### Д. х. н. **А. В. Беляков** (🖂)

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

# УДК 546.26-462:[666.3:620.22-419.8]:66.091.3 УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ СИНТЕЗА КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА (ОЧИСТКА, ДИСПЕРГАЦИЯ, МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ) (Обзор)

В связи с продолжающимся уменьшением стоимости углеродных нанотрубок (УНТ) и перспективными свойствами керамоматричных композитов (КМК), армированных УНТ, на повестку дня выходит задача широкого их применения в промышленности. Для этого необходимо создать дешевые технологии получения УНТ. Приведен обзор технологических стадий промышленного производства изделий сложной формы из КМК армированных УНТ: очистки сырья после их получения, диспергации агрегатов и некоторых методов модификации их поверхности.

Ключевые слова: керамоматричные композиты (КМК), керамоматричные нанокомпозиты (КМНК), углеродные нанотрубки (УНТ), очистка, дезагрегация, модификация поверхности.

#### ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Керамоматричным композитам (КМК) от-носят композиты, состоящие из керамической дисперсионной среды (матрицы), в которой распределена дисперсная (армирующая) фаза. К наноматериалам относят материалы, у которых важнейшее эксплуатационное свойство определяется элементами структуры, имеющими размеры менее 100 нм. Если матрица или армирующая фаза состоит из наноструктур или содержит наноструктуры, обеспечивающие важнейшее эксплуатационное свойство материала, то его можно называть нанокомпозитом. Поэтому керамические композиты, армированные УНТ диаметром менее 100 нм, являются керамоматричными нанокомпозитами (КМНК). Технологии получения КМНК, армированных УНТ. мало отличаются от технологии традиционной керамики. Диаметр и размер УНТ обычно меньше размеров частиц керамического порошка или соизмеримы с ними независимо от применения нанопорошков в матрице.

Технология керамики включает подготовку формовочных масс, формование из них заготовок, удаление связки и обжиг. При обжиге заготовка, состоящая из отдельных частиц,

> ⊠ А. В. Беляков E-mail: av\_bel@bk.ru

приобретает прочность благодаря процессам массопереноса, называемым спеканием. При этом структура материала существенно изменяется: меняются форма, размер и количество пор, а также исходных частиц твердой фазы [1].

Подготовка керамической формовочной массы включает приготовление порошков, их смешивание, введение временной технологической связки (связки). Если в порошок (смесь порошков) добавлять жидкую связку и увеличивать ее объемное содержание, то сначала примерно до 10-40 об. % масса будет вести себя как порошок, при увеличении количества связки до 35-50 об. % масса приобретет консистенцию пластилина (пластичная масса), до 50-70 об. % — станет текучей (керамические шликеры). Указанные границы условны и зависят от свойств поверхности частиц твердой фазы, их размера и формы, свойств связки. Разным массам соответствуют свои методы формования заготовок: сухое или полусухое прессование порошковых масс, пластическое формование пластичных масс и формование методами литья керамических шликеров.

Основной задачей при приготовлении формовочной смеси является максимально равномерное распределение входящих в нее компонентов. Процессу смешивания частиц порошка мешают силы трения между частицами, а также между частицами и стенками контейнера, в котором проводят смешивание. Поэтому все способы уменьшения трения будут облегчать смешивание. Такими способами, например,

будут применение жидкостей и вибрации. Порошки можно смешивать, пропуская через них воздух с образованием кипящего слоя. Однако после окончания перемешивания силы трения становятся необходимыми, чтобы различие частиц по массе не привело к нарушению однородности. Поэтому смешивать порошки легче в жидкой среде, а сохранять — в виде порошковых смесей. Другим явлением, затрудняющим равномерное смешивание, является агрегация частиц смешиваемых компонентов. С уменьшением размера частиц этот процесс усиливается, и к УНТ это тоже относится.

Для получения формовочной смеси для КМНК, армированного УНТ, необходимо сначала приготовить их компоненты, и в первую очередь УНТ. Рассмотрим эти стадии.

# 1. Очистка УНТ после их получения

Только что выращенные УНТ обычно содержат углеродсодержащие примеси (сажа, графит, фуллерены и др.) и (если применяли катализаторы) металлические катализаторы (Fe, Co, Ni, Cu), а также носители катализаторов (силикаты и другие оксиды). Методы очистки делят на физические, химические и их комбинацию [2]. Физические методы основаны на различии физических свойств УНТ: размеров частиц, распределения частиц по размерам, плотности, магнитных свойств и др. Эти методы реализуют, например, при центрифугировании, фильтровании, флотации и др. Их достоинство в том, что они не меняют свойства УНТ. Химические методы очистки зависят от среды, в которой их проводят (жидкофазные, газофазные). Поскольку графит может образовывать интеркаляты, то эти методы выделяют отдельно. Для очистки УНТ от примеси их сначала следует перевести в раствор или газовую фазу. В жидкой среде для удаления растворенных примесей требуется промывание, в газовой среде примесь улетучивается. Комбинацию физических и химических методов очистки реализуют при многоступенчатой очистке, которая обеспечивает наиболее качественную очистку УНТ [3-5].

Объединение различных методов может помочь разделить УНТ по их длине и электропроводности или поддерживать неповрежденную структуру материала, отрезав, например, концы УНТ, или добавить функциональные группы на боковые стенки, выборочно открывая концы УНТ. Углеродсодержащие примеси можно удалять окислением до оксидов углерода или восстановлением до метана и других газообразных или жидких соединений. Для окисления применяют различные газовые среды (озон, кислород, воздух, пероксиды, пары кислородсодержащих кислот) и жидкие (кислородсодержащие кислоты, пероксиды, соли, содержащие анионы-окислители). Эффективно применение щелочных сред. Они облегчают окисление углеродсодержащих примесей с образованием СО<sub>2</sub>, который сразу связывается в углекислую соль. Для восстановления углерода можно применять водород и другие восстановители. Силикаты и оксиды можно растворять в HF и бифторидах щелочных металлов (например, в NaHF<sub>2</sub>).

Металлы удаляют растворением в кислотах, чаще всего в жидких средах. Их можно переводить в газообразные соединения. Металлы-катализаторы (Fe, Co, Ni) могут реагировать с монооксидом углерода (СО) с образованием летучих карбонильных соединений [6]. При этом удается удалить 60 % Ni (от 1 до 0,4 мас. %). В неорганической и органической химии разработано множество подобных реакций для металлов, применяемых в качестве катализаторов при получении УНТ.

