

Порозова С.Е., Поздеева Т.Ю., Вохмянин Д.С., Лаптева Ю.А. Влияние гидрофильных сред на характеристики диспергируемых многостенных углеродных нанотрубок // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 23–30. DOI: 10.15593/2224-9877/2020.2.03

Porozova S.E., Pozdeeva T.Yu., Vokhmyanin D.S., Lapteva Yu.A. The effect of hydrophilic media on the characteristics of dispersible multi-walled carbon nanotubes. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2020, vol. 22, no. 2, pp. 23–30. DOI: 10.15593/2224-9877/2020.2.03

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение

Т. 22, № 2, 2020

Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science

<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2020.2.03

УДК 54.056: 546.26

С.Е. Порозова¹, Т.Ю. Поздеева^{1,2}, Д.С. Вохмянин¹, Ю.А. Лаптева²

¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

²Уральский НИИ композиционных материалов, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СРЕД НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРГИРУЕМЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Приведены результаты исследования условий деагломерации углеродсодержащих суспензий на основе различных гидрофильных сред. В качестве углеродного сырья использовали многостенные углеродные нанотрубки торговой марки «Таунит» («НаноТехЦентр», г. Тамбов). Ключевая методика представленных экспериментов – жидкофазная эксфолиация углеродных структур под воздействием ультразвука. Исследования проводили методами фотонной корреляционной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Установлено, что обработка нанотрубок в ультразвуковой ванне в течение 30 мин не обеспечивает их однородной дисперсии в гидрофильной среде. Образуются агломераты различного типа в зависимости от вида стабилизирующей добавки. Наилучшей дисперсионной средой для введения МУНТ в керамические матрицы является водный раствор неионогенного ПАВ Твин-80. При выдержке суспензии диспергированных МУНТ в течение 7 сут интенсивность характерных для углеродных наноструктур пиков на КР-спектрах возрастает. Суспензия на основе поливинилового спирта может быть использована только в свежеприготовленном состоянии. Количество слоев в МУНТ соответствует исходному материалу. Ультразвуковая обработка в среде окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в течение 30 мин приводит к образованию тонкой пленки на поверхности, а не равномерно распределенных в дисперсионной среде агломератов. По известным формулам рассчитаны размер кристаллитов, межслоевое расстояние, количество слоев в МУНТ, внутренний диаметр и средний размер нанотрубок после диспергирования в среде окислителя. Выдержка таких суспензий в течение 7 сут приводит к получению более плотной пленки из окисленных нанотрубок на поверхности.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, гидрофильные среды, жидкофазная эксфолиация, суспензия, агломерат, атомно-силовая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, КР-спектроскопия, дисперсия, ультразвуковая обработка.

S.E. Porozova¹, T.Yu. Pozdeeva^{1,2}, D.S. Vokhmyanin¹, Yu.A. Lapteva²

¹Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

²Ural Research Institute of Composite Materials, Perm, Russian Federation

THE EFFECT OF HYDROPHILIC MEDIA ON THE CHARACTERISTICS OF DISPERSIBLE MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

The paper presents the results of a study of the conditions for the deagglomeration of carbon-containing suspensions based on various hydrophilic media. As carbon raw materials, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of the Taunit trademark (NanoTechCenter, Tambov) were used. The key technique of the presented experiments is liquid-phase exfoliation of carbon structures under the influence of ultrasound. The studies were performed by photon correlation spectroscopy, Raman spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy, and X-ray diffraction analysis. It was established that the treatment of nanotubes in an ultrasonic bath for 30 minutes does not ensure their uniform dispersion in a hydrophilic medium. Agglomerates of various types are formed depending on the type of stabilizing additive. The best dispersion medium for introducing MWCNTs into ceramic matrices is an aqueous solution of nonionic surfactant (nonionic surfactant) Tween-80. When the suspension of a dispersed MWCNT suspension is kept for 7 days, the intensity of the peaks in the Raman spectra characteristic of carbon nanostructures increases. A suspension based on polyvinyl alcohol (PVA) can only be used in a freshly prepared state. The number of layers in a MWCNT corresponds to the starting material. Ultrasonic treatment in the environment of the oxidizing agent $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ for 30 min leads to the formation of a thin film on the surface, rather than agglomerates uniformly distributed in the dispersion medium. The crystallite size, interlayer distance, number of layers in MWCNTs, inner diameter, and average size of nanotubes after dispersion in an oxidizing medium were calculated using well-known formulas. Exposure of such suspensions for 7 days leads to a denser film of oxidized nanotubes on the surface.

Keywords: carbon nanotubes, hydrophilic media, liquid-phase exfoliation, suspension, agglomerate, atomic force microscopy, X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, dispersion, ultrasonic treatment.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – перспективный компонент композиционных материалов, способный изменять их проводимость, коэффициент трещиностойкости и другие эксплуатационные характеристики [1–4]. Однако реализация их потенциала возможна только в случае получения равномерной дисперсии нанотрубок в матрице.

