

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

© 2023 г. О. А. Соболева^{1,*}, Е. В. Породенко¹

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

Поступило в редакцию 2 февраля 2023 г.

После доработки 6 марта 2023 г.

Принято к печати 9 марта 2023 г.

Изучены свойства композиционных пленок на основе полиакрилонитрила и детонационных наноалмазов. Установлено, что поверхностные свойства пленок (шероховатость и удельная свободная поверхностная энергия) не меняются при добавлении наноалмазов. Методом автордиографии с мечеными тритием наноалмазами показано, что распределение частиц в пленке зависит от модификации их поверхности. Добавки частиц и термообработка влияют на характер механического поведения пленок, образцы становятся более хрупкими. Модификация поверхности наноалмазов перфторнонановой кислотой приводит к уменьшению прочности пленок.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, полиакрилонитрил, композиционные пленки, удельная поверхностная энергия, одноосное растяжение

DOI: 10.31857/S0044460X23040169, **EDN:** AVWPWZ

Создание композиционных материалов на основе наноалмазов и полимеров разного типа является современным и перспективным направлением в нанотехнологии новых материалов [1–5]. Использование наноалмазов в качестве композиционной добавки обусловлено уникальными свойствами этих наночастиц: высокой механической прочностью ядра, состоящего из алмазной аллотропной модификации углерода, легкостью функционализации оболочки наночастиц, хорошей биосовместимостью, уникальным спектральным свойствам, высокой термической проводимостью. Основной целью добавления наноалмазов в полимерный материал является улучшение механических свойств нанокompозита; наиболее заметного роста модуля Юнга (до 700%) добились авторы [6] при введении аминированных частиц детонационных наноалмазов в эпоксидную смолу. Для обеспечения эффективности действия наноалмазов на механические свойства нанокompози-

тов, надо решить ряд задач. Во-первых, следует диспергировать наноалмазы до наноразмеров. Зачастую коммерчески доступный наноалмаз содержит агрегаты размером в сотни нанометров, состоящих из отдельных наночастиц размером 3–5 нм, соединенных друг с другом за счет химических и/или физических взаимодействий [7, 8]. Для разрушения агрегатов используют методы окисления с последующим ультразвуковым диспергированием [9], диспергирование в присутствии частиц оксида циркония [10], механохимического диспергирования [11] и другие методы. Стадия диспергирования при получении композиционных материалов важна, поскольку одной из причин упрочнения нанокompозитов является индуцированная поверхностью наночастиц ориентация полимерных цепей.

Во-вторых, после диспергирования надо обеспечить агрегативную устойчивость дисперсий наноалмазов в тех средах, из которых формируют

полимерные материалы. Природа среды может быть разной для различных полимеров: так, пленки поливинилового спирта формируют из водных растворов [12, 13], полиакрилонитрила из растворов в диметилсульфоксиде [14], полилактида из хлороформа [15]. Основным методом создания устойчивых дисперсий является модификация поверхности наноалмазов. Создание на поверхности большого количества заряженных групп (в результате окисления или адсорбции многозарядных ионов) приводит к формированию двойного электрического слоя, обеспечивающего отталкивание частиц в водных средах [16, 11]. Для стабилизации дисперсий наноалмазов в воде можно использовать поверхностно-активные вещества и поливиниловый спирт [17–20]. Для создания стабильных дисперсий в неполярных средах используют маслорастворимые ПАВ: например, олеиламин для стабилизации наноалмазов в тетрагидрофуране [21], метилкетоне и ацетоне [22], смесь олеиламина и октадециламина для дисперсий наноалмазов в толуоле и хлороформе в [23]. Устойчивые дисперсии наноалмазов в диметилсульфоксиде получали при модификации наноалмазов поверхностно-активным веществом Igeral SA-630 [24].

Важным фактором, влияющим на механические свойства композиционных материалов на основе полимеров и наноалмазов, является совместимость наноалмазов с полимерной матрицей, а также взаимодействие между наноалмазами и полимером. То есть помимо уменьшения взаимодействия частица–частица следует усилить взаимодействие частиц с полимером. Этого можно достичь функционализацией поверхности наноалмазов: окисление с формированием карбоксильных групп на поверхности наноалмазов усиливает взаимодействие наночастиц с поливиниловым спиртом [13], аминирование поверхности наноалмазов способствует взаимодействию частиц с поликарбонатом и полиакрилатом [25]. Другим эффективным способом модификации поверхности является пришивка полимерных цепей, родственных полимерной матрице [26].