Главная задача очистки состоит в том, чтобы при реакциях с примесями не допустить нежелательных реакций с УНТ. При этом иногда, когда требуется функционализация УНТ, такие реакции могут оказаться полезными. Большая сила химической связи между атомами углерода в УНТ способствует сохранению их структуры. Для проведения химической реакции химическую связь в исходных веществах необходимо разорвать. В большинстве углеродсодержащих примесей (за исключением фуллеренов) и в наночастицах металлов-катализаторов химические связи значительно слабее, чем в УНТ. Присутствие в УНТ дефектов (примесных атомов вместо углерода, дислокаций и др.) ослабляет в зоне их расположения силу химических связей. Это используют для удаления дефектных УНТ и получения в остатке УНТ высокого качества. Используя различия в силе химических связей, можно подобрать условия, приводящие не только к очистке от примесей, но и к получению чистых однослойных УНТ (ОУНТ) с узким распределением диаметров по размерам [7].

Для разрыва химических связей необходимо затратить энергию, причем тем больше, чем прочнее химическая связь. Любые способы подведения дополнительной энергии к химическим связям облегчают их разрыв. Наиболее часто применяют нагревание, но можно применять и другие способы, например микроволновый нагрев. Показано, что микроволновый нагрев повышает скорость очистки, особенно при повышенном давлении [8]. При этом время удаления металлов-катализаторов (независимо от его вида) при использовании метода кислотной отмывки уменьшается от 24 ч до 15 мин.

Часто при очистке в жидкой среде фильтрацией удаляют сначала крупные частицы графита, затем в органических растворах — фуллерены, в растворах кислот металлические частицы — металлыкатализаторы, затем применяют отмывание в центрифуге, микрофильтрацию и хроматографию.

31

Отмывание в центрифуге перед микрофильтрацией позволяет отделить УНТ от нежелательных наночастиц и аморфного углерода, которые быстро забивают мембранный фильтр. В статье [9] приведены различные методы очистки УНТ (табл. 1).

Авторы статьи [2] изучали кислотную очистку ОУНТ различными реактивами (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) от металлов-катализаторов, которые синтезировали каталитическим методом химического осаждения (КМХО). При этом  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $H_2O_2$  являются окислителями и способны окислять углеродсодержащие примеси. Изучено влияние их концентраций (3 М и 6 М), температуры очистки (75 и 120 °C), продолжительности очистки (6,8 и 15 ч). Очищенные УНТ промывали дистиллированной водой до рН 7, после чего сушили при 105 °C в течение 48 ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 2

|--|

Процесс	Описание	Ссылки
Окисление в газовой	1. В общем химическое окисление включает окисление в газовой фазе (с использо-	[10-21]
фазе	ванием воздуха, O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O и т. д.), жидкофазное окисление (обработка кислотой и	
	кипячение с обратным холодильником и т. д.) и электрохимическое.	
	2. УНТ нагревают с контролируемой скоростью либо во влажном воздухе, либо в ва-	
	кууме, либо в других окислителях в течение длительного времени при температуре	
	около 330 °С. Это хороший способ удаления углеродистых примесей.	
	3. Недостатки этого метода заключаются в том, что он часто открывает концы УНТ,	
	разрезает УН1, повреждает поверхностную структуру и вводит оксигенированные	
	функциональные группы (-ОН, -С=О и -СООН) на поверхность у Н 1. частицы метал-	
	лов не могут оыть непосредственно удалены, неооходима дополнительная обработка	
Окисление в жилкой	1. Общино обработка киспотой упаниет метаплинеский катализатор и некоторые фул-	[11 16 22
фазе (кислотная очистка)	перены	231
	2. Растворение в HNO <sub>2</sub> HCl или пругой кислоте в течение от 4 по 48 ч	20]
	3. HNO <sub>2</sub> является елинственной киспотой, которая не вызывает разрушения VHT	
	(если только УНТ не оставлены в HNO <sub>3</sub> для расширения временных рамок, обычно	
	>16 ч).	
	4. Металлический катализатор сольватирован, в то время как УНТ остается в суспен-	
	дированной форме	
Электрохимическое	1. УНТ с меньшим количеством дефектов показывает более высокое электрохимиче-	[24, 25]
окисление	ское сопротивление окислению, чем УНТ с большим количеством дефектов. Подхо-	
	дит для очистки УНТ без разрушения их взаимного расположения.	
	2. Электроды из УНТ погружают в 0,2 M раствор HNO <sub>3</sub> или 0,2 M HCl (продувкой $N_2$	
	в течение 20 мин перед использованием), потенциал находится в интервале от +1,00	
	до +2,00 В при скорости сканирования 50 мВ/с.	
	3. Увеличивает удельную поверхность УН1, отсечение их наконечников и преобразо-	
Lloumpudumunopouruo	вание поверхности из гидрофоного в гидрофильное состояние	[26, 20]
центрифутирование	1. центрифутирование при ускорении 7000 у или облее в течение 50 мин до 5 ч. та-	[20-20]
	2. Упаляет наносферы, наночастицы металлов, частицы углерода, но некоторые ме-	
	толы дают низкий выход нанотрубок, особенно когда центрифугирование повторяют	
	много раз	
Фильтрование	1. Этот метод часто используют в сочетании с окислением. Продукты кислотной об-	[29]
_	работки УНТ (в отличие от необработанного УНТ) хорошо растворимы в основном	
	растворе. Их легко разделить с использованием основного раствора с pH = 11 при	
	фильтрации с использованием фильтра (3—5 мкм), часто под вакуумом.	
	2. Метод позволяет удалять наносферы, металлические наночастицы, многоатомные	
	углеродсодержащие частицы и фуллерены без каких-либо заметных негативных эф-	
37	фектов 1 мит	[10, 20, 20]
ультразвуковая	1. УН Граспределяют в дистиллированной воде, толуоле или растворе кислоты и оо-	[19, 20, 20,
oopaoorka	разывают ультразвуком в течение 3-30 мин. 2. Это отполяет тоубы от приклопленных изстии, создавая пистерские VHT и поитих.	50-52]
	частиц пля пучшего центрифугиования	
	3. Отлеление частиц сильно зависит от ПАВ, растворителя и используемого реагента.	
	Растворитель влияет на стабильность дисперсных УНТ в системе.	
Магнитные свойства	1. УНТ распределяют в водном растворе мыла или в толуоле, добавляют порошок	[33-35]
	наночастиц (ZrO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, CaCO <sub>3</sub> , алмаз). Эти частицы будут прикрепляться к УНТ и	
	делать их магнитными.	
	2. Суспензию обрабатывают ультразвуком в течение 2 ч, а затем намагниченные ча-	
	стицы захватывают с помощью постоянных магнитных полей.	
	3. Затем следует химическая обработка.	
	4. Этот способ позволяет удалять металлы-катализаторы и небольшие неорганиче-	
Mauroponuoron	ские частицы других примесеи	[26 20]
микроволновая очистка	1. у п 1 обрабатывают ультразвуком, затем разоавляют в HNO <sub>3</sub> (или другой кислоте).	[30-38]
	2. микроволновое излучение подают при тоо-200 рг, эпергия микроволны увеличи- вается по ~200 °С в течение 30 мин	
1		