При синтезе УНТ обычно получают углеродный материал с многочисленными агрегированными структурами. Сортировка и структурная организация углеродных нанотрубок являются основными вопросами в процессах их дальнейшей интеграции в другие материалы [5]. На сегодняшний день существуют методы организации углеродных нанотрубок в волокна, включая методы, основанные на выращивании из раствора и непосредственно из газовой фазы. Метод поверхностно-направленного роста на монокристаллических подложках с помощью эпитаксиальных и каталитических процессов считают важнейшей предпосылкой для будущих применений в нанoeлектронике [6].

Хорошо диспергированные УНТ эффективно улучшают механические свойства конечного композиционного материала. Независимо от метода получения матричной основы и ее химической обработки УНТ агломерируют в структуре матрицы, что приводит к проблеме их гомогенной дисперсии в объеме компакта и ослабляет свойства композитов [7]. Активно ведутся исследования в области получения керамических композиционных материалов с углеродными нанотрубками [8, 9]. Так, например, в работе [9] методом горячего прессования был получен нанокомпозит с матрицей на основе Al_2O_3 , где в качестве армирующей добавки использовали хорошо диспергированные многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). При добавлении 2 и 5 мас. % МУНТ авторы добились улучшения вязкости разрушения – на 94 и 65 % соответственно по сравнению с чистым Al_2O_3 .

На сегодняшний день существуют различные способы разделения агломератов УНТ, такие как механическое расщепление в мельницах, жидкофазное диспергирование под воздействием ультразвука и др. Наиболее широко используемым методом является ультразвуковое диспергирование в различных средах, которое позволяет совместить процессы деагломерации нанотрубок с их функционализацией [10].

Цель проведения исследовательской работы – изучение условий деагломерации многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в гидрофильных средах.

Экспериментальная часть

В качестве исходного углеродсодержащего сырья использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) торговой марки «Таунит» (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Перед введением в водную среду с целью удаления загрязняющих веществ и аморфного углерода проводили отжиг на воздухе в муфельной печи при 300 °С [11].

Для приготовления УНТ, содержащей дисперсии, применяли методику получения графена из терморасширенного или коллоидного графита ультразвуковым диспергированием (далее УЗД) в водных растворах в присутствии различных поверхностно-активных веществ [12]. В качестве добавок использовали Твин-80, этиловый и поливиниловый спирты, персульфат аммония. Твин-80 является неионогенным ПАВ (НПАВ), не диссоциирует в воде на ионы и значительно снижает поверхностное натяжение водных растворов [13]. Этиловый и поливиниловый спирты – моно- и полимерные поверхностно-активные вещества. Персульфат аммония используют в основном в качестве модифицирующей поверхность УНТ добавки [14]. Процентное соотношение используемых веществ, входящих в состав суспензий, подобрано исходя из литературных данных.

Для получения суспензии с Твин-80 использовали водный раствор с концентрацией $0,5 \cdot 10^{-4}$ М [12]. Персульфат аммония $((NH_4)_2S_2O_8)$ взят в количестве, эквивалентном 1 г-атому активного кислорода на 1 г-атом УНТ [14]. Смешивание проводили с помощью магнитной мешалки до полного растворения ПАВ в дистиллированной воде.

Ультразвуковую обработку дисперсий проводили в ультразвуковой ванне УЗУ-0,25 (ТУ 1-720-0009–85) и на установке УЗДН-2Т при следующих параметрах: мощность 400 Вт, частота 22 кГц. Время диспергирования подобрали на основе анализа работ [15–17]. Для предотвращения сильного разогрева суспензий обработку проводили циклами по 1–3 мин, накапливая необходимую продолжительность обработки. Во избежание перегрева и вследствие этого нарушения углеродной структуры применяли внешнее охлаждение раствора.

Анализ суспензий для выявления среднего размера диспергированных частиц в объеме суспензии и их фактора формы проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на дифракционном анализаторе ANALYSETTE 22 NanoТес (FRITSCH, Германия).

Фазовый состав полученных образцов суспензий изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектро-

скопии) на многофункциональном спектрометре Senterra (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 (Россия).

Анализ морфологии диспергированных МУНТ изучали на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (НТ-МДТ, Россия) в атомно-силовом полуконтактном режиме. Обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения Gwyddion (<https://континентсвободы.рф>).

Исследования проводили также на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN (TESCAN, Чехия).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведен состав суспензий, подвергнутых ультразвуковому диспергированию (УЗД).

Таблица 1

Состав и маркировка суспензий для диспергирования МУНТ

Маркировка суспензии	Наименование диспергента (ПАВ)	Содержание в 30 мл воды, г	
		Таунит	ПАВ
С1	Твин-80	0,05	0,01
С2	Поливиниловый спирт (ПВС)	0,01	0,003
С3	Этиловый спирт (ЭС)	0,05	*
С4	Персульфат аммония	0,01	4,6

Примечание: * – диспергирование проводили в среде 96%-ного ЭС.

Ультразвуковая обработка нанотрубок на установке УЗУ-0,25 (ТУ 1-720-0009–85) в течение 30 мин не обеспечивает их однородной дисперсии в жидкой среде, образуются агломераты различного типа в зависимости от вида стабилизирующей добавки.