В качестве полимерной матрицы мы использовали полиакрилонитрил (ПАН), полимер, широко используемый в производстве прочных, термически стойких волокон. Композиционные пленки на основе ПАН и наноалмазов получали из дис-

персии в диметилсульфоксиде (ДМСО). Устойчивость дисперсии наноалмазов в ДМСО повышали за счет окисления поверхности наноалмазов, а усиление взаимодействия наноалмазов с полимерными цепями предполагали достичь термообработкой материала. Известно, что при повышении температуры активируются взаимодействия между слабоосновными нитрильными группами ПАН и функциональными группами на поверхности наноалмазов [14, 27].

В литературе практически отсутствуют данные о влиянии наноалмазов на свойства поверхности полимерных пленок: на энергетические характеристики и шероховатость поверхности полимерных пленок, на условия смачивания. В то время как эксплуатационные характеристики и области применения нанокompозитов могут существенно зависеть от свойств их поверхности. Исследование поверхностных свойств композиционных пленок было одной из задач настоящей работы. Как было показано нами ранее при изучении композиционных пленок на основе ПВХ и наноалмазов с модифицированной поверхностью, распределение наночастиц в пленке (равномерное или концентрирование наночастиц вблизи поверхности) зависит от модификации поверхности частиц [28]. Поэтому можно ожидать, что модификация поверхности наноалмазов веществом, проявляющим поверхностную активность на границе ДМСО–воздух, будет способствовать поверхностному концентрированию наночастиц, что может влиять как на поверхностные свойства пленок, так и на прочностные характеристики композиционного материала. Таким образом, цель работы заключалась в изучении влияния концентрации добавленных наноалмазов, дополнительной термообработки пленок и модификации поверхности частиц на поверхностные свойства композиционных материалов на основе ПАН (удельную свободную энергию и шероховатость пленок), на распределение наночастиц в пленке и на механические свойства материала (прочность, модуль упругости, растяжение до разрыва).

Композиционные пленки формировали из системы, полученной при добавлении дисперсии окисленных наноалмазов в ДМСО в раствор ПАН в ДМСО. Окисление наноалмазов проводили в трубчатой печи кислородом воздуха при 420°C в течение 2 ч.

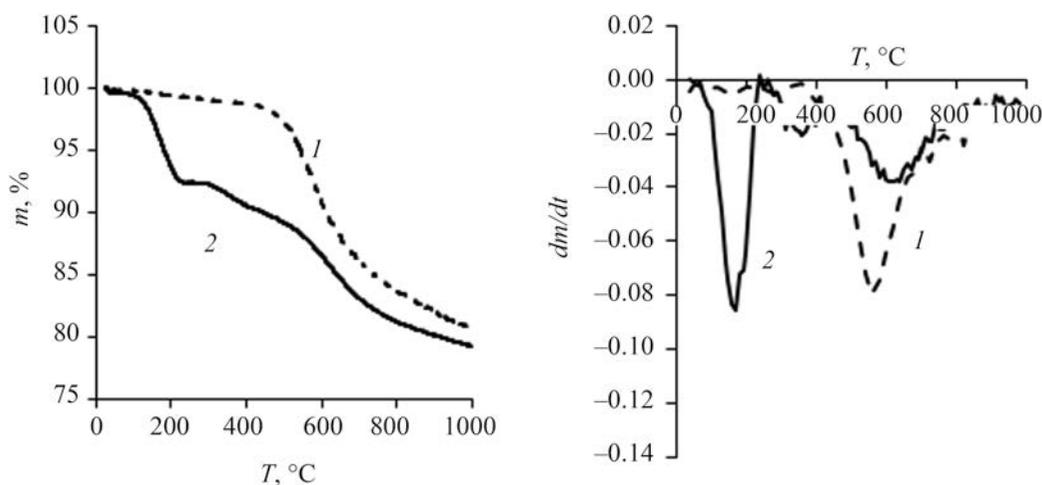


Рис. 1. Термограммы окисленных нанодиазмов (1) и нанодиазмов, модифицированных ПАН (2).