Таблица 2. Результаты ТГ-анализа очищенных ОУНТ [2]							
Номер образца	Концентрация, М	Кислота	Время, ч	Температура, °С	Выход очистки, %		
1	3	HNO <sub>3</sub>	8	75	96,54		
2	3	HCl	8	75	88,93		
3	3	$H_2SO_4$	8	75	91,24		
4	3	$HNO_3$	15	75	98,13		
5	3	HCl	15	75	92,36		
6	3	$H_2SO_4$	15	75	94,44		
7	6	$HNO_3$	6	120	98,29		
8	6	HCl	6	120	94,88		
9	6	$H_2SO_4$	6	120	97,70		
10	6	$H_2SO_4:HNO_3$	6	120	97,91		
11	3M	$H_2O_2$ : HCl	8	75	96,03		
12	3M	$H_2O_2: H_2SO_4$	8	75	94,67		

с использованием данных гравиметрического анализа (ТГ). Выход очистки (ВО), %, определяли по формуле ВО =  $[(w_0 - w_t)/w_0]$ ·100, где  $w_0$  содержание металла в только что полученном ОУНТ, %;  $w_t$  — содержание металла в очищенном ОУНТ, %. Выход очистки увеличивался с ростом температуры и длительности процесса. Лучшие результаты получены при использовании HNO<sub>3</sub>. Без применения микроволнового нагрева процесс требует продолжительного времени воздействия.

В статье [39] описана кислотная очистка многослойных УНТ (МУНТ). Лучший результат получен после проведения очистки в смеси серной и азотной кислот в течение 24 ч. Результаты очистки двухслойных УНТ (ДУНТ) в различных средах (азотная кислота концентрации 3 М или 15 М. смесь концентрированных HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. растворы KMnO<sub>4</sub> или K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в серной кислоте) описаны в статье [40]. Все методы оказались достаточно эффективными, но проявились вторичные реакции: укорочение УНТ, создание функционализированных аморфных покрытий из углерода, ковалентная функционализация наружной стенки. Для удаления функционализированного углеродного покрытия необходимо применять дополнительную промывку раствором гидроксида натрия или термообработку УНТ на воздухе.

Для окисления покрытий из углерода до CO<sub>2</sub> применяли КМпО<sub>4</sub> в кислой среде при 70 °С [41]. Окисление в KMnO<sub>4</sub> происходило при более низкой температуре, что приводило к повышению выхода до 40 % по сравнению с выходом 27 % при окислении воздухом. Для очистки ОУНТ, полученных в плазме постоянного тока, использовали каталитическое окисление образующейся в большом количестве сажи с помощью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [42]. Удаление сажи проводили в реакторе под высоким давлением, а в качестве катализатора окисления использовали частицы металлического железа, которые являлись катализатором при синтезе ОУНТ. При повышении температуры в паре Fe / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуются гидроксирадикалы, окисляющие сажу. Подобные объединения облегчают и удешевляют удаление примесей.

Для очистки ОУНТ, полученных с использованием КМХО, предложено использовать выщелачивание в NaOH и флотацию полученной пены [43]. Катализатор (Со-Мо) был нанесен на силикатный носитель. Носитель растворяли в растворе NaOH, а углерод удаляли путем флотации полученной пены. Оптимальные параметры процесса флотации: длительность обработки ультразвуком 3 ч, количество ПAB 30 мг/л, плотность пульпы 1,0 г/л, расход воздуха 100 мл/мин, высота пены 22 см. Обработка NaOH и пенная флотация не изменили физико-химические свойства ОУНТ.

Эффективный метод одноступенчатой очистки углеродных нанотрубок описан в статье [44]. Исследовали МУНТ, полученные при разложении ацетилена с двумя видами катализаторов: Со. нанесенным на цеолитовый носитель NaY (2,5 % Co) (образцы УНТ-NaY) [41], и частицами Со, полученными из твердого раствора СоО в MgO (образцы A/CoMgO) [45]. Образцы УНТ-NaY содержали значительное количество металлических частиц катализатора и аморфного углерода. Концы МУНТ в основном были закрыты и окружены аморфным углеродом. Образцы A/CoMgO содержали в небольшом количестве только металлические примеси, и их концы всегда были закрыты.

Образцы МУНТ сначала механическим способом смешивали с твердым NaOH (соотношение NaOH/C равно 4/1), затем нагревали до 600-800 °C в потоке N<sub>2</sub> (250 мл/мин). В результате окислительно-восстановительных реакций между NaOH и углеродсодержащими материалами образовывались Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и металлический Na. KOH применять нельзя, поскольку металлический калий образует интеркаляты, разрушающие ОУНТ [46]. После этого образцы промывали в разбавленной HCl и воде. При этом удаляли частицы металла-катализатора и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. После очистки все концы МУНТ были открытыми.

Для очистки УНТ от остатков Fe (катализатор) и углеродсодержащих примесей предложено проводить обработку газообразным CCl<sub>4</sub> при 700 °C [47]. Обработка CCl<sub>4</sub> значительно влияла на состояние поверхности УНТ и других углеродных наноструктур. Содержание железа снижалось примерно от 3 до 1 %, однако одновременно содержание хлора повышалось до 6,8 %. Обработка УНТ водяным паром позволила контролируемо удалять углеродные материалы, входящие в полимеры, и аморфные, а также дефектные УНТ и УНТ определенного диаметра (УНТ разного диаметра имеют разную окисляемость при воздействии паров воды) [48]. В результате были получены УНТ, не окисляющиеся до 900 °C при обычных условиях. Предложен перспективный для промышленного применения метод очистки МУНТ в сверхчистом кислороде [49]. Оптимизация процесса позволила при 450 °С за 180 с удалить аморфный углерод и реактивировать никелевый катализатор. Способ позволяет сохранить вертикальное расположение УНТ. Промышленный процесс можно проводить в стеклянных сосудах. Установлено [50], что при двухстадийной очистке использование сначала очистки в газовой фазе, а затем в жидкой фазе более эффективно и менее разрушает МУНТ, чем обратная последовательность.

Для очистки УНТ применяют метод образования интеркалятов с углеродсодержащими примесями. Так, хлорид меди образует интеркаляты, которые затем восстанавливаются до металлической меди, которая является эффективным катализатором окисления углеродсодержащих примесей [51]. Неочищенный катодный осадок, состоящий из катодной сажи и УНТ, помещали на одну неделю в расплавленную смесь хлорида меди и хлорида калия при 400 °C. Избыток хлорида меди и хлорида калия удаляли промыванием в ионообменной воде. Наночастицы Си получали пропусканием смеси Не и H<sub>2</sub> при 500 °C в течение 1 ч. После окисления в проточном воздухе со скоростью 10 °С/мин до 555 °С материал состоял только из УНТ. К недостаткам метода можно отнести частичное окисление УНТ и возможность попадания в продукт остатков интеркалята. Аналогично используют интеркаляты с бромом [52]. После бромирования проводили селективное окисление кислородом при 530 °С в течение 3 сут. Выход УНТ колебался от 10 до 20 мас. % по отношению к массе исходного неочищенного катодного осадка. При этом все УНТ были открыты с двух сторон, однако металлические частицы при этом оставались в продукте.