Для Твин-80 характерны шарообразные, достаточно плотные агломераты размером от 0,8 до 2,0 мкм. При обработке в ПВС образуются разветвленные агломераты из более мелких скоплений пучков нанотрубок. Ультразвуковая обработка в этиловом спирте способствует образованию агломератов ветвистой формы типа жгутов и хаотичных скоплений из более мелких пучков. Ультразвуковая обработка в среде окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в течение 30 мин приводит к образованию тонкой пленки на поверхности. Этот эффект не наблюдали при диспергировании с другими стабилизирующими добавками.

Поскольку было выдвинуто предположение, что образование агломератов различного типа связано со смачиваемостью углеродного материала, была проверена диспергируемость полученных

суспензий после выдержки в течение 7 сут. Далее проводили обработку на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т в течение 5 мин. Во избежание перегрева образцов применяли внешнее охлаждение. Как показали опыты, диспергируемость суспензий после выдержки повышается, они становятся более однородными и содержат меньшие по размерам агломераты (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика полученных агломератов МУНТ

Наименование показателя	Характеристика агломератов в суспензиях			
	С1	С2	С3	С4
Средний размер агломератов, мкм	30,7	37,3	38,9	33,6
Форма агломератов	Шар	Ветвистые пучки	Ветвистые пучки	Пленка
Фактор формы	1,5	3,5	2,1	1,1

Результаты анализа КР-спектроскопии (рис. 1) двух серий образцов на основе свежеприготовленных суспензий и с недельной выдержкой показали, что наилучшей гидрофильной средой, сохраняющей свойства МУНТ, входящих в ее состав, является раствор Твин-80. При этом стоит отметить, что выдержка в течение 7 сут способствует увеличению интенсивностей, характерных для углеродных наноструктур пиков G' , G и D . В свою очередь, суспензия на основе раствора ПВС имеет обратный эффект: проявляет наилучшие свойства в свежеприготовленном состоянии и теряет их после недельной выдержки.

На рис. 2 представлены АСМ-изображения окисленной пленки, взятой из суспензии на основе персульфата аммония. Обработка АСМ-изображений показала, что были получены нанотрубки со средним диаметром 100 нм различной длины, которая колеблется в широком диапазоне от 0,2 до 1,5 мкм, что свидетельствует о том, что пленка может содержать в себе не только целые нанотрубки, но и поврежденные в виде отдельных сегментов.

На снимках кроме отдельных УНТ также видны спутанные клубки и жгуты, состоящие из нанотрубок, и сферические агломераты со средним диаметром 0,4 мкм.

Для исследования методом рентгеноструктурного анализа были взяты образцы из всех представленных суспензий, а также для сравнения исходный Таунит. Для исключения пиков, характерных для фаз стеклянной подложки, проводили дополнительную съемку чистой подложки.

На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм исследованных образцов и исходных МУНТ торговой марки «Таунит».

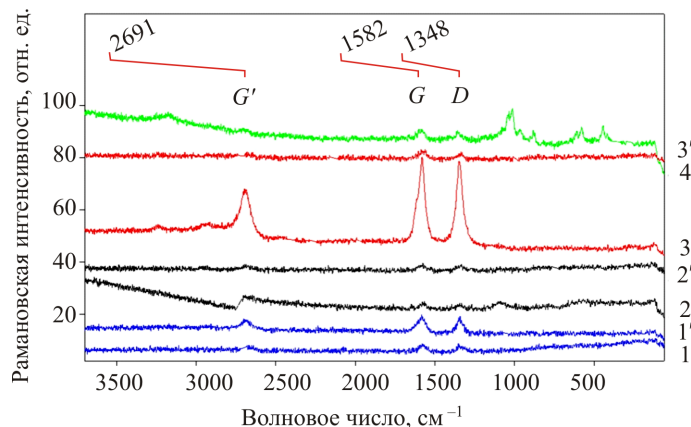


Рис. 1. КР-спектры образцов агломератов МУНТ, синтезированных в различных гидрофильных средах и взятых из свежеприготовленных суспензий (*n*) и с недельной выдержкой (*n'*): (1,1') – Твин-80; (2,2') – этиловый спирт; (3,3') – ПВС; (4) – персульфат аммония

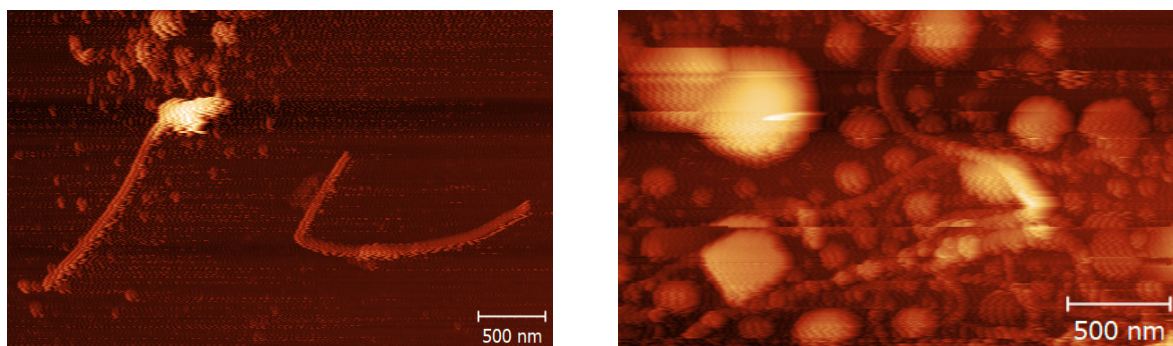


Рис. 2. АСМ-изображения окисленных УНТ, полученных в среде персульфата аммония ((NH₄)₂S₂O₈)

