

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
(ИОНХ РАН)


На правах рукописи

Зуев Ярослав Игоревич

**РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРА С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

с.н.с., к.х.н. Паренаго О.О.

Москва — 2025

Содержание

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор публикаций	9
1.1 Углеродные нанотрубки	9
1.2 Методы диспергирования УНТ	15
1.2.1 Используемые методы диспергирования.....	16
1.3 Методы получения композитов с УНТ	20
1.3.1 Обработка УНТ и полимера в растворе	21
1.3.2 Смешение в расплаве	25
1.3.3 Твердофазное смешение	26
1.3.4 Полимеризация in situ	27
1.3.5 Латексная технология	30
1.4 Сверхкритические флюиды.....	31
1.4.1 Область применения СКФ	32
1.5 Диспергирование методом RESS.....	33
1.5.1 Диспергирование УНТ методом RESS.....	34
1.6 Методы получения композитов с использованием сверхкритических флюидных технологий	36
1.6.1 Вспенивание и импрегнация с использованием СКФ процессов	37
1.6.2 Сверхкритическое антисольвентное осаждение.....	38
1.7 Преимущества использования процесса SAS и RESS.....	46
1.8 Выводы из литературного обзора.....	47
Глава 2. Экспериментальная часть.....	50
2.1 Реагенты и материалы	50
2.2 Предварительная подготовка образцов ОУНТ.....	51
2.2.1 Обработка ОУНТ методом RESS.....	51
2.2.2 Обработка ультразвуком.....	52
2.3 Получение композитов методом сверхкритического антисольвентного осаждения	52
2.4 Приготовление образцов сравнения коагуляционным методом	54
2.5 Получение образцов для измерения механических свойств методом горячего прессования.....	54
2.6 Физико-химические методы исследования исходных полимеров и полученных композитов.....	55
2.7 Рентгенофазовый анализ	55
2.8 Просвечивающая электронная микроскопия	55
2.9 Сканирующая электронная микроскопия	55

2.10	Сканирующая атомно-силовая спектроскопия	56
2.11	Спектроскопия комбинационного рассеяния	56
2.12	Механические характеристики	57
2.13	Спектроскопия импеданса.....	57
2.14	Терагерцовая спектроскопия.....	57
Глава 3. Влияние параметров процесса RESS на эффективность диспергирования нанотрубок		58
3.1	Диспергирование углеродных нанотрубок методом RESS.....	58
3.2	Спектроскопия комбинационного рассеяния ОУНТ	69
3.3	Диспергирование углеродных нанотрубок методом многократного RESS	72
3.4	Спектроскопия КР многократного диспергирования ОУНТ	77
3.5	Выводы к главе	80
Глава 4. Получение композитов методом SAS		81
4.1	Влияние параметров процесса SAS на характеристики получаемого композита	81
4.2	Получение порошков композитов с ОУНТ при фиксированных технологических параметрах процесса SAS.....	86
4.3	Выводы к главе	87
Глава 5. Свойства композитов, полученные методом SAS		89
5.1	Сравнение свойств композитов полиуретан - ОУНТ, полученных с использованием метода SAS и метода гидрокоагуляции	89
5.2	Исследование композитов спектроскопией комбинационного рассеяния.....	91
5.3	Измерение проводимости методом спектроскопии импеданса.....	93
5.4	Механические характеристики композиционных материалов	98
5.5	Терагерцовая спектроскопия.....	101
Заключение.....		104
Список сокращений и условных обозначений.....		105
Список используемой литературы		107
Работы, опубликованные по теме диссертации		124

Введение

На сегодняшний день химия наноразмерных материалов является одной из наиболее динамично развивающихся областей науки. Свойства многих веществ в нанодисперсном состоянии значительно отличаются от свойств их макроскопических форм. Это открывает новые горизонты для создания материалов с уникальными характеристиками, сочетая в себе свойства, которые невозможно достичь в обычных материалах. Одним из таких классов материалов являются композиты полимеров с углеродными нанотрубками (УНТ). В последние десятилетия такие композиты вызывают повышенный интерес. Это связано с тем, что введение УНТ в матрицу полимера позволяет существенно улучшить механические свойства материала, а также придать ему ряд новых свойств, например, электрическую проводимость, поглощение электромагнитного излучения и др.

Уникальные свойства таких композитных материалов открывают большие возможности для широкого круга применений. Так, например, благодаря линейной зависимости электрического сопротивления от обратимых механических деформаций, композиты полимеров с УНТ могут использоваться в качестве датчиков деформации [1]. Благодаря нелинейным оптическим свойствам УНТ они могут найти применение в лазерном оборудовании [2]. Композиты полимер-УНТ являются перспективными в сфере создания суперконденсаторов для аэрокосмической отрасли, где критичны гибкость, легкость, коррозионная стойкость, а также могут обеспечить высокую скорость процессов зарядки и разрядки конденсатора [3]. Кроме того, существует много примеров их успешного использования для регистрации низких концентраций летучих органических веществ [4].

Для получения композитов с электропроводящими свойствами с сохранением механических свойств полимера необходимо обеспечить равномерное распределение УНТ в матрице при минимальном их содержании.

Однако, на пути создания композитов полимеров с УНТ существует ряд ограничений, которые не позволяют полностью использовать потенциал этих материалов. Основной проблемой является агломерация УНТ во время проведения процесса создания композита, что приводит к существенному ухудшению механических свойств конечного материала из-за появления большого количества дефектов, связанных с неравномерностью распределения нанотрубок в объеме материала. Используемые методы обработки УНТ не позволяют избежать агломерации и гарантировать равномерное распределение УНТ по всему объему материала. В представленной работе предложены альтернативные решения. Основным

подходом является применение сверхкритических флюидных (СКФ) технологий. СКФ технологии позволяют получать однородные частицы по морфологии и размеру, которые зависят от режима проведения процесса. Вещества в СКФ состоянии обладают промежуточными свойствами между жидкостью и газом: более низкой вязкостью по сравнению с жидкостью, высоким коэффициентом диффузии. В СКФ состоянии отсутствует граница раздела фаз между жидкостью и газом, в связи с чем, из-за отсутствия капиллярного эффекта, флюид способен проникать в поры материала полимера практически любой размерности. Варьирование параметров процесса с учетом свойств флюида обеспечивает эффективную деагломерацию одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и их равномерное распределение в матрице материала.

Цель и задачи

Целью работы является разработка физико-химических основ процесса получения композитного материала на основе полимера полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок с электропроводящими свойствами и с сохранением механических свойств полимера с использованием сверхкритических флюидов.

Для достижения поставленной цели, отвечающей формуле «состав-структура-свойства», решали следующие задачи:

- Деагломерация ОУНТ методом быстрого расширения сверхкритических суспензий (Rapid Expansion of Supercritical Suspensions - RESS) и исследование влияния технологических параметров (давление, температура, тип флюида) на эффективность диспергирования нанотрубок в процессе RESS.
- Исследование влияния природы различных флюидов и параметров процесса на степень деагломерации методом RESS.
- Разработка способа получения композитов с ОУНТ методом сверхкритического антисольвентного осаждения (Supercritical Antisolvent - SAS).
- Исследование влияния условий проведения процесса осаждения методом SAS на свойства получаемого композита и формирование порошков на их основе.
- Исследование полученных композитов физико-химическими методами.

В рамках перспективных направлений:

- Создание методики получения электропроводящих композитов с сохранением эластичных свойств полимера с ОУНТ.

Научная новизна

1. Впервые разработаны физико-химические основы процессов получения композиционных материалов на основе полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок с помощью совместного использования SAS и RESS обработок.
2. Установлены зависимости эффективности диспергирования ОУНТ от параметров процесса RESS.
3. Впервые установлено, что степень деагломерации можно изменять за счет количества последовательных обработок методом RESS.
4. Установлены зависимости между параметрами SAS процесса и свойствами получаемого композита. Методом импедансной и терагерцовой спектроскопии установлено, что увеличение концентрации нанотрубок с равномерным распределением их в полимере с помощью СКФ приводит не только к увеличению электропроводящих свойств композита, но и к увеличению свойств экранирования электромагнитного излучения.

Определен ряд физико-химических свойств ОУНТ и полученных композитов. Показано, что с помощью СКФ процессов можно получать композиты с электропроводящими свойствами и значительно снизить порог перколяции по сравнению с композитами, полученными другими способами, а также придавать экранирующие свойства композиту по отношению к электромагнитному излучению, не ухудшая его механических характеристик в сравнении с исходным полимером.

Положения выносимые на защиту

Физико-химические основы процессов получения электропроводящих и поглощающих электромагнитное излучение композитов на основе термостойкого полиуретана с ОУНТ с помощью СКФ.

Способы диспергирования ОУНТ методом RESS. Экспериментальные данные по зависимости степени деагломерации от условий обработки нанотрубок: деагломерация ОУНТ с помощью сверхкритического диоксида углерода и сверхкритического азота. Подтверждение неразрушающей RESS-деагломерации УНТ с использованием метода комбинационного рассеяния (КР), рентгенфазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Способ диспергирования одностенных углеродных нанотрубок в матрице полимера методом SAS. Экспериментальные данные по получению электропроводящих и поглощающих электромагнитное излучение композитов. Данные СЭМ, импедансной спектроскопии, деформационно-механических характеристик, терагерцовой спектроскопии, КР спектроскопии.

Теоретическая значимость

Результаты диссертационной работы расширили научные знания в области получения композитных материалов с углеродными наноструктурами для получения электропроводящих полимеров.

Практическая значимость работы

Результаты диссертационной работы представляют собой новый подход к созданию композиционных материалов на основе полимера с добавлением углеродных нанотрубок. Выявление оптимальных параметров процессов открывает перспективы для разработки электропроводящих материалов, которые могут найти применение в различных электронных устройствах, таких как электросхемы и конденсаторы.

Процессы деагломерации нанотрубок и диспергирования их в матрицу полимера могут стать основой для технологии получения изоляторов и экранов от электромагнитного излучения. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть использована для получения покрытия от электромагнитного излучения (ЭМИ), а также для проектирования пилотных установок для получения композитов на основе полимеров с углеродными нанотрубками с помощью процесса RESS и SAS.

Методология и методы исследования

Методологическими основами работы являются экспериментальные исследования в области физической химии, сверхкритических флюидных технологий и коллоидной химии.

Основные физико-химические методы исследования, которые использовались для изучения полученного композита и УНТ: СЭМ, атомно-силовая микроскопия, КР спектроскопия, РФА, терагерцовая спектроскопия, спектроскопия импеданса, испытания на растяжение.

Личный вклад соискателя

Диссертантом разработаны процессы и методики обработки нанотрубок, получения композитов с УНТ, проведена экспериментальная работа по получению и исследованию обработанных УНТ и полученных композитов, обработаны и обобщены полученные результаты и литературные данные, подготовлены публикации, на основе результатов диссертации. Полученные результаты представлены на российских и международных конференциях. Сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности экспериментальных данных, соответствием теоретических и экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и материалах конференций.

Апробация работы

Основные результаты исследований представлены на конференциях: XI Всероссийская школа-конференция молодых ученых (Архангельск, 2020); X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2020); Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина. (Архангельск, 2022); XV Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Иваново, 2024).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 9 работ, из них 5 статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий (РИНЦ, Scopus, Web of Science) и входящих в перечень изданий ВАК РФ, 4 тезиса в сборниках докладов научных конференций.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Дышину А.А., научному сотруднику лаборатории 1-2. ЯМР-спектроскопия и численные методы исследования жидких систем ИХР РАН им. Г.А. Крестова за помощь в интерпретации данных КР; к.х.н. Новикову И. В. сотруднику института передовых нанотехнологий SKKU, Сувон, Южная Корея за обсуждение данных, полученных терагерцовой спектроскопией.

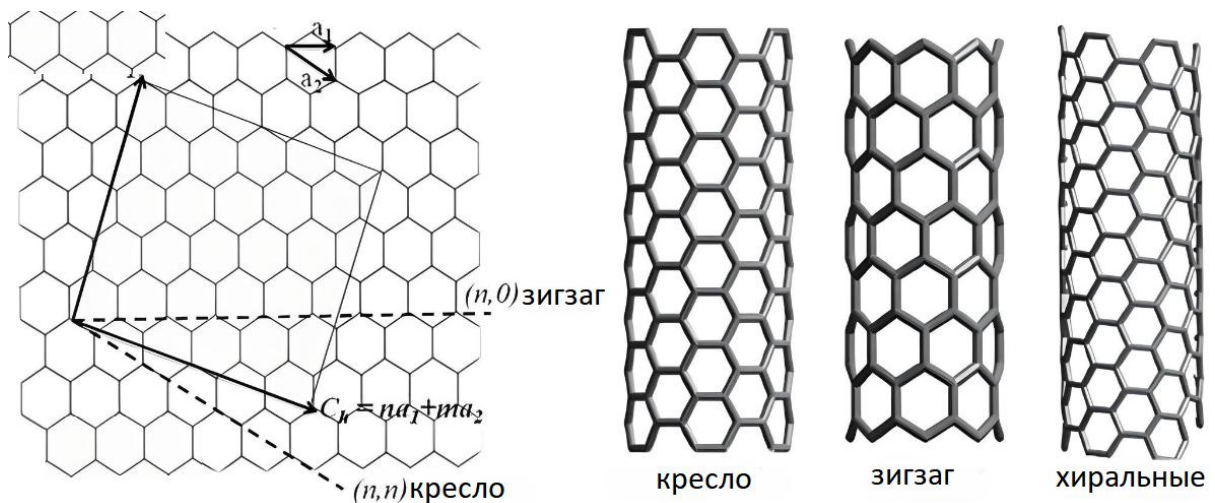
Работа выполнена в ИОНХ РАН при поддержке государственного задания ИОНХ РАН, с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Глава 1. Аналитический обзор публикаций

1.1 Углеродные нанотрубки

Углеродная нанотрубка (УНТ) — это цилиндрическая структура, состоящая из атомов углерода, свёрнутых в трубку. УНТ — это новая аллотропическая форма углерода, которая открыта в конце прошлого века. Главная их особенность — форма, поскольку УНТ выглядят как замкнутые, пустые внутри оболочки. Одностенная нанотрубка, не имеющая дефектов, представляет собой свернутую в цилиндр графеновую ленту. Углеродные нанотрубки в основном бывают двух видов — однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ).

- **Однослойной (SWNT, Single-Walled Nanotube)** — одна графеновая плоскость, свёрнутая в цилиндр (рисунок 1).
- **Многослойной (MWNT, Multi-Walled Nanotube)** — несколько концентрических трубок, вложенных друг в друга.



а

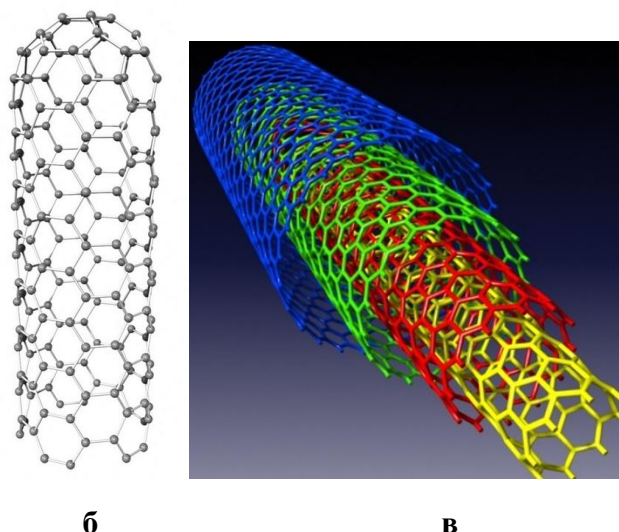


Рисунок 1. Схематичное изображение хиральности одностенной нанотрубки (а), ОУНТ с закрытого типа с одного конца (б), схематичное изображение МУНТ (в).

Чтобы представить пространственное расположение атомов в идеальной однослойной нанотрубке, необходимо обратиться к понятию хиральности.

Хиральность — это ключевая характеристика углеродных нанотрубок, определяющая их структуру и электронные свойства. Она описывает, как графеновый лист "сворачивается" в трубку, и задаётся парой индексов (n, m) в системе координат графена.

Графен состоит из шестиугольных ячеек (бензольных колец). Чтобы получить нанотрубку, нужно мысленно выбрать начало координат в одном из атомов углерода, после "разрезать" графен, как показано на рисунке 1 а, вдоль вектора C_h :

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2, \quad (1)$$

где, a_1 и a_2 — базисные векторы графеновой решётки, n, m — целые числа (индексы хиральности). Затем сворачиваем графен так, чтобы начало и конец вектора C_h совпали.

Полученная трубка будет иметь диаметр d и угол закрутки θ (хиральный угол), которые зависят от (n, m) .

Индексы хиральность определяют не только структуру нанотрубки, но и диаметр. Диаметр d одностенной углеродной нанотрубки вычисляется по формуле (2):

$$d = \frac{a\sqrt{n^2+m^2+nm}}{\pi}, \quad (2)$$

где a — постоянная решётки графена (межатомное расстояние в плоскости графена) (3),

$$a = \sqrt{3}a_{cc} \approx 0.246\text{нм}, \quad (3)$$

где $a_{cc}=0.142\text{нм}$ — длина связи С—С. Угол закрутки или хиральный угол рассчитывается по формуле (4):

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3m}}{2n+m}\right), \quad (4)$$

В зависимости от индексов (n , m) нанотрубки делятся на три основных типа: зигзагообразные, креслообразные, хиральные. Представлены на рисунке 1а.

Зигзагообразные (Zigzag) нанотрубки имеют индексы хиральности - (n , 0), угол закрутки $\theta = 0^\circ$. Край трубки напоминает "зигзаг". Всегда имеет металлическую проводимость, если n кратно 3 (например, (9,0)), иначе — полупроводниковые.

Креслообразные (Armchair) нанотрубки имеют индексы хиральности - (n , n), угол закрутки составляет $\theta = 30^\circ$. Край похож на "кресло" (чередующиеся пяти- и семиугольники в проекции). Обладают металлической проводимостью.

Хиральные (Chiral) нанотрубки имеют индексы хиральности - (n , m), где $n \neq m$ и $m \neq 0$. Угол закрутки находится в диапазоне - $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Имеют спиральную симметрию. Могут быть металлическими или полупроводниковыми нанотрубками в зависимости от ($n - m$), если ($n - m$) делится на 3, то металлические, иначе полупроводниковые.

Зависимость хиральности и свойств нанотрубки можно представить в следующем виде таблицы 1:

Таблица 1. Зависимость хиральности и свойства нанотрубки.

Свойство	Зигзагообразные ($n,0$)	Креслообразные (n,n)	Хиральные (n,m)
Электропроводность	Полупроводник (обычно)	Металлическая проводимость	Зависит от ($n - m$)
Прочность	Высокая	Высокая	Зависит от угла
Оптические свойства	Зависят от диаметра	Сильное поглощение света	Разнообразные

Таким образом хиральность нанотрубок является параметром, определяющий её диаметр, симметрию, электронные и оптические свойства. Контроль хиральности остаётся главной задачей в нанотехнологиях, но и прогресс в направленном синтезе и сепарации открывает путь для революционных применений в электронике, энергетике и медицине.

Металлические разновидности ОУНТ обладают проводимостью, сопоставимой с медью ($\sim 10^6$ См/м), что делает их идеальными для высокотехнологичных применений: гибкой электроники, прозрачных электродов и квантовых устройств. Однако их высокая стоимость и сложность сепарации металлических и полупроводниковых типов ОУНТ ограничивают

массовое использование. МУНТ, состоящие из нескольких концентрических графеновых слоев, уступают ОУНТ в электропроводности ($\sim 10^3$ – 10^5 См/м) из-за межслойного сопротивления, но превосходят их в механической устойчивости. Они дешевле в производстве и менее чувствительны к дефектам. Благодаря этому они широко используются в композитных материалах для улучшения их прочности [5]. Кроме того, их применяют для создания антистатических покрытий и в разработке энергохранилищ [6].

Нанотрубки бывают открытого типа и закрытого типа с одного (рисунок 1 б) или двух концов. Закрытые нанотрубки имеют на концах полусферические крышечки, образованные из шестиугольников и пятиугольников, что напоминает половинки молекулы фуллерена. Благодаря этим крышечкам нанотрубка может рассматриваться как предельный случай молекул фуллеренов, у которых длина продольной оси значительно превышает диаметр.

Однослойные нанотрубки синтезируются разными методами. Основными методами являются: Химическое осаждение из газовой фазы (CVD, Chemical Vapor Deposition), лазерная абляция, плазменные методы (PECVD, Plasma-Enhanced CVD), флоат-методы (HiPCO, High-Pressure CO), разрядно-дуговые методы.

Наиболее популярный метод для контролируемого синтеза является химическое осаждение из газовой фазы. Этот метод позволяет получать трубки с заданными параметрами на подложках. Процесс происходит в кварцевой трубке при температурах 700–1000°C, где углеродсодержащий газ (например, этилен или метан) разлагается на поверхности катализатора (Fe, Co, Ni). Катализатор наносят на подложку (SiO_2/Si , Al_2O_3) в виде наночастиц (1-5 нм), размер которых определяет диаметр нанотрубок [7; 8]. Ключевое преимущество — возможность точной настройки диаметра и хиральности через выбор катализатора и параметров роста. Например, для контроля хиральности используют биметаллические катализаторы (Fe-Ru, Co-Mo), где состав сплава влияет на структуру зарождающейся трубки. Добавление водорода (H_2) подавляет образование аморфного углерода. Однако метод требует высоких температур и чистых условий, а также сложен для масштабирования. Основные недостатки:

- Проблема контроля хиральности – несмотря на использование биметаллических катализаторов (Fe-Ru, Co-Mo), точный контроль типа (n,m) остается сложной задачей
- Неоднородность катализатора – приводит к большому разбросу параметров получаемых трубок
- Высокие температуры проведения процесса – ограничивают выбор подложек.

— Необходимость постсинтезной очистки — для удаления катализатора и аморфного углерода

Метод лазерной абляции основан на испарении графитовой мишени, содержащей катализатор (Ni/Co), импульсным лазером (Nd:YAG, 1064 нм) в кварцевом реакторе при 1100–1200°C [9]. Инертный газ аргон (Ar) переносит углеродные пары в зону роста, где формируются ОУНТ. Процесс происходит в контролируемой атмосфере (500–760 Торр Ar). Преимущество — высокая чистота продукта (до 90% ОУНТ), узкое распределение по диаметрам, возможность синтеза с малым количеством дефектов. Диаметр трубок зависит от размера каталитических частиц и температуры. Возникают трудности с масштабированием и низким выходом. Основные недостатки: низкий выход — обычно не более 30% от массы мишени, высокая энергоёмкость процесса, сложность масштабирования — ограниченный объем производства, необходимость дорогостоящего оборудования.

Классический метод, но менее контролируемый — дуговой разряд. В дуговом разряде между графитовыми электродами (анод содержит катализатор — Ni/Y) при токе 50–100 А и давлении He 500 Торр при токе 50–100 А образуется плазма, генерирующая ОУНТ [10; 11]. Метод даёт смесь одно- и многослойных трубок. Температура в зоне дуги достигает 4000°C. Для улучшения качества трубок добавляют серу (S), которая стабилизирует катализатор. Однако этот метод имеет низкую селективность по хиральности, а также требуется очистка от побочных продуктов: фуллеренов, аморфного углерода. Наблюдаются проблемы с воспроизводимостью. Но этот метод прост в реализации, высокая скорость

Плазменные методы позволяют синтезировать вертикально ориентированные ОУНТ при низких температурах 500–700°C за счёт плазменной активации газов (CH_4 , NH_3) [12]. Катализатор (Fe) наносят на подложку, а электрическое поле направляет рост трубок. При этом увеличивается дефектность трубок при низких температурах. Типичные параметры: мощность плазмы 50–200 Вт, давление 1–10 Торр. Основные преимущества: низкотемпературный синтез, возможность получения ориентированных массивов, хорошая управляемость процесса. Однако, высокая плотность дефектов в трубках, ограниченная длина получаемых трубок, необходимость использования вакуумного оборудования, зависимость качества от параметров плазмы.

NiPco - специализированный метод для массового производства. В NiPco-процессе CO при 30–50 атм и 900–1100°C разлагается на катализаторе $\text{Fe}(\text{CO})_5$, образуя ОУНТ с диаметром 0.8–1.2 нм [13; 14]. Процесс происходит в потоковом реакторе, а время пребывания в реакционной зоне составляет 1–10 с. Метод даёт высокий выход с неплохой чистотой, но требует сложного оборудования. Данный процесс имеет высокую воспроизводимость,

позволяет получать трубки с узким распределением по диаметру. Имеются ограничения по контролю хиральности в следствие газофазного механизма роста, где ключевые параметры (размер катализатора, угол закрутки) формируются стохастически.

Многослойные углеродные нанотрубки состоят из нескольких концентрических графеновых цилиндров. Их синтез обычно проще, чем ОУНТ, так как не требует жесткого контроля хиральности и диаметра, поскольку их многослойность сглаживает влияние хиральности. Для их синтеза применяются те же методы, что и для ОУНТ. Отличаются только параметры процесса [15]. Например, для ОУНТ критичен малый размер частиц, иначе образуются МУНТ. Например, в CVD для ОУНТ используют ультрадисперсные катализаторы, а для МУНТ — более крупные. Высокие температуры ($>1000^{\circ}\text{C}$) способствуют образованию ОУНТ, но требуют точного контроля. МУНТ могут расти при более низких температурах, так как их многослойная структура термодинамически устойчивее. ОУНТ чувствительны к примесям — они нарушают рост однослойной структуры. Для МУНТ допустимы "грязные" прекурсоры (например, бензол в флоат-методе).

Таким образом, МУНТ проще синтезировать в промышленных масштабах, но ОУНТ незаменимы для задач, требующих точных электронных свойств. Выбор метода зависит от целевого применения.

Одностенные углеродные нанотрубки нашли широкое применение в различных областях электронной промышленности, например:

1. ОУНТ используются в высокочастотных устройствах и гибкой электронике благодаря своим полупроводниковым свойствам, которые зависят от их хиральности. В сенсорах ОУНТ проявляют высокую чувствительность к изменениям электрического сопротивления, что позволяет их применять для обнаружения газов, таких как NO_2 и NH_3 , а также биомолекул и определению влажности.

2. В конденсаторах ОУНТ способствуют увеличению ёмкости и скорости заряда и разряда благодаря своей большой площади поверхности и высокой проводимости.

3. В аэрокосмической промышленности добавление ОУНТ в полимеры и металлы не только увеличивает прочность, но и снижает вес конструкций. Эти уникальные свойства делают их незаменимыми в самых различных областях.

МУНТ — это уникальный материал, который нашёл широкое применение в различных композиционных технологиях. Вот несколько примеров его использования:

1. В автомобильной и строительной промышленности — для повышения прочности кузовов, шин и деталей двигателя.

2. В производстве антистатических покрытий: МУНТ добавляют в краски, пластмассы и текстиль, что помогает предотвратить накопление статического заряда.

3. В фильтрационных и очистных системах: МУНТ используются как мембраны для удаления тяжёлых металлов, органических загрязнителей и бактерий.

Таким образом, ОУНТ и МУНТ находят применение в различных отраслях, от высокоточной электроники до массового строительства, благодаря уникальным свойствам, использование конкретного вида нанотрубок зависит от экономической целесообразности и технологических возможностей.

1.2 Методы диспергирования УНТ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными физико-химическими свойствами и широко применяются в различных областях: при разработке транзисторов [16], полимерных нанокомпозитов [16], дисплеев [17], солнечных панелей [18], мембран [19], и др. из-за их хороших механических, электрических, оптических и других физических свойств [20]. Однако в подавляющем большинстве приложений требуются дисперсии УНТ с минимальным количеством агломератов.

Основной сложностью при получении композитных материалов является образование агломератов и бандлов углеродных нанотрубок. Для большинства методов получения композитов, таких как обработка в растворе, смешивание в расплаве, твердофазное смешивание и полимеризация *in-situ*, характерно длительное время перехода из жидкого состояния в твёрдое. Это приводит к неизбежной агломерации УНТ. УНТ плохо диспергируются в большинстве растворителей, образуя крупные агрегаты. Стабильность суспензий нанотрубок обычно низкая. Для жидких суспензий также характерна высокая гидрофобность поверхности УНТ, что способствует увеличению агрегации. Для эффективного диспергирования УНТ часто используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) и обработку мощным ультразвуком в течение длительного времени. В некоторых исследованиях для армирования композитных материалов углеродные нанотрубки диспергируют в металлические матрицы. Например, в работе [21] были получены композитные материалы с диспергированными многослойными углеродными нанотрубками в алюминиевых матрицах.