О взаимодействии нанодиазмов с ПАН судили по ИК спектрам и данным термогравиметрического анализа (ТГА) окисленных нанодиазмов и нанодиазмов, модифицированных ПАН (методика модифицирования представлена в Экспериментальной части). Терморазложение окисленных нанодиазмов происходит начиная с 460°C, что согла-

суется с литературными данными (рис. 1, 1) [29]. Потеря массы нанодиазмов, модифицированных ПАН из раствора ДМСО, происходит в три этапа: на первом, начиная с 180°C, удаляются остатки ДМСО, а выше 200°C, согласно данным работ [30, 14], происходит деструкция ПАН с выделением газообразных продуктов (аммиака, водорода, возможно, цианистого водорода и др.). На втором этапе (при 350°C) происходит дальнейшее разложение полимерной цепи ПАН, на третьем (начиная с 450°C) – терморазложение нанодиаза (рис. 1, 2).

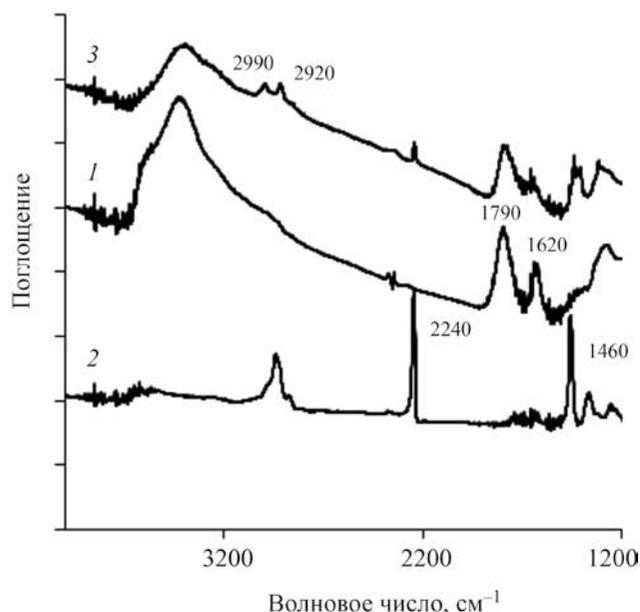


Рис. 2. ИК спектры окисленных нанодиазмов (1), ПАН (2) и нанодиазмов, модифицированных ПАН (3).

На ИК спектрах окисленных нанодиазмов наблюдаются четкие пики при 1790 и 1620 cm^{-1} , соответствующие колебаниям С–О и О–Н связей (рис. 2). В ИК спектре ПАН присутствует характерный пик при 2240 cm^{-1} , соответствующий валентным колебаниям группы С–N, пики при 2990, 2920 cm^{-1} , относящиеся к углеводородным цепям и пик при 1460 cm^{-1} , соответствующий колебаниям группы Н–С–Н. В спектрах нанодиазмов, модифицированных ПАН, присутствуют все характерные пики, относящиеся к нанодиазам и ПАН. Данные ТГА и ИК спектроскопии указывают на формирование адсорбционного слоя ПАН на поверхности нанодиазмов.

Композиционные пленки получали из дисперсии нанодиазмов в растворе ПАН в ДМСО. В качестве наполнителя использовали как окисленные нанодиазмы, так и нанодиазмы, модифицирован-

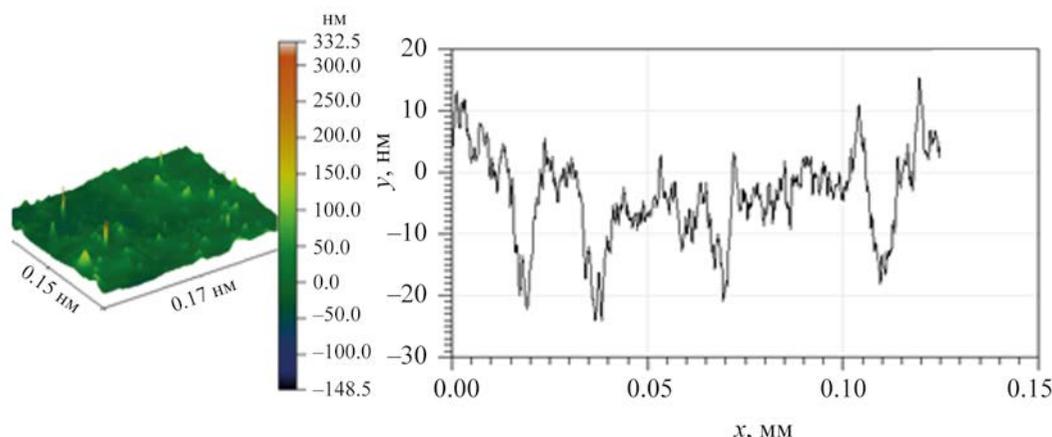


Рис. 3. Профилограмма композиционной пленки ПАН с наноалмазами, модифицированными перфторнонановой кислотой.