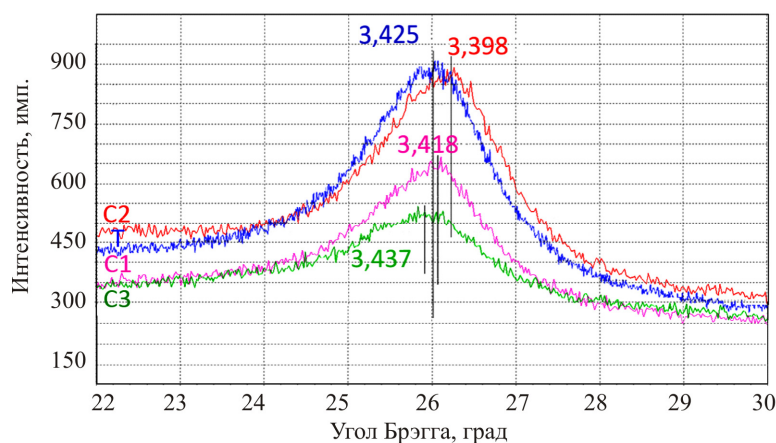


Рис. 3. Спектры дифрактограмм образцов суспензий в различных средах с отмеченными межплоскостными расстояниями (d_{002} , Å): C1 – Твин-80; C2 – ПВС; C3 – этиловый спирт; Т – исходный Таунит

Рентгеноструктурный анализ при исследовании МУНТ позволяет получить статистическую оценку характеристик образца, таких как размер области когерентного рассеяния (далее ОКР – L_c , Å), межслоевое расстояние (d_{002} , Å) и количество слоев. Для графитоподобных материалов параметр d_{002} характеризует степень совершенства кристаллической структуры [18].

Расчет межслоевого расстояния (d_{002}) и размера области когерентного рассеяния рентгеновских лучей (L_c) проводят по формулам [19]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} ;$$

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \sin \theta} ,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (15,187, Å); θ – угол поворота гониометра дифрактометра; β – полуширина на полувысоте пика.

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Исходя из полученных данных видно, что среда оказывает значительное влияние на конечные свойства МУНТ, которые имеют четкую корреляцию измеряемых величин в случае применения поверхностно-активных веществ. Существенно отличаются результаты, полученные в окислительной среде персульфата аммония.

Поскольку для образца суспензии на основе персульфата аммония (С4) наблюдалось не характерное для других образцов образование пленки на поверхности в процессе диспергации, данный образец исследован более подробно. В результате съемки обнаружен рефлекс с $d_{002} = 3,38$ Å, рефлекс с данным межплоскостным расстоянием совпадает с одной из линий графита. Для расчета размера кристаллита (ОКР) и межплоскостного расстояния проведена повторная съемка в диапазоне углов Брэгга 2θ от 26° до 27° с большей экспозицией. При детальной съемке рефлекса с $d_{002} = 3,38$ Å он разделился на два близких пика (рис. 4), что говорит о наличии графита ($d_{002} = 3,36$ Å) и МУНТ ($d_{002} = 3,39$ Å).

Полученные результаты расчетов (см. табл. 3) подтверждаются литературными данными. В работах [20–23] отмечено, что наиболее сильным рефлексом отражения на дифрактограммах графита и МУНТ является рефлекс (002), который фиксируется при 2θ от 26° до $26,5^\circ$. По его угловому положению с помощью уравнения Вульфа – Брэгга находят межслоевое расстояние. В МУНТ оно, как правило, составляет 0,335 нм, что не намного меньше значения, полученного в исследуемом образце (0,339 нм).

По полученным значениям межслоевого расстояния и размера ОКР можно рассчитать количество слоев в МУНТ по формуле

$$N = L_c / d_{002}.$$

Однако для понимания, что такое ОКР в нанотрубках для сравнения была дополнительно исследована более толстая пленка из суспензии недельной выдержки с последующей ультразвуковой обработкой в течение 5 мин. Поскольку полученные в результате значения L_c находятся в пределах погрешности, следует вывод о том, что область когерентного рассеяния – это среднее значение стенки отдельной МУНТ (рис. 5).