Промышленные методы очистки УНТ должны быть простыми, недорогими и не приводить к ухудшению свойств УНТ. При армировании КМК решение о применении очистки УНТ и степени очистки принимается в зависимости от назначения композита. Если СМС применяют при относительно низких температурах, то УНТ можно не очищать. Разумеется, это касается случаев, когда метод получения УНТ не приводит к слишком большому количеству загрязнений (например, КМХО). Присутствие на поверхности УНТ углеродсодержащих примесей может оказаться даже полезным в качестве интерфазы. Для высокотемпературных применений металлыкатализаторы желательно удалять, применяя, например, хорошо отработанную кислотную обработку. Перспективен метод очистки с помощью твердого NaOH с последующей кислотной отмывкой от металла-каталитора и соединений натрия [44].

Следует отметить, что в химической технологии разработано множество эффективных промышленных методов очистки, прежде всего для электроники и атомной промышленности. Разработаны эффективные методы и соответствующее оборудование, которые с успехом можно применить для очистки УНТ. Однако следует отметить, что каждая лишняя стадия будет повышать стоимость процесса.

# 2. Диспергация УНТ

Равномерное распределение УНТ в керамической формовочной смеси является сложной задачей. Наночастицы УНТ обычно связаны в достаточно прочные агрегаты, которые необходимо разрушить, не повредив сами УНТ. Поскольку в керамических формовочных массах в качестве связки широко применяют полимеры, весьма полезно использовать опыт получения композитов из полимеров, армированных УНТ. Тем более, что в этой области уже достигнуты отличные результаты, подтверждающие, что УНТ имеют высокую удельную поверхность и стремятся ее снизить за счет агрегации. Только что полученные УНТ объединены в агрегаты, которые называют «пучками» и «кластерами». Так, ОУНТ агрегируются в «канаты» или «пучки» («ropes» или «bundles»), состоящие из множества параллельных УНТ [53]. Агрегаты имеют высокую прочность из-за сильных связей Вандер-Ваальса. Для разрушения связей между частицами УНТ в агрегатах к ним необходимо подвести энергию, достаточную для их разрыва, но меньшую, чем необходимо для разрушения самих УНТ [54, 55].

Для разрушения агрегатов обычно используют смешивание с реализацией напряжений сдвига [56–62]. После разрушения агрегатов необходимо принимать меры, чтобы предотвратить их реагрегацию. Для этого обычно применяют различные ПАВ, которые препятствуют образованию прочных агрегатов [61]. ПАВ способствуют также диспергации за счет препятствования залечиванию трещин, необходимых для разрушения агрегатов. В табл. 3 приведены механизмы диспергации различных ПАВ [54], сгруппированных по механизмам стабилизации на растворимые в воде или в органических растворителях. ПАВ разделены на 6 групп (*A*–*F*). Для разделения УНТ в жидкой среде ПАВ долж-

Movouuov	Химические связи и соединения						
стабилизации	гидрофобные	полимеризация при сохране- нии электронной пары	полимеризация				
Электростатическое	Α	В	С				
отталкивание	Додецилсульфат натрия и	Одноцепочечная ДНК [71,	Соли пиреновой кислоты				
	родственные соли [65–68];	72]; водорастворимые про-	[77, 78]				
	фосфолипид [69]	теины [73]					
Стерическое воздействие	D	$E^*$	$F^*$				
	Тритон Х-100, твин 80, твин 20	Поливинилпирролидон (во-	Конъюгированные блок-				
	и додецилсульфат натрия [70]	дный, NMP) [74, 75]	сополимеры [76]; пирен-				
			силоксаны (неполярный				
			органический растворитель)				
			[79]; конъюгированный по-				
			лимер (полярный органиче-				
			ский растворитель) [80]				
* Применяют для органических растворителей, остальные — для диспергирования в водном растворе [54].							

Таблица 3. Дисперсионные механизмы при использовании различных ПАВ

ны содержать два типа функциональных групп. Одни группы должны присоединяться к стенке УНТ, другие благодаря своим лиофильным свойствам — поворачиваются в сторону окружающей жидкой среды. Эти группы благодаря или заряду и/или стерическому воздействию изолируют отдельные УНТ, не позволяя им агрегироваться. В группы А-С объединены ПАВ. стабилизирующие УНТ благодаря имеющемуся электрическому заряду. Стабильность суспензий обеспечивается дзета-потенциалом комплексов ПАВ/УНТ [63, 64]. Этот механизм проявляется преимущественно в водных растворах, которые имеют высокую диэлектрическую константу. Крупные молекулы сорбируются в суспензиях на поверхности частиц из УНТ и не позволяют им объединиться в прочные агрегаты. Этот механизм стабилизации называют стерическим, он работает не только в водных суспензиях, но и в неводных.

Для ПАВ групп A [65–69] и D [70] характерно образование мицелл, что значительно повышает устойчивость суспензий. Их молекулы содержат два вида частей: гидрофильные (заряженные) и гидрофобные (незаряженные). Лучший результат был получен при использовании в качестве ПАВ Тритона Х-100, худший — додецилсульфата натрия [70]. Гидрофобная часть этих молекул относительно мала, что позволяет присоединять эти блоки к боковым поверхностям УНТ. Группы ПАВ А [70-73] имеют длинные гибкие или полугибкие гидрофобные части (биомолекулы и некоторые полимерные ПАВ). К ним относят поливинилпирролидон, ПВП (см. табл. 3, группа Е) [74, 75]. Эти части могут завернуться вокруг УНТ. При этом аффинные группы молекул ПАВ могут присоединяться к поверхности УНТ с образованием впоследствии жестких π-связей (см. табл. 3, группа F) [76-80]. Выбрать ПАВ, подходящий для органических растворителей, значительно сложнее. Однако в качестве органических растворителей недавно были разработаны пиренсилоксаны, являющиеся неполярными органическими растворителями [79].

Для дезагрегации можно использовать мельницы, широко применяемые в технологии керамики для получения высокодисперсных порошков. Так, при получении КМК  $Si_3N_4/MYHT$  исходные компоненты (90 мас. %  $Si_3N_4$ , 4 мас. %  $Al_2O_3$ , 6 мас. %  $Y_2O_3$  с MУНТ) помещали в дистиллированной воде в аттритор и мололи при 4000 об/мин до 5 ч (диски с мешалкой из  $ZrO_2$  и шары для измельчения из  $ZrO_2$  диаметром 1 мм) [81]. При помоле порошок в аттриторе загрязнялся  $ZrO_2$ .