ные перфторнонановой кислотой. Предварительные эксперименты показали, что перфторнонановая кислота снижает поверхностное натяжение ДМСО и поэтому модифицированные этим веществом наночастицы могут концентрироваться в поверхностном слое пленки. Было изучено влияние добавок частиц наполнителя на шероховатость пленок, поверхностную энергию и на распределение наночастиц в пленке.

Анализ полученных профилограмм показывает, что все пленки достаточно гладкие, содержат пологие невысокие бугорки. В пленках в отсутствие наночастиц шероховатость создается бугорками средней высотой 5.5 нм, среднее расстояние между ними – 3 мкм. Максимальная высота бугорков – 42 нм, максимальная глубина впадин – 24 нм. В пленках с окисленными наноалмазами средняя амплитуда неоднородностей – 4 нм, расстояние между пиками – 2 мкм, максимальная высота бугорков – 20 нм, глубина впадин – 10 нм. В плен-

ках, содержащих модифицированные наноалмазы, средняя высота пиков – 3 нм, расстояние между пиками – 1.6 мкм, максимальная высота пиков – 12 нм, максимальная глубина впадин – 6 нм. В качестве примера на рис. 3 приведена профилограмма композиционной пленки, содержащей наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой. Можно сделать вывод о том, что добавление наночастиц не влияет на шероховатость полимерных пленок, коэффициент шероховатости всех полученных образцов близок к 1.

Значения удельной свободной поверхностной энергии пленок разного состава, определенные из данных по смачиванию образцов (по методу Зисмана), представлены в табл. 1. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что добавление наночастиц практически не влияет на поверхностное натяжение пленок. Этот результат указывает на то, что наружные поверхности пленок с обеих сторон состоят из слоя полимера, а

Таблица 1. Удельная свободная поверхностная энергия пленок (по Зисману)

Состав пленки	Поверхностная энергия $\sigma_{ТГ}$, мДж/м ²	
	пленка–воздух	пленка–подложка
ПАН	37.3	37.3
ПАН + 1% наноалмазов	37.7	37.0
ПАН + 1% наноалмазов, модифицированных перфторнонановой кислотой	38.7	36.9
ПАН + 2% наноалмазов, модифицированных перфторнонановой кислотой	36.7	37.0

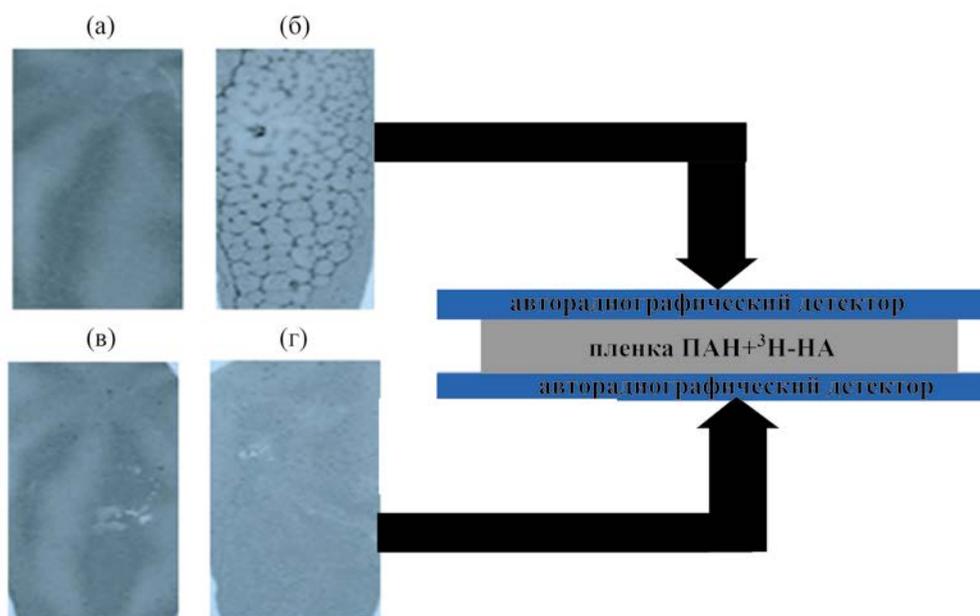


Рис. 4. Авторадиограммы композиционных пленок на основе ПАН и окисленных наноалмазов (а, в) и наноалмазов, модифицированных перфторнонановой кислотой (б, г). Поверхности пленка–воздух (а, б) и пленка–подложка (в, г).