Таблица 3

Результаты рентгеноструктурного анализа

Маркировка суспензии	Наименование диспергента (ПАВ)	2θ , град	β , град	d_{002} , нм	L_c , нм	Кол-во слоев N
–	Исходный Таунит	26,0	2,0	0,343	4,0	11
С1	Твин-80	26,1	1,8	0,342	4,5	13
С2	ПВС	26,3	2,1	0,399	3,8	11
С3	Этиловый спирт	25,9	2,4	0,344	3,4	9
С4	Пленки из свежей суспензии на основе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	26,3	0,2	0,339	47,5	140
С4	Пленки из суспензии после недельной выдержки на основе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	26,3	0,2	0,339	42,5	125

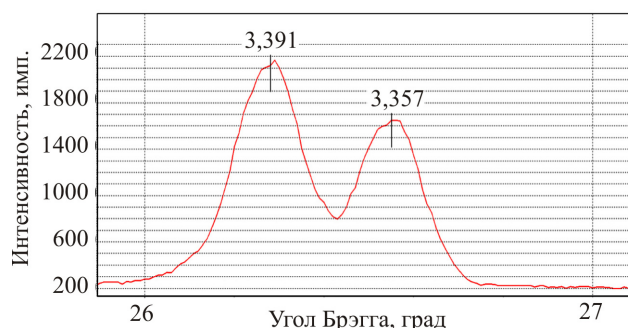


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы пленки из суспензии на основе МУНТ и персульфата аммония с отмеченными межплоскостными расстояниями (d_{002} , Å) в диапазоне углов 2θ от 26° до 27°

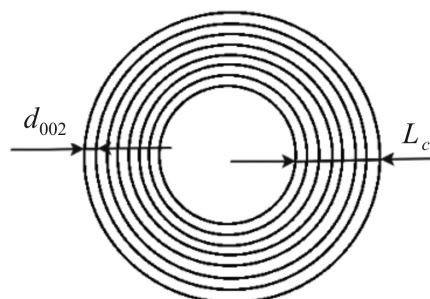


Рис. 5. Схематическое изображение области когерентного рассеяния (ОКР – L_c) и межслоевого расстояния (d_{002}) в многослойной углеродной нанотрубке

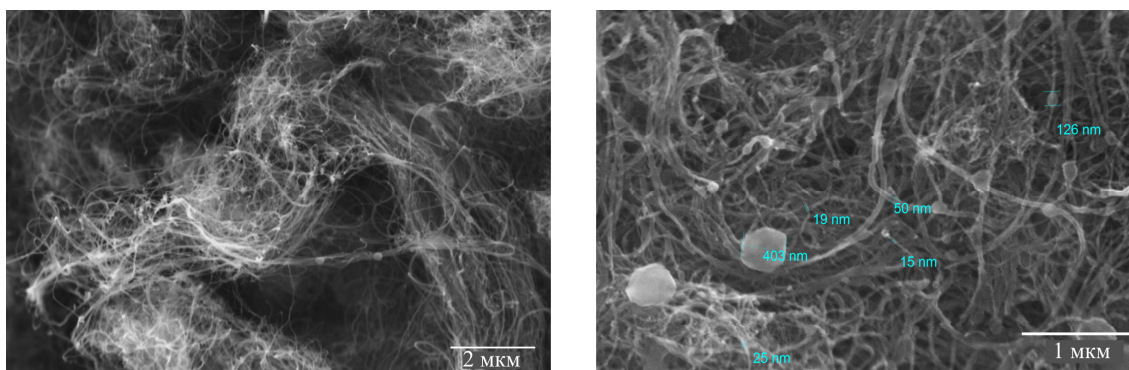


Рис. 6. СЭМ-изображения окисленных УНТ, полученных в среде персульфата аммония с обработкой в УЗ-ванне в течение 30 мин

На основании результатов обработки АСМ-изображений в программном пакете, в окисленной пленке из образца свежей суспензии средний размер нанотрубок составляет 100 нм, тогда как количество слоев, исходя из расчета по данным РСА метода, – 140. Также возможен расчет внутреннего диаметра нанотрубок по формуле

$$d = D - 2L_c,$$

где d – внутренний диаметр нанотрубки, нм; D – внешний диаметр нанотрубки, нм.

Внутренний диаметр нанотрубок из окисленной пленки свежеприготовленной суспензии составляет 5 нм. Полученный расчет можно соотнести с работой [21], в которой были сняты методом просвечивающей микроскопии МУНТ с внешним диаметром от 20 до 120 нм и внутренним диаметром от 5 нм.

Полученные данные можно сопоставить с результатами, описанными в работе [24]. В данной статье методом просвечивающей электронной микроскопии были сняты нанотрубки с внешним диаметром 18,6 нм и внутренним – 4,5 нм, с количеством слоев 21. Соответственно, прослеживается четкая корреляция со средней разницей во внешнем диаметре и количестве слоев в 5 раз. Следовательно, данный метод расчета на основании результатов РСА возможно использовать для подсчета количества слоев в МУНТ без использования метода ПЭМ.

Образец с пленкой, также полученной на основе суспензии из персульфата аммония, исследовали на сканирующем электронном микроскопе (рис. 6).