При получении композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/МУНТ формовочную массу также готовили помолом в мельнице [82]. МУНТ диспергировали в течение 2 ч в диметилформамиде (для увеличения силы сонификации). В полученную дисперсию добавляли нанопорошок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, Великобритания, гамма-фаза, размер частиц <50 нм, удельная поверхность частиц 35–43 м<sup>2</sup>/г). Смесь помещали в шаровую мельницу и мололи 8 ч, сушили сначала на воздухе при 75 °С в течение 12 ч, а затем в вакуумной печи при 100 °С в течение 3 сут.

В технологии керамики обычно считают, что ультразвуковая дезагрегация мягче и меньше разрушает частицы, образующие агрегаты. Однако все зависит от мощности ультразвуковой обработки и продолжительности процесса. Длительная и мощная ультразвуковая обработка может приводить к разрушению УНТ. Так, после длительной обработки ультразвуком МУНТ их длина уменьшается примерно на 1/3 первоначальной длины [83], что согласуется с уменьшением электропроводности полимеров, армированных подученными УНТ [84].

Влияние ПАВ сильно зависит от их вида. Так, применение для диспергации УНТ таких ПАВ, как Тергитол [85] или додецилсульфат натрия [86] приводило к разрушению агрегатов и образованию плотной оболочки, окружающей УНТ. Это проявлялось в снижении электропроводности композитов с полимерной матрицей. В то же время применение кремнийорганической смолы (силоксаны) в качестве неполярного органического растворителя [79] приводило к повышению электропроводности, видимо, благодаря образованию перколяционного кластера из УНТ [84].

Правильный выбор ПАВ является эффективным способом диспергирования УНТ в различных, прежде всего жидких средах и последующей стабилизации суспензий (предотвращение реагрегации УНТ). Эти методы также хорошо отработаны с наличием методик и промышленного оборудования. Лучше выбирать способ получения УНТ, исключающий образование прочных агрегатов. Выбор ПАВ определяется природой поверхности частиц, образующих агрегаты, и жидкой среды, в которой происходит процесс дезагрегации.

## 3. Модификация поверхности УНТ

Физико-химические процессы, происходящие на поверхности УНТ при их взаимодействии с окружающей средой (например, рассмотренные выше для ПАВ), часто называют модификацией поверхности УНТ. Модификацию применяют в процессе диспергации агрегатов из УНТ и для равномерного распределения УНТ в полимерных матрицах. Эти методы отработаны, в том числе для композитов с углеродными нановолокнами, и особенно важны для формовочных смесей, содержащих большое количество связки (пластичные формовочные массы, и особенно керамические шликеры).

Модификацию поверхности проводят в различных средах (жидкость, газ или плазма). Модификация поверхности улучшает взаимодействие между поверхностью УНТ и полимером [87]. Необходимые данные можно найти в работах по получению композиционных материалов с матрицей из полимеров, армированных УНТ. Предлагается выделять два вида функционализации — нековалентная функционализация и ковалентное нанесение покрытий на поверхность УНТ [88]. При нековалентной функционализации применяют ПАВ, о чем было сказано выше [89], и полимеризационные техники (ПТ) [91]. Эти методы позволяют УНТ сохранить свои свойства, но обеспечивают относительно небольшое сцепление с окружающим полимером. Ковалентное нанесение покрытий на поверхность УНТ обеспечивает их более эффективное взаимодействие с окружающими полимерами [87, 92]. Однако химическое взаимодействие с поверхностью УНТ изменяет их свойства. Механические свойства при этом могут не только улучшаться, но и ухудшаться [93].

Перспективной является модификация при обработке плазмой поверхности УНТ [93]. Этот способ не создает загрязнений и позволяет наносить на поверхность УНТ широкий спектр различных функциональных групп, изменяя применяемые газы и параметры плазмы. Воздействие плазмы вызывает разрушение связей С-С и образование активных центров для связывания функциональных групп на поверхности УНТ. Используя мономеры в плазме, можно создать еще более прочное покрытие на поверхности УНТ. Создание такого покрытия облегчает последующую диспергацию агрегатов УНТ. Для сохранения УНТ предложено в плазме готовить активные радикалы, а взаимодействие с УНТ проводить вне пространства, занимаемого плазмой. Ковалентное нанесение покрытий на поверхность УНТ используют в качестве инициатора полимеризации для получения наногибридных покрытий, которые можно вводить в полимерные матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены способы подготовки образцов из УМТ для изготовления формовочной массы. Все заготовки после получения имеют загрязнения из катализаторов и углеродсодержащих отходов, которые можно удалить различными физикохимическими методами. Как наночастицы (причем часто получаемые при высоких температурах), УНТ легко объединяются в агрегаты разной прочности. Для предотвращения образования и разрушения полученных прочных агрегатов применяют ПАВ. Технология и оборудование также достаточно хорошо отработаны. Их широко применяют при использовании углеродных волокон для изготовления различных углеродных материалов с матрицами из полимеров. Для модификации поверхности УНТ применяют различные соединения. Эти работы сейчас широко проводят в органической химии и при получении композитов с полимерными матрицами.

Таким образом, многие методы послеобжиговой обработки свежеприготовленных УНТ (одностенных и многостенных) отработаны. Очистка исходных УНТ и поверхностная модификация их поверхности должны способствовать диспергации и равномерному распределению УНТ в связке и, соответственно, в формовочной смеси и изделии из КМК. Однако при неправильном выборе добавок и методов их применения все это может приводить к ухудшению важных свойств УНТ. Проблема еще и в том, что применение любого из описанных методов, несомненно. будет повышать стоимость всей технологии КМК. Поэтому для массовых технологий необходимо уменьшать объем этих стадий за счет совершенствования технологии производства УНМ, делать сами технологии послеобжиговой обработки УНМ более дешевыми и по технологичности, и по применяемому оборудованию.

\* \* \*

Работа выполнена в соответствии с договором ФЦП Договор № 26.02-ИП-1/2017. Разработка

36

технологии получения новых функциональных керамоматричных композиционных материалов с улучшенными электрофизическими и термомеханическими свойствами для оборонной, электронной и авиакосмической промышленности.

#### Библиографический список

1. *Бакунов, В. С.* К вопросу об анализе структуры в керамике / *В. С. Бакунов, А. В. Беляков* // Неорган. материалы. — 1996. — Т. 32, № 2. — С. 243–248.

**Bakunov, V. S.** Analysing the structure of ceramics / V. S. Bakunov, A. V. Belyakov // Inorganic Mater. -1996. - Vol. 32,  $\mathbb{N} \ge 2$ . - P. 220-222.