1.2.1 Используемые методы диспергирования

Первопроходцами в области количественной характеристики коллоидной стабильности дисперсий с применением спектрофотометрических измерений в ультрафиолетовом и видимом диапазонах является работа [22]. В ходе исследования были получены стабильные гомогенные дисперсии углеродных нанотрубок (УНТ) с использованием додецилсульфата натрия в качестве диспергатора. Время осаждения составило 500 часов. Причина стабильности заключается в том, что поверхностно-активное вещество, содержащее один гидрофобный сегмент с прямой цепью и концевой гидрофильный сегмент, способно модифицировать границу раздела между УНТ и суспензионной средой, предотвращая агрегацию в течение продолжительных периодов времени. Для получения стабильной гомогенной дисперсии УНТ оптимальным является использование 0,5 % масс. УНТ и 2,0 % масс. додецилсульфата натрия. В работе [23] был проведён детальный анализ влияния различных поверхностно-активных веществ на процесс диспергирования углеродных нанотрубок (УНТ). В результате исследования были выявлены ключевые аспекты, определяющие эффективность данного процесса. Особое внимание было уделено важности соблюдения оптимальных пропорций между УНТ и поверхностно-активными веществами (ПАВ), а также роли термостойкости раствора ПАВ в процессе диспергирования. Было установлено, что «фактор бензольного кольца» оказывает большее влияние на процесс, чем «фактор длины хвоста».

В целом, результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что для успешного диспергирования УНТ необходимо учитывать структуру поверхностно-активного вещества, его оптимальное соотношение с УНТ и термическую стабильность раствора. Эти выводы согласуются с результатами, полученными авторами работ [24, 25].

В работе Дышина [26] представлен метод создания стабильных суспензий одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в смесях спиртов с холевой кислотой. Исследование с применением комбинационного рассеяния света позволило установить, что растворимость ОУНТ в спиртах зависит от концентрации холевой кислоты. Наилучшую стабильность во времени продемонстрировала смесь этанола и холевой кислоты.

В исследовании, проведённом Парком [27], впервые была использована ультразвуковая обработка для получения дисперсий углеродных нанотрубок. В этом исследовании применялись многостенные углеродные нанотрубки, полученные методом термического химического осаждения из газовой фазы с чистотой 97%. После обработки кислотой МУНТ

были диспергированы в жидком мономере метилметакрилата и подвергнуты ультразвуковой обработке с последующей полимеризацией. Исследование полученного образца с помощью сканирующего электронного микроскопа показало, что был создан композит с равномерным распределением трубок и агрегатов размером менее 1 микрона. В работах [28, 29] также использовался этот метод для создания дисперсий УНТ.

В работе [30] было проведено исследование процесса распределения углеродных нанотрубок в матрице оксида алюминия. При невысоких концентрациях УНТ (0,5–1% по массе) их равномерное распределение в матрице достигалось с помощью обработки в ультразвуковой ванне. Для оценки распределения УНТ использовались методы спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, а также анализ размеров агломератов. На основе зависимости оптической плотности на определённой длине волны от количества деагломерированных УНТ был сделан вывод, что использование смеси гуммиарабика и додецилсульфата натрия позволяет получить более равномерное распределение УНТ по сравнению с использованием этих веществ по отдельности. В работе было установлено, что при обработке ультразвуком в течение одного часа размер агломератов уменьшается с 2,5 мкм до 0,5 мкм для смеси гуммиарабика с додецилсульфатом. В то же время, при использовании индивидуальных ПАВ уменьшение размера составляет лишь 0,8 мкм. УНТ не проявляют активности в ультрафиолетовом спектре, в то время как отдельные нанотрубки способны поглощать свет в этом диапазоне. С увеличением дисперсии нанотрубок интенсивность поглощения света также возрастает. Порошки нанокompозитов, прошедшие процесс сушки, были подвергнуты спеканию с использованием метода искрового плазменного спекания. После спекания образцы были исследованы с помощью СЭМ. Результаты показали, что образец, полученный с использованием раствора додецилсульфата и гуарабика, имеет более мелкие зёрна размером 360 нм. Это говорит о лучшей гомогенизации и деагломерации углеродных нанотрубок в оксиде алюминия по сравнению с композитами, полученными из отдельных растворов. Зёрна, приготовленные из индивидуальных растворов, имеют размер 456–520 нм.

В результате были получены однородные нанокompозиты углеродных нанотрубок и оксида алюминия, не содержащие агломератов. Эти материалы обладают более высокой электропроводностью и вязкостью разрушения при вдавливании. Похожие результаты были получены в работе [31].

Тип растворителя существенно влияет на результаты процесса диспергирования. В работе Краузе и его коллег [32] было установлено, что хлороформ и дихлорэтан являются эффективными средами для диспергирования двух различных типов МУНТ, а хлороформ также показал себя как превосходная среда для одностенных углеродных нанотрубок [33]. В исследовании [34] проводилось диспергирование МУНТ в этих растворителях с использованием ультразвуковой ванны при частоте 40 кГц и мощности 70 Вт. После выдержки образцов при комнатной температуре в течение 48 часов было отмечено, что суспензии остаются стабильными в данных растворах. Анализ с помощью УФ-спектроскопии показал, что интенсивность пика суспензии УНТ в хлороформе была выше, чем у УНТ в дихлорэтаноле, что свидетельствует о преимуществах хлороформа для диспергирования УНТ. Ультразвуковая обработка также применялась для получения стабильных дисперсий в работах [35, 36].

В более поздних исследованиях применяли комбинацию методов, включающих использование поверхностно-активных веществ и ультразвуковую обработку. Например, в работе [37] был использован двухэтапный подход к созданию суспензий. На первом этапе готовили растворы ПАВ, смешивая додецилбензолсульфонат и гуарабик в пропорции 50:50. Затем в раствор добавляли многостенные углеродные нанотрубки. Образцы подвергались ультразвуковой обработке различной продолжительности на частоте 40 ± 3 кГц. Было обнаружено, что смесь додецилбензолсульфоната и гуарабика эффективно стабилизирует дисперсию многостенных углеродных нанотрубок благодаря синергетическому эффекту электростатического и стерического механизмов действия ПАВ. В этой работе была предпринята попытка применить функционализированные УНТ для создания однородной дисперсии с длительным сохранением стабильности. Для этого были предприняты меры по уменьшению сил Ван-дер-Ваальса и усилению электростатического отталкивания между УНТ. Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что обработка кислотой приводит к распаду нанотрубок на более короткие и менее скрученные фрагменты. Это улучшает дисперсию и повышает стабильность по сравнению с необработанными нанотрубками. В работах [38, 39] использовали комбинацию методов для диспергирования УНТ, но это приводит к частичному разрушению нанотрубок.

Метод функционализации УНТ часто используют для получения стабильных дисперсий в растворах. Большинство подходов к функционализации, разработанных в настоящее время, можно разделить на ковалентное присоединение функциональных групп и нековалентную адсорбцию различных функциональных молекул на поверхности УНТ. Обычно функциональные группы на УНТ добавляют, погружая их в смесь серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот в соотношении 3:1, как описано в работах [40, 41]. В исследовании [42]

УНТ обрабатывали смесью кислот: серной, азотной и соляной. Трубки погружали в этот раствор при комнатной температуре и подвергали обработке в ультразвуковой ванне в течение 2 часов. В результате поверхность нанотрубок окислялась, образуя функциональные группы с положительным или отрицательным зарядом. В частности, гидроксильные и карбоновые группы располагались на поверхности нанотрубок, причем эти группы имели одинаковый заряд. Наличие заряженных частиц одинакового размера на поверхности УНТ позволяло им отталкиваться друг от друга, сохраняя раствор в состоянии дисперсии. Трубки, обработанные смесью кислот, показали наибольшую стабильность их дисперсий — более 20 дней. Результаты исследования, проведенного с помощью Рамановской спектроскопии, показали, что структура УНТ после окисления остается относительно неповрежденной. Наличие карбоксильных и гидроксильных групп было подтверждено методом ИК-спектроскопии. ТГА-анализ выявил, что окисленные УНТ начинают терять вес при температуре 230 °С, что происходит при более низкой температуре, чем в случае неокисленных УНТ. Это можно объяснить присутствием функциональных групп на поверхности трубок. Результаты ТГА хорошо согласуются с данными Рамановской спектроскопии. Признак раннего разложения коррелирует с увеличением соотношения мод D и G, которые отвечают за дефектность структуры нанотрубок и за тангенциальные колебания в трубках, соответственно. Чем выше соотношения D/G, тем больше дефектов в структуре нанотрубки. Образование функциональных групп приводит к увеличению количества дефектов в структуре нанотрубок, что, в свою очередь, способствует увеличению значения отношения мод D и G и обеспечивает более раннее разложение УНТ.

Таким образом, обработанные в смеси кислот УНТ демонстрируют хорошую диспергируемость в водной среде. Это достигается за счет функционализации поверхности нанотрубок заряженными частицами одинакового размера. Аналогичные результаты были получены в работах [43, 44].

Кислотная функционализация улучшает дисперсию УНТ в полярных растворителях. В работе [45] также использовали ковалентную функционализацию УНТ, с последующим алкильной функционализацией. На первом этапе УНТ были обработаны смесью азотной и серной кислот, что привело к образованию гидроксильных и кислотных групп на поверхности нанотрубок. Затем УНТ были обработаны октадециламином. Анализ с помощью метода КР показал, что обработка октадециламином улучшает взаимодействие УНТ с неполярными растворителями. Полимер, содержащий модифицированные УНТ, становится более твёрдым, его модуль Юнга и максимальная прочность на растяжение увеличиваются. Однако предельная прочность на разрыв и эластичность уменьшаются. Аналогичные результаты были получены в работах [46, 47].

В работе [48] представлен метод нековалентной модификации углеродных нанотрубок, в котором используется пиренкарбоновая кислота.

Процесс нековалентной модификации происходит путём физической адсорбции кислоты на поверхности УНТ. Это достигается за счёт взаимодействия между пиреновым фрагментом и боковыми стенками УНТ, которое аналогично взаимодействию УНТ с боковыми стенками, приводящему к образованию пучков. После адсорбции образуется комплекс, который становится более устойчивым в полярных растворителях благодаря введению полярных групп карбоновых кислот на поверхность УНТ. Исследование с помощью конфокальной флуоресцентной микроскопии показало, что капля пиренкарбоновой кислоты с одностенными углеродными нанотрубками в воде равномерно диспергирована, что подтверждается равномерным свечением по всей капле. С помощью КР-спектроскопии было установлено, что одностенные углеродные нанотрубки в процессе длительного воздействия ультразвука в бане становятся короче. ОУНТ с нарушенной структурой в композите с большей вероятностью разрушаются при растяжении, что не способствует увеличению прочности полимера на разрыв. Тем не менее, с помощью этого метода были получены биосовместимые ОУНТ, которые были функционализированы флуоресцентными группами и переходными металлами [49, 50]. Однако, у ковалентной функционализации есть один существенный недостаток: она разрушает идеальную структуру ОУНТ, что значительно изменяет их физические свойства. В результате электрические и механические свойства композита могут ухудшиться.

1.3 Методы получения композитов с УНТ

Полимерные композиты, содержащие углеродные нанотрубки, представляют собой инновационный класс материалов, который вызывает огромный интерес. Добавление углеродных нанотрубок в полимерную матрицу способно придавать материалу электропроводящие свойства, экранирующие свойства и улучшать его механические характеристики.

Однако, необработанные углеродные нанотрубки имеют свойство объединяться в крупные агрегаты, что негативно сказывается на электропроводности и увеличивает перколяционный порог. Избыток нанотрубок в матрице полимера может ухудшить его механические свойства.

Чтобы в полной мере использовать армирующие и электрические свойства углеродных нанотрубок в полимерных композитах, необходимо предотвратить их агрегацию и обеспечить

равномерное распределение в матрице. Это позволит улучшить межфазные взаимодействия и гарантировать однородность свойств будущего композита.

Для изготовления композитных материалов на основе полимеров и углеродных нанотрубок используются три основных метода:

1. Обработка в растворе: УНТ и полимер смешиваются в растворе, что позволяет достичь равномерного распределения нанотрубок в полимере.

2. Смешивание в расплаве: УНТ смешиваются с вязкой жидкостью расплава полимера, что обеспечивает их тесное взаимодействие и формирование однородного композита.

3. Полимеризация *in situ*: В этом процессе УНТ и полимер соединяются непосредственно в месте их нахождения (в полимеризационной смеси), что позволяет создавать композиты с высокой прочностью и эластичностью.

Кроме того, широко применяются методы химической модификации нанотрубок, которые включают присоединение полимерной цепи к поверхности УНТ или полимеризацию мономера на их поверхности. В этой работе мы подробно рассмотрим традиционные процессы получения композитов на основе полимеров и УНТ.

1.3.1 Обработка УНТ и полимера в растворе

Наиболее распространённым методом создания композита из полимера и УНТ является их смешивание в определённом растворителе с последующим упариванием раствора для формирования плёнки композита.

Общая схема обработки в растворе включает несколько этапов:

1. Диспергирование порошка УНТ в среде растворителя. Это достигается путём интенсивного перемешивания или обработки ультразвуком.

2. Смешивание полученной дисперсии с раствором полимера.

3. Упаривание растворителя в вакууме или без него.

В большинстве случаев на первой стадии наиболее эффективным является использование ультразвуковой бани.

В работе [51] было описано, как впервые применили метод обработки в растворе для термореактивных эпоксидных матриц. В этом исследовании многостенные углеродные нанотрубки были измельчены в этаноле с помощью ультразвука, а затем перемешаны с мономером и вулканизирующим агентом. После испарения растворителя смесь МУНТ и

смолы была помещена в специальные формы. С помощью электронного микроскопа было обнаружено, что в полученном композиционном материале между нанотрубками и полимером наблюдалось расслаивание.

Процесс создания композитов полипропилена (ПП) с углеродными нанотрубками с использованием растворного метода имеет свои особенности [52]. В начале процесса полипропилен добавляют в растворитель и, при механическом перемешивании, полностью растворяют. Затем в раствор вводят необходимое количество УНТ. Полученный гелеобразный раствор выливают на алюминиевую фольгу и помещают в вакуумную печь для сушки. После того как материал высыхает, его оставляют охлаждаться до комнатной температуры и разбивают на мелкие кусочки. Волокна прядут с помощью капиллярного реометра. Исследования полученных образцов с помощью СЭМ показали наличие мелких кристаллических агрегатов со средним размером около 10 мкм. В композитах, содержащих 1% УНТ, были обнаружены агрегаты с большим количеством нанотрубок, которые самоорганизуются в пучки или «бандлы». В образце с концентрацией 0,5% наблюдалось более равномерное распределение пучков при небольшом количестве агрегатов. Исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявило наличие наночастиц размером около 100 нм. В результате динамического механического анализа было установлено, что УНТ действительно усиливают материал. Это было подтверждено значительным увеличением комплексного модуля упругости.

Для получения термополимера с наномодификацией был применён метод, который включает в себя несколько этапов [53]. Сначала наноматериал диспергировали в жидкую среду до тех пор, пока он не превратился в отдельные наночастицы. Затем эти частицы наносили на поверхность и удаляли растворитель. Обычно для диспергирования углеродных нанотрубок в воде используют анионные поверхностно-активные вещества [54,55]. После этого проводят ультразвуковую обработку, чтобы получить устойчивую дисперсию. Полимерные гранулы помещают в ёмкость, добавляют дисперсию углеродных нанотрубок и тщательно перемешивают. Затем растворитель выпаривают. В процессе диспергирования углеродных нанотрубок с использованием анионных полимеров было обнаружено, что это приводит к более прочному связыванию наночастиц с поверхностью полимерных гранул.

Альтернативным методом обработки в растворе является метод отливки. Этот метод применялся для создания плёнки композита из полиэтиленоксида и фторированных УНТ [56]. Система отливки состоит из двух параллельных валов, между которыми имеется регулируемый зазор. Суспензию УНТ и полимера медленно выливали на один из валов, что приводило к образованию композитной плёнки в результате испарения растворителя. Чтобы

ускорить процесс испарения раствора в процессе отливки, можно использовать модифицированный метод, известный как вращательное покрытие [57]. Однако авторы исследования [57] не обнаружили явных преимуществ этого подхода по сравнению с обычным методом отливки.

В работе [58] для создания композитных материалов с термопластичными матрицами использовался схожий подход. Он включал в себя смешивание растворов, последующую отливку и сушку. Полигидроксиаминоэфир растворяли в суспензии углеродных нанотрубок в хлороформе с применением ультразвука. Полученную смесь затем выливали в форму из тефлона и оставляли сушиться на воздухе. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что при механическом растяжении тонких слоёв композита при температуре 100 °С углеродные нанотрубки ориентируются вдоль направления приложенного напряжения. В результате были выявлены скопления нанотрубок размером от 0,2 до 1,4 мкм. Предполагается, что нанотрубки заполняют микропустоты или микротрещины в матрице, что способствует повышению прочности композита. В более поздних исследованиях [59] были использованы различные модификации этого процесса.

Поскольку процесс литья и выпаривания может привести к агломерации углеродных нанотрубок в композитной плёнке, была разработана альтернативная методика — коагуляция [60]. После смешивания суспензию УНТ в растворе полиметилметакрилата (ПММА) постепенно добавляли к большому количеству растворителя. Это позволило полимерным цепям мгновенно осаждаться, захватывая нанотрубки и предотвращая их агломерацию. Полученный композит затем фильтровали и сушили в вакууме. Благодаря этому распределение УНТ в нём стало более равномерным по сравнению с другими методами обработки УНТ и полимера в растворе.

Чтобы повысить стабильность УНТ в растворах, их подвергают предварительной обработке. В исследовании [48] на поверхность УНТ была нанесена пиренкарбоновая кислота. В результате этого на поверхности нанотрубок образовались карбоксильные группы, что сделало комплекс более растворимым в полярных растворителях. При определённых условиях обработанные УНТ могут быть включены в полимерную матрицу без разделения компонентов. Для создания композитного материала были использованы обработанные УНТ и поликарбонат, который был растворён в тетрагидрофуране (ТГФ). Полученную суспензию полимера и УНТ осадили в метаноле и собрали с помощью вакуумной фильтрации. Затем полученный композит был высушен в вакуумной печи при температуре 60 °С в течение нескольких часов. В работе [61] использовали похожий метод. Чтобы сделать мембраны для нанофильтрации, применяли метод межфазной полимеризации. В этом методе многостенные

углеродные нанотрубки либо диспергировали в органической среде, либо в воде, предварительно функционализируя их поверхность.

Для периодически функционализированных УНТ был предложен метод коагуляции, основанный на контролируемой кристаллизации полимера [62]. Сначала полимер растворяют в органическом растворителе, а затем готовят суспензию УНТ в том же растворителе, обрабатывая её ультразвуком на нагретой бане. Затем нагретый раствор полимера добавляют к суспензии УНТ и охлаждают до температуры кристаллизации полимера. В результате полимер кристаллизуется на поверхности нанотрубок, образуя структуры, напоминающие шиш-кебаб. Это был первый успешный опыт выращивания монокристаллов полимеров на поверхности УНТ. Такие структуры могут быть использованы для создания нанокompозитов полимер / УНТ с контролируемым распределением нанотрубок. Было установлено, что теплопроводность такого композита выше, чем у композитов из полиэтилена низкой плотности с УНТ, достигая значения 3.5 Вт/мК. Подобные результаты были получены и в другой статье [63].

В исследовании [64] представлен метод получения термоэлектрических композитных волокон с содержанием углеродных нанотрубок от 10 до 50 мас.%. Этот метод основан на прямом формовании паст или мокром прядении, который представляет собой модификацию коагуляционного способа. Свежеприготовленную пасту экструдировали в метанол для коагуляции с помощью шприца с внутренним диаметром наконечника 2,1 мм со скоростью выдавливания 4 мл/мин. Термоэлектрические композитные волокна, которые образовывались на дне коагуляционной ванны, сушили при комнатной температуре в течение 7 часов. Затем сформованные волокна погружали в смесь водного раствора гидразина и этанола на 10 минут. После этого волокна сушили на горячей плите при температуре 180 °С в течение 10 минут. В ходе исследования было выявлено, что наилучшие термоэлектрические и механические свойства композитные волокна демонстрируют при содержании УНТ в композите, равном 40 мас.%. Был собран термоэлектрический генератор, в котором использовались термоэлектрические композитные волокна p- и n-типа. На этом генераторе провели ряд исследований. Исследование дало положительные результаты: коэффициенты мощности для p- и n-типа составили $83,2 \pm 6,4$ и 113 ± 25 мкВт м⁻¹К⁻² соответственно.

1.3.2 Смешение в расплаве

В большинстве случаев процесс обработки расплава предполагает объединение расплава полимера с углеродными нанотрубками. Для достижения желаемой формы частиц композитного материала могут применяться различные технологии, включая экструзию [65].

Композиты на основе полиимида (ПИ) и углеродных нанотрубок были получены различными способами: смешиванием в расплаве, полимеризацией *in situ* и термической имидизацией [66]. Наиболее распространённым методом является смешивание в расплаве. В этом процессе ПИ и УНТ нагреваются до температуры 325 °С и перемешиваются в течение 1 часа в аппарате Брабендера. После перемешивания материал измельчается через сито и экструдруется с помощью одношнекового экструдера. Полученные экструдаты измельчаются и подвергаются повторной экструзии ещё дважды, что позволяет получить волокна. Исследования, проведённые методами СЭМ и ПЭМ, показали, что процесс плавления не был оптимизирован для полного диспергирования УНТ. Однако, несмотря на неоптимальные условия, удалось достичь некоторого улучшения механических свойств. Модуль упругости и предел текучести композита увеличились с добавлением ОУНТ. Однако, незначительное улучшение механических свойств может быть связано с неэффективным и неполным диспергированием УНТ.

Наиболее распространенный способ приготовления композитов методом смешивания в расплаве сводится к следующему [67]: в процессе приготовления композитов используют внутренний смеситель, оснащённый парой роторов роликового типа, которые обеспечивают высокий уровень сдвига.

Процесс смешивания осуществляется при температуре 190 °С в течение 15 минут. После расплавления полимера в смесь добавляют необходимое количество УНТ. Полученные компаунды прессуют на прессе Коллинга при температуре 200 °С в течение 15 минут. Композиты, полученные в результате этого процесса, демонстрируют значительное увеличение прочности волокон на разрыв — на 40% и модуля упругости — на 55%. Прочность волокна, содержащего 1 мас.% нанотрубок, оказалась промежуточной между прочностью высокопрочного промышленного полипропилена и кевларового волокна.

В исследовании Форнеса [68] были созданы волокна из поликарбоната (ПК) с добавлением ОУНТ и МУНТ. Для этого нанотрубки сначала диспергировали в матрице ПК с помощью смешивания растворителей и/или экструзии из расплава, а затем пряли из расплава. Подобным образом композиты были получены и в других работах [69-71]. Важно отметить, что результаты ПЭМ продемонстрировали, что МУНТ легче диспергируются в матрице ПК и

имеют более высокое соотношение длины к диаметру по сравнению с ОУНТ. Благодаря этому МУНТ обеспечивают большую жесткость и прочность композитов, чем ОУНТ. Подобные результаты были получены и в исследовании Синга [72] для композитов ПК / ОУНТ.

Метод смешивания в расплаве может быть применён для полимеров, которые не растворяются в большинстве растворителей. В ранних исследованиях [73] этот метод использовался для создания композита из одностенных углеродных нанотрубок и полиметилметакрилата. Сначала УНТ и ПММА смешивались в диметилформамиде. Полученная суспензия выливалась в тефлоновую посуду и высушивалась. Затем полученная плёнка дробилась на мелкие кусочки, из которых методом горячего прессования создавалась новая плёнка. Этот процесс повторялся несколько раз. Было обнаружено, что с каждым шагом обработки дисперсность УНТ увеличивалась. Из полученной плёнки композита с помощью прядильной машины с фильерами диаметром 600 мкм вытягивалась нить. Благодаря ориентации нанотрубок вдоль оси нити, предел текучести и модуль упругости композита значительно превышали показатели исходного полимера.

В дополнение к описанному ранее способу, при котором полимер с УНТ смешивается в расплаве, существует ещё один метод получения композитного материала. Он предполагает однократное прессование. В исследовании [74] авторы смешивали расплав полиметилметакрилата с многостенными углеродными нанотрубками в лабораторном смесителе. Скорость вращения составляла 120 оборотов в минуту, а температура — около 200 °С. Затем смесь подвергалась сжатию при температуре 210 °С с помощью гидравлического пресса. В результате была получена плёнка композитного материала без необходимости многократного прессования. Подобный метод также использовался в работах [75] и [76].

1.3.3 Твердофазное смешение

Этот метод подразумевает смешивание углеродных нанотрубок с полимерным материалом с последующим созданием единого композитного материала. Обычно это достигается с помощью термического прессования. В сфере нанотехнологий, где используются УНТ, метод твердофазного смешивания применяется для уменьшения длины нанотрубок. Например, в исследовании [77] для создания композита УНТ/полипропилен был использован метод твердофазного механохимического измельчения. В результате длина УНТ сократилась с нескольких микрометров до примерно 500 нанометров. Однако метод твердофазного смешения не позволяет получить монолитные образцы без дополнительной

обработки. В работах [77, 78] монолитный композит был получен из порошка УНТ и полимера после твердофазного смешивания путём горячего прессования.

В работе [79] был применён иной подход для создания композитных материалов на основе поли (l-лактида), поли (ε-капролактона) и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

На первом этапе МУНТ были равномерно распределены в поли(ε-капролактоне), что позволило сформировать фазу, состоящую из поли (ε-капролактона) и МУНТ. Затем частицы поли (l-лактида) были тщательно покрыты этой фазой при температуре 100 °С, которая находится между температурами плавления поли (l-лактида) и поли (ε-капролактона). После этого покрытые частицы поли (l-лактида) были сжаты при температуре, превышающей температуру плавления, поли (l-лактида), что привело к образованию сегрегированных структур, состоящих из поли (ε-капролактона) и МУНТ. В результате был получен образец с ультранизким порогом перколяции, который составил всего 0,0085 об. % МУНТ, и высокой электропроводностью — $3,84 \times 10^{-4}$ См/м. Помимо этого, композиты с сегрегированной структурой демонстрируют не только увеличение модуля Юнга на 10% по сравнению с необработанными композитами, но и сохранение высоких значений относительного удлинения при разрыве и прочности на разрыв. Кроме того, добавление наночастиц серебра в композиты способствует улучшению межфазной проводимости и повышению эффективности защиты от электронных помех [80].

1.3.4 Полимеризация *in situ*

В процессе полимеризации *in situ* углеродные нанотрубки диспергируют в мономере, после чего происходит полимеризация. Основное преимущество этого метода заключается в том, что в результате образуются УНТ, модифицированные полимером и смешанные с полимерными цепями. Кроме того, благодаря малым размерам молекул мономера, получаемый композит отличается высокой однородностью, чего невозможно достичь при обработке УНТ и полимера в растворе. Этот метод позволяет получать композиты с высоким содержанием УНТ.

Типичный процесс создания композитов с использованием полимеризации *in situ* и термической имидизации выглядит следующим образом [81]:

1. В течение нескольких минут в механическом смесителе готовят суспензии УНТ с имидными олигомерами, содержащие УНТ.

2. На стальной пластине в горячем прессе суспензия УНТ и имидного олигомера расплавляют при температуре 320 °С в течение 10 минут.

3. Затем смесь отверждают при 370 °С в течение одного часа.

Следует отметить, что добавление МУНТ значительно увеличивает модуль упругости и предел текучести композита. Подобные результаты были получены в работах [66, 82] для индивидуальных и небольших пучков полиимидных композитов, армированных УНТ.

В ходе синтеза композита на основе полиметилметакрилата впервые была использована радикальная полимеризация *in-situ* [83]. В качестве инициатора в этой реакции выступил 2,2'-азобисизобутиронитрил. Авторы исследования предположили, что π -связи графитовой структуры УНТ могут вступать во взаимодействие с радикалами инициатора. Благодаря этому УНТ могут играть роль акцепторов радикалов в процессе полимеризации ПММА. Если все компоненты смешать сразу, то рост полимерной цепи будет замедлен, так как большинство молекул инициатора поглотится УНТ. Однако, применяя улучшенный метод полимеризации *in-situ* [84], в котором УНТ добавляются через некоторое время после смешивания инициатора и мономера, удаётся достичь более длинных полимерных цепей. Это, в свою очередь, значительно улучшает механические свойства получаемого композита.

Существует особый метод полимеризации *in-situ*, который включает использование каландрирования. В исследовании [85] этот подход был применён для создания композитов на основе эпоксидных смол и углеродных нанотрубок. Процесс смешивания УНТ с эпоксидной смолой проходил в два этапа. На первом этапе УНТ и эпоксидная смола смешивались вручную. Затем, используя трёхваловый каландр, авторы получали однородную суспензию. Наконец, эта суспензия смешивалась с вулканизирующим веществом, что позволяло создать однородный композит [86].

Для создания композитных материалов, состоящих из углеродных нанотрубок и полимера с ориентированными нанотрубками, существует ещё одна модификация способа полимеризации *in-situ*. Он основан на воздействии на смесь нанотрубок и мономера постоянного магнитного поля. Исследования показали [87,88], что после полимеризации некоторые мономеры, такие как полистирол и бисфенол А, способствуют упорядоченному расположению ОУНТ и выравниваются в одном направлении. Это значительно улучшает электрические свойства получаемых композитов по сравнению с материалами, полученными без применения магнитного поля. Однако полностью предотвратить агломерацию нанотрубок не удалось. Важно отметить, что в процессе агломерации углеродных нанотрубок преобладают силы, инициированные электрическим полем, которые действуют на нанотрубки, имеющие отрицательный поверхностный заряд после обработки эпоксидной смолой.