На основе сопоставления полученных АСМ-и СЭМ-изображений образцов пленки выявлено, что характерны скопления нанотрубок в агломерированные жгуты с многочисленными остатками кристаллов персульфата аммония или, согласно работе [25], центров кристаллизации катализатора исходного Таунита. Обработка СЭМ-изображений, в отличие от результатов АСМ-анализа, показала разброс значений диаметра МУНТ в широком размерном диапазоне от 13 до 63 нм, однако замер длины нанотрубок не представляется возможным из-за слишком высокой концентрации МУНТ.

Выводы

Обработка нанотрубок в УЗ-ванне в течение 30 мин не обеспечивает их однородной дисперсии в жидкой среде. Образуются агломераты различного типа в зависимости от вида стабилизирующей добавки.

Диспергируемость выдержанных в течение 7 сут суспензий повышается, они становятся более однородными и содержат меньшие по размерам агломераты. Наилучшей дисперсионной средой для введения МУНТ в керамические матрицы является водный раствор неионогенного ПАВ (НПАВ) – Твин-80. Эффект сохраняется и после недельной выдержки. Суспензия на основе поливинилового спирта (ПВС) может быть использована только в свежеприготовленном состоянии.

Ультразвуковая обработка в среде окислителя $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в течение 30 мин приводит к образованию тонкой пленки на поверхности, а не равномерно распределенных в дисперсионной среде агломератов. При этом методом РСА установлено, что МУНТ, обработанные в среде окислителя, имеют наибольшее количество слоев.

Список литературы

1. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials / D.R. Kumar, D.D. Pagar, R. Kumar, C.I. Pruncu // J. of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8, no. 6. – P. 6354–6374.
2. Arsecularatne J.A., Zhang L.C. Carbon nanotube reinforced ceramic composites and their performance // Recent Patents on Nanotechn. – 2007. – Vol. 1, no. 3. – P. 176–185.
3. Hierarchical self-entangled carbon nanotube tube networks / F. Schütt, S. Signetti, H. Krüger, S. Röder, D. Smazna, S. Kaps, S.N. Gorb, Y.K. Mishra, N.M. Pugno, R. Adelung // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8, no. 1. – P. 1–10.
4. Cho J., Boccaccini A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes // J. Materials Sci. – 2009. – Vol. 44, no. 8. – P. 1934–1951.
5. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение: учеб. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
6. Carbon nanotube synthesis and organization / E. Joselevich, H. Dai, J. Liu, K. Hata, A.H. Windle // Carbon Nanotubes. – 2008. – P. 101–165.

7. Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review / R.I. Rubel, M.H. Ali, M.A. Jafor, M.M. Alam // *AIMS Materials Sci.* – 2019. – Vol. 6, no. 5. – P. 756–780.
8. Leonov A.A., Abdulmenova E.V. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes // *IOP Conf. Series Materials Sci. and Eng.* – 2019. – Vol. 511. – P. 12001. DOI: 10.1088/1757-899X/511/1/012001
9. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: mechanical properties and interfacial investigations / I. Ahmad, M. Unwin, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy, Y.Q. Zhu // *Composites Sci. and Techn.* – 2010. – Vol. 70, no. 8. – P. 1199–1206.
10. Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes / S. Tayyab Raza Naqvi, T. Rasheed, D. Hussain, M. Najam ul Haq, S. Majeed, S. Shafi, N. Ahmed, R. Nawaza // *J. of Molecular Liquids.* – 2020. – Vol. 297, no. 111919. – P. 1–12.
11. Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В. Влияние отжига на СВЧ-характеристики углеродных нанотрубок и нанокompозитных материалов, созданных на их основе // *Журнал технической физики.* – 2014. – Т. 84, № 6. – С. 86–91.
12. Кульметьева В.Б., Поносова А.А. Получение графенсодержащих суспензий диспергированием в водных растворах ПАВ [Электронный ресурс] // *Современные проблемы науки и образования.* – 2015. – № 2–2. – URL: <http://www.science-education.ru> (дата обращения: 13.04.2020).
13. Коллоидно-химические свойства водных растворов неионогенных поверхностно-активных веществ группы Tween / Г.Г. Эмелло, Т.А. Шичкова, Д.Н. Дашук, Е.Л. Шендикова // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2008. – Т. 22, № 3 (83). – С. 26–29.
14. Способ модифицирования углеродных нанотрубок: пат. 2528985 Рос. Федерация / Ткачев А.Г., Мележик А.В., Дьячкова Т.П., Аладинский А.А.; заяв. и патентообл. ООО «НаноТехЦентр». – № 2012127991/05; заявл. 03.07.12; опубл. 20.09.14. – 8 с.
15. Frømyr T.R., Hansen F.K., Olsen T. The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment // *J. of Nanotechn.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–14.
16. Sonication-induced modification of carbon nanotubes: effect on the rheological and thermo-oxidative behaviour of polymer-based nanocomposites / R. Arrigo, R. Teresi, C. Gambarotti, F. Parisi, G. Lazzara, N.T. Dintcheva // *Materials.* – 2018. – Vol. 11, no. 383. – P. 1–14.
17. Влияние ультразвуковой обработки водных суспензий «поливиниловый спирт – углеродные нанотрубки» на электропроводность полимеруглеродных композитных пленок, полученных методом «спин-коутинга» / Н.С. Шабанов, А.К. Ахмедов, А.Э. Муслимов, В.М. Каневский, А.Ш. Асваров // *Российские нанотехнологии.* – 2019. – Т. 14, № 3–4. – С. 17–20.
18. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учеб. пособие / Новосибир. гос. ун-т. – Новосибирск, 2009. – 87 с.
19. Русаков А.А. Рентгенография металлов: учеб. для вузов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
20. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // *Физическая инженерия поверхности.* – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 351–373.
21. Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многослойных углеродных нанотрубок / В.Н. Сивков, А.М. Объедков, О.В. Петрова, С.В. Некипелов, К.В. Кремлев, Б.С. Каверин, Н.М. Семенов, С.А. Гусев // *Физика твердого тела.* – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 185–191.
22. Беленков Е.А. Закономерности структурного упорядочения многослойных углеродных нанотрубок // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.* – 2001. – № 1. – С. 51–60.
23. Abdulrazzak F.H., Alkiam A.F., Hussein F.H. Behavior of X-ray analysis of carbon nanotubes // *Perspective of Carbon Nanotubes* / ed by H. El-Din Saleh, S.M.M. El-Sheikh, IntechOpen Limited. – London, 2019. – P. 1–16. DOI: 10.5772/intechopen.85156
24. Purification of catalytically produced multiwall nanotubes / F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems, C. Journet, P. Bernier, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J.B. Nagy // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – Vol. 94, no 24. – P. 3753–3758.
25. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