2. *Yuca, N.* Thermal and electrical properties of carbon nanotubes purified by acid digestion / *N. Yuca, N. Karatepe, F. Yakuphanoglu* [et al.] // International Scholarly and Scientific Research & Innovation. — 2011. — Vol. 5,  $\mathbb{N}$  7. — P. 484–489.

3. *Haddon, R. C.* Purification and separation of carbon nanotubes / *R. C. Haddon, J. Sippel, A. G. Rinzler* [et. al.] // MRS Bulletin. — 2004. — Vol. 29, № 4. — P. 252–259.

4. *Park, J.* Purification strategies and purity visualization techniques for single-walled carbon nanotubes / *J. Park, S. Banerjee, T. Hemraj* [et al.] // J. Mater. Chem. — 2006. — Vol. 16, №. 2. — P. 141–154.

5. *Hou, P. X.* Purification of carbon nanotubes / *P. X. Hou, C. Liu, H. M. Cheng* // Carbon. — 2008. — Vol. 46, № 15. — P. 2003–2025.

6. *Zeng, Y.* Photochemical vapor generation for removing nickel impurities from carbon nanotubes and its real-time monitoring by atomic fluorescence spectrometry / *Y. Zeng, C. Zheng, X. Hou* [et al.] // Microchem. J. — 2014. — Vol. 117, № 11. — P. 83–88.

7. *Qiu, H.* Diameter-selective purification of carbon nanotubes by microwave-assisted acid processing / *H. Qiu, Y. Maeda, T. Akasaka* [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2012. — Vol. 96. — P. 182–186.

8. **Pełech, U.** Removal of metal particles from carbon nanotubes using conventional and microwave methods / U. *Pełech, A. Narkiewicz, A. Kaczmarek* [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2014. — Vol. 136. — P. 105–110.

9. *Saifuddin, N.* Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. Hindawi Publishing Corporation / *N. Saifuddin, A. Z. Raziah, A. R. Junizah* // J. Chem. — 2013. — Vol. 2013. — Article ID 676815. — P. 18.

10. *Dillon, A.* A simple and complete purification of singlewalled carbon nanotube materials / *A. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones* [et al.] // Adv. Mater. — 1999. — Vol. 11. — P. 1354–1356.

11. **Borowiak-Palen, E.** Reduced diameter distribution of single-wall carbon nanotubes by selective oxidation / *E.* Borowiak-Palen, *T. Pichler, X. Liu* [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 363, № 5/6. — P. 567–572.

12. **Chattopadhyay, D.** Complete elimination of metal catalysts from single wall carbon nanotubes / D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos // Carbon. — 2002. — Vol. 40, № 7. — P. 985–988.

13. Chiang, I. W. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process) / I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2001. — Vol. 105, № 35. — P. 8297–8301,

14. Chiang, I. W. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes / I. W. Chiang, B. E. Brinson,

R. E. Smalley [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2001. — Vol. 105, № 6. — P. 1157–1161.

15. *Harutyunyan, A. R.* Purification of single-wall carbon nanotubes by selective microwave heating of catalyst particles / *A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang* [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2002. — Vol. 106, № 34. — P. 8671–8675.

16. *Farkas, E.* Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography / *E. Farkas, M. E. Anderson, Z. Chen* [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 363, № 1/2. — P. 111–116.

17. *Moon, J. M.* High-yield purification process of singlewalled carbon nanotubes / *J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee* [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2001. — Vol. 105, № 24. — P. 5677-5681.

18. *Huang, S.* Plasma etching for purification and controlled opening of aligned carbon nano-tubes / *S. Huang, L. Dai* // J. Phys. Chem. B. — 2002. — Vol. 106, № 14. — P. 3543–3545.

19. Xiang, P. H. Purification of single-walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc-discharge method / P. H. Xiang, C. Liu, Y. Tong [et al.] // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16, № 9. – P. 2526–2529.

20. **Kajiura, H.** High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot / *H. Kajiura, S. Tsutsui, H. Huang* [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2002. — Vol. 364, № 5/6. — P. 586-592.

21. *Hajime, G.* Method of purifying single wall carbon nanotubes from metal catalyst impurities / *G. Hajime, F. Terumi, F. Yoshiya* [et al.] // Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha. Minatoku. Japan. — 2002.

22. *Hu*, *H*. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes / *H*. *Hu*, *B*. *Zhao*, *M*. *E*. *Itkis* [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2003. — Vol. 107, № 50. — P. 13838–13842.

23. **Jeong, T.** A new purification method of single-wall carbon nanotubes using  $H_2S$  and  $O_2$  mixture gas / *T. Jeong, W. Y. Kim, Y. B. Hahn* // Chem. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 344, Ne 1/2. — P. 18–22.

24. *Fang, H. T.* Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation / *H. T. Fang, C. G. Liu, C. Liu* [et al.] // Chem. Mater. — 2004. — Vol. 16, № 26. — P. 5744–5750.

25. **Unger, E.** Electrochemical functionalization of multiwalled carbon nanotubes for solvation and purification / *E. Unger, A. Graham, F. Kreupl* [et al.] // Current Applied Physics. -2002. - Vol. 2,  $\mathbb{N} = 1. - \mathbb{P}$ . 107–111.

26. **Nepal, D.** A facile and rapid purification method for single-walled carbon nanotubes / *D. Nepal, D. S. Kim, K. E. Geckeler* // Carbon. — 2005. — Vol. 43, № 3. — P. 660–662.

27. *Jia*, *H*. Centrifugal purification of chemically modified single-walled carbon nanotubes / *H*. *Jia*, *Y*. *Lian*, *M*. *O*. *Ishitsuka* [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2005. — Vol. 6. — P. 571–581.

28. **Yu, H.** Separation of mixed SWNTs and MWNTs by centrifugal force an experimental study / H. Yu, Y. Qu, Z. Dong [et al.] // In Proceedings of the 7th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 07). — August 2007. — P. 1212–1216.

29. *Li, J. Y.* A simple purification for single-walled carbon nanotubes / *J. Y. Li, Y. F. Zhang* // Physica E. — 2005. — Vol. 28, № 3. — P. 309–312.

30. **Houjin**, **H.** Sony Corporation Japan / H. Houjin, S. Masashi, Y. Atsuo [et al.] // 2001. — JP107130245812 35-20020613 WO P 7-12.

31. **Bandow**, **S.** Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration / S. Bandow, A. M. Rao, K. A.

Williams [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 1997.— Vol. 101, № 44. — P. 8839–8842.

32. **Shelimov**, **K. B.** Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration / K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 1998. — Vol. 282, № 5/6. — P. 429–434.

33. *Korneva, G.* Carbon nanotubes loaded with magnetic particles / *G. Korneva, H. H. Ye, Y. Gogotsi* [et al.] // Nano Lett. — 2005. — Vol. 5, № 5. — P. 879–884.