наночастицы находятся внутри пленки, под этим слоем.

Распределение наночастиц в пленке изучали методом авторадиографии. В эксперименте в качестве наполнителя использовали меченые тритием наноалмазы. Получены авторадиограммы двух сторон пленок, содержащих исходные наноалмазы и наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой (рис. 4). На авторадиографический детектор действует излучение трития из тонкого поверхностного слоя, толщина которого соответствует длине пробега β -излучения трития в конденсированных средах, т. е. составляет 1.4 мкм. Области почернения детектора соответствуют областям повышенного содержания наночастиц.

Получено, что в композиционных пленках, содержащих окисленные наноалмазы, наблюдается достаточно равномерное почернение детектора, причем интенсивность почернения практически одинаковая с обеих сторон пленки (рис. 4а, в). Поэтому можно сделать вывод о равномерном распределении наноалмазов в нанокompозите. При использовании наноалмазов, модифицированных

перфторнонановой кислотой, наблюдается образование ячеистой структуры, что связано с коагуляцией частиц (рис. 4б). По-видимому, коагуляция частиц происходит вблизи поверхности пленка/воздух на стадии сушки пленки. Возможно, формирование такой структуры связано с особенностями испарения жидкости, содержащей лиофобные частицы, из тонкого слоя, в результате которой может формироваться неоднородная структура поверхностного слоя (термокапиллярная конвекция Бенара–Марангони).

Изучены механические свойства полученных композиционных пленок на основе ПАН, наноалмазов и наноалмазов, модифицированных перфторнонановой кислотой. Значения прочности P_c и модуля Юнга E приведены в табл. 2. Самая большая средняя прочность получена у пленок ПАН в отсутствие добавок, однако на этих образцах наблюдается наибольший разброс данных. На деформационных кривых пленок в отсутствие добавок присутствует стадия растяжения пленки и средняя относительная деформация до разрыва составляет около 7% (рис. 5). После термообработки образцы

Таблица 2. Механические свойства композиционных пленок

Система	Дополнительная термообработка	Концентрация наноалмазов, мас%	P_c , МПа	E , МПа
ПАН	Нет		42±17	17±4
ПАН	Да		26±7	25±5
ПАН + наноалмазы	Нет	0.5	27±9	16±2
	Нет	1	27±8	18±3
	Нет	2	23±7	15±2
ПАН + наноалмазы	Да	0.5	23±11	22±7
	Да	1	20±8	22±8
ПАН + наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой	Нет	1	22±8	21±4
	Нет	2	13±9	10±5

становятся более хрупкими, при этом прочность снижается, а модуль упругости возрастает примерно на 40%. Среднее удлинение до разрыва составляет 2%. Добавление наноалмазов в исходные пленки приводит к снижению средней прочности образцов (хотя значение и укладывается в доверительный интервал для пленок в отсутствие добавок) при сохранении постоянного значения модуля упругости. Термообработка композиционных пленок приводит к небольшому уменьшению прочности и незначительному росту модуля Юнга. Модифицирование поверхности наночастиц не влияет на механические свойства образцов при содержании частиц 1% и приводит к заметному уменьшению как прочности, так и модуля Юнга при увеличении содержания наноалмазов до 2%. Последний результат можно объяснить неоднородным распределением наночастиц в пленке, что приводит к ее дефектности и ослаблению прочности.

Наноалмазы, модифицированные перфторнонановой кислотой, использовали для изучения влияния модификации поверхности наноалмазов

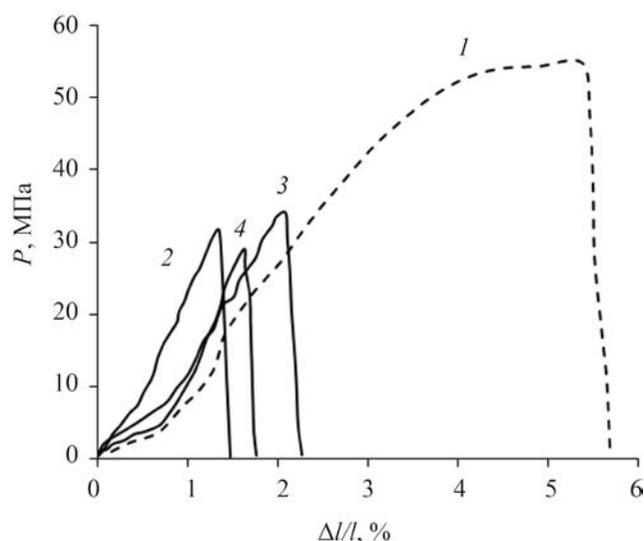


Рис. 5. Типичные деформационные кривые для пленок ПАН (1), пленок ПАН после термообработки (2), композиционных пленок наноалмазы–ПАН без термообработки (3) и с термообработкой (4).