References

1. Kumar D.R., Pagar D.D., Kumar R., Pruncu C.I. Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, no. 6, pp. 6354–6374.
2. Arsecularatne J.A., Zhang L.C. Carbon nanotube reinforced ceramic composites and their performance. *Recent Patents on Nanotechn.*, 2007, vol. 1, no. 3, pp. 176–185.
3. Schütt F., Signetti S., Krüger H., Röder S., Smazna D., Kaps S., Gorb S.N., Mishra Y.K., Pugno N.M., Adelung R. Hierarchical self-entangled carbon nanotube tube networks. *Nature Communications*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 1–10.
4. Cho J., Boccaccini A.R., Shaffer M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Journal Materials Science*, 2009, vol. 44, no. 8, pp. 1934–1951.
5. Bataev A.A., Bataev V.A. Kompozitsionnye materialy: stroenie, poluchenie, primenenie [Composite materials: structure, production, application]. Novosibirsk: Izdatelstvo NGTU, 2002, 384 p.
6. Joselevich E., Dai H., Liu J., Hata K., Windle A.H. Carbon nanotube synthesis and organization. *Carbon Nanotubes*, 2008, pp. 101–165.
7. Rubel R.I., Ali M.H., Jafor M.A., Alam M.M. Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review. *AIMS Materials Sci.*, 2019, vol. 6, no. 5, pp. 756–780.
8. Leonov A.A., Abdulmenova E.V. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes. *IOP Conf. Series Materials Sci. and Eng.*, 2019, ol. 511, p. 12001. DOI: 10.1088/1757-899X/511/1/012001
9. Ahmad I., Unwin M., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: mechanical properties and interfacial investigations. *Composites Sci. and Techn.*, 2010, vol. 70, no. 8, pp. 1199–1206.
10. Tayyab Raza Naqvi S., Rasheed T., Hussain D., Najam ul Haq M., Majeed S., Shafi S., Ahmed N., Nawaza R. Modification strategies for improving the solubility / dispersion of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 297, no. 111919, pp. 1–12.

11. Usanov D.A., Skripal' A.V., Romanov A.V. Vliianie otzhiga na SVCh-kharakteristiki uglerodnykh nanotrubok i nanokompozitnykh materialov, sozdannykh na ikh osnove [Influence of annealing on microwave characteristics of carbon nanotubes and nanocomposite materials based on them]. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*, 2014, vol. 84, no. 6, pp. 86–91.

12. Kul'met'eva V.B., Ponosova A.A. Poluchenie grafensoderzhashchikh suspenzii dispergirovaniem v vodnykh rastvorakh PAV [Obtaining of graphene suspensions by dispersion in aqueous surfactant solutions]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia*, 2015, no. 2–2. URL: <http://www.science-education.ru> (accessed 13.04.2020).

13. Emello G.G., Shichkova T.A., Dashchuk D.N., Shendikova E.L. Kolloidno-khimicheskie svoistva vodnykh rastvorov neionogennykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv gruppy Tween [Colloid-chemical properties of aqueous solutions of non-ionic surfactants of Tween group]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2008, vol. 22, no. 3 (83), pp. 26–29.

14. Tkachev A.G., Mele-zhik A.V., D'iachkova T.P., Aladinskii A.A. Sposob modifitsirovaniia uglerodnykh nanotrubok [Method of Modifying Carbon Nanotubes Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2528985(2014), 8 p.