В работе [89] сравнивали композиты, полученные двумя способами. Нанокompозитные материалы, состоящие из термопластичного полиуретана (ТПУ) и функционализированного графенового листа (ФГЛ), были получены методом полимеризации *in situ*. Для полного анализа свойств полученных нанокompозитов были использованы различные методы, такие как ИК-спектроскопия, ПЭМ, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), а также измерение электропроводности и механических характеристик. Результаты показали, что химические и/или физические взаимодействия между ФГЛ и ТПУ были усилены в нанокompозитах, полученных методом полимеризации *in situ*. Эти взаимодействия сравнивали с композитами, полученными путём физического смешивания компонентов. ТГА показал, что степень адгезии ТПУ к ФГЛ увеличивается при использовании метода полимеризации *in situ*. Также было отмечено значительное увеличение модуля Юнга и уменьшение прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве после добавления ФГЛ в матрицу ТПУ. ФГЛ, хорошо диспергированный в матрице ТПУ, эффективно улучшает электропроводность материала.; В составе нанокompозита было 2% ФГЛ и 98% ТПУ. Проводимость этого материала составила $2,07 \times 10^3$ См/см, что в 108 раз больше, чем у исходного ТПУ.

В статье [90] описан еще один подход полимеризации — электрохимический способ *in-situ*. Авторы работы синтезировали нанокompозитные покрытия на основе полианилина и УНТ электрохимическим методом, циклически изменяя рабочее напряжение от -200 до 1200 мВ. На первом этапе диспергировали карбоксилированные УНТ в воде с ПАВ с помощью ультразвука. Затем они готовили композит, смешивая суспензию УНТ с электролитом. После этого электроды погружали в смесь и перемешивали. Полученный композит промывали и сушили. В результате были получены пленки средней толщиной $8,5$ мкм, которые могут использоваться как антикоррозионное покрытие для защиты мягкой стали от агрессивных сред.

Одним из интересных методов полимеризации *in situ* является использование ПАВ. В исследовании [91] этот подход был применён для создания нанокабелей из полианилина и УНТ с регулируемым размером. Использование ПАВ помогло преодолеть трудности, связанные с диспергированием УНТ в нерастворимой и неплавкой полимерной матрице. Полианилин полимеризовался непосредственно на поверхности УНТ, образуя внешнюю оболочку нанокабелей. Изменяя соотношение полианилина и УНТ, можно контролировать размеры готовых нанокабелей. Полученные таким образом нанокабели демонстрируют улучшенные электрические свойства благодаря своей структуре, которая способствует переносу заряда между полианилином и УНТ. Также было обнаружено, что они обладают отрицательным температурным коэффициентом сопротивления при температуре от 77 до 300

К и отрицательным магнитосопротивлением при температуре от 10 до 200 К. Благодаря своим параметрам, таким как размер и улучшенные электрические характеристики, нанокабели открывают новые перспективы для использования в различных научных и технологических сферах.

1.3.5 Латексная технология

Относительно новый метод введения УНТ в полимерную матрицу основан на использовании латексной технологии [92-94]. Латекс представляет собой коллоидную дисперсию отдельных полимерных частиц, обычно в водной среде. С помощью этой технологии можно распределить как однослойные, так и многослойные УНТ в большинстве полимеров, которые получают путём эмульсионной полимеризации или которые можно преобразовать в эмульсию. В отличие от системы полимеризации *in-situ*, в этом методе УНТ добавляются в полимер после его синтеза. Первый этап процесса включает в себя разделение (для пучков ОУНТ) или диспергирование и стабилизацию (для переплетений МУНТ) УНТ в водном растворе ПАВ. Затем устойчивую дисперсию УНТ, обработанных поверхностно-активными веществами, смешивают с полимерным латексом. После сублимационной сушки и последующей обработки в расплаве получается наноккомпозит, состоящий из равномерно распределённых УНТ в полимерной матрице. Преимущества этого метода заключаются в следующем [93, 94]: весь процесс довольно прост, так как в основном сводится к смешиванию двух водных компонентов. Он универсален, воспроизводим и надёжен. Позволяет включать отдельные УНТ в высоковязкую полимерную матрицу. Поскольку в качестве растворителя для диспергирования УНТ используется вода, данный метод является безопасным, экологически более чистым, чем использование токсичных растворителей, и экономически выгодным. В настоящее время производство полимерного латекса осуществляется в промышленных масштабах, и данная отрасль достигла высокого уровня развития. Учитывая относительную простоту процесса, перспективы крупномасштабного производства наноккомпозитов на основе УНТ и полимера с использованием этой технологии представляются весьма перспективными. Эта технология позволяет получать прочные и жесткие латексные мембраны, но не позволяет получать электропроводящие композиты с сохранением механических свойств полимера, а также требуется очистка больших объемов воды после синтеза.

1.4 Сверхкритические флюиды

Сверхкритический флюид — это состояние вещества, которое достигается, согласно классической термодинамике, при достижении критической температуры и давления для конкретного вещества. Критическая температура и давления являются критической точкой и индивидуальной для каждого вещества. В этой точке плотность жидкости и газа становятся одинаковой, исчезает граница раздела фаз между ними. Сверхкритическое флюидное состояние вещества было открыто в 1822 г. французским ученым Каньяр де Ла-Тур, который нагревал в закрытой колбе спирты и отметил потерю прозрачности при определённой температуре. По мере нагревания объем жидкости увеличивался в два раза, но последующее повышение температуры привело к восстановлению прозрачности и заполнению веществом всего объема колбы. При охлаждении наблюдался обратный процесс: образование плотных непрозрачных облаков (явление, которое сейчас принято называть критической опалесценцией). Таким же образом был исследован ряд жидких веществ в автоклаве Пепена. В автоклав Пепена совместно с жидким веществом помещали металлический шар. Автоклав нагревали и встряхивали при этом менялся звук, издаваемый шариком при столкновении со стенкой автоклава, становился глухим и более слабым. Такие изменения характерны для фазовых переходов второго рода. По определению ИЮПАК, максимальная температура, при которой газ может перейти в жидкость при увеличении давления, называется критической температурой фазового перехода в сверхкритическое состояние, а минимальное давление, при котором вещество, находящееся при критической температуре, может конденсироваться, называется критическим давлением. Физико-химические свойства вещества в сверхкритическом состоянии имеют особенности, а точнее СКФ обладает некоторыми свойствами жидкости и газа одновременно: обладая плотностью подобной жидкости может иметь вязкость, подобную газу, проводимость и диффузию. Выше критической точки поверхностное натяжение флюида становится равным нулю, существенно повышаются его растворяющая способность и возможность проникать в поры материала, а также уменьшается вязкость. Можно управлять свойствами флюидов, варьируя параметры их состояния. Так растворяющая способность зависит от ее плотности, а это означает, что растворимость СКФ может непрерывно изменяться в малом диапазоне давлений.

1.4.1 Область применения СКФ

Благодаря своим уникальным свойствам, СКФ может выступать в роли заменителя токсичных органических растворителей как в лабораторных, так и в промышленных процессах. Наиболее широкое применение получили вода и диоксид углерода в СК состоянии.

В основном выделяют следующие направления развития и применения СКФ-технологий.

- Экстракция различными сверхкритическими флюидными растворителями полезных компонентов растительного или животного происхождения из природного и техногенного сырья.
- Пропитка природных и синтетических материалов различными добавками, которые растворяются в СКФ, с получением материалов, обладающий новыми свойствами.
- Синтез органических, неорганических и металлоорганических веществ, а также получение различных материалов с разной степенью дисперсности в среде сверхкритического растворителя или с использованием СКФ в качестве реагента, полимеризация в СК среде
- Переработка и очистка от высокотоксичных веществ и опасных примесей, включая промышленные и городские стоки различного состава, радиоактивные отходы, отравляющие и взрывчатые вещества.
- Получение высокочистых или особо чистых веществ и материалов.
- Диспергирование лекарственных, косметических и парфюмерных препаратов, полимерных материалов.
- Фракционирование, в том числе хроматографическое разделение энантиомеров оптически активных веществ, хиральной и нехиральной очистки фармсубстанций, разделение смесей полярных и слабополярных соединений, разделения полярных и ионогенных органических соединений.
- Сверхкритическая - сушка используется в производстве аэрогелей, пен, микроэлектромеханических систем, сушке специй и древесины, обеззараживании и стерилизации древесин, биоматериалов.

Сверхкритические флюиды находят широкое применение в различных сферах науки и техники, включая пищевую промышленность, медицину, производство и обработку полимеров, получение новых материалов, аналитическую химию, биотехнологии,

переработку биоматериалов, очистку поверхностей и регенерацию сорбентов, переработку нефти, газа и угля, утилизацию отходов металлургии и многие другие направления.

В конце 90-х в США начался активный процесс внедрения СКФ в нефтедобывающую отрасль и переработки нефти: в очистке нефтяных фракций, в разделении углеводородов, и т. д. СК-СО₂ применяют для увеличения эффективности добычи нефти, т.е. объемы нефти, которые невозможно извлечь другими способами, стали доступны при снижении вязкости нефти с использованием СКФ. Япония освоила промышленный метод получения бутанола-2 в среде СК-бутана, а также муравьиной кислоты в среде СК-СО₂, что позволило увеличить выход продукта в 250 раз по сравнению с традиционным [95, 96].

Хорошо известны промышленные применения СКФ для экстракции природных материалов, включая декофеинизацию кофе и чая, обезжиривание какао и получение экстрактов из хмеля, фруктов, специй, орехов и других природных материалов. Ещё одним интересным способом извлечения в промышленности является использование сверхкритической СО₂-экстракции для переработки старых резиновых шин с целью получения новых продуктов. [97-100].

Таким образом, СКФ используется в различных процессах благодаря своим уникальным свойствам.

1.5 Диспергирование методом RESS

Метод RESS (Rapid Expansion of Supercritical Suspension) может быть альтернативным и «более щадящим» методом обработки УНТ. Этот процесс является модификацией более широко известного метода быстрого расширения сверхкритических растворов, используемого для микронизации веществ, растворимых в выбранном сверхкритическом флюиде [101].

Метод быстрого расширения сверхкритических растворов (rapid expansion of supercritical solutions - RESS) является одним из первых методов получения материалов с использованием СКФ [102, 103], который основан на способности СКФ растворять твердые вещества.

В его основе лежит использование сверхкритического флюида, который смешивается с исходным порошком в специальной камере с образованием суспензии. После обработки в камере диспергирования, суспензия, находящаяся под воздействием высокого давления, стремительно расширяется в камере осаждения, где давление составляет атмосферное. Это приводит к переходу сверхкритического флюида в газовую фазу, что вызывает значительное

перенасыщение и потерю плотности флюида. Быстрое расширение за соплом приводит к изменению макроструктуры осаждаемого материала из-за резкого и неравномерного снижения давления в диспергированном материале.

Основными параметрами, определяющими эффективность дезагрегации частиц материала, являются тип и состав сверхкритической суспензии, давление, температура и продолжительность обработки в камере диспергирования.

1.5.1 Диспергирование УНТ методом RESS

При использовании метода RESS для диспергирования углеродных нанотрубок применяют различные способы обработки. В зависимости от требуемого вида продукта СК-суспензия может быть распылена в газе с образованием сухого порошка («сухой» метод) или в жидкую среду растворителя с образованием жидкой дисперсии УНТ («мокрый» метод) [104]. В последнем случае в жидкую среду можно добавлять поверхностно-активные вещества для дополнительной стабилизации УНТ в дисперсии. Расширение в жидкую среду растворителя обычно осуществляется через трубку, погружаемую в жидкость до дна сосуда низкого давления, в то время как распыление в газ выполняется через нагретое сопло, установленное наверху сосуда низкого давления, и клапан между этим сосудом и камерой диспергирования. В работах [105, 106]. исследовали характеристики водных дисперсий двух типов УНТ: исходных УНТ и УНТ, модифицированных методом быстрого расширения сверхкритических суспензий RESS. Исходные УНТ обладали очень плохой диспергируемостью в водном растворе, образовывали крупные агрегаты и происходила быстрая седиментация частиц. RESS обработка эффективно деагломерировала крупные агломераты исходных УНТ. А RESS обработанные и функционализированные трубки продемонстрировали высокую диспергируемость и стабильность в водных средах по сравнению с исходными нанотрубками.

В исследовании [107] продемонстрирована высокая результативность метода RESS. Исследователи смогли разделить крупные и плотные пучки исходных УНТ размером около 10–20 микрон на более мелкие частицы размером до 0,5 микрона и даже до отдельных нанотрубок. Стоит отметить, что метод ультразвуковой обработки не позволяет достичь такой степени разделения УНТ.

В исследовании [108] проведена обработка многостенных углеродных нанотрубок с использованием СК- CO_2 , и получены аналогичные результаты. Было отмечено, что МУНТ практически не повреждаются после обработки, даже при максимальной степени разделения,

по сравнению с другими методами разделения, такими как компаундирование расплава с высоким усилием сдвига, где длина МУНТ была уменьшена на 68% [32].

В работе [109] исследовано комбинированное воздействие ультразвуковой (УЗ) и RESS обработки УНТ. Установлено, что после обработки многостенных УНТ сверхкритическими флюидами они легче диспергируются в водном растворе поверхностно-активного вещества с помощью ультразвука, чем необработанные УНТ. Эти легко диспергируемые МУНТ меньше повреждаются и укорачиваются при дальнейшей ультразвуковой обработке, становятся более гибкими и менее спутанными. Исследование методом КР и динамического рассеяния света показало, что с увеличением времени УЗ обработки УНТ возрастает поглощение в области 580 нм, что свидетельствует о деагломерации нанотрубок. В то же время интенсивность G-полосы уменьшается, что говорит о появлении дефектов на нанотрубках.

Важно отметить, что УНТ, обработанные сверхкритическими флюидами, менее подвержены повреждениям от УЗ обработки, чем необработанные. Это подтверждается увеличением соотношения значений полос G и D, которые отвечают за тангенциальные колебания атомов в структуре нанотрубки и за краевые колебания атомов. Чем меньше это соотношение, тем больше дефектов можно обнаружить. Быстрое уменьшение диаметра нанотрубок на ранней стадии обработки ультразвуком может быть также связано с образованием дефектов, как это было выявлено при рамановских измерениях. При длительной обработке ультразвуком уменьшение диаметров нанотрубок достигает своих максимальных значений. Это может быть связано с тем, что образцы максимально деагломерируются. Измерения порога перколяции показали более низкие значения у обработанных СК флюидом нанотрубок. Это связано с более равномерным распределением нанотрубок и их большей длиной по сравнению с необработанными образцами. Кроме того, обработка сверхкритическим этаном оказалась более эффективной, чем обработка СК-СО₂, из-за «химического сходства» с нанотрубками.

В исследовании [110] предпринята попытка создания композитного материала путём смешивания расплава полифенилсульфона и углеродных нанотрубок, которые были предварительно «расширены» с помощью метода RESS. В процессе смешивания было выявлено, что «расширенные» углеродные нанотрубки легче распределяются в полимерной матрице, сохраняя при этом свою «вытянутую» структуру. Это способствует формированию более однородных сетей из УНТ.

В работе [111] предложен способ получения композитного материала путём предварительного смешивания углеродных нанотрубок с полиметилметакрилатом или диметилизофталатом. Эти вещества могут быть растворены в сверхкритическом диоксиде

углерода или суспензированием трубок в СК CO_2 для диспергирования в материал, путём погружения сопла в расплавленный полиметилметакрилат. Затем смесь диспергируется в камере при атмосферном давлении. В результате нанотрубки равномерно распределяются в объеме полимера и фиксируются, что предотвращает их последующую агломерацию.

Подводя итог, можно сказать, что метод RESS представляет собой многообещающий метод к диспергированию УНТ, обладающий рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами. В отличие от применяемых методов, метод RESS не требует применения мощных и длительных ультразвуковых обработок, а также использования ПАВ, если диспергирование происходит в газовой среде. Важно отметить, что это единственный метод, который позволяет избежать использования растворителей. Хотя ультразвуковая дезагрегация УНТ является высокоэффективным методом, у него есть существенный недостаток: УНТ могут значительно укорачиваться в процессе обработки, что может привести к нежелательным изменениям свойств конечного продукта, содержащего УНТ [112]. Кроме того, количество дефектов в структуре УНТ после обработке ультразвуком может увеличиваться, что также не всегда является желаемым результатом [113]. Метод RESS, как было описано ранее, практически не имеет этого недостатка. Также с помощью ультразвуковой обработки, в отличие от RESS, не удастся достичь такой высокой степени деагломерации УНТ, вплоть до отдельных трубок. Этот метод универсален и позволяет получить дисперсию УНТ в жидком растворителе, кроме того, он менее трудо- и время затратный.

1.6 Методы получения композитов с использованием сверхкритических флюидных технологий

Методы микронизации, основанные на использовании сверхкритических флюидов, можно классифицировать в зависимости от роли, которую флюид играет в процессе: как растворитель, растворённое вещество, анти-растворитель или реакционная среда. СКФ широко применяются для микронизации материалов в различных отраслях: при создании композитов, катализаторов, красителей, в пищевой промышленности, медицине и многих других. Преимущество сверхкритических методов микронизации перед традиционными, особенно механическими, заключается в отсутствии ограничений, связанных с термической и механической деструкцией микронизируемого вещества, а также с использованием токсичных растворителей и большими потерями при обработке. СКФ методы позволяют контролировать процесс микронизации, что делает их особенно привлекательными для многих применений.

Кроме того, они не требуют использования токсичных растворителей, что делает их экологически чистыми и безопасными для окружающей среды.

1.6.1 Вспенивание и импрегнация с использованием СКФ процессов

Сверхкритическим флюидам нашли применение для решения задач синтеза и вспенивания различных полимерных нанокомпозитных материалов [114]. Описан способ получения композитных аэрогелей на основе полиимида с модифицированными МУНТ в СК- CO_2 [115].

В работе [116] описан метод создания электропроводящих композитных пен на основе полибутиленсукцината с добавлением углеродных нанотрубок и политетрафторэтилена (ПБС/УНТ/ПТФЭ) с использованием технологии сверхкритического вспенивания диоксидом углерода. Композит был получен путем смешивания компонентов в расплаве, как с добавлением полимера ПТФЭ, так и без него. Результаты показали, что электропроводность вспененного материала с добавлением полимера ПТФЭ была в девять раз выше и составила 54,05 См/м, по сравнению с материалом без ПТФЭ. Исследования образцов с помощью СЭМ и АСМ подтвердили, что вспениваемость композита ПБС/УНТ/ПТФЭ значительно улучшилась благодаря равномерному распределению УНТ и повышенной прочности расплава. Пористость увеличилась на два порядка по сравнению с чистым ПБС, а размер пор уменьшился почти в шесть раз. Кроме того, анализ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа показал, что добавление ПТФЭ значительно повысило теплопроводность композитных пен, что значительно расширяет область их применения.

В работе [117] изучены структура ячеек и свойства пенопласта на основе полиметилвинилсилоксана с добавлением УНТ, который был получен технологией СК-вспенивания с использованием углекислого газа. Исследования с помощью ПЭМ и СЭМ показали, что УНТ хорошо распределяются в полимерной матрице и значительно повышают её прочность благодаря сильному взаимодействию между молекулами полимера и нанотрубками. Было обнаружено, что при добавлении УНТ в количестве 0,5 мас. % температура начала термического разложения нанокомпозита повышается на 60 °С по сравнению с чистой полимерной матрицей. Более высокие концентрации УНТ или более высокие температуры не нарушают морфологию пор. Это открывает широкие возможности для применения таких композитов в аэрокосмической отрасли и других областях, где требуется эффективное поглощение энергии.

В своей работе [118] авторы предлагают несколько модифицированный метод изготовления композитных пен на основе поликапролактона и УНТ. Эти пены получены с помощью сверхкритического вспенивания, при котором время диффузии углекислого газа внутрь материала было ограничено. С помощью СЭМ исследователи изучили морфологию пористых материалов. Результаты показали, что после сброса давления вспенивается только внешняя часть образца, а сердцевина остается нетронутой. Такие пены были созданы для защиты от электромагнитных помех. Исследования с использованием электромагнитного излучения продемонстрировали, что градиентные пены (с сердцевиной) с 1 мас. % УНТ способны поглощать около 90% падающего излучения. В то же время, их «однородные» аналоги в лучшем случае поглощают только 70% излучения. Вспененная структура на поверхности имеет низкую диэлектрическую проницаемость, что ограничивает отражение электромагнитного сигнала. А наличие высокопроводящего твердого вещества в середине обеспечивает высокое поглощение электромагнитного излучения. Такие композитные пены с градиентом обладают более высокой эффективностью экранирования и поглощения энергии, что делает их превосходными кандидатами для использования в качестве поглотителей электромагнитных помех.

В работе [119] проведена процедура армирования полиметилметакрилата различных молекулярных масс путём внедрения одностенных УНТ в их структуру. Для этого использовали метод сверхкритической импрегнации полимера в среде СК-СО₂. Процесс включал в себя несколько этапов: сначала полимер набухал и растворялся в СК-СО₂, затем происходила диффузия суспензии нанотрубок в полимер. После этого контролируемым образом снижали давление и температуру, чтобы получить армированный полимер. Исследование методом ДСК показало, что полученный композит обладает повышенной термостабильностью по сравнению с исходным полимером. Кроме того, термостабильность увеличивается с ростом молекулярной массы полимера. Исследование методом КР подтвердило, что такой подход является эффективным способом равномерного распределения и стабилизации УНТ в полимере.

1.6.2 Сверхкритическое антисольвентное осаждение

Метод антисольвентного осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода (Supercritical AntiSolvent (SAS) precipitation или Supercritical Anti-Solvent, далее – SAS), заслуживает особое внимание, за счет «настраиваемой» растворяющей способности СКФ,

высокой диффузионной способности, присущей газам, «мягким» условиям процесса и большому выбору веществ, пригодных для осаждения и диспергирования.

Процесс SAS относится к группе растворных методов, используется для осаждения веществ, нерастворимых в сверхкритическом флюиде.

Принцип метода заключается в применении СК- CO_2 в качестве осадителя. Он действует как антирастворитель, приводя к осаждению целевых веществ из раствора при их взаимодействии. Раствор микронизируемого вещества готовится в подходящем органическом растворителе. В камере высокого давления, где происходит осаждение, поддерживается постоянный поток СК- CO_2 при определенных условиях. Раствор поступает в камеру через распылительную форсунку. Когда потоки раствора, микронизируемого вещества в органическом растворителе, и CO_2 смешиваются, растворимость смеси резко падает, и происходит осаждение микронизируемого вещества. После осажденный продукт промывают дополнительным количеством CO_2 , чтобы удалить остаточный органический растворитель. Очистка от CO_2 осуществляется при последующем сбросе давления, когда диоксид углерода переходит в газообразное состояние. Это важное преимущество процесса SAS перед другими растворными методами делает его более привлекательным, так как стадия очистки от растворителя совмещена в одном процессе с микронизацией и получаемый продукт обладает высокой степенью очистки. Варьируя физико-химические параметры проведения процесса, можно контролировать скорость осаждения продукта, а также размер и форму получаемых частиц. В приложениях, связанных с фармацевтикой, медициной и пищевой промышленностью, дополнительным преимуществом этого метода является возможность стерилизации продукта непосредственно в процессе микронизации. Многие бактерии, грибы и вирусы погибают в среде сверхкритического CO_2 [120], поэтому порошок, полученный в процессе SAS, может быть стерильным.

Необходимым условием проведения SAS процесса является нерастворимость в сверхкритическом флюиде микронизируемого вещества при этом органический растворитель должен растворяться в СК флюиде. Смешивание раствора вещества в органическом растворителе со сверхкритическим флюидом приводит к пересыщению раствора и выпадению в осадок растворённого вещества. Взаимное растворение растворителя и сверхкритического флюида происходит очень быстро благодаря высоким скоростям массопереноса. Это позволяет получать частицы вещества в широком интервале размеров: от микро- до нанометров.

Существуют и другие подходы проведения процесса SAS: в режиме полунепрерывного осаждения или порционно. В порционном варианте (GAS:GasAntiSolvent precipitation–

осаждение в газофазном анти-растворителе) осадительный сосуд заполнен определённым количеством раствора. Сверхкритический анти-растворитель добавляют до давления, необходимого для осаждения. При этом скорость образования и роста частиц можно контролировать, изменяя скорость прибавления анти-растворителя. В полунепрерывном режиме (SAS: Supercritical Anti Solvent – сверхкритический анти-растворитель) раствор и анти-растворитель постоянно смешивают в осадительном сосуде в параллельных потоках или противотоком. Важную роль в процессе осаждения также играет устройство сопла распылителя: оно предназначено для разбивания струи жидкости и формирования маленьких капель.

В процессе SAS решающее значение имеют условия, которые влияют на равновесие в тройной системе, состоящей из растворённого вещества, растворителя и антирастворителя. Однако необходимо определить фазовое равновесие для этой системы. В термодинамике фазовое равновесие возникает, когда система достигает состояния, при котором составы и свойства фаз перестают изменяться во времени при фиксированных температуре и давлении. В контексте сверхкритических флюидов и процесса SAS важно различать однофазное и двухфазное равновесие. Однофазное равновесие соответствует полному смешению компонентов, где компоненты образуют единую гомогенную фазу без границ раздела и остаточного межфазного натяжения. В случае двухфазового равновесия существуют две термодинамически устойчивые фазы, разделённые границей. Это возможно только в смесях (не в чистых веществах!), где компоненты частично или полностью расслаиваются. Растворимость компонентов в каждой фазе ограничена, и химические потенциалы уравновешены между ними.

Однако определить фазовое равновесие в тройной системе (растворённое вещество-растворитель-антирастворитель) сложно, поэтому обычно пренебрегают влиянием растворённого вещества на равновесие между растворителем и антирастворителем, рассматривая только двухкомпонентную систему [121]. В некоторых исследованиях было выявлено, что присутствие растворённого вещества может значительно увеличить двухфазную область на фазовой диаграмме двухкомпонентной системы. Это достигается благодаря смещению критической кривой в сторону более высоких давлений. [122–124].

В процессе использования метода SAS в качестве антирастворителя, как правило, применяется углекислый газ. В научных работах можно обнаружить сведения о фазовых диаграммах, описывающих смеси углекислого газа с растворителями, которые часто используются в этом процессе [125–128]. В ситуации, когда отсутствуют подобные сведения,

фазовые диаграммы могут быть рассчитаны с применением уравнения Пенга-Робинсона [129–132] или определены опытным путём.

Углекислый газ и органические растворители, как правило, образуют системы первого типа по классификации Вана и Скотта. [133,134]. На рисунке 2 приведена фазовая диаграмма такой системы. В зависимости от параметров состояния антирастворителя процесс SAS может проходить в двух принципиально различающихся режимах - полного и частичного смешения.

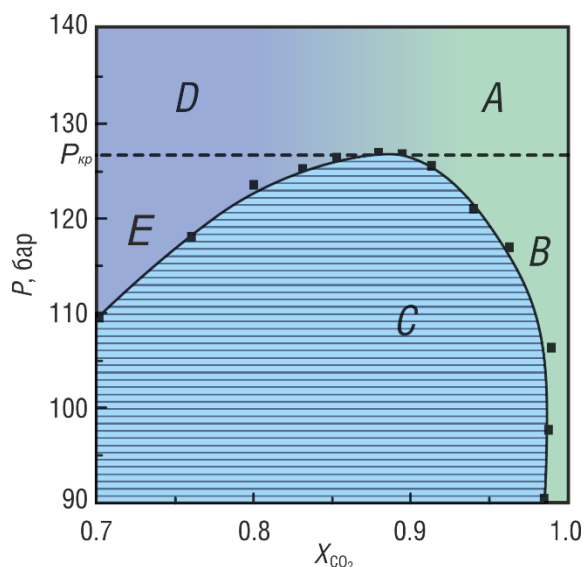


Рисунок 2. Типовая фазовая диаграмма для системы CO_2 - органический растворитель. А - область сверхкритического флюида, абсолютная смешиваемость растворителя и CO_2 . В - однофазная область с ограниченной взаимной растворимостью растворителя и CO_2 . С - двухфазная область. D - однофазная область с высокой мольной долей растворителя в смеси, часто называемая областью жидкости высокой подвижности, Е- однофазная область - раствор CO_2 в органическом. растворителе, часто называемый газорасширенная жидкость.

В условиях, когда давление опускается ниже критического значения, смешивание становится возможным лишь при определённых пропорциях CO_2 и растворителя, как это наглядно представлено на рисунке 2. В таких условиях необходимо тщательно подбирать соотношения молей растворителя и антирастворителя, чтобы обеспечить однофазное состояние системы (область В на рисунке 2). В противном случае несмешанные капли растворителя могут уносить большую часть целевого вещества без его осаждения. Процесс смешивания занимает определённое время, и в этот период локальное соотношение раствора и антирастворителя проходит через переход из области Е в область В через область С. Область С представляет собой двухфазную систему, в которой происходит межфазное натяжение. В

процессе смешения потоков при функционировании в субкритических условиях наблюдается наличие так называемого остаточного межфазного натяжения. Это остаточное натяжение нивелируется по мере того, как локальный состав смеси переходит из области С в область В. После распыления раствора в среде углекислого газа происходят два ключевых процесса:

1. Смешение, сопровождающееся изменением поверхностного натяжения между фазами.
2. Разрушение струи под воздействием гидродинамических сил.