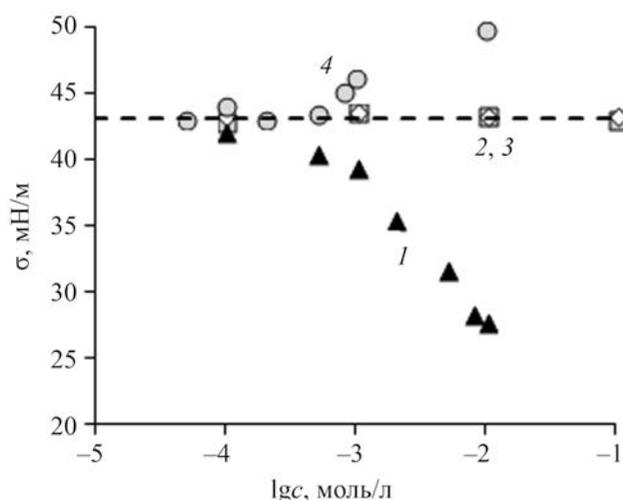


Рис. 6. Изотермы поверхностного натяжения на границе ДМСО–воздух. 1 – перфторнонановая кислота, 2 – додецилсульфат натрия, 3 – додецилпиридинийхлорид, 4 – трет-октилфериловый эфир декаэтиленгликоля. Пунктирная линия – поверхностное натяжение ДМСО в отсутствие добавок.

на свойства композиционных пленок. Предварительные эксперименты показали, что только дифильные вещества с перфторуглеродной неполярной группой способны понижать поверхностное натяжение ДМСО. Вещества и углеводородной группой (анионные, катионные, неионогенные) не влияют на поверхностное натяжение ДМСО или его незначительно повышают (рис. 6).

Таким образом, изучено строение композиционных пленок на основе наноалмазов и ПАН и установлено, что наночастицы располагаются внутри пленки, не выходят на поверхность (или выходят, но с адсорбционным слоем полимера). Такие поверхностные свойства как шероховатость и удельная поверхностная энергия сохраняются неизменными при добавлении наноалмазов. Добавки окисленных наноалмазов уменьшают прочность пленок, и дополнительная термообработка не приводит к ее росту. Результаты показывают, что термообработка сильнее сказывается на характере механического поведения самой полимерной матрицы: образцы становятся более хрупкими, уменьшается относительная деформация до разрыва. Дополнительной сшивки за счет взаимодействия полимера с функциональными поверхностными группами наноалмазов, по-видимому, не происходит. Модифицирование наноалмазов поверхностно-активным веществом не влияет на поверхностные свойства пленки. Однако при модификации меняется распределение наночастиц в пленке: вблизи поверхности пленка–воздух формируется структура с ячеистым распределением наноалмазов. Образующиеся неоднородности в структуре пленки приводят к уменьшению прочности образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использовали наноалмазы (Технолог, Санкт-Петербург), ПАН (Aldrich, средний молекулярный вес 150000 г/моль), ДМСО (Татхимфармпрепараты), перфторнонановую кислоту (Sigma-Aldrich).

Полимерные пленки получали из 11 мас% раствора ПАН в диметилсульфоксиде (ДМСО). Навеску ПАН помещали в ДМСО и перемешивали при слабом нагревании (до 80°C) в течение суток. Пленки ПАН формировали из раствора ПАН в

ДМСО с помощью шелкового ракеля на очищенных стеклянных пластинах. Пленки сушили при 60°C в сушильном шкафу с вентиляцией, высаживали в воде, закрепляли в держателе (во избежание закручивания пленки) и сушили при 60°C в шкафу с вентиляцией до постоянства массы пленки (1–1.5 сут). В результате получали прозрачные пленки толщиной 60–100 мкм (толщину каждой пленки определяли индивидуально).

