее устойчивы. Большой разброс размеров частиц, определенных для этих дисперсий, связан с заметной агрегацией частиц и образованием осадка, что затрудняет получение воспроизводимых результатов. Водные дисперсии окисленной наноалмазной шихты были использованы для получения композиционных пленок на основе поливинилового спирта. Изучение полученных пленок методом оптической микроскопии показало, что в процессе сушки час-

а

б



Рис. 2. Микрофотографии пленок поливинилового спирта, содержащие 2 мас% АШ-III(κ) (*a*), АШ-III(O_2) (*b*), ША-A(κ) (*b*) и ША-A(O_2) (*c*). Размер кадра 0.7×0.5 мм.



Рис. 3. Модуль упругости *E* (*светлые* символы) и прочность на разрыв P_c (*темные* символы) композитных пленок поливинилового спирта с различным содержанием АШ-Ш(к) (*a*), АШ-Ш(О₂) (*b*), ША-А(к) (*b*) и ША-А(О₂) (*c*). *Пунктирные линии* соответствуют значениям *E* (*1*) и P_c (*2*) для пленки поливинилового спирта без наполнителя.

тицы окисленной шихты частично агрегируют, причем самые крупные агрегаты (диаметром 6 ± 3 мкм) образуются в случае шихты АШ-Ш(к). Композитные пленки на основе поливинилового спирта и окисленной шихты ША-А более однородны, диаметр фиксируемых методом оптической микроскопии агрегатов не превышает 1 мкм. В качестве примера на рис. 2 приведены фотографии пленок, содержащих 2 мас% окисленной шихты разных типов.

Механические испытания пленок проводили в условиях одноосного растяжения. При растяжении пленок поливинилового спирта, не содержащих шихты, на деформационной кривой наблюдается начальный линейный участок, по которому был определен модуль Юнга (25±5 МПа). При последующей деформации часть образцов разрушалась хрупко, а часть – пластично, с формированием «шейки». Хрупкое разрушение наблюдали в 30% случаев. Средняя разрывная прочность пленки составила 38±13 МПа.

В присутствии окисленной наноалмазной шихты меняется режим деформации пленок: увеличивает-

ся доля образцов, разрушающихся хрупко. При добавлении окисленной шихты АШ-Ш модуль упругости и прочность на разрыв практически не меняются, независимо от способа окисления шихты (рис. 3а, б). Напротив, при добавлении окисленной шихты ША-А прочностные характеристики пленок заметно увеличиваются. Например, введение более 1 мас% шихты ША-А(О2) и ША-А(к) в пленку приводит к росту среднего модуля Юнга на 66 и 36% соответственно, а прочность на разрыв увеличивается на 65 и 18% соответственно (рис. 3*в*, *г*). Можно предположить, что увеличение механической прочности и переход к хрупкому режиму разрушения связаны с армирующим действием наночастиц шихты, которые встраиваются в сетку макромолекул, образуя водородные связи между поверхностными группами частиц шихты и гидроксильными группами поливинилового спирта.

Для удаления из пленок остаточной воды (что, как ожидалось, может привести к улучшению адгезии наночастиц к полимерной матрице за счет образования дополнительных сшивок, см. схему 2) ком-



позиционные пленки на основе поливинилового спирта, содержащие ША-А(к) и ША-А(О₂), были выдержаны в вакууме в течение 3 сут при 40°С и термически обработаны в сушильном шкафу при 130°С в течение 3 ч. Однако зафиксировать упрочнение материала не удалось: были получены очень хрупкие пленки, модуль упругости которых практически совпал с соответствующим значением для пленок поливинилового спирта, а прочность на разрыв оказалась на 20–25% ниже.

Таким образом, была обнаружена определенная корреляция между устойчивостью дисперсий наноалмазной шихты и прочностью композитных пленок, содержащих шихту как наполнитель. При использовании устойчивых дисперсий окисленной шихты с наименьшим размером частиц были получены наиболее однородные пленки, демонстрирующие наибольшую прочность. Помимо размера частиц, вероятно, важным фактором является наличие полярных кислородсодержащих групп, способных к образованию водородных связей с гидроксильными группами поливинилового спирта, на поверхности наночастиц [21]. Из изученных нами систем наибольшее упрочнение наблюдали при использовании в качестве наполнителя композиционной пленки шихты ША-А, окисленной кислородом воздуха.

Экспериментальная часть

Окисление наноалмазной шихты марок ША-А («Синта», Беларусь) и АШ-III (НПО «Технолог», Россия) проводили двумя способами. *а*. Образец шихты был выдержан на воздухе в течение 5 ч при 420°С [27] в электропечи СНОР 6/11 (ТОО «Технотерм», Россия). Образцы, полученные этим способом, обозначали ША-А(О₂) и АШ-III(О₂).