34. *Wiltshire, J. G.* Magnetic separation of Fe catalyst from single-walled carbon nanotubes in an aqueous surfactant solution / *J. G. Wiltshire, L. J. Li, A. N. Khlobystov* [et al.] // Carbon. — 2005. — Vol. 43, № 6. — P. 1151–1155.

35. *Thien-Nga, L.* Mechanical purification of single-walled carbon nanotube bundles from catalytic particles / *L. Thien-Nga, K. Hernadi, E. Ljubivic* [et al.] // Nano Lett. — 2002. — Vol. 2, № 12. — P. 1349–1352.

36. *Martínez, M. T.* Microwave single walled carbon nanotubes purification / *M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito* [et al.] // Chem. Commun. — 2002. — № 9. — P. 1000, 1001.

37. *Vázquez, E. V.* Microwave-assisted purification of HIPCO carbon nanotubes / *E. V. Vázquez, V. Georgakilas, M. Prato* // Chem. Commun. — 2002. — № 20. — P. 2308, 2309.

38. **Ma**, **J**. Purification of single-walled carbon nanotubes by a highly efficient and non-destructive approach / J. Ma, J. N. Wang // Chem. Mater. — 2008. — Vol. 20, № 9. — P. 2895–2902.

39. *Pifferi, V.* Multi-walled carbon nanotubes (MWYHT) modified electrodes: Effect of purification and functionalization on the electroanalytical performances / *V. Pifferi, G. Cappelletti, C. Di Bari* [et al.] // Electrochim. Acta. — 2014. — Vol. 146, № 10. — P. 403–410.

40. **Bortolamiol**, **T**. Double-walled carbon nanotubes: quantitative purification assessment, balance between purification and degradation and solution filling as an evidence of opening / *T. Bortolamiol*, *P. Lukanov*, *A.-M. Galibert* [et al.] // Carbon. — 2014. — Vol. 78,  $\mathbb{N}$  11. — P. 79–90.

41. **Colomer, J. F.** Purification of catalytically produced multi-wall nanotubes / J. F. Colomer, P. Piedigrosso, I. Willems [et al.] // Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — Vol. 94. — P. 3753–3758.

42. *Suzuki, T.* Purification of single-wall carbon nanotubes by using high-pressure micro reactor / *T. Suzuki, S. Inoue, Y. Ando //* Diamond Relat. Mater. — 2008. — Vol. 17, Iss. 7–10. — P. 1596–1599.

43. *Chungchamroenkit, P.* Residue catalyst support removal and purification of carbon nano-tubes by NaOH leaching and froth flotation / *P. Chungchamroenkit, S. Chavadej, U. Yanatatsaneejit* [et al.] // Sep. Purif. Technol. - 2008. - Vol. 60, Iss. 2. - P. 206-214.

44. **Raymundo-Piñero, E.** A single step process for the simultaneous purification and opening of multiwalled carbon nanotubes / *E. Raymundo-Piñero, T. Cacciaguerra, P. Simon* [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2005. — Vol. 412. — P. 184–189.

45. **Delpeux, S.** High yield carbon nanotubes from the catalytic decomposition of acetylene on in-situ formed Co nanoparticles / *S. Delpeux, K. Szostak, E. Frackowiak* [et al.] // J. Nanosci. Nanotec. — 2002. — Vol. 2. — P. 481–484.

46. **Raymundo-Picero, E.** KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization / *E. Raymundo-Picero, P. Azans, T. Cacciaguerra* [et al.] // Carbon. — 2005. — Vol. 43, № 4. — P.786–795.

47. **Barkauskas, J.** A novel purification method of carbon nanotubes by high-temperature treatment with tetrachloromethane / J. Barkauskas, I. Stankevičienė, A. Selskis // Sep. Purif. Technol. — 2010. — Vol. 71, Iss. 3. — P. 331–336.

48. *King, S. G.* Highly aligned arrays of super resilient carbon nanotubes by steam purification / *S. G. King, L. McCafferty, V. Stolojan* [et al.] // Carbon. — 2015. — Vol. 84, № 3. — P. 130–137.

49. **Bu**, Y. Y. Industrial compatible re-growth of vertically aligned multiwall carbon nanotubes by ultrafast pure oxygen purification process / Y. Y. Bu, K. Hou, D. Engstrom // Diamond Relat. Mater. — 2011. — Vol. 20, Iss. 5/6. — P. 746–751.

50. *Ling, X.* The effect of different order of purification treatments on the purity of multi-walled carbon nanotubes / *X. Ling, Y. Wei, L. Zou* [et al.] // Appl. Surf. Sci. — 2013. — Vol. 276, № 1. — P. 159–166.

51. *Ikazaki, F.* Chemical purification of carbon nanotubes by use of graphite-intercalation compounds / *F. Ikazaki, S. Ohshima, K. Uchida* [et al.] // Carbon. — 1994. — Vol. 32, № 8. — P. 1539–1542.

52. *Chen, Y. J.* Purification and opening of carbon nanotubes via bromination / Y. *J. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin* [et al.] // Adv. Mater. — 1996. — Vol. 8, № 12. — P. 1012–1015.

53. *Harris, P. J. F.* Carbon nanotube composites / *P. J. F. Harris* // Int. Mater. Rev. — 2004. — Vol. 49, № 1. — P. 31–43.

54. *Huang, Y. Y.* Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / *Y. Y. Huang, E. M. Terentjev* // Polymers. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 275–295.

55. **Premkuma, T.** Nanotube dispersion: carbon nanotubes in the liquid phase: addressing the issue of dispersion / *T. Premkuma, R. Mezzenga, K. E. Geckeler //* Small. — 2012. — Vol. 8. — P. 1299–1313.

56. Andrews, R. Fabrication of carbon multi-wall nanotube/ polymer composites by shear mixing / R. Andrews, D. Jacques, M. Minot [et al.] // Macromol. Mater. Eng. — 2002. — Vol. 287. — P. 395–403.

57. **Park, J. H.** Carbon nanotube composite: Dispersion routes and field emission parameters / J. H. Park, P. S. Alegaonkar, S. Y. Jeon [et al.] // Compos. Sci. Technol. — 2008. — Vol. 68. — P. 753–759.

58. *Wichmann, M. H. G.* Multi-wall carbon nanotube/ epoxy composites produced with a masterbatch process / *M. H. G. Wichmann, J. Sumeth, B. Fiedler* [et al.] // Mech. Comp. Mater. — 2006. — Vol. 42. — P. 395–406.

59. *Huang, Y. Y.* Dispersion and rheology of carbon nanotubes in polymers / *Y. Y. Huang, E. M. Terentjev* // Int. J. Mater. Form. — 2008. — Vol. 1. — P. 63–74.

60. *Huang, Y. Y.* Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission / *Y. Y. Huang, T. P. J. Knowles, E. M. Terentjev //* Adv. Mater. — 2009. — Vol. 21. — P. 3945–3948.