Окисленные кислородом воздуха наноалмазы диспергировали в ДМСО с помощью ультразвуковой ванны (методика окисления наноалмазов описана в работе [19]). Средний диаметр частиц в дисперсии измеряли с помощью лазерного анализатора размера частиц Zetatrac (США). Средний диаметр частиц составлял 180±20 нм. Определенное количество дисперсии помещали в раствор ПАН в ДМСО и перемешивали. Концентрация наноалмазов составила 0.5, 1 и 2 мас% (по отношению к ПАН). Композиционные пленки получали так же, как и пленки в отсутствие наноалмазов. Некоторые пленки подвергали дополнительной термообработке, выдерживая их в сушильном шкафу с вентиляцией 8 ч. при 90°C.

Наноалмазы, модифицированные ПАН, изучали методами ИК спектроскопии и термогравиметрии. Для модифицирования навеску наноалмазов помещали в раствор ПАН в ДМСО, выдерживали 2 ч, центрифугировали, отделяли надосадочную жидкость и сушили порошок в сушильном шкафу при 60°C в течение нескольких часов. ИК спектры поглощения наноалмазов (в таблетках с KBr) получали с помощью ИК спектрометра IR200 (ThermoNicolet, США). Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в атмосфере аргона при нагревании от 25 до 1000°C со скоростью 10 град/мин.

Для модификации поверхности наноалмазов, навеску порошка помещали на сутки в раствор (10^{-2} моль/л) перфторнонановой кислоты в ДМСО, перемешивали, затем центрифугировали, отделяли надосадочную жидкость. Порошок сушили от остатков ДМСО на часовом стекле при 80°C в сушильном шкафу.

Композиционные пленки готовили так же, как и пленки с немодифицированными наноалмазами. Концентрация модифицированных наноалмазов в

пленках составляла 1 мас%. Профиль поверхности пленки определяли с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Методом автордиографии изучали распределение меченных тритием наноалмазов в полимерной пленке. Методика введения тритиевой метки в наноалмазы описана в работе [31]. Композиционную пленку, содержащую меченные тритием наноалмазы, помещали между двумя автордиографическими детекторами, обработка которых позволила получить распределение меченых частиц с двух сторон пленки (методика эксперимента описана в работе [29]).

Поверхностную энергию пленки определяли методом смачивания по Зисману. Для этого измеряли углы смачивания θ пленок набором жидкостей [(водой, поверхностное натяжение 72.7 мН/м), глицерином (63.4 мН/м), иодистым метиленом (50.8 мН/м), этиленгликолем (47.7 мН/м) и анилином (43.4 мН/м)]. Зависимость $\cos\theta$ от поверхностного натяжения жидкостей $\sigma_{жГ}$ описывали прямой линией, экстраполяция которой на $\cos\theta = 1$ дает значение критического натяжения смачивания по Зисману $\sigma_{кр}$, которое соответствует поверхностному натяжению твердого тела $\sigma_{кр} \approx \sigma_{ТГ}$. Поверхностное натяжение определяли с двух сторон пленки, соответствующих поверхностям пленка–воздух и пленка–твердая поверхность.

Механические испытания проводили в условиях одноосного растяжения с помощью разрывной машины РМ-50 (Россия). Образец шириной 0.5 см и длиной 10 см растягивали со скоростью 30 мм/мин, фиксируя зависимость между напряжением P и относительной деформацией Δ/l . Определяли прочность на разрыв P_c и относительную деформацию. Из наклона начального линейного участка деформационных кривых рассчитывали модуль упругости (E) пленок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.Ю. Долматову (Технолог, Санкт-Петербург) за предоставление наноалмазов, а также В.А. Тимошенко, М.Г. Чернышевой и А.К. Беркович (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) за помощь в выполнении эксперимента.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасин В.А., Антупов 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 E.M., 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/RC2013v082n04ABEN004322
2. 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
3. Mochalin V.N., Gorotsi Yu. // Diamond Relat. Mat. 2015. Vol. 58 P. 161. doi 10.1016/j.diamond.2015.07.003
4. Karami P., Khasraghi S.S., Hashemi M., Rabiei S., Shojaei A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 269. P. 122. doi 10.1016/j.cis.2019.04.006
5. Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Vul' A.Ya., Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., Chvalun S.N. // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. Vol. 268. P. 64. doi 10.1016/j.cis.2019.03.008
6. Neitzel I., Mochalin N., Niu J., Cuadra J., Kotsos A., Palmese G.R., Gogotsi Y. // Polymer. 2012. Vol. 53. P. 5965. doi 10.1016/j.polymer.2012.10.037
7. Долматов В.Ю. // Усп. хим. 2007. Т. 76. № 4. С. 375; Dolmatov V.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2007. Vol. 76. N 4. P. 339. doi 10.1070/RC2007v076n04ABEN003643
8. Кулакова И.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. С. 621; Kulakova I.I. // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. P. 636. doi10.1134/1.1711440
9. Чукаева С.И. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 610; Chukhaeva S.I. // Phys. Solid State. 2004. Vol. 46. N 4. P. 625 doi10.1134/1.1711438
10. 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