Время, необходимое для устранения поверхностного натяжения, значительно превосходит время разрушения струи.

В процессе образования частиц происходит внутри каплей, которые возникают при разрыве струи, до полного смешивания компонентов. Когда струя разрывается, появляются капли раствора, которые вступают в контакт с антирастворителем. Углекислый газ проникает внутрь капель, вызывая их расширение и создавая градиент концентрации и перенасыщения целевых веществ внутри каждой капли. В результате этого процесса обычно формируются полые сферические частицы в микронном диапазоне. По мере того, как капля расширяется, перенасыщение достигает максимума на её границах, что способствует наиболее интенсивному осаждению и образованию внешней оболочки частицы.

При давлении, превышающем критическое значение, двухфазная система не может существовать независимо от соотношения растворителя и антирастворителя (рисунок 2, область А). Однако остаточное межфазное натяжение в системе растворитель – антирастворитель не исчезает сразу после распыления. В зависимости от условий процесса могут происходить два различных процесса смешения. Если давление лишь немного превышает критическое значение, то могут возникать ситуации, похожие на распыление с частичным смешиванием, но они будут длиться недолго. При давлениях, значительно превышающих критические, остаточное межфазное натяжение исчезает быстрее, чем начинается процесс кристаллизации. В такой ситуации смешение раствора и антирастворителя происходит, как при газоподобном смешении, и частицы выпадают из однофазной смеси в условиях сильного пересыщения. На фазовой диаграмме этот процесс соответствует переходу из области D в область А, что происходит без образования неравновесного раздела фаз благодаря остаточному межфазному натяжению.

При микронизации с использованием сверхкритического антирастворителя, изменяя физико-химические параметры процесса, такие как давление, температура, скорость потока и

размер сопла распылителя, можно получать частицы разных размеров: наночастицы (диаметром менее 200 нм), субмикрочастицы (диаметром 0,2–1 мкм), микрочастицы (диаметром 1–5 мкм), полые микрочастицы (диаметром более 10 мкм) и кристаллы. Для образования наночастиц необходимо формирование сверхкритической фазы. В условиях двухфазного процесса можно наблюдать различную морфологию частиц. Это связано с тем, что они осаждаются из обогащённой жидкости (кристаллы) или сверхкритического флюида (аморфные частицы). Количество аморфного осадка и кристаллов коррелирует с коэффициентом распределения растворённого вещества между двумя фазами. Другой тип микрочастиц, представляющий собой частицы размером 10–180 мкм с пустотами или порами внутри, получают методом SAS в субкритических условиях. Ключевым этапом в методе SAS является стадия промывки, которая заключается в пропускании чистого сверхкритического флюида в конце процесса осаждения. Эта стадия позволяет избежать конденсации жидкой фазы на полученном осадке.

Диоксид углерода часто используют в качестве флюида-антирастворителя, так как можно проводить осаждение в «мягких» условиях. Критическая точка для CO_2 составляет: $T_{\text{крит}}=31\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{крит}}=73,8$. Следует подчеркнуть, что сверхкритический диоксид углерода — не единственный флюид, способный выступать в роли антирастворителя. В некоторых исследованиях в качестве антирастворителя используется сверхкритический этан, вода или аммиак [120]. Одним из главных преимуществ использования диоксида углерода является его нетоксичность и пожаробезопасность в отличие от аммиака и других флюидов. Кроме того, диоксид углерода инертен, доступен по цене, может быть использован повторно. В СК- CO_2 растворимы лишь немногие вещества. Метод SAS — один из немногих доступных способов формирования твёрдых частиц, который позволяет получать рентгеноаморфные дисперсные системы [134]. Благодаря быстрой диффузии сверхкритического диоксида углерода при определённых условиях в системе «растворитель — диоксид углерода» достигается высокое насыщение, что приводит к образованию твёрдого дисперсного осадка за время, недостаточное для формирования кристаллической структуры.

В процессе применения метода SAS могут быть использованы различные растворители, которые хорошо взаимодействуют с СК- CO_2 . Выбор растворителя играет ключевую роль в формировании характеристик конечного продукта. Наиболее подходящими растворителями являются метанол, ацетон, толуол и этилацетат. Часто также используются диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (НМП). Вода не применяется в качестве растворителя, так как она плохо растворяется в СК- CO_2 . Это затрудняет микронизацию гидрофильных веществ с помощью метода SAS. Более того, даже небольшое количество воды,

добавленное к выбранному растворителю, существенно изменяет термодинамические параметры системы «растворитель — антирастворитель».

Для того чтобы сделать гидрофильные вещества более мелкодисперсными, некоторые исследователи модифицировали свойства сверхкритического CO_2 , добавляя к нему полярный растворитель, чаще всего этанол [135,136]. Это снижает гидрофобность сверхкритического флюида. Однако в результате получаются частицы размером от 100 до 500 нм, которые часто образуют большие агрегаты размером в несколько десятых долей микрона [137]. Более мелкие частицы получаются реже, если концентрация этанола достигает 19 мас.%. При таком соотношении растворитель, антирастворитель и соразтворитель уже не находятся в сверхкритическом состоянии, а представляют собой расширенную жидкость.

В случае применения процесса SAS для микронизации полимеров выбор растворителя сильно зависит от химической природы полимера. Наиболее часто используются хлороформ, дихлорметан, ацетон, а также смеси ацетона с этанолом или метанолом.

Важным преимуществом процесса диспергирования SAS является использование невысоких температур и возможность получать частицы в широком диапазоне размеров от десятков нанометров до десятков микрон и более. Поэтому данный метод нашел широкое развитие и применение в диспергировании физиологически активных веществ. [138]

В работе [139] рассматривается применение процесса SAS в сфере биомедицины. Этот метод использовался для создания лекарственных препаратов на основе полимеров с заданными размерами и структурой. В биомедицине большое значение имеет биодоступность фармацевтически активных веществ, особенно при пероральном приёме. Она зависит от различных факторов, таких как метаболизм при первом прохождении, скорость всасывания через желудочно-кишечный тракт, а также растворимость и скорость растворения в воде [140]. Одним из способов увеличения скорости растворения активных веществ является микронизация — процесс уменьшения размера частиц. Это приводит к увеличению удельной поверхности частиц, что способствует более быстрому растворению в воде. Многие нестероидные противовоспалительные препараты плохо растворимы в воде. Микронизация активных веществ — это эффективный способ создания лекарственных препаратов с улучшенной биодоступностью. Метод микронизации также является эффективным способом обработки, когда для фармацевтических активных веществ требуется определённый размер частиц. Например, для создания лекарственных препаратов, которые вводятся ингаляционным способом, необходимо, чтобы частицы были определённого размера. Аэрозольные и противоопухолевые препараты содержат частицы со средним диаметром менее 1 микрона. Для достижения такого размера частиц используется технология SAS микронизации,

основанная на использовании сверхкритического CO₂. С помощью процесса SAS были получены наночастицы, субмикрочастицы и микрочастицы для таких препаратов, как антибиотики, нестероидные противовоспалительные препараты [141,142], антиоксидантные соединения и противораковые препараты [143-146].

Технология SAS также является экологически чистым способом производства высокоактивных наночастиц катализаторов. В современном мире органические красители стали одним из основных источников загрязнения сточных вод, которые образуются в результате деятельности различных промышленных предприятий. К ним относятся текстильные фабрики, а также производители лакокрасочных материалов, бумаги, чернил, резины и пластмасс. В этой работе [147] впервые была предпринята попытка получить наночастицы ацетата цинка методом SAS в качестве прекурсора фотокатализатора ZnO. Авторы пришли к выводу, что катализаторы, полученные методом SAS, имеют более однородное распределение частиц по размерам и не содержат остатков растворителя по сравнению с катализаторами, полученными традиционными методами. Аналогичные результаты получены в работе [148], где катализатор был получен методом SAS с использованием Eu-допированного ZnO для процесса фотокаталитической деградации азокрасителя эриохрома. Эти фотокатализаторы применяются в процессе гетерогенного фотокаталитического окисления органических красителей. Благодаря этому методу можно быстро и эффективно удалять разнообразные органические загрязнители из сточных вод [148-150].

Простота очистки твердого продукта считается основным преимуществом процесса SAS, что и вызвало интерес к этому подходу, но позже был обнаружен ряд других особенностей, которые привлекли еще больше внимания к этой технологии.

Технология SAS предоставляет широкие возможности для решения самых разных задач. Хотя изначально процесс SAS был задуман как метод получения микрочастиц, нерастворимых в сверхкритическом диоксиде углерода, но способных к растворению в органических растворителях, впоследствии оказалось, что этот метод может быть применён и к другим соединениям. Ранее предполагалось, что процесс SAS не применим к соединениям, которые хорошо растворяются в сверхкритическом диоксиде углерода, а также к тем, которые растворяются исключительно в воде.

Однако были найдены способы преодоления этих ограничений [151, 152]. Представлена модификация процесса SAS, которая адаптирована для работы с веществами, растворимыми в воде. Для улучшения смешиваемости системы вода – СК- CO₂ используется сорастворитель. С помощью этой модификации удалось успешно микронизировать лактозу и

многие другие соединения [153-154]. Кроме того, существует альтернативная версия этого метода, предназначенная для создания гибридных материалов, включающих в себя как органические, так и неорганические компоненты, а также композитные материалы с нерастворимыми составляющими [155]. Некоторые вариации этого метода используются не только для диспергирования и получения микрочастиц, но и для очистки продуктов, полученных из природного сырья. [156, 157].

В открытых литературных источниках есть только одна статья, в которой описано получение композитов на основе ПК и ПММА с УНТ методом SAS [158]. В этой работе проводили эксперименты с МУНТ и коническими УНТ. Готовили суспензию в растворителе с растворенным полимером поликарбонатом или полиметилметакрилатом с последующим диспергированием методом SAS. В работе показано, что полученные композиционные материалы превосходят исходные полимеры по прочности в 1,5 – 1,9 раз, по относительному удлинению в 2-6 раз. При этом добавление углеродных нанотрубок в полимерную матрицу приводит к одновременному росту и прочности, и пластичности при практически неизменном модуле Юнга.

1.7 Преимущества использования процесса SAS и RESS

Из описанных ранее методов можно сделать вывод, что SAS является многообещающим способом диспергирования частиц, а RESS — эффективным методом диспергирования УНТ. Технологии, основанные на СКФ, позволяют получать более однородные частицы, размеры, морфология и свойства которых сильно зависят от физико-химических параметров процесса, чем частицы, полученные с использованием механической или термической деструкцией. СКФ-технологии позволяют избежать использования токсичных и загрязняющих растворителей, которые применяются в традиционных методах. В наши дни органические красители представляют собой основной источник загрязнения сточных вод, образующихся в ходе многочисленных производственных процессов, таких как текстильное, лакокрасочное, бумажное, чернильное, резиновое и пластмассовое производство. [147].

Уникальные свойства сверхкритических флюидов, такие как низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии, делают их идеальными для создания композитов на основе полимеров и углеродных нанотрубок. При отсутствии межфазных границ поверхностное натяжение также исчезает, что значительно ускоряет процесс массопереноса. Процессы с использованием SAS позволяют достичь высоких скоростей, что минимизирует время

перехода из жидкой фазы в твёрдую во время создания композита. Это, в свою очередь, помогает избежать агломерации УНТ. Кроме того, в сверхкритических методах значительно снижен расход органических растворителей или даже полностью процесс ограничивается без их использования. Это делает их более экологически чистыми и безопасными для окружающей среды.

1.8 Выводы из литературного обзора

В литературе описано и применяется несколько способов диспергирования нанотрубок и методов получения композиционных материалов УНТ-полимер. Большинство этих способов весьма времязатратны, требуют больших энергозатрат. Часть методов приводит к необратимому изменению структуры нанотрубок, их свойств и вследствие этого не дают возможности получения композитов УНТ-полимер с требуемыми и контролируемыми характеристиками. Одной из основных целей получения полимерных композитов является придание полимерам электропроводящих свойств, при этом сохраняя механические характеристики исходного полимера, такие как способность к растяжению и эластичность. В этой работе выбран термопластичный полиуретан, поскольку он обладает эластичностью и удобен в работе при формировании лопаток и дисков для изучения электрических и механических свойств. В качестве наполнителя использовались одностенные углеродные нанотрубки, которые обладают высокой проводимостью, превосходящей многостенные нанотрубки, а также позволяют легче фиксировать изменения, происходящие при обработке.

Анализ научных публикаций показал, что получение композитов с электропроводящими свойствами, является перспективным и актуальным как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Основными методами к получению композитов с электропроводящими свойствами являются три распространённые технологии: обработка УНТ и полимера в растворе, смешивание УНТ и полимера в расплаве, и полимеризация *in situ*. В основном на первом этапе проводят обработку с использованием ПАВ и/или УЗ, либо используют предварительную функционализацию УНТ для деагломерации и получения стабильных суспензий. На втором этапе смешивают УНТ с полимером, в некоторых случаях с мономерами или олигомерами, в зависимости от выбранного подхода и получают композит при определенных условиях.

УНТ демонстрируют плохую растворимость в большинстве растворителей, образуя крупные скопления. Суспензии нанотрубок, как правило, характеризуются нестабильностью.

В случае жидких суспензий, важную роль в процессе агрегации играет высокая гидрофобность поверхности нанотрубок. Для достижения эффективного диспергирования УНТ часто используют поверхностно-активные вещества, а также длительное воздействие мощного ультразвука. Однако такой подход может вызвать увеличение количества дефектов в структуре УНТ, что приводит к их укорачиванию и, как следствие, к изменению свойств конечного продукта. Функционализация трубок позволяет получить стабильные суспензии, однако, приводит к нарушению идеальной структуры нанотрубки, что приводит к значительным изменениям физических свойств нанотрубок, вследствие чего, электрические и механические свойства композита могут ухудшаться. Поэтому одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является использование RESS технологии, которая позволяет достичь высокой степени деагломерации УНТ вплоть до отдельных трубок без увеличения количества дефектов.

Существующие технологии получения композитов позволяют получать электропроводящие материалы, но в то же время, не решают вопросы агломерации УНТ. В этих подходах используют УЗ обработку и/или ПАВ, также предварительно функционализируют УНТ, что как описано выше ведет к изменению свойств конечного продукта. Степень агломерации в этих подходах нивелируют количеством добавляемых трубок, что также сказывается на свойствах конечного продукта.

Микронизация композитов методом SAS позволяет быстро и эффективно получать композиты определенной морфологии. Этот метод обеспечивает высокую скорость массопереноса, что значительно сокращает время перехода из жидкой фазы в твердую, что приводит к фиксации нанотрубок в полимерной матрице. Кроме того, эта технология позволяет уменьшить количество используемого растворителя, что делает этот подход более экологически чистым.

Совместное использование процесса RESS и SAS может стать эффективным способом получения новых материалов с заданными свойствами.

Работы по использованию сверхкритических флюидных подходов как к диспергированию нанотрубок, так и к получению композитов УНТ-полимер немногочисленны, несмотря на перспективность СКФ методов.

Выделив в аналитическом литературном обзоре наиболее значимые в области процессов получения полимерных композитных материалов проблемы, сочетающие в себе электропроводящие свойства и механические свойства полимера, поставлена цель исследований:

- разработка процесса получения композитного материала на основе полимеров и одностенных углеродных нанотрубок с электропроводящими свойствами и сохранением механических свойств полимера с использованием сверхкритических флюидов.

Для достижения поставленной цели, отвечающей формуле «состав-структура-свойства», решались следующие задачи:

— Деагломерация ОУНТ методом быстрого расширения сверхкритических суспензий -(Rapid expansion of supercritical suspensions - RESS) и исследование влияния технологических параметров (давление, температура, тип флюида) на эффективность диспергирования нанотрубок в процессе RESS.

— Исследование влияния природы различных флюидов и параметров процесса на степень деагломерации методом RESS.

— Разработка способа получения композитов с ОУНТ методом сверхкритического антисольвентного осаждения (SupercriticalAntsiSolvent - SAS).

— Исследование влияния условий проведения процесса осаждения методом SAS на свойства получаемого композита и формирование порошков на их основе.

— Исследование полученных композитов физико-химическими методами исследования.

В рамках перспективных направлений:

— Создание методики получения электропроводящих композитов с сохранением эластичных свойств полимера с ОУНТ.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реагенты и материалы

В качестве исходных материалов для создания композита использовали термически устойчивый полиуретан (ТПУ) марки Ravathane R130A70 производства компании Ravago (Турция) без дополнительной очистки, и одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) двух производителей: одностенные ОУНТ TUBALL производство компании OCSiAl (Россия, Новосибирск) и ОУНТ HiPco производство компании NoPo Nanotechnologies HiPco (Бангалор, Карнатака, Индия). В таблице 2 представлены параметры используемых ОУНТ.

Таблица 2. Параметры ОУНТ

Параметры/ОУНТ	OCSiAl	HiPco
Диаметр, нм	1,6±0,4	1±0,2
Длина, мкм	~ 5	0,1-1
Металлические примеси, мас. %	Менее 15	Менее 15

Для растворения полимеров использовали диметисульфоксид (ДМСО), чистота 99,5% производства «Химмед», Россия; N-метилпирролидон (НМП), чистота 99,5% производства «Химмед», Россия; диметилформамид (ДМФА), чистота 99,5% производства «Химмед», Россия; этилацетат марки «хч» производства «Химмед», Россия; ацетон марки «осч» производства «Химмед», Россия; тетрагидрофуран марки «хч» производства «Химмед», Россия; толуол марки «хч» производства «Химмед», Россия.

Углекислый газ, использовавшийся в работе, соответствовал ГОСТ 8085–50, пищевая чистота (поставщик - ОАО Линде Газ Рус).

Азот, использовавшийся в работе, соответствовал ГОСТ 9293–74, пищевая чистота (поставщик - ОАО Линде Газ Рус).

2.2 Предварительная подготовка образцов ОУНТ

2.2.1 Обработка ОУНТ методом RESS

Для достижения максимальной степени диспергирования ОУНТ исходные трубки обрабатывали с помощью метода RESS.

На рисунке 3 представлена схема установки для проведения обработки ОУНТ методом RESS.

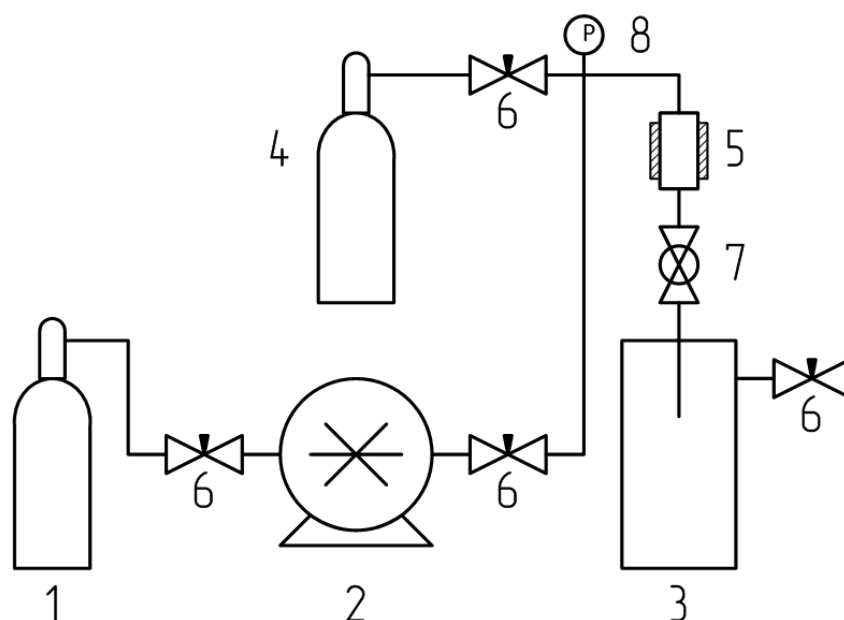


Рисунок 3. Схема установки для проведения процесса RESS: 1 - баллон CO_2 ; 2 - насос высокого давления; 3 – камера диспергирования с атмосферным давлением; 4 - баллон N_2 ; 5 - камера суспензирования с нагревательной рубашкой и термопарой; 6 – кран игольчатый; 7 – кран шаровой; 8 – манометр.

Установка для диспергирования углеродных нанотрубок оснащена камерой суспензирования с нагревательной рубашкой 5 для суспензирования трубок объемом 25 см^3 , к которой подключен насос высокого давления 2, камерой диспергирования 3 объемом 500 см^3 с распылительным соплом, в которой происходит распыление углеродных нанотрубок.

Навеску углеродных нанотрубок весом 150 мг помещали в камеру суспензирования 5, затем нагнетали CO_2 (давление 50-300 бар) с помощью насоса высокого давления 2, в случае

азота подавали в камеру суспензирования путем прямого соединения камеры с баллоном 4, поэтому давление (50-150 бар) регулировали перекрытием крана 6, разделяющего систему, а максимальное давление было равно равновесному давлению в баллоне. После выдерживали в сверхкритическом флюиде (CO_2 или N_2) в течение 30 мин. Температура в сосуде поддерживали в разных опытах в диапазоне 40 – 100 °С. Открытием крана 7 распыляли суспензию ОУНТ в сверхкритическом флюиде в приёмный сосуд атмосферного давления 3. Таким образом получали «расширенные» ОУНТ.

Многократная обработка ОУНТ проходила по аналогичной методике. После первого цикла обработки нанотрубки снова помещали в камеру суспензирования 4 и проводили вторичную обработку.

2.2.2 Обработка ультразвуком

Для создания композита полимера с ОУНТ методом сверхкритического антирастворителя или гидрокоагуляционным методом предварительно готовили суспензию ОУНТ в растворе полимера. Для этого навеску ОУНТ добавляли в раствор полимера. Обработка проходила в 2 этапа. На первом этапе растворяли полиуретан в растворителе и выдерживали в течение нескольких часов в ультразвуковой бане (125 Вт) для увеличения скорости растворения ТПУ в растворителе. На втором этапе получали суспензию добавлением ОУНТ с последующей обработкой ультразвуком (мощность 200 Вт) в течение 10 мин.

2.3 Получение композитов методом сверхкритического антисольвентного осаждения

В опытах SAS и при создании композита полимера с углеродными нанотрубками предварительно готовили раствор ТПУ в различных органических растворителях. Концентрация полимера в растворе составляла 10, 25, 46 и 50 г/ л. При получении композита к раствору полимера добавляли разные количества углеродных нанотрубок: от 0.005 до 5 % от массы полимера.

На рисунке 4 представлена блок-схема установки для проведения процесса SAS.

Осаждение композита с ОУНТ проводили следующим образом: растворяли полиуретан в растворителе с заданной концентрацией, для увеличения скорости растворения использовали ультразвуковую ванну (мощность 125 Вт). После добавляли к полученному

раствору заданное количество ОУНТ и обрабатывали получаемую суспензию ультразвуком мощностью 200 Вт в течение 10 мин. В установке задавали параметры давления с помощью автоматического регулятора давления 13, температуры с помощью нагревателей 5,9 и потока сверхкритического диоксида углерода с помощью насоса CO_2 . С помощью жидкостного насоса 7 подавали растворитель и проводили распыление 5 мл растворителя с заданной объемной скоростью в осадительный сосуд 8 для уравнивания состава флюида в сосуде. За растворителем сразу подавали суспензию с ОУНТ и ТПУ из сосуда 6 на насос 7 и проводили распыление с той же скоростью. Нужно отметить, что суспензию обрабатывали дополнительно в ультразвуковой бане в процессе подачи на насос 7. После распыления суспензии подавали дополнительные 15 мл растворителя с целью промывки рабочей линии от насоса 7 до распылительной форсунки 12. После распыления растворителя в осадительный сосуд 8 поступал только СК- CO_2 в течение 1 ч для промывки от остаточного растворителя из продукта. Затем останавливали поток диоксида углерода и с помощью регулятора давления 13 осуществляли плавный сброс давления до атмосферного. Полученный композит извлекали из сосуда 8 с использованием встроенной в него корзины 10.

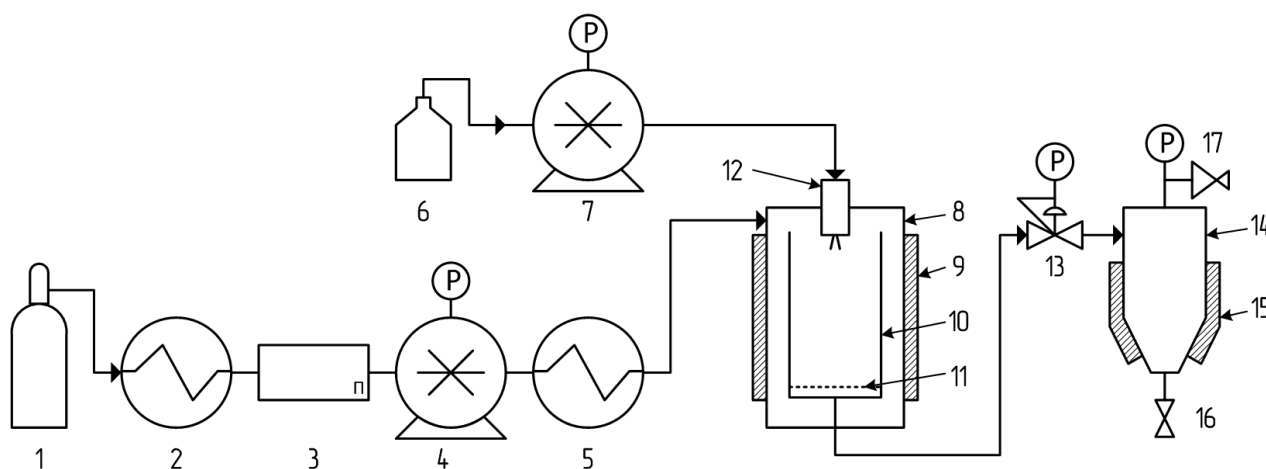


Рисунок 4. Схема установки для проведения сверхкритического антисольвентного осаждения: 1- источник CO_2 ; 2- охлаждающий теплообменник; 3- расходомер Кориолиса; 4- насос CO_2 ; 5 – нагреватель CO_2 ; 6 – раствор микронизируемого вещества; 7 – насос для подачи микронизируемого вещества; 8 – осадительный сосуд высокого давления; 9 – нагревательная рубашка с термопарой; 10 – корзина; 11 – фильтр; 12 – распылительная форсунка; 13 – автоматический регулятор давления; 14 – циклонный сепаратор; 16 - сливной кран; 17 – ручной регулятор давления

Опыты по исследования влияния технологических параметров процесса сверхкритического антирастворителя проводили при фиксированных параметрах:

температуре 40°C, скорости потока CO₂ 50 г/мин и давлении 100, 150 и 200 бар. Скорость потока раствора составляла 1 и 2 мл/мин. Диаметр сопла составлял 100, 150 и 200 мкм.

Дальнейшую наработку порошка композитов проводили при давлении 150 бар, температуре 40 °C, скорости потока раствора 1 мл/мин, скорости потока CO₂ 50 г/мин, диаметре сопла 200 мкм. Концентрация полимера в растворе составляла 46 г/ л. В качестве растворителя использовали ДМСО и НМП.

2.4 Приготовление образцов сравнения коагуляционным методом

Для сравнения механических характеристик и проводимости композитов была приготовлена серия образцов сравнения, полученных коагуляционным методом.

К предварительно приготовленному раствору ТПУ в ДМСО с концентрацией 46 г/л добавлялись навески ОУНТ так, чтобы полученные композиты ТПУ/ОУНТ имели содержание углеродных нанотрубок: 0,05%; 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0% мас. Для уточняющих экспериментов также были приготовлены композиты с концентрацией ОУНТ 0,025%; 0,75%, 2,0%; 5,0% мас. После этого суспензия ОУНТ в растворе ТПУ гомогенизировали с использованием иммерсионной мешалки в течение 10 минут. Затем в течение 45 минут ОУНТ диспергировались в суспензии ТПУ с использованием ультразвукового диспергатора (Branson Sonifier 450) с мощностью 200 Вт, после чего суспензию выливали в сосуд с дистиллированной водой (с объемным отношением суспензия/вода, равном 1/15), при этом происходило мгновенное выпадение губчатого осадка. Полученный осадок промывали дистиллированной водой для удаления следов растворителя (не менее трех раз), высушивали, замораживали и измельчали (в замороженном состоянии) до состояния порошка. Для исследования композитов методом спектроскопии импеданса в ячейке типа «коин-селл» порошок композита спрессовывали в форме диска диаметром 14 мм и толщиной 0,5 мм.

2.5 Получение образцов для измерения механических свойств методом горячего прессования

Образцы для измерения механических характеристик были получены с помощью метода горячего прессования. В качестве исходных материалов использовали композиты, полученные методом сверхкритического антирастворителя (SAS) и растворным методом, гранулированные полимеры и полимеры, после проведения микронизации. В качестве пресс-формы использовали силиконовый лист с полостью, вырезанной в форме лопатки. В полость засыпали прессуемый материал и накрывали силиконовый лист с двух сторон алюминиевой

фольгой. Температура прессования составляла 200 °С. Прессуемые материалы находились под давлением в течение 15 мин при температуре прессования и далее до остывания пресса.