б. Образец шихты был обработан смесью концентрированных серной и азотной кислот (ХЧ, мольное соотношение 9:1 [28]) в течение 1 ч в ультразвуковой ванне ГРАД (Россия) при 50°С и мощности 165 Вт. Процедуру повторяли 3 раза с перерывом на 1 сут. После этого реакционную смесь центрифугировали с помощью миницентрифуги MiniSpin (Германия) в течение 30 мин при 12000 об/мин; осадок последовательно промывали водой (несколько раз), 0.1 М. раствором NaOH, водой, 0.1 М. раствором HCl и водой. После каждого промывания образец центрифугировали, отбрасывая супернатант. Полученные порошок высушивали на воздухе до постоянной массы. Образцы шихты, полученные этим способом, обозначали ША-А(к) и AIII-III(к).

ИК спектры поглощения исходной и окисленной шихты получали с помощью ИК спектрометра IR200 (ThermoNicolet, США) в таблетках с КВг.

Титрование шихты по Бёму. Навеску шихты (исходной или окисленной) помещали в 1.20 мл раствора основания (NaOH или NaHCO₃) концентрацией 0.0500 М., выдерживали 24 ч при встряхивании, центрифугировали, отбирали аликвоту (1.00 мл) надосадочного раствора, добавляли избыток (2.00 мл) HCl концентрацией 0.0500 М. и оттитровывали избыток кислоты раствором NaOH концентрацией 0.0500 М. до pH 7 (pH-метр Testo 206). Количество поверхностных функциональных групп n_{SF} определяли по уравнению (1).

$$n_{\rm SF} = \frac{1}{m} \{ [B] V_{\rm B} + \frac{V_{\rm B}}{V_{\rm al}} ([NaOH] V_{\rm NaOH} - [HCl] V_{\rm HCl}) \} = \frac{60}{m} \{ V_{\rm NaOH} - 1 \}$$
(1)

Здесь [В], $V_{\rm B}$ – объем и концентрация основания, добавленного к навеске шихты массой *m*; $V_{\rm al}$ – объем аликвоты; [HCl], $V_{\rm HCl}$ – объем и концентрация добавленной кислоты; $V_{\rm NaOH}$ – объем титранта, израсходованного на титрование; [NaOH] – концентрация титранта (при подстановке в финальную формулу объема титранта в мл и массы навески в г расчет дает концентрацию кислотных центров в мкмоль/г).

Водные дисперсии окисленной шихты концентрацией 1 мг/мл получали путем ультразвукового диспергирования в течение 30 мин при мощности 110 Вт. Распределение частиц дисперсии по размерам и их электрокинетический потенциал определяли с помощью анализатора Zetatrac (Microtrac, США).

Композиционные пленки были получены растворным методом. Сначала готовили 3 мас%-ный водный раствор поливинилового спирта (марки 16/1) путем растворения его навески в воде при 70°С и непрерывном перемешивании. Затем к 10 мл полученного раствора добавляли такой объем водной дисперсии шихты, чтобы количество шихты по отношению к массе поливинилового спирта составляло 0.5, 1 или 2 мас%. Дисперсию перемешивали, помещали в чашку Петри диаметром 10 см и сушили в сушильном шкафу при 40°С в течение 2 сут до постоянной массы образующейся пленки. В результате были получены пленки средней толщиной 50±6 мкм; остаточное количество воды в пленках не превышало 10%. Микрофотографии пленок были получены с помощью оптического микроскопа (Zeiss, Германия).

Дополнительная обработка пленок включала их вакуумирование при 40°С в течение 3 сут с последующим выдерживанием в сушильном шкафу при 130°С в течение 3 ч.

Механические свойства пленок изучали в условиях одноосного растяжения с помощью разрывной машины РМ-50 (Россия). Для этого образец шириной 0.5 см закрепляли в держателях прибора и растягивали со скоростью 30 мм/мин, фиксируя зависимость напряжения от относительной деформации. Из наклона деформационной кривой на начальном линейном участке рассчитывали величину модуля упругости E; также фиксировали прочность на разрыв P_c . Каждый эксперимент повторяли не менее 15 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-00780).