11. Xu X., Zhu Y., Wang B., Yu Z., Xie S. // J. Mater. Sci. Technol. 2005. Vol. 21. N 1. P. 109.
12. Moremune S., Kotera M., Nishino T., Goto K., Hata K. // Macromolecules. 2011. Vol. 44. N 11. P. 4415. doi 10.1021/ma200176r
13. Соболева О.А., Породенко Е.В., Сергеев В.Г. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 7. С. 1192; Soboleva O.A., Porodenko E.V., Serseev V.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 7. P. 1584. doi 10.1134/S1070363217070234
14. Branson B.T., Seif M.A., Davidson J.L., Lukehart C.M. // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 18832. doi 10.1039/c1jm12817e
15. 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
16. 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
17. 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
18. Maitra U., Gomathi A., Rao C.N.R. // J. Exp. Nanosci. 2008. Vol. 3. N 4. P. 271. doi 10.1080/17458080802574155
19. Соболева О.А., Хаменов Г.А., Долматов В.Ю., Сергеев В.Г. // Коллоидн. ж. 2017. Т. 79. № 1. С. 83; Soboleva O.A., Khamenov G.A., Dolmatov V.Yu., Sergeyev V.G. // Colloid J. 2017. Vol. 79. N 1. P. 136. doi 10.1134/S1061933X17010124
20. Соболева О.А. // Коллоидн. ж. 2018. Т. 80. № 3. С. 338; Soboleva O.A. // Colloid J. 2018. Vol. 80. N 3. P. 320. doi 10.1134/S1061933X18030146
21. Lin C.R., Wei D.H., BenDao M.K., Chang H.M., Chen W.E., Lee J.A. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2014. Article ID 937159. doi 10.1155/2014/937159
22. Li C.C., Huang C.L. // Colloids Surf. (A). 2010. Vol. 353. P. 52. doi 10.1016/j.colsurfa.2009.10.019
23. Mochalin V.N., Gorotsi Y.J. // Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. P. 4594. doi 10.1021/ja9004514
24. Soboleva O.A. // Mendeleev Commun. 2022. Vol. 32. N 3. P. 411. doi 10.1016/j.mencom.2022.05.041
25. Jee A., Lee M. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. Vol. 11. N 1. P. 533. doi 10.1166/jnn.2011.4435
26. Attia N.F., Rao J.P., Geckeler K.E. // J. Nanopart. Res. 2014. Vol. 16. Article no. 2361. doi 10.1007/s11051-014-2361-y
27. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Кн. 1. 624 с.
28. Soboleva O.A., Chernysheva M.G., Myasnikov I.Yu., Porodenko E.V., Badun G.A. // Colloid Polym. Sci. 2019. Vol. 297. P. 445. doi 10.1007/s00396-018-4453-1
29. Yadav V., Sharma P.P., Rajput A., Kulshrestha V. // AIP Conf. Proceed. 2018. Vol. 1942. P. 050077. doi 10.1063/1.5028708
30. Gupta A.K., Paliwai D.K., Bajaj P. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 70 N 13. P. 2703.
31. Badun G.A., Chernysheva M.G., Yakovlev R.Yu., Leonidov N. B., Semenenko M.N., Lisichkin G.V. // Radiochim. Acta. 2014. Vol. 102. N 10. P. 941. doi 10.1515/ract-2013-2155

Composite Films Based on Polyacrylonitrile and Detonation Nanodiamonds

O. A. Soboleva^{a,*} and E. V. Porodenko^a

^a M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: Oxana_Soboleva@mail.ru

Received February 2, 2023; revised March 6, 2023; accepted March 9, 2023

The properties of composite films based on polyacrylonitrile and detonation nanodiamonds were studied. It was established that the surface properties of the films (roughness and free surface energy) do not change when nanodiamonds are added. It was shown by autoradiography technique with tritium-labeled nanodiamonds that the distribution of particles in a film depends on the modification of their surface. Additives of particles and heat treatment affect the mechanical behaviour of the films, the samples become more brittle. Modification of the nanodiamonds with perfluorononanoic acid leads to a decrease in the strength of the films.

Keywords: detonation nanodiamonds, polyacrylonitrile, composite films, surface energy, uniaxial tension