15. Frømyr T.R., Hansen F.K., Olsen T. The optimum dispersion of carbon nanotubes for epoxy nanocomposites: evolution of the particle size distribution by ultrasonic treatment. *Journal of Nanotechnol.*, 2012, vol. 2012, pp. 1–14.

16. Arrigo R., Teresi R., Gambarotti C., Parisi F., Lazara G., Dintcheva N.T. Sonication-induced modification of carbon nanotubes: effect on the rheological and thermo-oxidative behaviour of polymer-based nanocomposites. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 383, pp. 1–14.

17. Shabanov N.S., Akhmedov A.K., Muslimov A.E., Kanevskii V.M., Asvarov A.Sh. Vliianie ul'trazvukovoi obrabotki vodnykh suspenzii «polivinilovyi spirt – uglerodnye nanotrubki» na elektroprovodnost' polimeruglerodnykh kompozitnykh plenok, poluchennykh metodom «spin-koutinga» [Influence of ultrasonic treatment of water suspensions "polyvinyl alcohol – carbon nanotubes" on electroconductivity of polymer-carbon composite films received by "spin-coating" method]. *Rossiiskie nanotechnologii*, 2019, vol. 14, no. 3–4, pp. 17–20.

18. Tsybulia S.V., Cherepanova S.V. Vvedenie v strukturnyi analiz nanokristallov [Introduction to structural analysis of nanocrystals]. Novosibirskii gosudarstvennyi universitet. Novosibirsk, 2009, 87 p.

19. Rusakov A.A. Rentgenografiia metallov: uchebnik dlia vuzov [Metal radiography]. Moscow: Atomizdat, 1977, 480 p.

20. Udovitskii V.G. Metody otsenki chistoty i kharakterizatsii svoistv uglerodnykh nanotrubok [Methods for evaluating the purity and characterizing the properties of carbon nanotubes]. *Fizicheskaiia inzheneriia poverkhnosti*, 2009, vol. 7, no. 4, pp. 351–373.

21. Sivkov V.N., Ob'edkov A.M., Petrova O.V., Nekipelov S.V., Kremlev K.V., Kaverin B.S., Semenov N.M., Gusev C.A. Rentgenovskie i sinkhrotronnye issledovaniia heterogennykh sistem na osnove mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok [X-ray and synchrotron studies of heterogeneous systems based on multi-wall carbon nanotubes]. *Fizika tverdogo tela*, 2015, vol. 57, no. 1, pp. 185–191.

22. Belenkov E.A. Zakonomernosti strukturnogo uporiadocheniia mnogosloinykh uglerodnykh nanotrubok [Regularities of structural ordering of multilayer carbon nanotubes]. *Izvestiia Cheliabinskogo nauchnogo tsentra UrO RAN*, 2001, no. 1, pp. 51–60.

23. Abdulrazzak F.H., Alkiam A.F., Hussein F.H. Behavior of X-ray analysis of carbon nanotubes // Perspective of Carbon Nanotubes. Ed by H. El-Din Saleh, S.M.M. El-Sheikh, IntechOpen Limited. London, 2019, pp. 1–16. DOI: 10.5772/intechopen.85156.

24. Colomer F., Piedigrosso P., Willems I., Journet C., Bernier P., Van Tendeloo G., Fonseca A., Nagy J.B. Purification of catalytically produced multiwall nanotubes // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, vol. 94, no 24, pp. 3753–3758.

25. Mishchenko S.V., Tkachev A.G. Uglerodnye nanomaterialy [Carbon nanomaterials. Production, properties, applications]. *Proizvodstvo, svoistva, primenenie*. Moscow: Mashinostroenie, 2008, 320 p.

Получено 24.04.2020

Опубликовано 30.06.2020

Сведения об авторах

Порозова Светлана Евгеньевна (Пермь, Россия) – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Поздеева Татьяна Юрьевна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета, инженер-исследователь Уральского НИИ композиционных материалов; e-mail: pozdeevatu@gmail.com.

Вохмянин Дмитрий Сергеевич (Пермь, Россия) – завлабораторией кафедры механики композиционных материалов и конструкций Пермского национального исследовательского политехнического университета; e-mail: dima5907@bk.ru.

Лаптева Юлия Анатольевна (Пермь, Россия) – инженер-исследователь Уральского НИИ композиционных материалов; e-mail: lapteva_ua@uniikm.ru.

About the authors

Svetlana E. Porozova (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Mechanics of Composite Materials and Constructions, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Tatyana Yu. Pozdeeva (Perm, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Mechanics of Composite Materials and Constructions, Perm National Research Polytechnic University, Research Engineer, Ural Research Institute of Composite Materials; e-mail: pozdeevatu@gmail.com.

Dmitry S. Vokhmyanin (Perm, Russian Federation) – Head of Laboratory, Department of Mechanics of Composite Materials and Constructions, Perm National Research Polytechnic University; e-mail: dima5907@bk.ru.

Yulia A. Lapteva (Perm, Russian Federation) – Research Engineer, Ural Research Institute of Composite Materials; e-mail: lapteva_ua@uniikm.ru.