2.6 Физико-химические методы исследования исходных полимеров и полученных композитов

Для изучения свойств полученных композитов и обработанных ОСУНТ использовались методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), спектроскопия импеданса, терагерцовая спектроскопия (ТГц).

2.7 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) (Ni-фильтр, LYNXEYE детектор, геометрия на отражение). Съёмку проводили с использованием Cu K α . излучения (ср. длина волны $\lambda=1,54183$ Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 40 мА. Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3 - 50^\circ$, шаг по 2θ $0,01^\circ$, скорость регистрации спектров $1^\circ/\text{мин}$.

2.8 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопией предварительно подготовили срез с лопатки композита методом ультрамикротомии. Для этого использовали ультрамикротом фирмы Reichert-Jung (Германия). Толщина среза составляла 100 нм. Исследование образцов методом ПЭМ проводили на приборе JEOL JEM 2100 F/Cs, снабженном анализатором спектров энергетических потерь электронов (EELS), а также корректорами хроматических aberrаций (Cs).

2.9 Сканирующая электронная микроскопия

Электронные микрофотографии поверхностей образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе «NVision» производства фирмы Carl Zeiss (Германия) с ускоряющим напряжением 1 кВ с использованием золотого напыления по стандартной методике. Образец наносили на двухсторонний углеродный электропроводящий скотч,

наклеенный на медно-цинковый столик. Затем методом плазменного напыления наносили тонкую (~15-20 нм) пленку золота, обеспечивающую требуемую электропроводность их поверхности. Напыление производилось на установке Quorum Q150R ES в вакууме. После этого столик с образцом помещали в камеру микроскопа и вакуумировали. Для достижения предельного разрешения в вакуумной камере, в которую помещали образцы, давление доводили до значения менее 5×10^{-6} мбар.

2.10 Сканирующая атомно-силовая спектроскопия

Характеризация ОУНТ была проведена с использованием метода АСМ в режиме рельефа на приборе Ntegra Prima, NT-MDT. Для проведения исследования приготавливали разбавленные суспензии ОУНТ в деионизованной воде с добавлением додецилсульфата натрия по стандартной методике с ультразвуковой обработкой и последующим центрифугированием. Пробы для АСМ готовили путём разбавления первоначальных дисперсий примерно в 1000 раз и наносили их на атомно-гладкие подложки из монокристалльного кремния. Для каждого образца по полученным микроскопией изображениям производили измерения диаметра и длины для выборки не менее чем 300 нанообъектов. Полученные массивы данных для всех образцов суспензий удовлетворительно аппроксимируются функциями плотности вероятности нормально-логарифмического распределения со среднечисленными диаметром и длиной.

2.11 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния получали на фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с модулем комбинационного рассеяния Ram II. Образцы возбуждали линией 1064 нм Nd:YAG-лазера с максимальной выходной мощностью 500 мВт, спектры регистрировали германиевым детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектральное разрешение составляло 1 см^{-1} . Для уменьшения статистической ошибки каждый спектр рассчитывали путем усреднения 128 спектрограмм. Обработку полученных спектров проводили с помощью программного обеспечения “Fityk версия 1.3.1”.

2.12 Механические характеристики

Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 5969. Использовали скорость удлинения 5 мм / мин в соответствии с ISO 527. Поскольку вдоль измерительной длины образцов было выбрано несколько зон измерения, интеграция контактного экстензометра была невозможна; контактный экстензометр также может вызвать короткое замыкание. Измерения растяжения проводили с использованием системы корреляции цифровых изображений (DIC) LIMESS (Correlated Solutions, США). Для захвата изображения использовали 5-мегапиксельные камеры. Перед тестированием образцы были покрыты пятнами с помощью аэрозольной краски. Программное обеспечение VIC - 3D использовали для анализа изображений и расчета фактической деформации посредством измерения поверхностного поля.

2.13 Спектроскопия импеданса

Для изучения механизмов проводимости ТПУ/ОУНТ композита и нахождения порога перколяции использовали метод спектроскопии импеданса. Порошок композита спрессовывали в форме диска диаметром 14 мм и толщиной 0,5 мм. Спрессованные в виде дисков композиты помещали в ячейку типа «коин-селл». Отклик импеданса измеряли при амплитуде напряжения 200 мВ в диапазоне частот 1 Гц – 1 МГц. Все измерения проходили на потенциостате-гальваностате VMP3 Bio-Logic.

2.14 Терагерцовая спектроскопия

Для оценки эффективности экранирования материала терагерцовой спектроскопией были приготовлены набор образцов в виде диска толщиной 0.07–0.5 мм и диаметром около 1 см. Слой закрепляли внутри латунного кольца между двумя растянутыми полиэтиленовыми пленками толщиной 8 мкм. ТГц спектры были измерены с помощью коммерческого временного спектрометра TeraView TPS 3000. Измерения проводились в диапазоне $\nu = 0,2 - 255 \text{ см}^{-1}$ с шагом $0,2 \text{ см}^{-1}$ и при комнатной температуре.

Глава 3. Влияние параметров процесса RESS на эффективность диспергирования нанотрубок

Главным недостатком традиционных методов получения композитов связаны с необходимостью удаления органических растворителей из конечного продукта. В случае СКФ технологий есть возможность решения данной проблемы наиболее эффективным образом. Если СКФ используется в качестве растворителя, то удаление его происходит при сбросе давления за счёт перехода флюида в газовую фазу.

В открытых литературных источниках нет информации о методике, которая сочетала бы эффективное диспергирование УНТ методом RESS с последующим диспергированием суспензии полимер - углеродные нанотрубки методом SAS для получения композита с равномерным распределением нанотрубок по всему объему полимера при минимальном их количестве.

Впервые совместное использование двух сверхкритических методов RESS и SAS представлено в этой работе.

На первом этапе работы найдены и исследованы режимы диспергирования углеродных нанотрубок методом RESS. Проведено исследование влияние количества циклов обработки УНТ метод RESS и использование флюидов различной природы. Определены эффективные параметры обработки для деагломерации нанотрубок. Исследование проводились совместно с Воробьем А.М., Дышиным А.А., Устиновичем К.Б и др.

3.1 Диспергирование углеродных нанотрубок методом RESS

Задача диспергирования (деагломерации) нанотрубок методом RESS требует исследования влияния технологических параметров процесса, проводимого с учетом исходных характеристик нанотрубок.

Характеристики ОУНТ, такие как длина, хиральность, диаметр, наличие дефектов и т.д. могут значительно различаться. Эти характеристики существенно влияют на проведение процесса RESS и характеристики получаемого продукта. Свойства ОУНТ зависят от условий синтеза и множества параметров, включая используемый катализатор и другие факторы. Учитывая разнообразие структур ОУНТ, для разработки эффективного процесса обработки с использованием RESS необходимо исследовать влияние как характеристик самих нанотрубок,

так и параметров процесса на эффективность диспергирования. Для проведения исследований были выбраны широкодоступные однослойные ОУНТ «OCSiAl» (Россия) и «HiPco» (Индия).

В ходе работы было проведено систематическое исследование, в котором рассматривались различные факторы, такие как тип трубок, тип СК флюида и термодинамические параметры процесса — давление и температура на диспергируемость нанотрубок.

Одним из наиболее удобных способов оценить эффективность диспергирования — определение кратности увеличения удельного объёма ОУНТ после процесса RESS. Удельный объём определяется как отношение насыпного объёма к массе ОУНТ. Для исследований влияния типа флюида на эффективность диспергирования использованы СК- N_2 и СК- CO_2 в широком интервале температур (от 40 °C до 100 °C) и давлений (от 50 бар до 300 бар). Для сверхкритического CO_2 критические параметры составляют 74 бара, 31°C, для сверхкритического азота - 34 бара, -147°C.

Можно видеть, что после обработки нанотрубок их объём существенно возрастает. На рисунке 5 представлены изображения одной и той же массы однослойных ОУНТ до и после обработки RESS, что служит наглядным доказательством высокой эффективности диспергирования нанотрубок с использованием данного метода.



Рисунок 5. Внешний вид порошка ОУНТ (~ 1г) до (слева) и после (справа) RESS-обработки.

На рисунке 6 представлены значения кратности увеличения удельного объёма ОУНТ в зависимости от флюида и условий процесса RESS по сравнению с исходными ОУНТ.

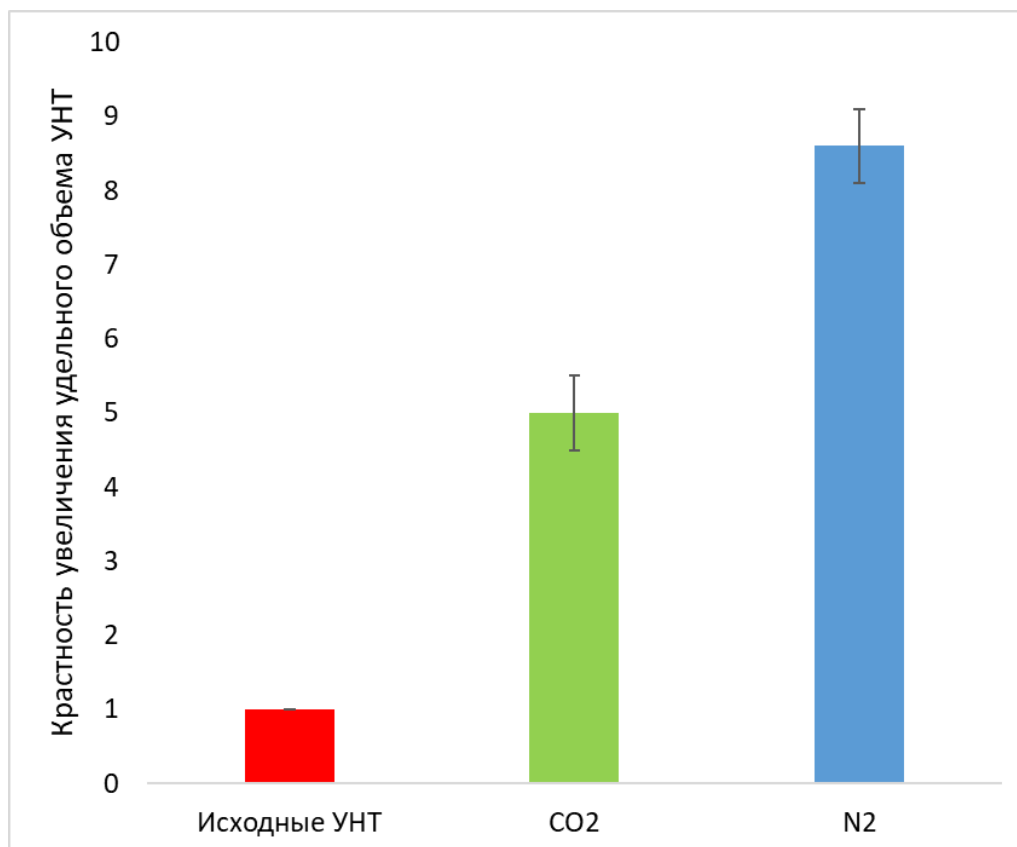
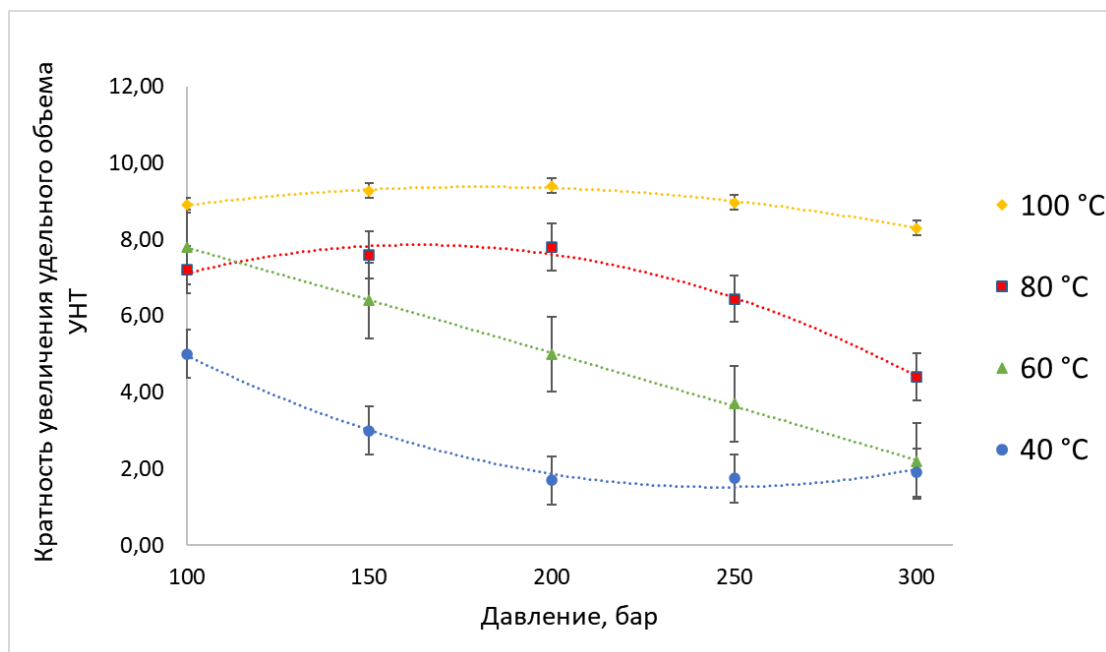
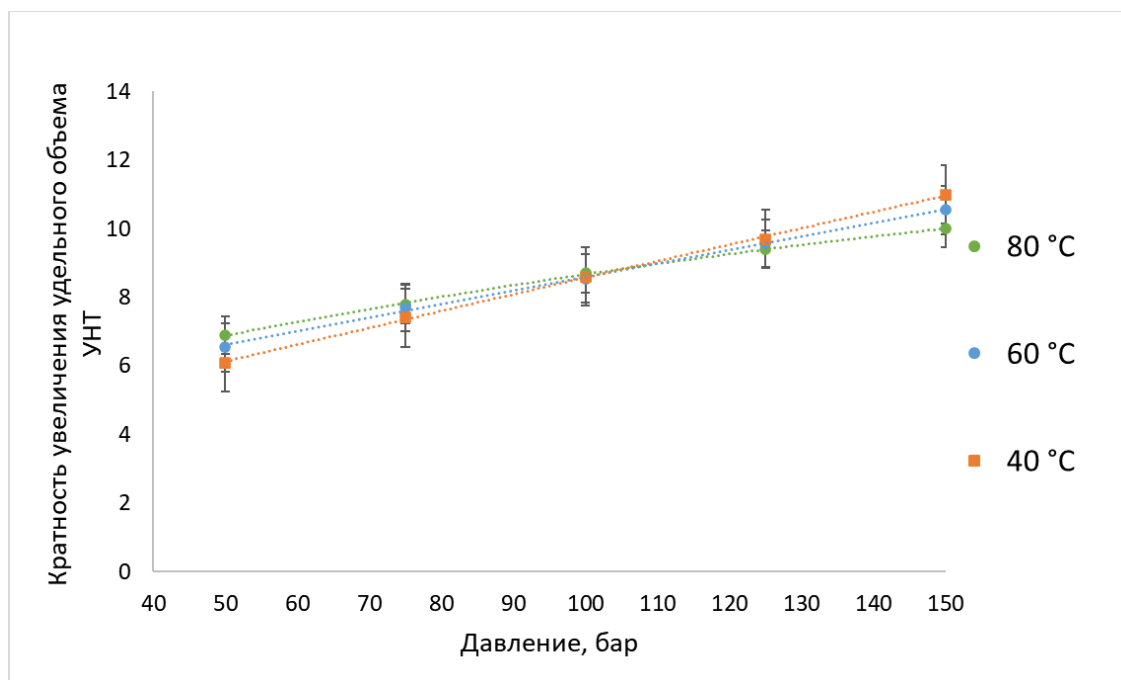


Рисунок 6. Увеличение удельного объема ОУНТ после RESS-обработки (100 бар, 40 °С) с использованием CO₂ и N₂.

В зависимости от условий, в которых происходит диспергирование, увеличение удельного объёма нанотрубок может варьироваться в широких пределах. На рисунке 7 показаны зависимости удельного увеличения нанотрубок (типа OCSiAl) от условий проведения процесса RESS.



А

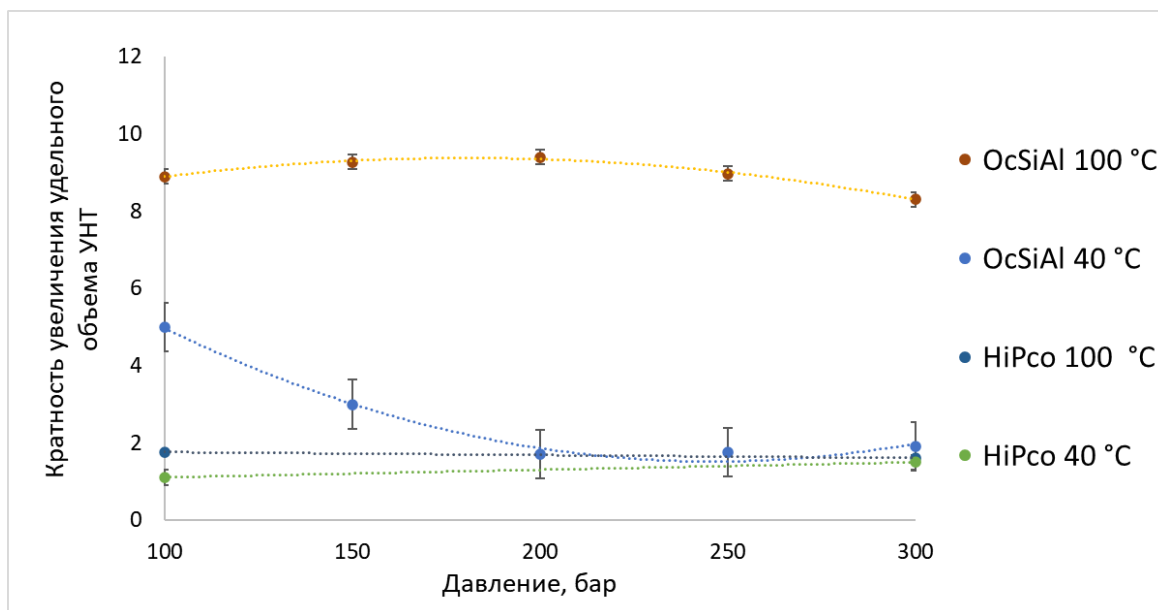


Б

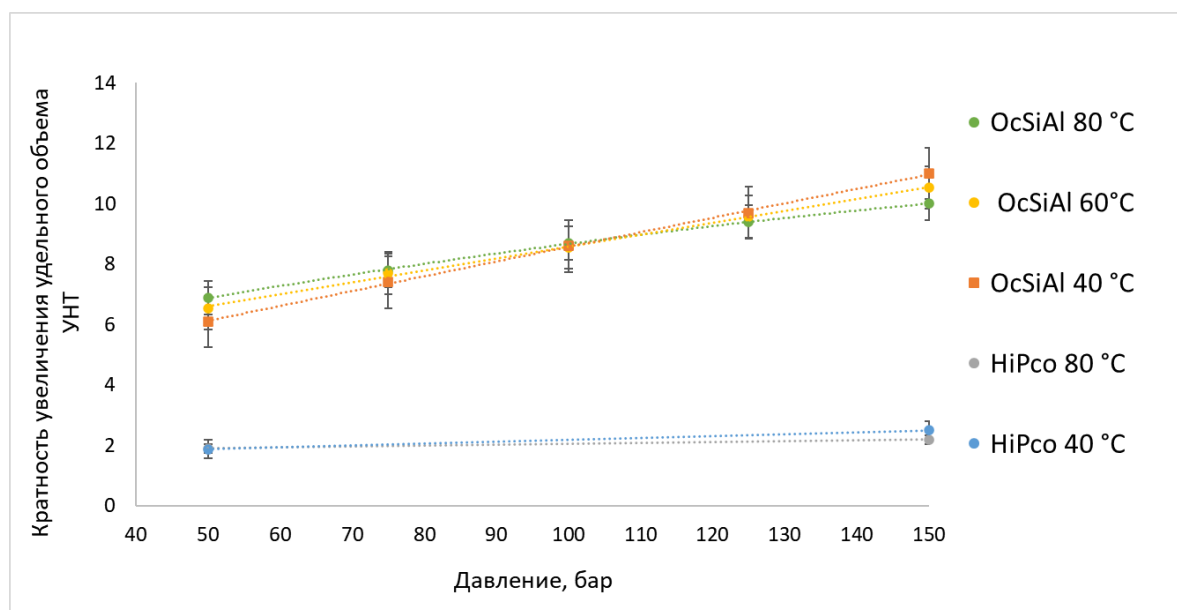
Рисунок 7. Кратность увеличения объёма ОУНТ типа OCSiAl после RESS-обработки с использованием CO_2 (А) и N_2 (Б) при разных условиях

Из графиков видно, что характер влияния параметров состояния флюида на кратность увеличения удельного объема для двух флюидов, N_2 и CO_2 различен.

Аналогичные эксперименты были проведены с ОУНТ (типа HiPco). Полученные графики зависимости удельного увеличения ОУНТ от условий проведения процесса RESS, приведены в сравнении с нанотрубками типа OCSiAl (рисунок 8).



А



Б

Рисунок 8. Сравнение кратности увеличения объёма ОУНТ типа OCSiAl и HiPco после RESS-обработки с использованием CO₂ (А) и N₂ (Б) в зависимости от температуры и давления процесса.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что увеличение объема ОУНТ (HiPco) после RESS обработки не является уникальным и повторяет закономерности,

полученные для ОУНТ «OCSiAl». Все тенденции влияния параметров процесса RESS для ОУНТ HiPco повторяются для OCSiAl.

Применение азота в качестве флюида позволяет достичь большего увеличения удельного объема ОУНТ, по сравнению с СК CO₂. Для образцов, полученных в результате обработки сверхкритическим флюидом азота, температура не оказывает значительного влияния на степень увеличения объема. Однако, увеличение давления приводит к более значительному росту объема как при 40 °С, так и при 80 °С. Зависимости эффективности диспергирования от температуры и давления при RESS-обработке в случае с СК CO₂ значительно отличаются от аналогичных зависимостей для образцов, полученных в азоте. Увеличение давления в случае с СК CO₂, наоборот, несколько снижает кратность увеличения объема, в то время как повышение температуры при постоянном давлении приводит к её увеличению. В случае с ОУНТ OCSiAl были выявлены аналогичные закономерности, касающиеся влияния различных параметров на изменение объема нанотрубок. Это может указывать на то, что механизмы RESS-обработки для ОУНТ, полученных разными способами, могут быть аналогичными.

Можно предположить, что в случае СК- N₂ главным фактором, определяющим степень «расширения», является гидродинамика распыления. Чем больше давление, с которым выдерживается СК-суспензия, тем больше разница давлений при распылении в сосуд, находящийся при атмосферном давлении. Это приводит к более сильному расклинивающему эффекту при расширении. ОУНТ, в которые проникает флюид, разрываются струями выходящего газа при распылении. Чем больше разница давлений, тем эффективнее происходит разделение агломерированных ОУНТ. Это подтверждается тем, что существует прямая зависимость между давлением обработки суспензии и увеличением объема. Также стоит отметить, что эффект не зависит от температуры.

Очевидно, что для CO₂ зависимости имеют более сложный характер и в случае углекислоты процессом управляют другие факторы.

Основным отличием в механизме RESS двух флюидов является то, что в случае СК N₂ не происходит образование системы «жидкость-газ», тогда как в случае CO₂ может происходить частичное образование конденсированной фазы. Это может быть связано с тем, что одним из этих факторов является фазовое состояние CO₂ в ходе расширения. Условия выдержки суспензии (75 – 300 бар, 40 – 80°С) довольно близки к критическим параметрам CO₂ (74 бара, 31°С) в отличие от азота (34 бара, -147°С). При резком сбросе давления, а следовательно, при резком расширении флюида, из CO₂ может переходить не в однофазную-газовую среду, а в двухфазную систему, содержащую и конденсированную, и газовую фазы. Образование двухфазной системы в случае CO₂ должно уменьшать эффективность

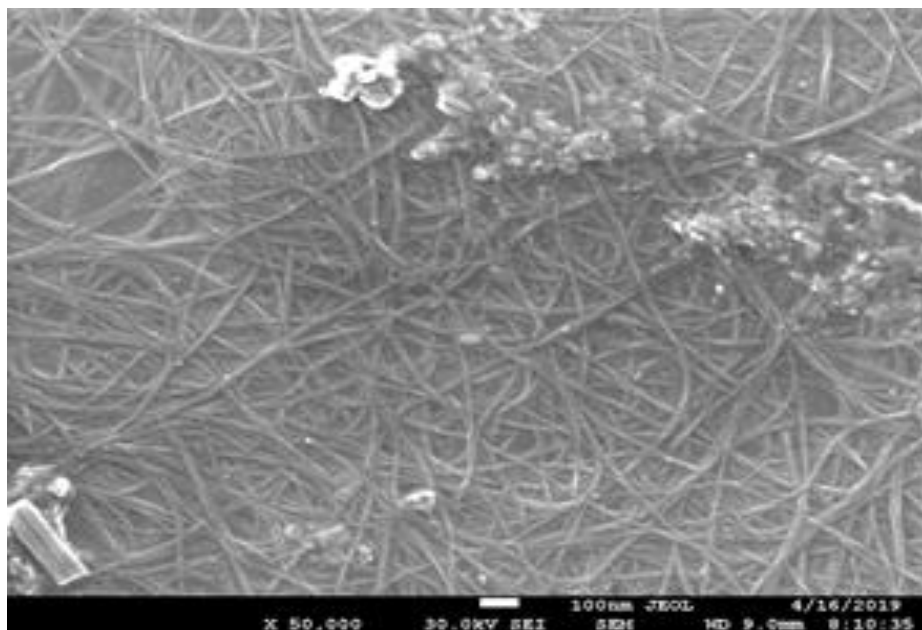
диспергирования ОУНТ, поскольку возникающие при этом капиллярные эффекты способствуют схлопыванию пор и агломерации трубок. Доля конденсированной фазы будет тем выше, чем больше плотность исходного распыляемого флюида. Эти предположения соответствуют наблюдаемым тенденциям: плотность флюида увеличивается при изотермическом повышении давления и падает при изобарическом повышении температуры. Это объяснение носит гипотетический характер, но хорошо объясняет наблюдаемые результаты.

Однако, следует отметить, что несмотря на сходство механизма RESS-диспергирования в случае двух типов ОУНТ, наблюдается и существенное различие: абсолютные значения кратности увеличения объёма ОУНТ после RESS заметно отличаются. Так, максимальное увеличение объёма, достигаемое для обоих типов ОУНТ при 150 бар и 40 °C в азоте, для ОУНТ OCSiAl составляет 11, тогда как для HiPco – 2,5. Для CO₂ разница также существует: RESS-обработка при 100 бар и 100 °C для OCSiAl приводит к увеличению объёма в 8,9 раз, для HiPco – в 1,8 раз. Одной из возможных причин такого отличия в абсолютных значениях увеличения объёма ОУНТ после RESS для разных типов ОУНТ может быть существенное (более чем в 10 раз) различие в исходной насыпной плотности ОУНТ: у OCSiAl – 18 г/л, у HiPco – 200 г/л. Вероятно, такие отличия могут быть обусловлены также различными способами получения ОУНТ, в частности, зависеть от природы используемого катализатора и степени очистки от катализатора перед проведением диспергирования RESS, а также от степени спутанности и переплетённости нанотрубок.

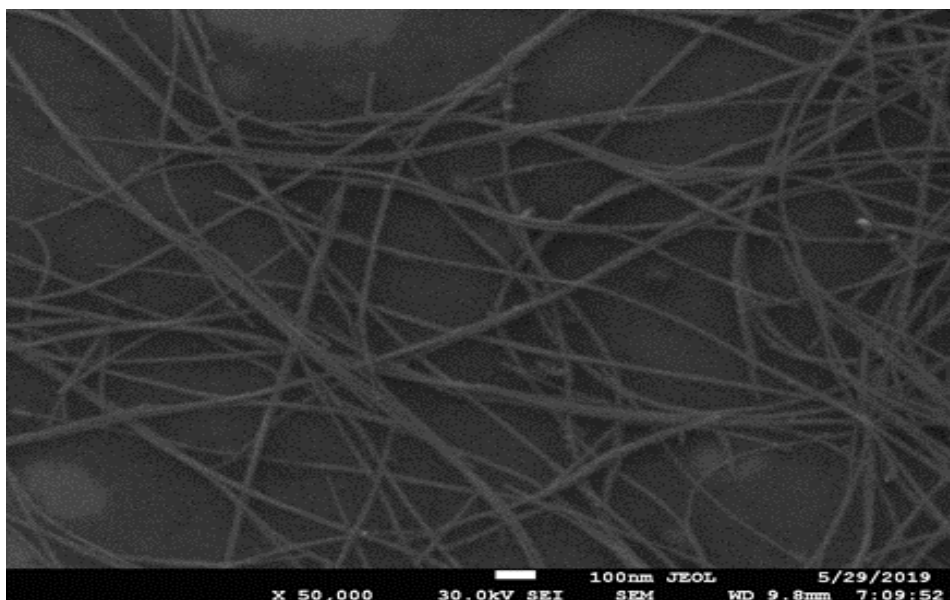
Нужно отметить, что тенденции влияния параметров схожи для разных флюидов, а абсолютные значения отличаются.