Список литературы

- Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M., Poikelispaa M., Das A. // Composites (A). 2014. Vol. 64. P. 49. doi 10.1016/j. compositesa.2014.04.014.
- Mochalin V.N., Gorotsi Yu. // Diamond & Relat. Mat. 2015.
 Vol. 58. P. 161. doi 10.1016/j.diamond.2015.07.003.
- Ullah M., Kausar A., Siddiq M., Subhan M., Abid M. // Polym.-Plast. Technol. Eng. 2015. Vol. 54. P. 861. doi 10.1080/ 03602559.2014.979505.
- Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев А.В. // Усп. хим. 2013. Т. 82. № 4. С. 303; Gerasin V.A., Antipov Е.М., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V. // Russ. Chem. Rev. 2013. Vol. 82. N 4. P. 303. doi 10.1070/RC2013v082n04ABEH004322.
- Balarzs A.C., Emrick T., Russell T.P. // Science. 2006. Vol. 314. N 5802. P. 1107. doi 10.1126/science.1130557.
- Куркин Т.С., Озерин А.Н., Кечекян А.С., Гриценко О.Т., Озерина Л.А., Алханишвили Г.Г., Сущев В.Г., Долматов В.Ю. // Рос. нанотехнол. 2010. Т. 5. № 3–4. С. 57; Kurkin T.S., Ozerin A.N., Kechek'yan A.S., Gritsenko O.T., Ozerina L.A., Alkhanishvili G.G., Sushchev V.G., Dolmatov V.Yu. // Nanotechnol. Russ. 2010. Vol. 5. N 5. P. 340. doi 10.1134/ S1995078010050095.
- 7. Долматов В.Ю. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 4. С. 375; Dolmatov V.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. N 4. Р. 339. doi 10.1070/RC2007v076n04ABEH003643.
- Кулакова И.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 621; Kulakova I.I. // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. Р. 636. doi 10.1134/1.1711440.
- Чукаева С.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 610; *Chukhaeva S.I.* // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. N 4. P. 625. doi 10.1134/1.1711438.
- Ozawa M., Inaguma M., Takahashi M., Kataoka F., Krüger A., *Ōsawa E.* // Adv. Mater. 2007. Vol. 19. N 9. P. 1201. doi 10.1002/adma.200601452.
- Xu X., Zhu Y., Wang B., Yu Z., Xie S. // J. Mater. Sci. Technol. 2005. Vol. 21. N 1. P. 109.
- Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B. // J. Solid State Chem. 2005. Vol. 178. P. 688. doi 10.1016/j.jssc.2004.12.025.
- 13. Zhang X., Wang, S., Liu M., Hui J., Yang B., Tao L., Wei Y. // Toxicol. Res. 2013. Vol. 2. P. 335. doi 10.1039/c3tx50021g.
- Maitra U., Gomathi A., Rao C.N.R. // J. Exp. Nanosci. 2008. Vol. 3. N 4. P. 271. doi 10.1080/17458080802574155.
- Jee A., Lee M. // J. Nanosci Nanotechnol. 2011. Vol. 11. N 1. P. 533. doi 10.1166/jnn.2011.4435.

- Jee A., Lee M. // Curr. Appl. Phys. 2011. Vol. 5. P. 1183. doi 10.1016/j.cap.2011.02.016.
- Zhang Q., Mochalin V.N., Neitzel I., Hazeli K. Niu J., Kontsos A., Zhou J.G., Lelkes P.I., Gogotsi Yu. // Biomaterials. 2012. Vol. 33. P. 5067. doi 10.1016/j.biomaterials.2012.03.063.
- Константинов И.И., Карбушев В.В., Семаков А.В., Куличихин В.Г. // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 489; Konstantinov I.I., Karbushev V.V., Semakov A.V., Kulichikhin V.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2009. Vol. 82. N 3. P. 483. doi 10.1134/ S1070427209030240.
- 19. Лямкин А.И., Редькин В.Е., Чиганова В.М., Гончаров В.М., Ершов Д.В. // Каучук и резина. 2005. Т. 5. С. 25.
- Shenderova O., Tyler T., Cunningham G., Ray M., Walsh J., Casulli M., Hens S., McGuire G., Kuznetsov V., Lipa S. // Diamond & Relat. Mater. 2007. Vol. 16. N 4–7. P. 1213. doi 10.1016/j.diamond.2006.11.086.
- 21. Morimune S., Kotera M., Nishino T., Goto K., Hata K. // Macromolecules. 2011. Vol. 44. P. 4015. doi 10.1021/ma200176r.
- 22. Куркин Т.С., Тикунова Е.П., Яблокова М.Ю., Кечекьян А.С.,

Бешенко М.А., Долматов В.Ю., Озерин А.Н. // Докл. АН. 2014. Т. 457. С. 53. doi 10.7868/S0869565214190165; Kurkin T.S., Tikunova E.P., Yablokova M.Yu., Kechek'yan A.S., Beshenko M.A., Dolmatov V.Yu., Ozerin A.N. // Doklady Chem. 2014. Vol. 457. P. 118. doi 10.1134/S0012500814070039.

- 23. Boehm H.P., Diehl E., Heck W., Sappok R. // Angew. Chem. 1964. Vol. 3. P. 699.
- Goertzen S.L., Theriault K.D., Oickle A.M., Tarasuk A.C., Andreas H.A. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 1252. doi 10.1016/j. carbon.2009.11.050.
- 25. *Kim Y.S., Yang S.J., Lim H.J., Kim T., Park C.R.* // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3315. doi 10.1016/j.carbon.2011.12.030.
- Schmidlin L., Pichot V., Comet M., Josset S., Rabu P., Spitzer D. // Diamond & Relat. Mater. 2012. Vol. 22. P. 113. doi 10.1016/j. diamond.2011.12.009.
- Li C.-C., Huang C.-L. // Colloids Surf. (A). 2010. Vol. 353.
 P. 52. doi 10.1016/j.colsurfa.2009.10.019.
- Huang L.-C., Chang H.-C. // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 5879. doi 10.1021/la0495736.