61. *Yamamoto, Y.* Improved bath sonication method for dispersion of individual single-walled carbon nanotubes using new triphenylene-based surfactant / *Y. Yamamoto, Y. Miyauchi, J. Motoyanagi* [et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. — 2008. — Vol. 47. — P. 2000–2004.

62. **Ramasubramaniama, R.** Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications / *R. Ramasubramaniama, J. Chen //* Appl. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 83. — P. 2928–2930. 63. **Russel, W. B.** Colloidal dispersions / W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter. — Cambridge and New York : Cambridge University Press, 1989. — XVIII. — 525 p.

64. *Sun, Z.* Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: Dispersion quality and its correlation with zeta potential / *Z. Sun, V. Nicolosi, D. Rickard* [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2008. — Vol. 112. — P. 10692–10699.

65. **Bonard, J. M.** Purification and size-selection of carbon nanotubes / J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat [et al.] // Adv. Mater. — 1997. — Vol. 9. — P. 827–831.

66. *Islam, M. F.* High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nano-tubes in water / *M. F. Islam, E. Rojas, E. M. Bergey* [et al.] // Nano Lett. — 2003. — Vol. 3. — P. 269–273.

67. *Li, S.* Role of the bile salt surfactant sodium cholate in enhancing the aqueous dispersion stability of single-walled carbon nanotubes: A molecular dynamics simulation study / *S. Li, D. Daniel Blankschtein //* J. Phys. Chem. — 2010. — Vol. 114. — P. 15616–15625.

68. *Liu, Z.* Preparation of carbon nanotube bioconjugates for biomedical applications / *Z. Liu, S. M. Tabakman, Z. Chen* [et al.] // Nat. Protoc. — 2009. — Vol. 4. — P. 1372–1381.

69. *Wu, Y.* Coating single-walled carbon nanotubes with phospholipids / *Y. Wu, J. A. S. Hudson, Q. Lu* [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2006. — Vol. 110. — P. 2475–2478.

70. **Rastogia, R.** Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants / *R. Rastogia, R. Kaushala, S. K. Tripathib* [et al.] // J. Colloid Interface Sci. — 2008. — Vol. 328. — P. 421–428.

71. *Zheng, M.* DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes / *M. Zheng, A. Jagota, E. Semke* [et al.] // Nat. Mater. — 2003. — Vol. 2. — P. 338–342.

72. **Tu**, **X**. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes / *X*. *Tu*, *S*. *Manohar*, *A*. *Jagota* [et al.] // Nature. — 2009. — Vol. 460. — P. 250–253.

73. *Karajanagi, S. S.* Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes / *S. S. Karajanagi, H. Yang, P. Asuri* [et al.] // Langmuir. — 2006. — Vol. 22. — P. 1392–1395.

74. **O'Connell, M. J.** Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping / *M. J. O'Connell, P. B. Boul, L. M. Ericson* [et al.] // Chem. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 342. — P. 265–271.

75. *Hasan, T.* Stabilization and «debundling» of single-wall carbon nanotube dispersions in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) by polyvinylpyrrolidone (PVP) / *T. Hasan, V. Scardaci, P. H. Tan* [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2007. — Vol. 111. — P. 12594–12602.

76. **Zou, J. H.** Dispersion of pristine carbon nanotubes using conjugated block copolymers / J. H. Zou, L. W. Liu, H. Chen [et al.] // Adv. Mater. — 2008. — Vol. 20. — P. 2055–2060.

77. *Christian, E.* Interactions in single wall carbon nanotubes/pyrene/porphyrin nanohybrids / *E. Christian, G. M. A. Rahman, N. Jux* [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — Vol. 128. — P. 11222–11231.

 Nakashima, N. Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion / N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami // Chem. Lett. — 2002. — Vol. 31. — P. 638, 639. 79. *Ji*, *Y*. Polysiloxane surfactants for the dispersion of carbon nanotubes in non-polar organic solvents / Y. *Ji*, Y. Y. *Huang*, A. R. *Tajbakhsh* [et al.] // Langmuir. — 2009. — Vol. 25. — P. 12325–12331.

80. *Chen, J.* Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers / *J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer* [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2002. — Vol. 124. — P. 9034–9035.

81. **Bala'zsi, C.** Development of CNT/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with improved mechanical and electrical properties / *C.* Bala'zsi, B. Fe'nyi, N. Hegman [et al.] // Composites. Part B: Engineering. -2006. -Vol. 37. - P. 418–424.

82. *Inam, F.* Electrically conductive alumina-carbon nanocomposites prepared by spark plasma sintering / *F. Inam, H. Yan, D. D. Jayaseelan* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 153–157.

83. *Huang, Y. Y.* Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission / Y. Y. *Huang, T. P. J. Knowles, E. M. Terentjev //* Adv. Mater. — 2009. — Vol. 21. — P. 3945–3948.

84. *Huang, Y. Y.* Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties / Y. Y. *Huang, E. M. Terentjev //* Polymers. — 2012. — Vol. 4. — P. 275–295.

85. *Cui, S.* Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing / *S. Cui, R. Caneta, A. Derrea* [et al.] // Carbon. - 2003. - Vol. 41. - P. 797–809.

86. *Zhang, Q.* Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique / *Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen* [et al.] // Carbon. — 2006. — Vol. 44. — P. 778–785.

87. *Hirsch, A.* Functionalization of carbon nanotubes / *A. Hirsch, O. Vostrowsky //* Top. Curr. Chem. — 2005. — Vol. 245. — P. 193–237.

88. **Ruelle**, **B.** Surface treatment of carbon nanotubes using plasma technology / *B. Ruelle*, *C. Bittencourt*, *P. Dubois.* — P. 474–505. In Banerjee R., Manna I. Ceramic nanocomposites. Woodhead : Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi. 2013. — 596 p.

89. *Hirsch A.* Functionalization of single-walled carbon nanotubes / *A. Hirsch //* Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — Vol. 41. — P. 1853–1859.

90. *Liu, P.* Modifications of carbon nanotubes with polymers / *P. Liu //* Eur. Polym. J. — 2005. — Vol. 41. — P. 2693-2703.

91. **Bonduel, D.** Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites / *D. Bonduel, M. Mainil, M. Alexandre* [et al.] // Chem. Commun. — 2005. — P. 781–783.

92. **Thostenson**, E. Nanocomposites in context / E. Thostenson, C. Li, T. W. Chou // Compos. Sci. Technol. — 2005. — Vol. 65. — P. 491–516.

93. *Fu*, *K*. Defunctionalization of functionalized carbon nanotubes / *K*. *Fu*, *W*. *Huang*, *Y*. *Lin* [et al.] // Nano Lett. — 2001. — Vol. 1, № 8. — P. 439–441.

Получено 20.11.18 © А. В. Беляков, 2019 г.