Результаты увеличения удельного объема ОУНТ, коррелируют с результатами СЭМ и других методов. СЭМ метод позволяет качественно определить, что плотность нанотрубок уменьшается.

На СЭМ снимках (рисунок 9) видно, что расстояния между трубками увеличились.



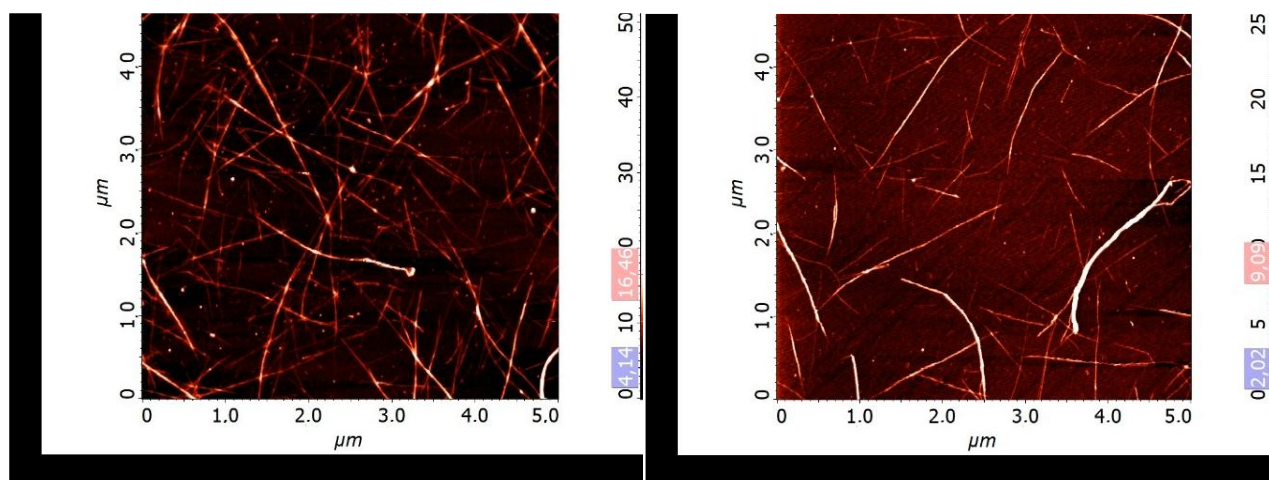
А



Б

Рисунок 9. СЭМ фотографии ОУНТ до (А) и после (Б) RESS-обработки CO_2 при давлении 75 бар и 80°C .

Исследование нанотрубок сканирующим атомно-силовым микроскопом (АСМ) показало, что в результате обработки размер агрегатов становится меньше более чем в два раза и достигает примерно 2,5 нм. Средняя длина нанотрубок сокращается с 2200 до 970 нанометров. Отношение длины к диаметру уменьшается с 415 до 388. (рисунок 10)



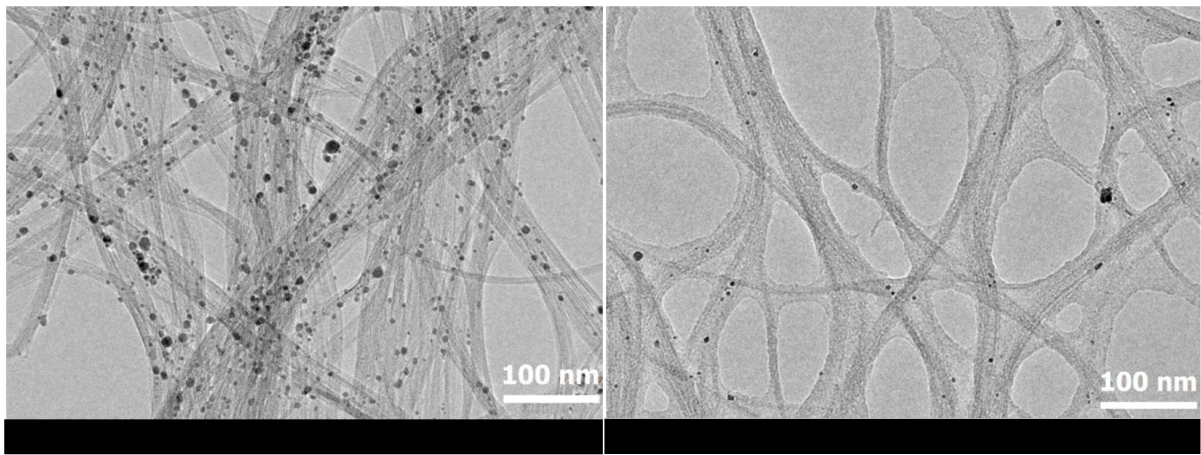
А

Б

Рисунок 10. АСМ фотографии ОУНТ до (А) и и после (Б) RESS-обработки CO_2 при давлении 75 бар и 80°C .

Исследование методом ПЭМ показало (рисунок 11), что в образцах нанотрубок содержится большое количество аморфного углерода, так как на стенках трубок наблюдаются шероховатости, комки и множество вихрей, изображения нечеткие. Также внутри трубок наблюдаются сферические частицы диаметром несколько нанометров. Элементный анализ показал (рисунок 12), что эти частицы являются остатками железного катализатора, которые использовались при синтезе нанотрубок. Как видно, сферические точки состоят преимущественно из железа с примесью углерода и кислорода, вероятно, включений фаз карбида и оксидов железа.

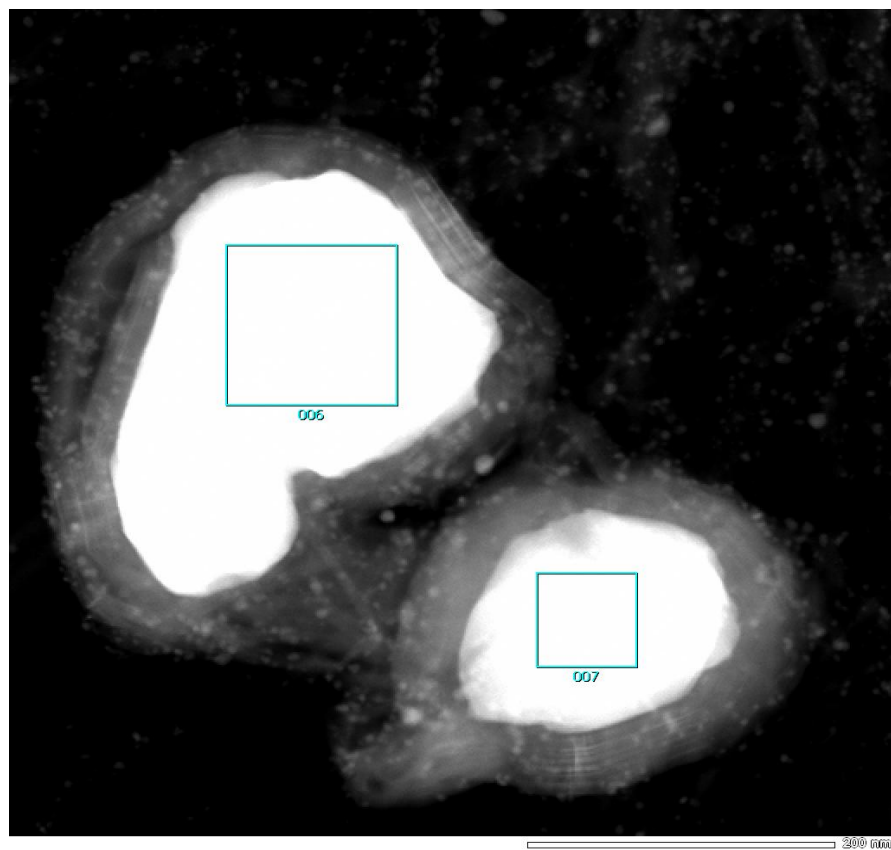
Также на ПЭМ изображениях не наблюдаются явные различия в структуре нанотрубок до и после обработки, что демонстрирует отсутствие увеличения количества дефектов нанотрубок после обработки. На изображениях также видно, что необработанные нанотрубки собраны в агломераты, содержащие от 5 до несколько десятков нанотрубок, а агломераты обработанных ОУНТ, содержат от 2 до 10-15 нанотрубок.



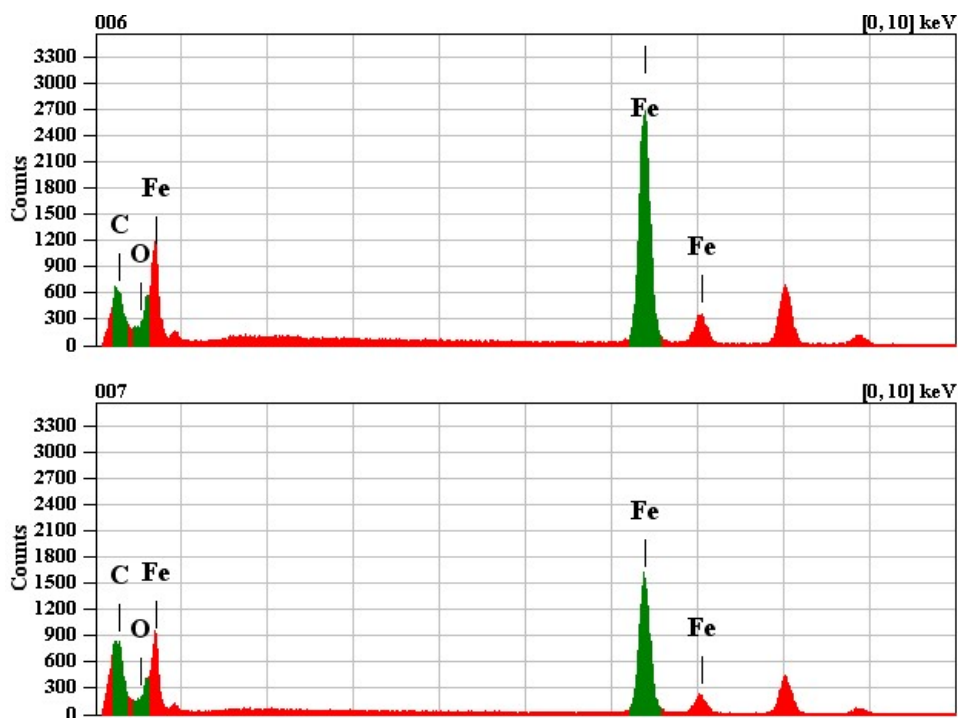
А

Б

Рисунок 11. ПЭМ фотографии ОУНТ до (А) и и после (Б) RESS-обработки CO_2 при давлении 75 бар и 80°C .



А



Б

Рисунок 12. Элементный анализ сферических включений, регистрируемых в ПЭМ-изображениях трубок. А – Контрастный снимок ПЭМ с локализацией точек элементного анализа. Б – данные элементного анализа методом EDX.

По приведенным данным можно сделать вывод, что обработка методом RESS приводит к увеличению расстояния между нанотрубочками, уменьшает количество сцеплений между трубками (агрегатов). Таким образом, материал становится более рыхлым, что приводит к увеличению размера пор и их количества. Из данных АСМ и СЭМ следует, что обработка нанотрубок методом RESS приводит к значительному снижению степени агломерации ОУНТ. Эффективность диспергирования ОУНТ связана с тем, что флюид проникает в зазоры между нанотрубками, а после резкого сброса давления флюид переходит в газовое состояние, резко увеличивается в объеме и раздвигает/отрывает трубки друг от друга (расклинивающий эффект).

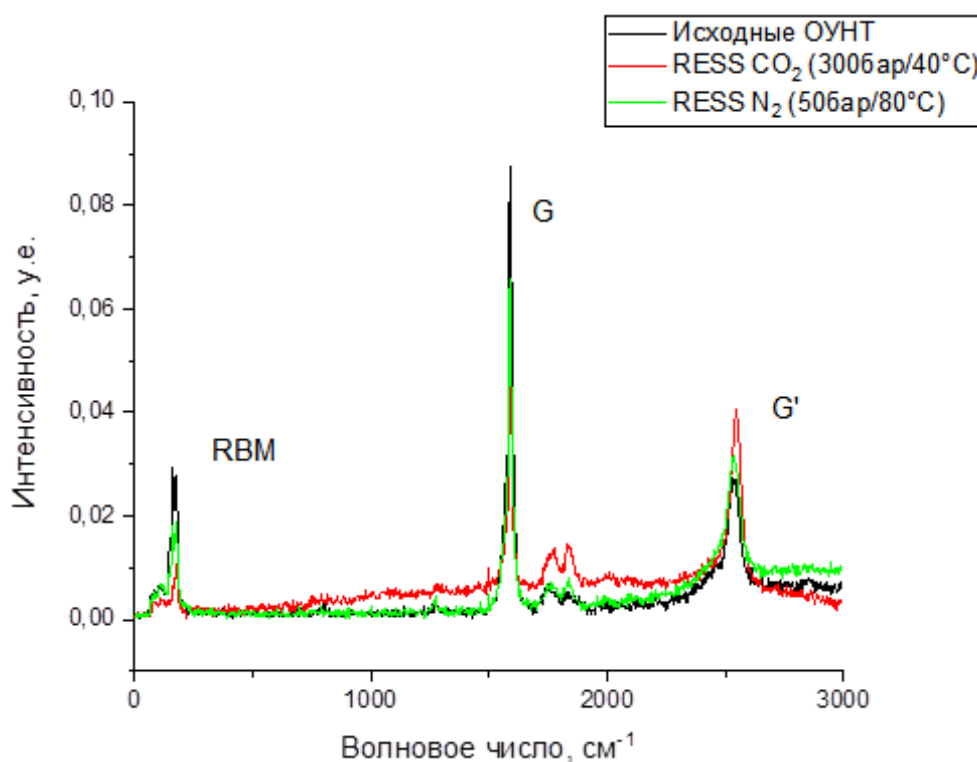
Наиболее эффективные параметры процесса RESS для диспергирования углеродных нанотрубок являются использование сверхкритического азота при давлении 150 бар и 40°C.

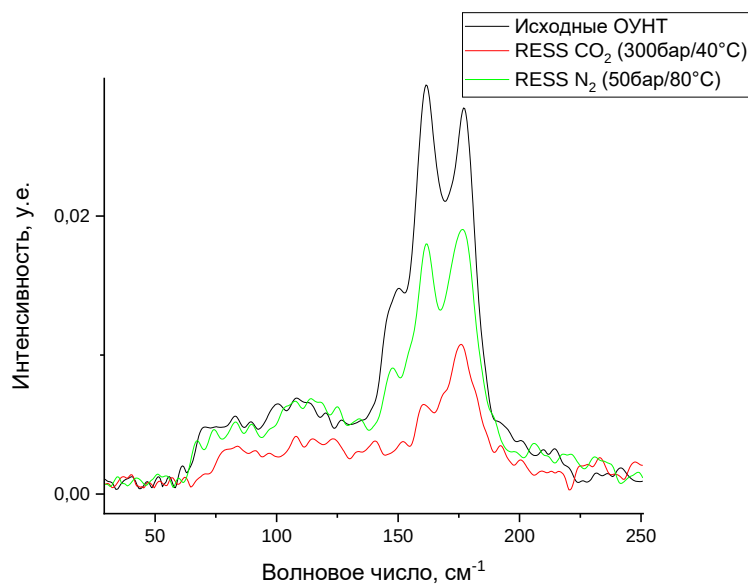
3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния ОУНТ

Сканирующая электронная микроскопия является точечным методом, и, анализируя микрофотографии, часто качественно сложно судить об эффективности диспергирования УНТ. Другой метод, дающий полуколичественное представление о степени деагломерации УНТ после RESS, — спектроскопия комбинационного рассеивания (КР-спектроскопия) или Рамановская спектроскопия, которая является широкодоступным и часто применяемым методом исследования углеродных материалов, и одним из наиболее точных методов определения физико-химических характеристик УНТ.

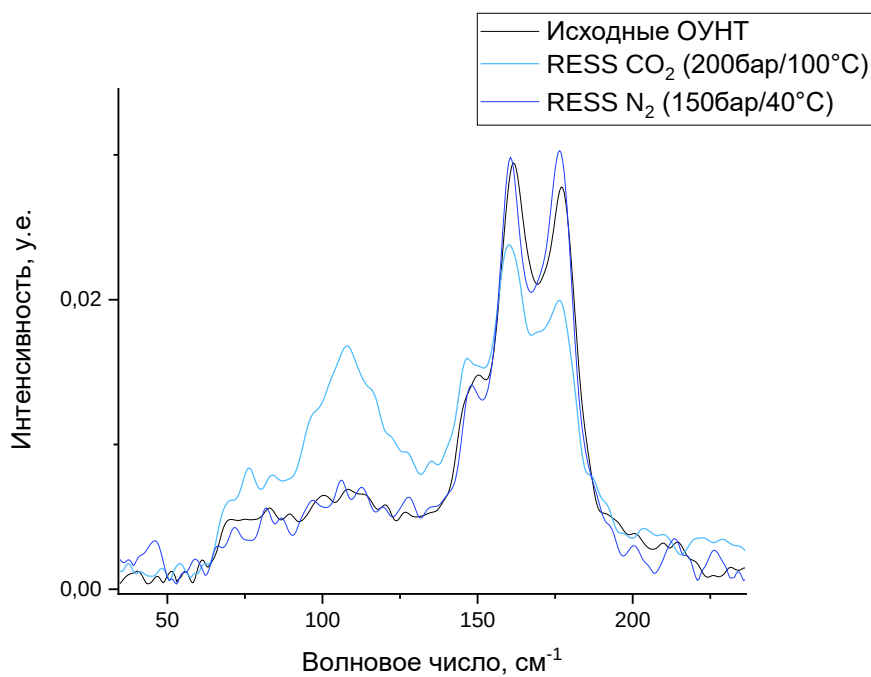
Наиболее значимыми областями частот, характеризующими состав и структуру ОУНТ являются: радиальные «дыхательные» частоты или радиальная «дышащая» мода (RBM - radial breathing mode) ($140\text{--}200\text{ см}^{-1}$), которые соответствуют радиальным колебаниям, и тангенциальные моды G ($1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$), связанные со смещением сегментов [159; 160].

Проведено исследование ОУНТ до RESS-обработки и после обработки. Спектры КР суспензий порошков ОУНТ до и после RESS, которые показали худшие и лучшие результаты, приведены на рисунке 13.





Б



В

Рисунок 13. КР спектр ОУНТ «OCSiAl» до обработки и после обработки методом RESS. А-весь спектр, Б и В- область RBM моды. Черная линия – не обработанные нанотрубки. Красная - RESS- обработка СК-CO₂ при 300 бар и 40°C. Зеленая- RESS- обработка СК- N₂ при 50 бар и 80°C. Голубая - RESS- обработка СК-CO₂ при 200 бар и 100°C. Синяя- RESS- обработка СК- N₂ при 150 бар и 40°C

Для детального анализа полученных спектров была проведена аппроксимация «дышащих» мод двумя функциями Гаусса [161] (рисунок 13 Б, В). Очевидно, что в области

RBM наблюдаются перекрывающихся полосы. Процедура разделения перекрывающихся спектральных полос и их аппроксимация была подробно описана ранее [162, 163]. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1.

Две наблюдаемые полосы при ~ 161 и ~ 177 см^{-1} отвечают радиальным дышащим модам УНТ. Частоты RBM в агломератах нанотрубок смещаются в высокочастотную область, так что соотношение частот в агломератах к их значениям в индивидуальных трубках составляет $\sim 1,1$ [164], что наблюдается для всех образцов таблице 3. По соотношению интегральных интенсивностей этих пиков $I(\nu=161 \text{ см}^{-1})/I(\nu=177 \text{ см}^{-1})$ можно качественно оценить степень деагломерации трубок и содержание индивидуальных трубок. Низкочастотный вклад RBM относится к индивидуальным углеродным нанотрубкам, высокочастотный вклад – к агрегированным нанотрубкам. По результатам таблицы 3, можно приближено оценить распределение изолированных трубок и их агломератов, так степень диспергирования ОУНТ в результате RESS-обработки СК- CO_2 при 300 бар и 40 °С составляет 18%, а при более высокой температуре составляет 55%. Ухудшение диспергирования из СК- CO_2 при температурах вблизи критической точки связано, как было обсуждено в предыдущем разделе, с возможностью образования двухфазной системы (конденсированная фаза-газ) при сбросе давления и возникновению капиллярных эффектов. Видно, что при повышении температуры этот эффект снижается. Наибольшее количество индивидуальных нанотрубок получается при обработке методом RESS из СК- N_2 при 150 бар и 40°С и составляет 61%

Таблица 3. Данные аппроксимации RBM моды

	Условия диспергирования	$\nu_{\text{max1}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{max2}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{max2}}/\nu_{\text{max1}}$	$N_i, \%$	$N_a, \%$
Исходные УНТ	-	161,7	177,0	1,09	49±1	51±1
RESS	СК- CO_2 (300бар/40°С)	160,6	176,2	1,10	18±1	82±1
	СК- CO_2 (200бар/100°С)	160,5	176,9	1,10	55±1	45±1
	СК- N_2 (150бар/40°С)	160,8	176,6	1,10	61±1	39±1
	СК- N_2 (50бар/40°С)	162,2	176,4	1,09	51±1	49±1

ν_{maxi} – положение максимумов вкладов после аппроксимации RBM моды, см^{-1} . N_i и N_a – распределение изолированных трубок и их агломератов, %.

Необходимо отметить, что оценка степени деагломерации по данным КР-спектроскопии коррелирует с данными измерения удельного объёма УНТ. Наибольшая

степень деагломерации совпадает с увеличением кратности удельного объема при диспергировании из азота.

Можно утверждать, что обработанные нанотрубки преимущественно являются одностенными, поскольку отсутствует полоса D ($\sim 1250\text{-}1360\text{ см}^{-1}$), которая отвечает за колебания краевых атомов и растет с увеличением количества стенок и дефектов, это подтверждает и соотношение пиков G и G' ($\sim 2500\text{ см}^{-1}$) [165, 166]. Пик G' является обертоном полосы D, а соотношение пиков G и G' чувствительно к дефектам структуры. Индикатором преимущественного содержания одностенных нанотрубок является наличие RBM, так как увеличение количества слоев гасит эту моду. По моде RBM можно судить не только о том, что в исследуемом образце присутствуют одностенные УНТ, но и определить их диаметр. Так по соотношению (1) можно определить диаметр нанотрубки:

$$w_{RBM} = \frac{\alpha}{d}, \quad (5)$$

где w_{RBM} – положение низкочастотного вклада моды RBM, см^{-1} ; $\alpha = 232 \pm 10\text{ см}^{-1}\text{ нм}$ – это эмпирический фактор, d – диаметр ОУНТ, нм.

Диаметр нанотрубки, определяемый из этого соотношения, равен $1,41 \pm 0,03\text{ нм}$, что согласуется с полученными результатами методом ПЭМ и АСМ, а также с данными производителя. Диаметр нанотрубок соответствует следующим значениям хиральности – (11,10), что соответствует полупроводниковому типу проводимости. Лоренцевская форма G пика и наличие предпика G' ($\sim 1500\text{ см}^{-1}$) дополнительно подтверждает, что трубки имеют полупроводниковый тип проводимости.

3.3 Диспергирование углеродных нанотрубок методом многократного RESS

Метод RESS применяли для диспергирования как многостенных [165-168], так и реже одностенных УНТ [169-171]. При этом в перечисленных работах всегда использовалась однократная обработка. Одной из задач настоящей работы являлось установление зависимости степени деагломерации УНТ от кратности их обработки методом RESS в различных условиях. В качестве объекта исследования были использованы доступные в России, производящиеся в промышленных масштабах УНТ TUBALL компании OCSiAl. Исследование проводили совместно с Воробьем А.М., Рубцовым Я.П и др. Также использовали кратность увеличения удельного объема УНТ для оценки эффективности диспергирования нанотрубок.

На рисунке 14 представлены графики зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS для азота и CO_2 при различном числе последовательных обработок методом RESS. Условия для проведения экспериментов были выбраны на основе лучших и худших результатов диспергирования из азота и диоксида углерода, которые были рассмотрены ранее (таблица 3). В экспериментах с азотом, проводимых при давлении 110 бар, наблюдается отклонение по давлению, которое ниже, чем в предыдущих экспериментах (таблица 3). Это связано с тем, что давление в камере суспензирования соответствует давлению в баллоне. Кратность увеличения объема во всех случаях приведена в сравнении с исходными УНТ. После RESS-обработки УНТ происходит существенное увеличение их объема (почти во всех случаях кратность увеличения удельного объема выше 1). В зависимости от условий проведения диспергирования абсолютная величина увеличения удельного объема нанотрубок может меняться в широком диапазоне. Для образцов, полученных обработкой с помощью азота, повышение давления приводит к росту объема УНТ. Для CO_2 зависимости эффективности диспергирования от температуры и давления существенно отличаются от аналогичных образцов, полученных в N_2 .

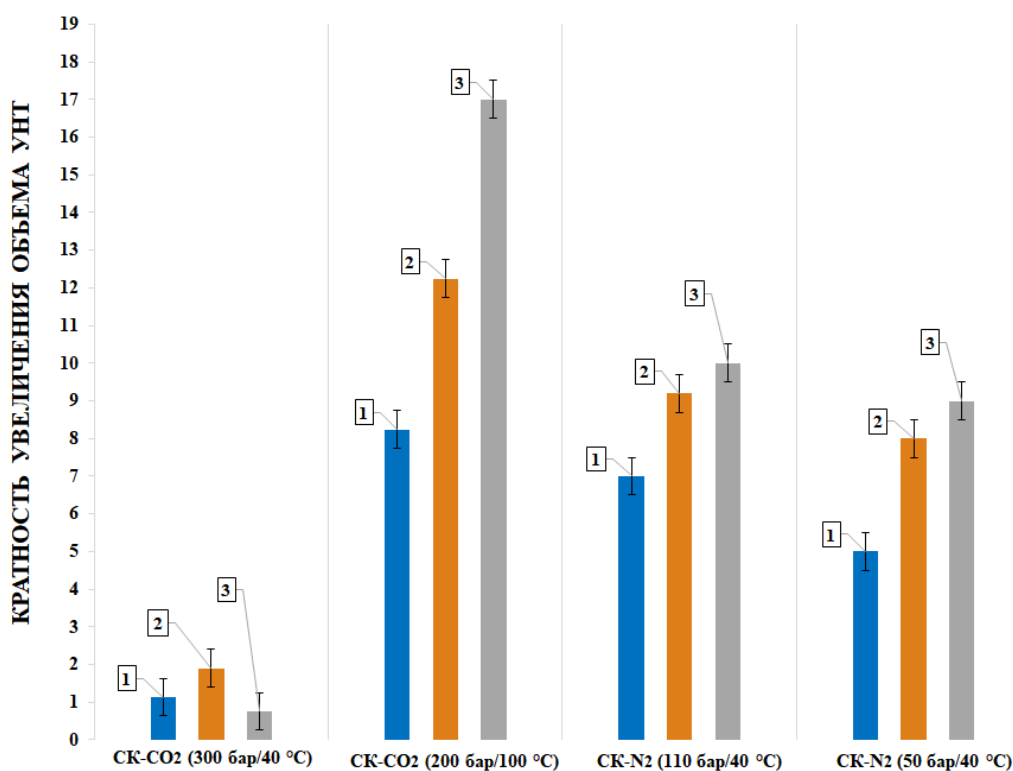


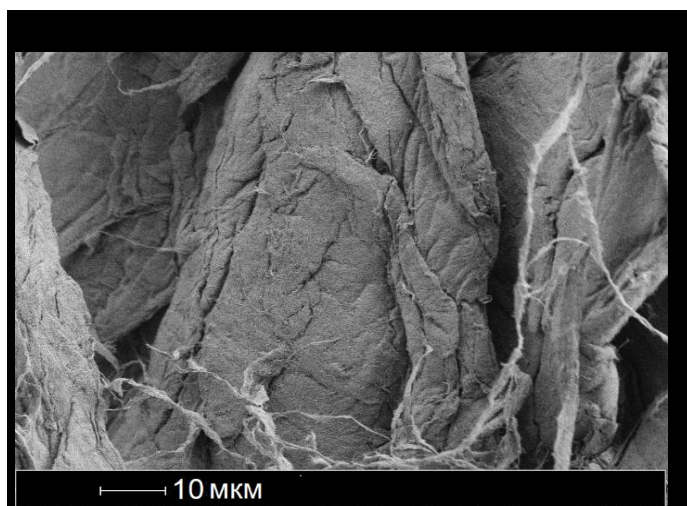
Рисунок 14. Зависимости кратности увеличения удельного объема УНТ после RESS от условий обработки (1,2,3 сверху столбцов – кратность обработки методом RESS).

В случае азота главным фактором, определяющим степень «расширения» УНТ [172], является гидродинамика распыления. Проведение RESS при более высокой плотности

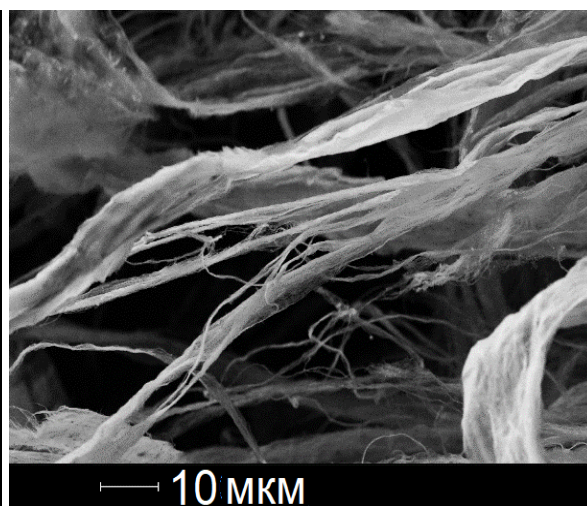
флюида (соответственно, более высоком давлении и низкой температуре) приводит к большему расклинивающему давлению, действующему на УНТ, и соответственно большей его деагломерации. При использовании CO_2 может происходить частичное образование конденсированной фазы. Образование двухфазной системы в случае CO_2 должно уменьшать эффективность диспергирования УНТ, поскольку возникающие при этом капиллярные эффекты способствуют схлопыванию пор и агломерации трубок. Чем больше плотность распыляемого флюида, тем выше будет доля конденсированной фазы, и тем менее эффективно будет проходить диспергирование.

Вторичная и последующая обработки методом RESS приводят к дополнительному увеличению объёма УНТ по сравнению с однократной обработкой в большинстве случаев. Максимальный эффект от вторичной обработки - дополнительное увеличение объёма УНТ на 70 % - наблюдается при использовании в качестве флюида CO_2 при 300 бар и 40 °С. Трёхкратная обработка также приводит к дополнительной эффективности диспергирования во всех случаях, кроме CO_2 300 бар, 40 °С. При этом, трёхкратная обработка методом RESS с использованием CO_2 при 300 бар и 100 °С приводит к увеличению объёма на 40 % по сравнению с двукратной. Такая разница может объясняться описанными выше явлениями, связанными с возможностью возникновения конденсированной фазы в случае высокой плотности CO_2 . Повышение температуры и уменьшение давления должно приводить к понижению плотности CO_2 и, соответственно, минимизации таких эффектов.

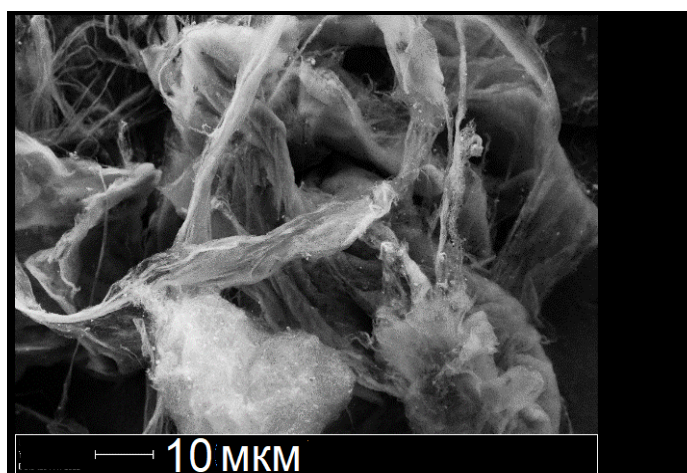
На рисунке 15 представлены СЭМ фотографии исходных УНТ OCSiAl (а), а также УНТ, диспергированных при однократной обработке методом RESS (б), при двойной обработке (в) и тройной (г). Видно, что для образца после одинарной, двойной и тройной обработки (рисунок 15 б, в, г), наблюдается некоторое расщепление волокон-агломератов УНТ по сравнению с исходными УНТ (рисунок 15 а). При сравнении между собой однократной, двойной и тройной обработки образца (рисунок 15 б, в, г) оценка степени деагломерации представляется затруднительной.



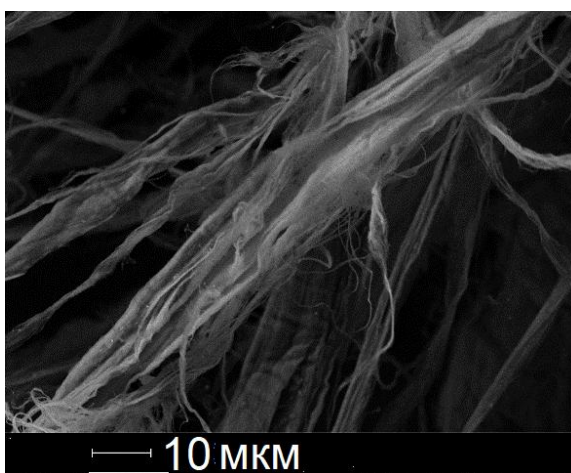
а



б



в



г

Рисунок 15. СЭМ исходных УНТ OCSiAl (а) и диспергированных после одинарной (б), двойной (в) и тройной (г) обработки методом RESS с использованием азота при давлении 110 бар и температуре 40 °С.

На рисунке 16 представлены дифрактограммы образцов исходных УНТ OCSiAl и УНТ после обработки методом RESS.

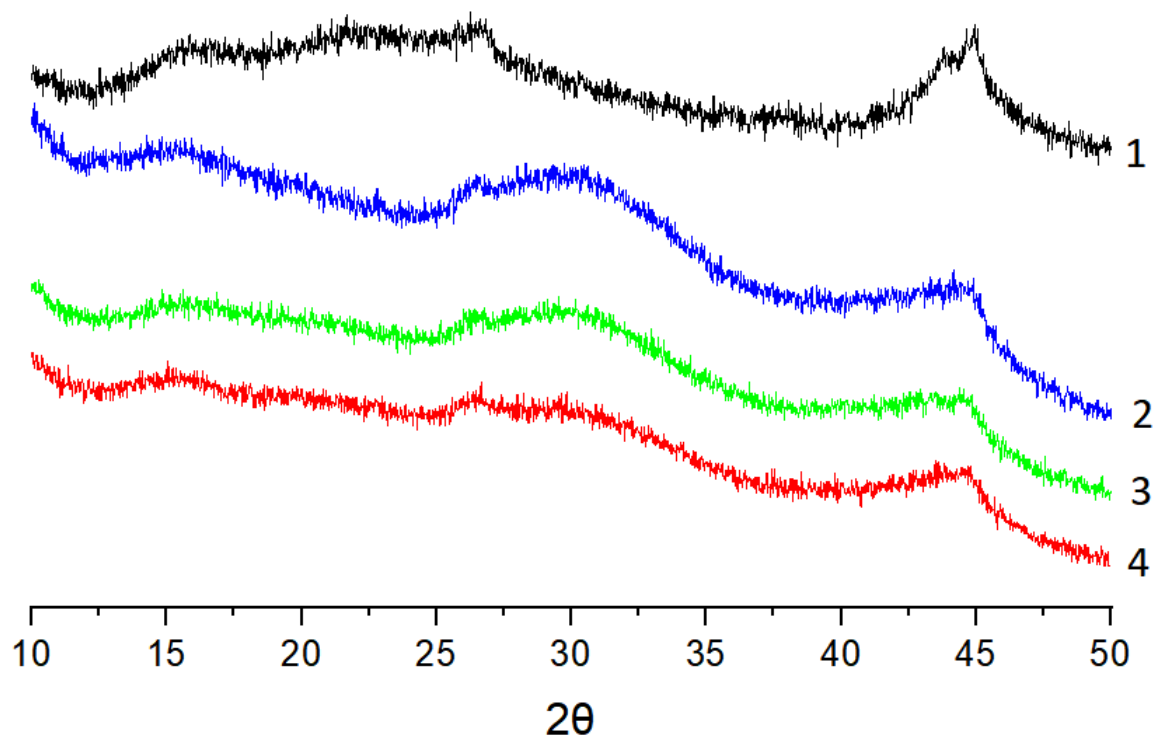


Рисунок 16. Дифрактограммы образцов исходных УНТ OCSiAl (1) и УНТ после обработки методом RESS: с помощью CO₂, 200 бар, трёхкратная обработка, 100 °С (2), N₂, 110 бар, 40 °С, однократная обработка (3), трёхкратная (4)

Пики в районе 26.3-27° и 44,7° - отвечают гексагональной графитовой структуре. Они соответствуют периодичности между слоями и внутри слоев, в нашем случае расстоянию между трубками. Широкий пик в области 30,4° отвечает сигналу, полученному при отражении от торцевых частей УНТ («корон»). Как можно видеть, в случае всех диспергированных образцов этот пик проявлен гораздо сильнее по сравнению с исходными УНТ, что даёт дополнительное подтверждение того, что метод RESS позволяет эффективно диспергировать УНТ.

Можно сделать вывод, что наибольший рост удельного объёма был зафиксирован после двухкратной обработки азотом (110 бар, 40 °С) и низкоплотным CO₂(200 бар, 100 °С).

3.4 Спектроскопия КР многократного диспергирования ОУНТ

Как уже обсуждалось выше, СЭМ является точечным методом, поэтому для полуколичественной оценки эффективности многократного диспергирования методом RESS использовали КР спектроскопию.

Наблюдали спектры КР, аналогичные полученным при однократном диспергировании, содержащие частоты, относящиеся к радиальной «дышащей» моде ($140\text{--}250\text{ см}^{-1}$), связанные с радиальными колебаниями нанотрубок, и тангенциальные моды G^- и G^+ ($1560\text{--}1620\text{ см}^{-1}$), связанные со смещением их сегментов (рисунок 17).

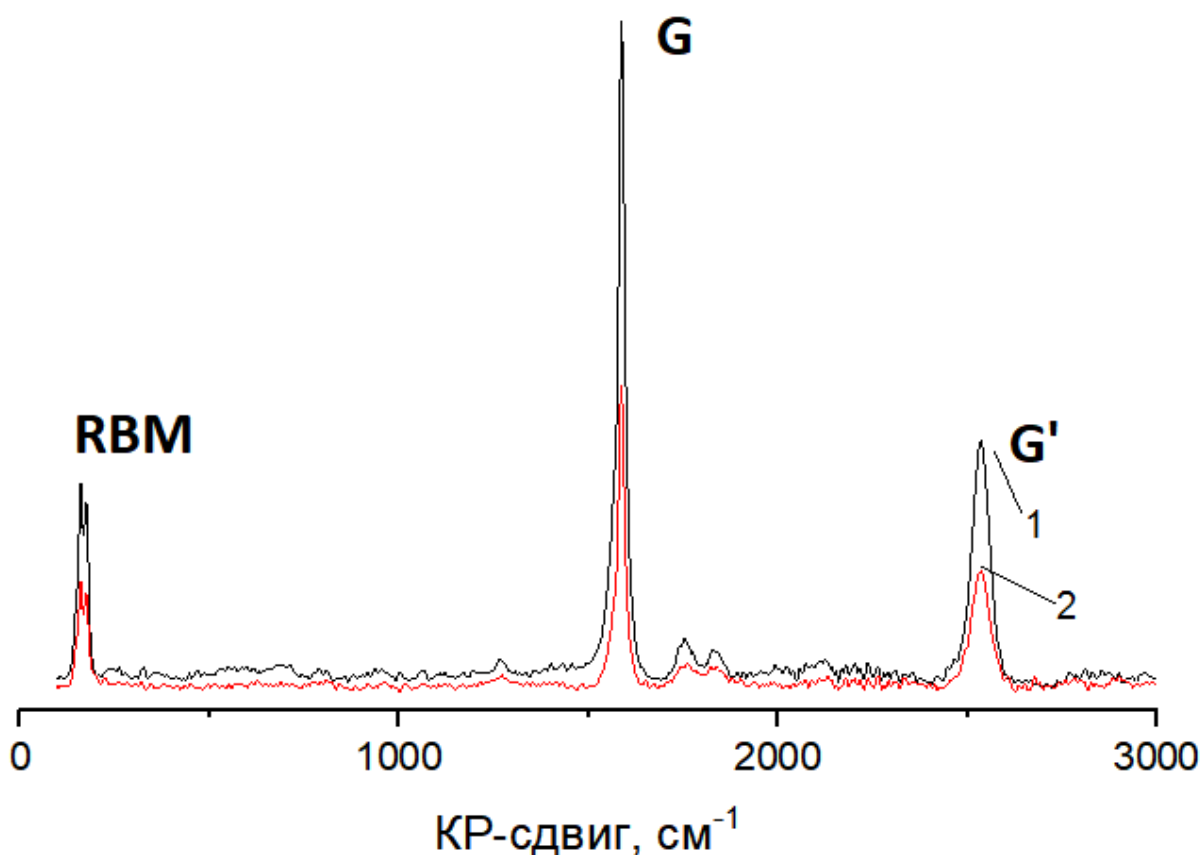


Рисунок 17. Полные КР-спектры УНТ OCSiAl после двойной (1) и тройной (2) обработки методом RESS.

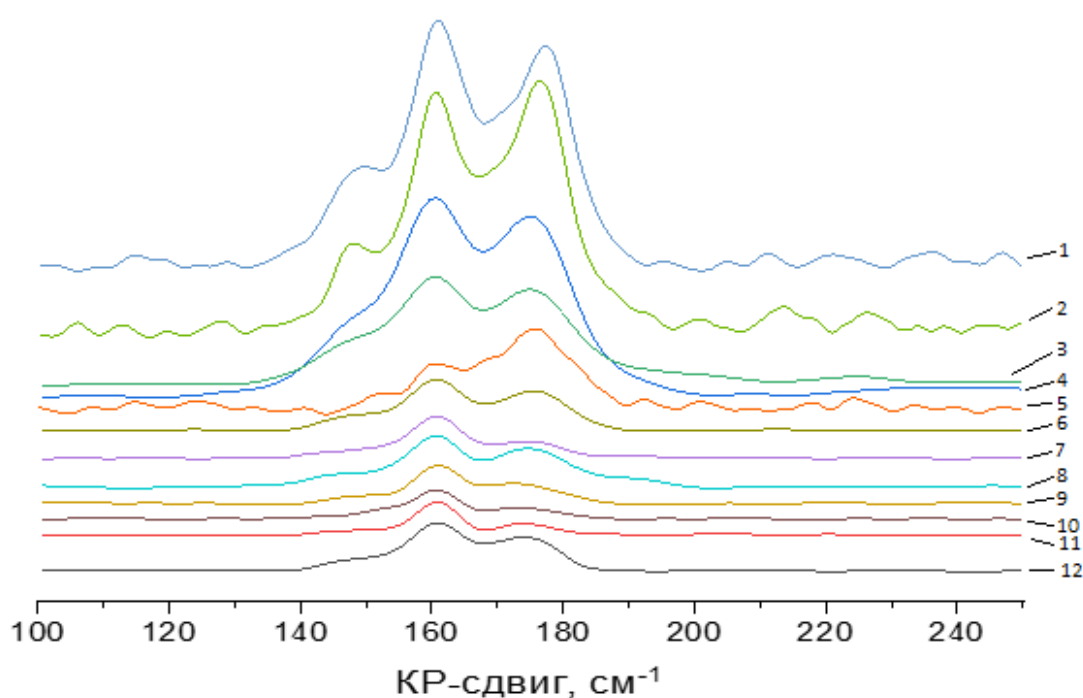


Рисунок 18. КР-спектры УНТ OCSiAl до и после обработки методом RESS в области RBM моды при различном давлении (бар), температуре (°C), типе среды и кратности обработки: (1) – исходные УНТ; обработанные N₂: 110 бар и 40 °C, однократный (2), двукратный (10), трёхкратный (6) RESS; 50 бар и 40 °C, однократный (12), двукратный (11), обработанные CO₂: 300 бар и 40 °C, однократный (5), двукратный (3), трёхкратный (4) RESS, 300 бар и 100 °C, однократный (7), двукратный (9), трёхкратный (8)

Для детального анализа полученных спектров была проведена аппроксимация «дышащих» мод двумя функциями Гаусса (рисунок 18). В области RBM наблюдаются перекрывающихся полосы. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1.

Таблица 4. Результаты аппроксимации RBM моды.

УНТ	Условия диспергирования	$V_{\max 1}, \text{см}^{-1}$	$V_{\max 2}, \text{см}^{-1}$	$V_{\max 2}/V_{\max 1}$	$N_i, \%$	$N_a, \%$
Исходные	-	159,3	174,8	1,09	43±1	57±1

После RESS №1	СК-CO ₂ (300 бар/40 °C)	160,6	176,2	1,10	18±1	82±1
	СК-CO ₂ (200 бар/100 °C)	160,5	176,9	1,10	55±1	45±1
	СК-N ₂ (110 бар/40 °C)	160,8	176,6	1,10	56±1	44±1
	СК-N ₂ (50 бар/40 °C)	162,2	176,4	1,09	51±1	49±1
После RESS №2	СК-CO ₂ (300 бар/40 °C)	160,2	175,8	1,09	57±1	43±1
	СК-CO ₂ (200 бар/100 °C)	160,7	173,8	1,08	77±1	23±1
	СК-N ₂ (110 бар/40 °C)	160,9	173,5	1,08	77±1	23±1
	СК-N ₂ (50 бар/40 °C)	160,8	174,3	1,08	77±1	23±1
После RESS №3	СК-CO ₂ (300 бар/40 °C)	160,5	175,1	1,09	48±1	52±1
	СК-CO ₂ (200 бар/100 °C)	159,9	173,7	1,09	65±1	35±1
	СК-N ₂ (110 бар/40 °C)	161,3	177,5	1,09	77±1	23±1
	СК-N ₂ (50 бар/40 °C)	161,2	177,8	1,10	78±1	22±1

($V_{\max i}$) - положение максимумов вкладов после аппроксимации RBM моды, см^{-1} ; (N_i и N_a) - распределение изолированных трубок и их агломератов, %.

На этих спектрах также наблюдали полосы при ~ 161 и $\sim 177 \text{ см}^{-1}$, которые отвечают радиальным дышащим модам УНТ. Частоты RBM в агломератах нанотрубок смещаются в высокочастотную область, так что соотношение частот в агломератах к их значениям в индивидуальных трубках составляет $\sim 1,1$, что наблюдается для всех образцов в таблице 4. По соотношению интегральных интенсивностей этих пиков $I(\nu=161 \text{ см}^{-1})/I(\nu=178 \text{ см}^{-1})$ можно качественно оценить степень деагломерации трубок и содержание индивидуальных трубок. Низкочастотный вклад RBM относится к индивидуальным углеродным нанотрубкам, высокочастотный вклад – к агрегированным нанотрубкам. По результатам таблицы 4, можно приближено оценить распределение изолированных трубок и их агломератов. В целом, оценка степени деагломерации по данным КР-спектроскопии коррелирует с данными измерения удельного объема УНТ. Наибольшая степень деагломерации характерна для УНТ, обработанных методом RESS 2 или 3 раза с использованием азота либо CO₂ пониженной плотности (200 бар, 100 °C). Кроме того, при обработке с помощью CO₂ при давлении 300 бар и температуре 40 °C двойная обработка УНТ оказывается более эффективна по сравнению с тройной. Подробно, специфика влияния условий обработки на эффективность диспергирования описана выше.

Можно утверждать, что дефектность трубок не увеличивается, так как отсутствует рост полосы полоса D ($\sim 1250\text{-}1360 \text{ см}^{-1}$), которая отвечает за колебания краевых атомов и растет с увеличением количества стенок и дефектов, что косвенно подтверждает одностенность

нанотрубок. Дополнительно это утверждение подтверждает соотношение пиков G и G' ($\sim 2500 \text{ см}^{-1}$).

Дополнительно измерен диаметр нанотрубок после многократного диспергирования, для подтверждения точности измерения. Диаметр равен $1,41 \pm 0,03$ нм, что согласуется с данными производителя. Диаметр нанотрубок соответствует следующим значениям хиральности – (11,10), что соответствует полупроводниковому типу проводимости. Лоренцевская форма G пика и наличие предпика G' ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$) дополнительно подтверждает, что трубки имеют полупроводниковый тип проводимости.

3.5 Выводы к главе

В результате выполнения первого этапа работы определены параметры RESS обработки ОУНТ.

Установлено, что максимальная степень диспергирования углеродных нанотрубок за один цикл RESS-обработки достигается при использовании сверхкритического азота с параметрами 150 бар и 40°C .

Кроме того, была обнаружена зависимость степени деагломерации УНТ от количества их обработок методом RESS в различных условиях. Впервые было продемонстрировано, что двукратная обработка этим методом позволяет более эффективно увеличивать степень деагломерации УНТ по сравнению с однократной, как в случае азота, так и в случае CO_2 .

В то же время трёхкратная обработка в случае азота приводит лишь к незначительному увеличению степени диспергирования по сравнению с двукратной. В случае CO_2 трёхкратная обработка, напротив, снижает степень диспергирования по сравнению с двукратной.

При использовании азота в качестве среды диспергирования изменение температуры и давления не оказывает влияния на степень диспергирования УНТ. Однако, в случае CO_2 , снижение плотности флюида значительно повышает эффективность обработки УНТ. Это связано с тем, что в случае азота основным фактором, определяющим степень «расширения» УНТ, является гидродинамика распыления. В то же время при использовании углекислого газа может происходить частичное образование конденсированной фазы, что снижает эффективность процесса диспергирования.

Глава 4. Получение композитов методом SAS

Второй этап работы посвящён влиянию технологических параметров процесса SAS на получение композитов полиуретана с ОУНТ и формированию порошков на их основе. Для этого исследования в качестве исходного полимера был выбран термостойкий полиуретан, который является эластомером. В качестве одностенных нанотрубок были выбраны нанотрубки TUBALL OCSiAl. Поскольку эти нанотрубки обладают лучшими показателями электропроводности, и их структура легче поддается изучению, что позволяет выявлять изменения и дефекты с высокой точностью, в отличие от многостенных нанотрубок.

Целью исследования является изучение процесса получения композитов методом SAS и анализ влияния физико-химических параметров процесса на свойства получаемых материалов. Исследование проводилось совместно с Воробьем А.М., Паренаго О.О.

4.1 Влияние параметров процесса SAS на характеристики получаемого композита

В отличие от традиционных методов, таких как растворение, процесс сверхкритического антирастворителя (SAS) требует строгого соблюдения определенных условий, включая концентрацию раствора, соотношение скоростей потока раствора и CO_2 и другие. Неправильный выбор этих условий может привести к образованию сосулек, забивающих распылительное сопло.

При использовании SAS для суспензии полимера, частичное набухание полимера может вызвать засорение фильтра на дне осадительного сосуда. Кроме того, из-за остаточной растворимости в смеси CO_2 и растворителя, микронизируемое вещество может уноситься потоком и, таким образом, ведет к безвозвратным потерям продукта.

Из-за этих факторов масса вещества или материала, остающегося после процесса, всегда меньше исходной. В дальнейшем мы будем использовать термин «выход» для обозначения отношения массы собранного порошка к начальной массе загрузки. Опыты, в которых удастся избежать указанных трудностей и достичь высокого выхода, будем называть «успешными». «Оптимизацией» процесса SAS - выбор таких параметров, которые позволят проводить успешные эксперименты с максимальной эффективностью, с максимальным «выходом».

Чтобы процесс осаждения композита с ОУНТ проходил эффективно, необходимо подобрать технологические параметры. Подбор параметров процесса SAS происходил таким образом, чтобы, во-первых, избежать вышеперечисленных проблем с засорением сопла и потерями продукта, и во-вторых, максимизировать выход получаемого продукта. Одним из важных факторов, который влияет на успешность процесса осаждения является выбор растворителя. Полимер должен хорошо растворяться в растворителе. Растворитель в свою очередь должен хорошо растворяться в СК CO_2 . Кроме того, суспензия ОУНТ в растворителе должна быть устойчивой. В ходе работы был проведен скрининг растворителей. Были проведены опыты по растворимости ТПУ в ацетоне, этилацетате, толуоле, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне. В ацетоне, этилацетате и тетрагидрофуране полимер набухает, происходит долгое растворение в больших объемах растворителя, а для растворения полимера в толуоле необходим дополнительный нагрев. Полимер хорошо растворяется в диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне и диметилформамиде. Однако диметилформамид — весьма токсичный растворитель, и в процессе получения композитов возникают сложности с его удалением из сосуда осаждения и осушкой композита, что накладывает некоторые ограничения на процесс.

Для дальнейшей работы были выбраны два растворителя - диметилсульфоксид (ДМСО) и N-метилпирролидон (НМП). В обоих хорошо растворяется ТПУ и их растворимость в СК- CO_2 удовлетворяет условиям процесса.

В ходе работы проведено исследование эффективности процесса SAS в зависимости от давления в интервале давлений 100 – 300 бар. В результате исследования были определены параметры для проведения процесса SAS – давление 150 бар и температура 40 °С. Опыты по анализу остальных параметров процесса проводились при давлении 150 бар и температуре 40 °С. Критерием для выбора параметров процесса SAS (150 бар и 40 °С) послужило достижение полного смешивания выбранных растворителей и CO_2 . Необходимо отметить, что осаждение из двухфазной системы также возможно, однако, из-за большего локального содержания растворителя в образующихся при распылении каплях, растворимость полимера в смеси будет выше, а выходы заведомо меньше по сравнению с условиями полной смешиваемости. Дополнительными варьируемыми параметрами являлись диаметр распылительного сопла, скорость потока суспензии и концентрация ТПУ в исходной суспензии.

В таблице 5 приведены условия осаждения методом SAS композитов, а также специфика проведения процесса и получаемый выход продукта.

Таблица 5. Результаты осаждения композитов полиуретан – ОУНТ при различных условиях проведения SAS

Растворитель	Концентрация полимера в суспензии, г/л	Скорость потока суспензии, мл/мин	Диаметр сопла	Содержание ОУНТ, мас. %	Специфика проведения процесса SAS	Выход, %
НМП	50	1	100	1%	Забивание распылительного сопла: невозможность проведения процесса.	-
НМП	10	1	200	1%	+	47 ±7
НМП	50	1	200	1%	+	45 ±5
НМП	50	1	200	5%	+	50 ±5
НМП	50	2	200	1%	Периодические сильные колебания давления (150 -300 бар) в реакторе из-за забивания регулятора давления.	23 ±10
ДМСО	10	1	200	1%	+	50 ±5
ДМСО	25	1	200	1%	+	77 ±5
ДМСО	25	1	200	5%	+	70 ±5
ДМСО	46	1	200	1%	+	74 ±5

“+” – успешное проведение процесса без наблюдаемых особенностей

Диаметр сопла сильно влияет на эффективность проведения процесса. В опытах были использованы сопла диаметра 100 мкм, 150 и 200 мкм. По результатам данных таблицы 5 видно, что необходимо использовать сопло диаметром не меньше 200 мкм. При использовании сопла меньшего диаметра не удастся долговременно подавать суспензию в сосуд с антирастворителем. А увеличение скорости потока распыляемой суспензии (растворитель - НМП) до 2 мл/мин приводит к резкому снижению выхода: с 45 до 23%. Такой низкий выход процесса связан с повышением доли растворителя в смеси, из которой происходит осаждение, и соответственно, увеличением остаточной растворимости полимера. Таким образом, большая доля растворённого полимера высаживается уже после прохождения фильтра осадительного сосуда, тем самым приводит к забиванию выходной линии и сильным

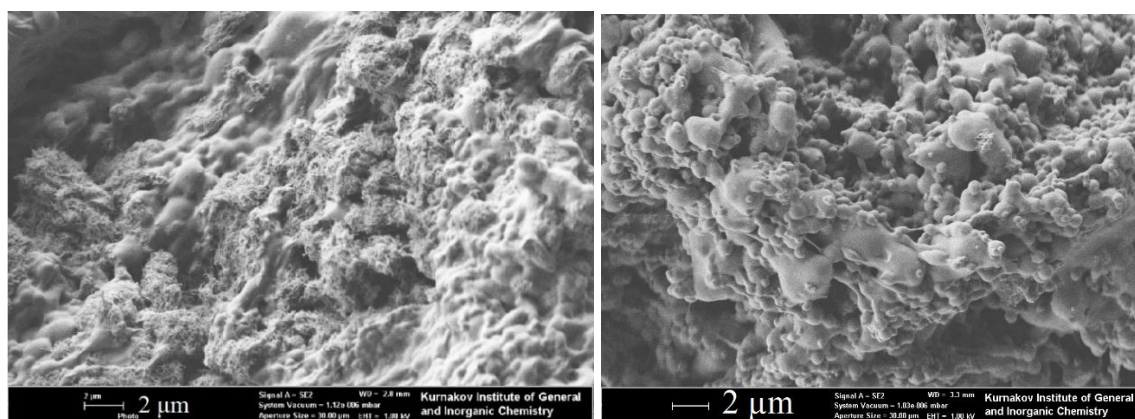
колебаниям давления (150–300 бар), а следовательно, плохой контролируемости и невоспроизводимости процесса. Поэтому скорость потока суспензии, равная 1 мл/мин, обеспечивает максимальный выход продукта, что и было выбрано в качестве рабочего параметра

Как видно из таблицы 5, использование ДМСО в качестве растворителя полиуретана значительно повышает выход конечного продукта — в 1,5 раза по сравнению с НМП. Это связано с отличиями в растворяющей способности смесей CO_2 — ДМСО и CO_2 — НМП [173, 174].

Композит может быть получен в широком диапазоне концентраций с использованием обоих растворителей. Максимально допустимая концентрация полиуретана в суспензии определяется его растворимостью в НМП (50 г/л) и ДМСО (46 г/л). Несмотря на то, что ТПУ имеет близкие значения растворимости в обоих растворителях, более высокий выход был достигнут с использованием ДМСО. Поэтому ДМСО можно считать более перспективным растворителем для масштабирования процесса.

Стоит отметить, что еще одним преимуществом использования ДМСО является более лёгкое отделение композита от фильтра по сравнению с НМП, что, связано с более сильным набуханием полиуретана в смеси CO_2 – НМП.

Морфология получаемого композита также существенно зависит от условий осаждения. На рисунке 19 представлены фотографии СЭМ композитов, осаждённых методом SAS из растворов НМП и ДМСО с разной концентрацией ТПУ.



а

б

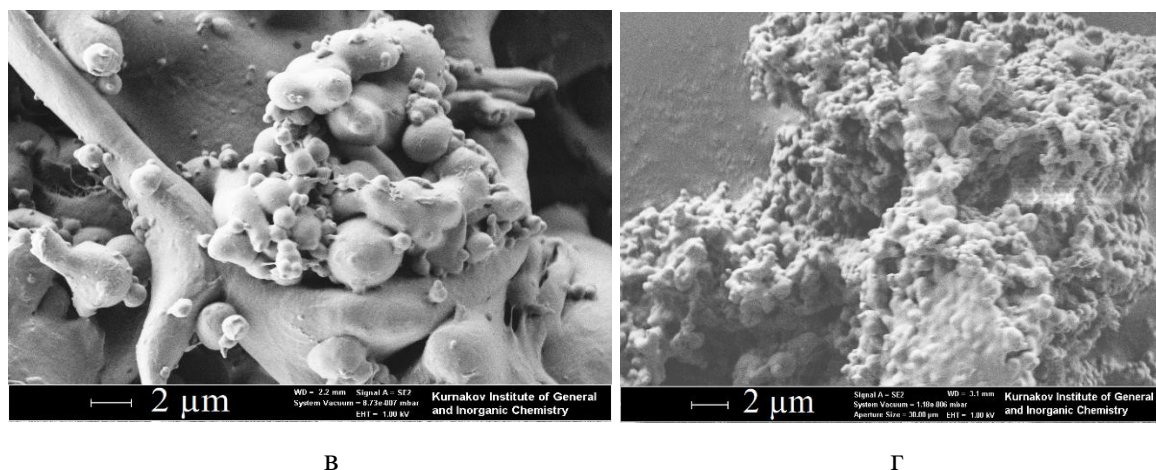


Рисунок 19. СЭМ фотографии образцов композита ТПУ – ОУНТ, полученных методом SAS при осаждении раствора с концентрацией ТПУ в ДМСО 10 г/л (а), 25 г/л (б), 46 г/л (в) и в НМП с концентрацией 50 г/л (г), концентрация ОУНТ – 1 мас. %.

Как видно из СЭМ фотографий, изменение концентрации ДМСО в растворе существенно влияет на структуру получаемого композита. При концентрации ТПУ в растворе 10 г/л (рисунок 19 а) нанотрубки не полностью покрываются полимером, в то время как более высокие концентрации (рисунок 19 б), по-видимому, способствуют формированию более однородной структуры композита. Важно обеспечить равномерное распределение ОУНТ по всему композиту, так как это позволит улучшить механические и электрические свойства полимера. Кроме того, с увеличением концентрации ТПУ в растворе размер слипшихся частиц полиуретана также возрастает.

Природа растворителя также влияет на морфологию получаемого композита. Так, в случае ДМСО (рисунок 19 в) композит осаждается в виде слипшихся частиц заметно более крупного размера, по сравнению с НМП (рисунок 19 г). Учитывая малое различие в кинематической вязкости этих растворителей, такая разница может быть объяснена существенным отличием в растворимости смесей ДМСО - CO₂ и НМП - CO₂, и соответственно, разными степенями пресыщения при проведении процесса.

Таким образом, наиболее эффективными параметрами процесса получения композитов, обеспечивающий максимальный выход продукта, являются: давление 150 бар, температура 40 °С, диаметр сопла 200мкм, скорость потока суспензии 1мл/мин, растворитель ДМСО.

4.2 Получение порошков композитов с ОУНТ при фиксированных технологических параметрах процесса SAS

Полученные технологические параметры использовали для получения серии порошков композита на основе термопластичного полиуретана с разным содержанием одностенных углеродных нанотрубок. Все используемые одностенные нанотрубки прошли предварительную RESS-обработку.

Процесс SAS дает возможность получать композиты с достаточно высоким содержанием ОУНТ (5 мас. %). Дальнейшее увеличение концентрации ограничено стабильностью распыляемой суспензии ОУНТ. Поскольку с увеличением концентрации нанотрубок в растворе полимера происходит увеличение вязкости суспензии, а также увеличением вероятности агломерации нанотрубок. На рисунке 20 представлены снимки образцов с различным содержанием нанотрубок, полученных SAS методом. Цвет образцов меняется от белого к черному в зависимости от содержания ОУНТ. Чем больше композит содержит нанотрубок, тем более темным становится получаемый материал.

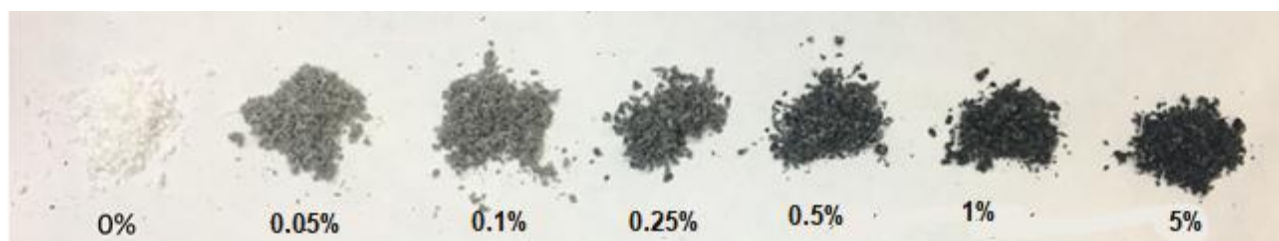


Рисунок 20. Порошки композитов ТПУ/ОУНТ с различной концентрацией ОУНТ.

На рисунке 21 приведена типичная СЭМ-фотография полученного композита. На снимке хорошо видно, что углеродная нанотрубка, полностью покрыта полимером. Такое расположение полимера в получаемом композите препятствует агломерации нанотрубок, что положительно влияет на механические и электрические свойства конечного материала.

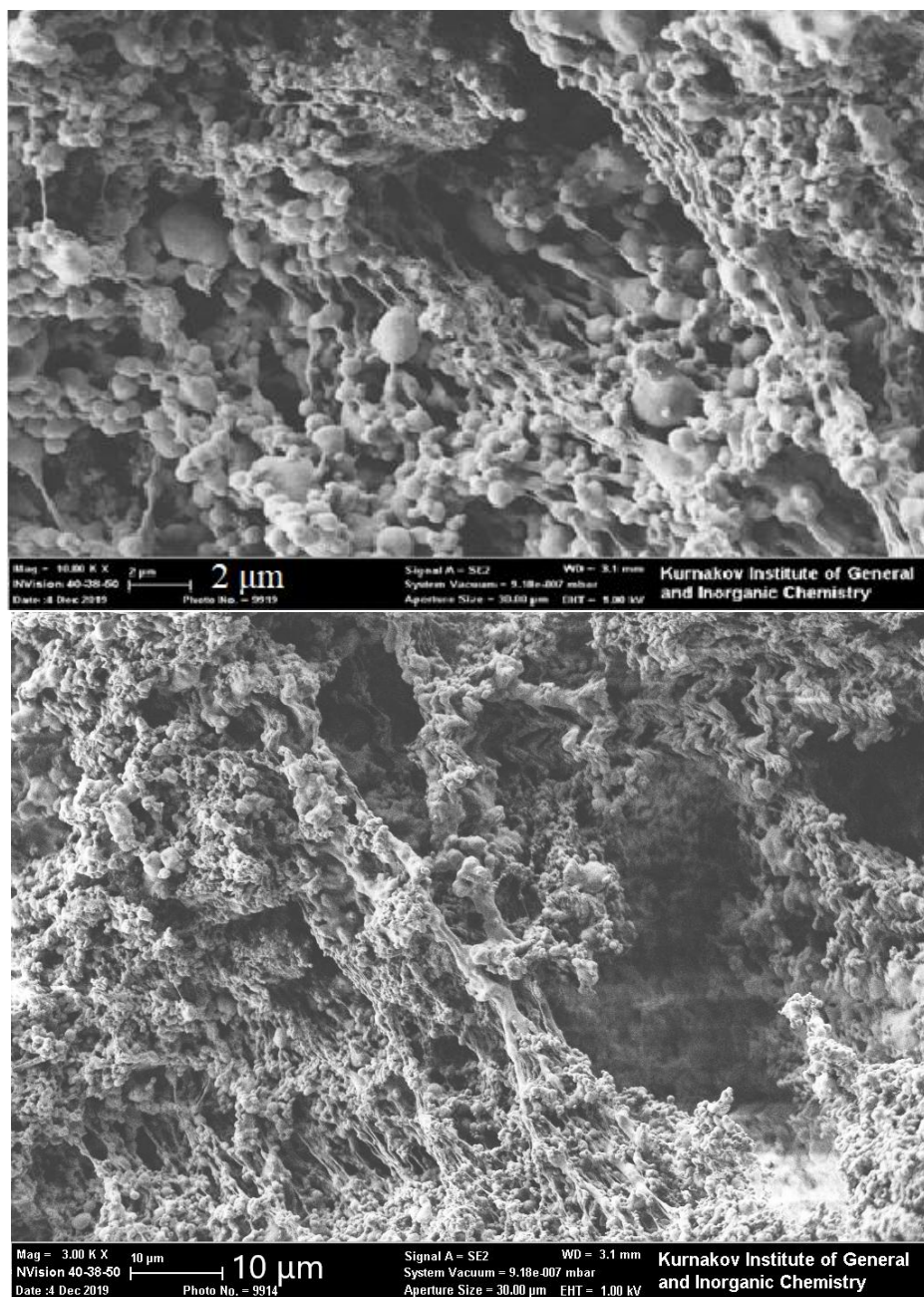


Рисунок 21. СЭМ фотографии порошка композита ТПУ и обработанных методом RESS ОУНТ (5 мас. %), полученные при оптимальных условиях.

4.3 Выводы к главе

В результате выполнения второго этапа работы были установлены параметры процесса SAS для получения композитов с ОУНТ.

Установлено, что параметры процесса такие как давление, скорость потока растворителя, диаметр распылительного сопла влияют на характеристики получаемого продукта. С использованием процесса SAS можно получать композиты как с низким, так и с высоким содержанием углеродных нанотрубок с равномерным окрашиванием.

Получены образцы композитов при эффективных параметрах процесса SAS: давление 150 бар, температура 40 °C, скорость потока суспензии 1 мл/мин, скорость потока CO₂ 50 г/мин, диаметр сопла 200 мкм, растворитель ДМСО.

Глава 5. Свойства композитов, полученные методом SAS

5.1 Сравнение свойств композитов полиуретан - ОУНТ, полученных с использованием метода SAS и метода гидрокоагуляции

В целях изучения эффективности использования сверхкритических методов RESS и SAS, для получения композитов с более равномерным распределением ОУНТ по объему материала, было проведено сравнение с композитами, полученными другими технологиями. Исследования проводились совместно с Воробьем А.М, Новиковым И.В., Батом Х. А., Дышиным А.А. и др. Было получено 4 серии композитов ТПУ/ОУНТ с различной концентрацией трубок (от 0% до 1% мас.):

- композиты с RESS-обработанными ОУНТ, получаемые методом SAS (далее используется шифр «SAS-RESS»);
- композиты с необработанными методом RESS ОУНТ, получаемые методом SAS (далее используется шифр «SAS-pristine»);
- композиты с RESS-обработанными ОУНТ, получаемые методом коагуляционного осаждения в воде (далее используется шифр «CP-RESS» (CP: coagulation precipitation));
- композиты с необработанными методом RESS ОУНТ, получаемые методом коагуляционного осаждения в воде (далее используется шифр «CP-pristine»).

Цвет образцов варьировался от светло-серого до черного в зависимости от количества ОУНТ в композите, как и на рисунок 20.

Для изучения внутренней структуры композитов и оценки однородности распределения углеродных нанотрубок в полиуретане использовали несколько методов (СЭМ и КР спектроскопию).

На рисунке 22 представлены СЭМ микрофотографии сколов спрессованных в виде дисков композитов всех четырех серий с разным содержанием ОУНТ. На рис. 22 а-в показаны снимки поверхности скола композитов CP-RESS с разным содержанием ОУНТ (0,05%; 0,25%; 1;0%). На рисунках 22 а-б можно увидеть, что для концентраций от 0,05% до 0,25% ОУНТ распределяются по матрице равномерно. При концентрации 1% ОУНТ наблюдаются крупные агломераты нанотрубок не покрытые композитом.

Рисунки 22 г-е демонстрируют структуру композитов, полученных в рамках остальных серий при концентрации ОУНТ 0,25%. Существенных различий между образцами, полученными методом коагуляционного осаждения в воде для необработанных и RESS-обработанных нанотрубок обнаружено не было. Однако в композитах, приготовленных методом SAS с RESS обработанными трубками и необработанными трубками наблюдаются различия, так с обработанными нанотрубками наблюдается более равномерное распределение, а в образце с необработанными трубками наблюдается небольшой участок с агломератами.

Также наблюдаются различия в морфологии полученных образцов. Они могут быть обусловлены длительностью процесса синтеза, поскольку синтез методом SAS занимал около двух часов, тогда как процесс коагуляционного осаждения в воде происходит практически мгновенно. Методом гидрокоагуляции получались композиты в виде губки, а методом SAS в виде порошка или сосулек.

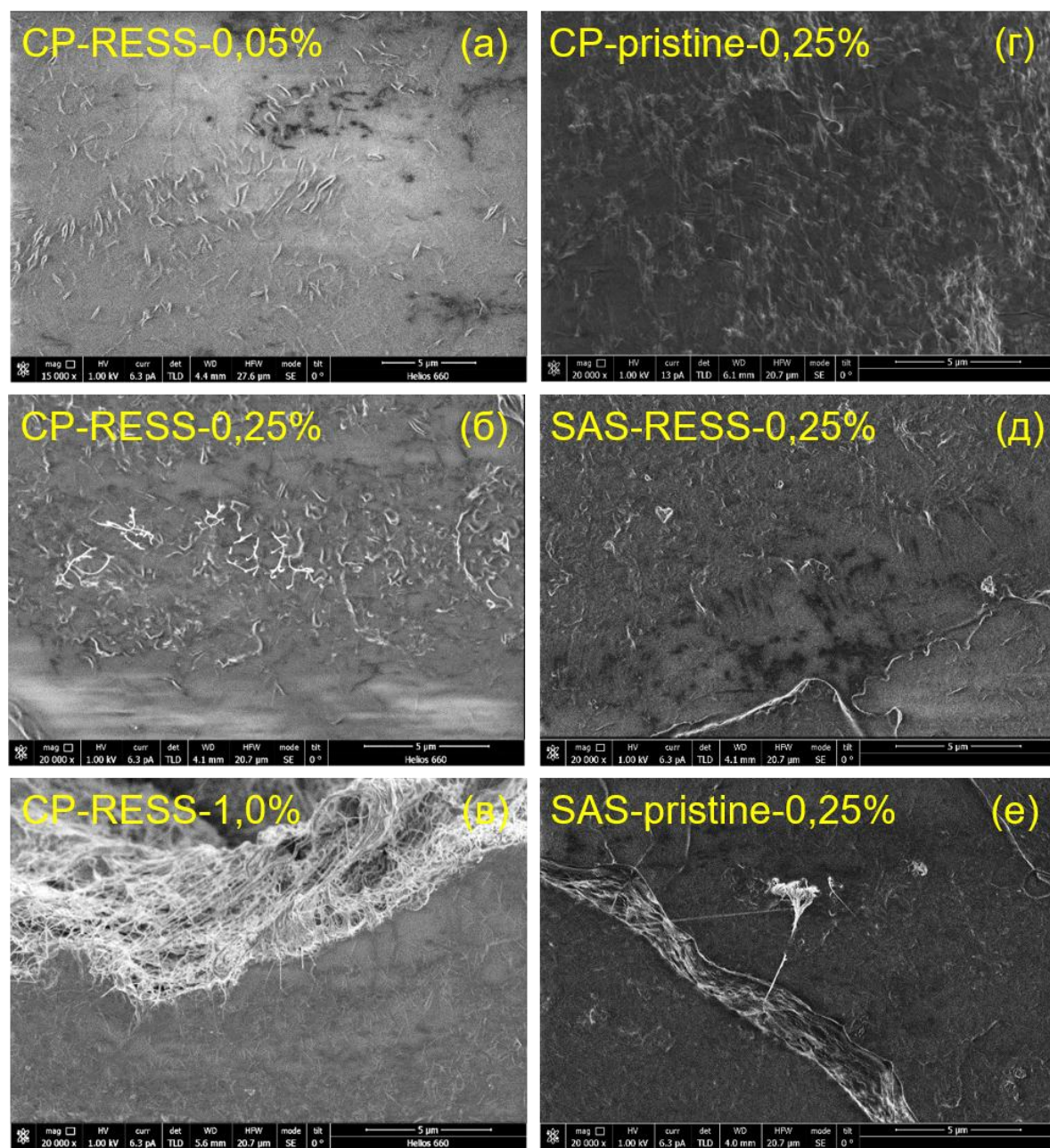


Рисунок 22. Микрофотографии СЭМ сколов композитов, приготовленных различными методами и с разными концентрациями ОУНТ.

5.2 Исследование композитов спектроскопией комбинационного рассеяния

Было проведено исследование композитов с ОУНТ спектроскопией КР, результаты представлены на рисунке 23.

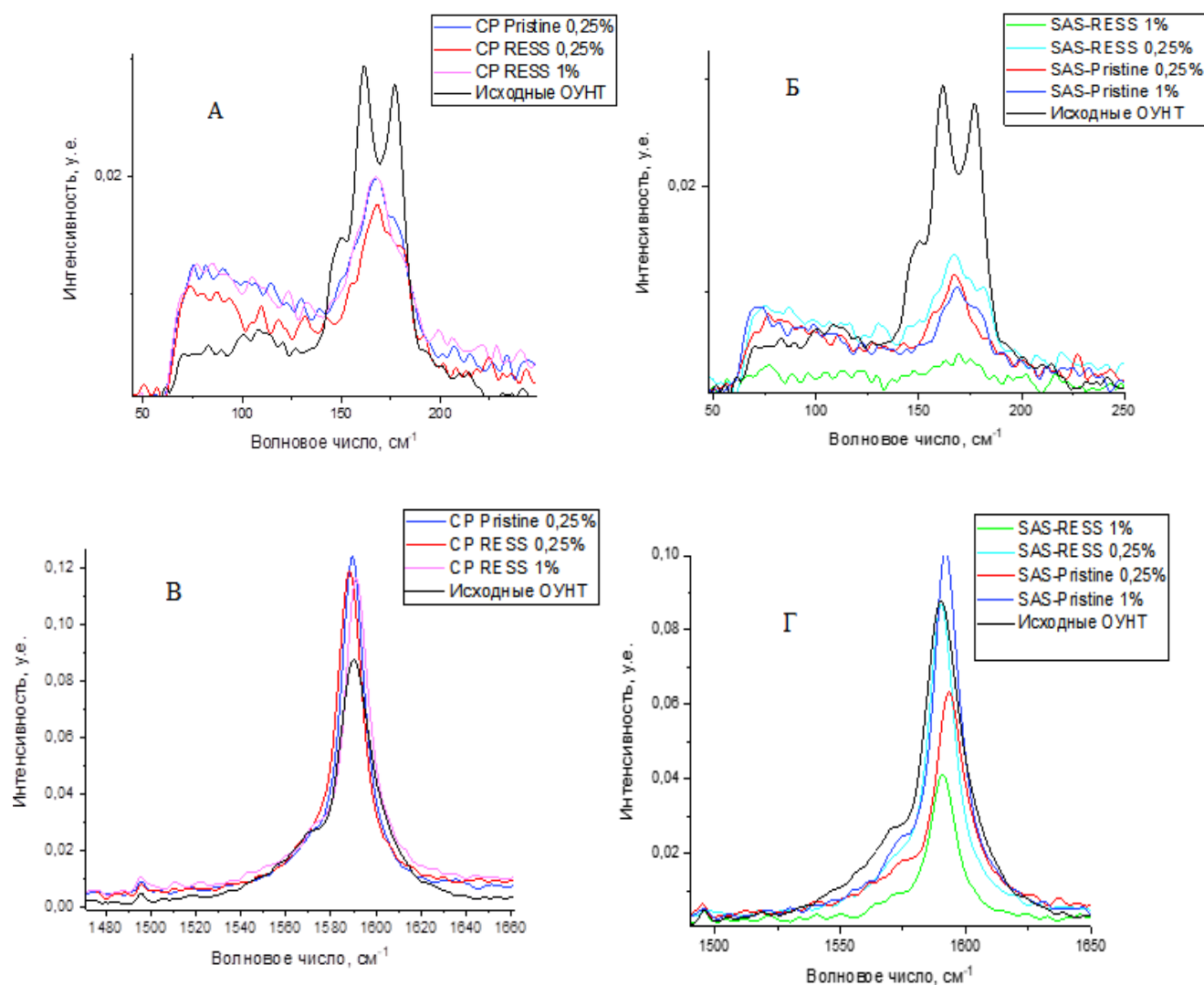


Рисунок 23. КР спектр композитов с разной массовой концентрацией ОУНТ. А и Б спектры области RBM, В и Г спектры области тангенциальной моды.

Наличие моды RBM (рисунок 23 А, Б) подтверждает, что ОУНТ присутствуют в композите и соотношение частот в агломератах к их значениям в индивидуальных трубках составляет $\sim 1,1$. Тангенциальные моды композитов хорошо разрешены. Для композитов тангенциальные моды смещены в сторону коротких длин волн на величину до $\sim 4\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходными УНТ (рисунок 23 В, Г). Сдвиг тангенциальных мод в сторону коротких длин волн происходит за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между нанотрубками и полиуретаном в композитах.

По соотношению интегральных интенсивности полос $I(\nu \approx 161\text{ см}^{-1})/I(\nu \approx 177\text{ см}^{-1})$ можно косвенно судить о распределении нанотрубок в композите. В композите SAS-RESS низкочастотный вклад имеет большую интегральную интенсивность, чем высокочастотный, что косвенно свидетельствует о более равномерном распределении нанотрубок в композите.

В композитах полученном гидрокоагуляционным методом и SAS подходом более равномерное распределение по полимеру показали предварительно обработанные трубки.

5.3 Измерение проводимости методом спектроскопии импеданса

Для оценки проводимости получаемых композитов была проведена спектроскопия импеданса всех образцов. Анализ зависимости импеданса от частоты прикладываемого напряжения позволяет не только измерить проводимость материала, но и идентифицировать механизмы проводимости, определяемые структурными особенностями. На рисунке 24 приведены зависимости импеданса от частоты прикладываемого напряжения для всех четырех серий композитов с разными концентрациями ОУНТ в композите.

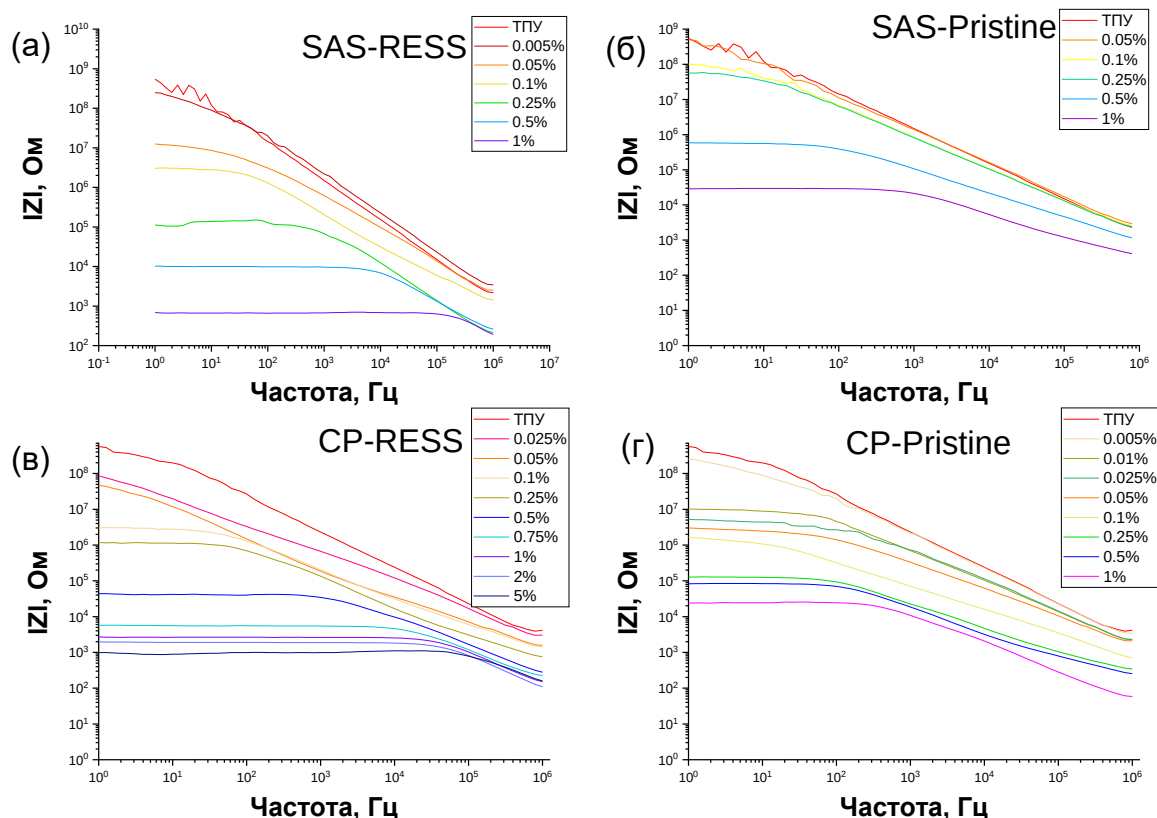


Рисунок 24. Зависимости импеданса композитов ТПУ/ОУНТ от частоты сигнала прикладываемого напряжения для различных концентраций ОУНТ и методов синтеза: а) SAS + RESS; б) SAS; в) коагуляционное осаждение + RESS; г) коагуляционное осаждение.

Из полученных зависимостей видно, что для композитов с низким содержанием ОУНТ (для CP-RESS и SAS-Pristine менее 0,1%, для остальных менее 0.01%) показывают частотно-зависимый характер на всем диапазоне исследуемых частот с характерным ослаблением зависимости в области низких значений. Поведение импеданса хорошо согласуется с

литературными данными о композитах из УНТ/полимеров [175]. Наблюдается ожидаемое снижение импеданса (как действительного или активного, так и реактивного сопротивления) при увеличении концентрации ОУНТ. В области электропроводимости принято выделять два режима: первый, не зависящий от частоты, который наблюдается на низких частотах, и второй, зависящий от частоты и проявляющийся на высоких частотах. Увеличение проводимости с повышением частоты обычно объясняется уменьшением расстояния, которое преодолевают носители заряда. Носители заряда могут избегать высоких барьеров, создаваемых изолирующими полимерами, и имеют меньшее количество межтрубных переходов [175].

Наблюдаемый характер зависимости импеданса объясняется превалированием емкостного вклада импеданса над действительным сопротивлением и определяется поляризационными эффектами на границе фаз ОУНТ-ТПУ, так как ТПУ является диэлектриком, а ОУНТ ведут себя как наноразмерные конденсаторы в непроводящей матрице полимера. Однако переход между этими двумя режимами, который принято называть «характеристической (критической) частотой», смещается в сторону более низких значений для нанокомпозитов, содержащих малое количество нанотрубок. В случае полимерной матрицы ТПУ и композитов с концентрацией 0.005 мас.% наблюдается частотно зависимость, характерная для диэлектрических материалов [175], что означает, что порог перколяции находится в диапазоне 0.005–0.01 мас.%.

Появление плато в определенном диапазоне частот (до так называемой критической частоты) указывает на формирование проводящих путей в композите из трехмерной сети ОУНТ. Вклад реального сопротивления при снижении частоты ниже критической становится доминирующим, так как поляризационные эффекты ослабевают, а значение проводимости на участке плато соответствует проводимости постоянного тока. Появление большого количества проводящих путей приводит к характерному сдвигу критической частоты с повышением концентрации ОУНТ, а это означает, что вклад проводимости постоянного тока превалирует на большем диапазоне частот.

Зависимость имеет один и тот же характер для всех образцов, что указывает на единый механизм проводимости для композитов, приготовленных разными методами в рамках выполненной работы.

Для установления порога перколяции в ТПУ/ОУНТ композитах была использована спектроскопия импеданса. На рисунке 25 представлены зависимости проводимости постоянного тока от концентрации ОУНТ для одной конкретной серии измерений. Погрешности, рассчитанные для всех измерений каждой серии образцов, приведены во вставках к графикам.

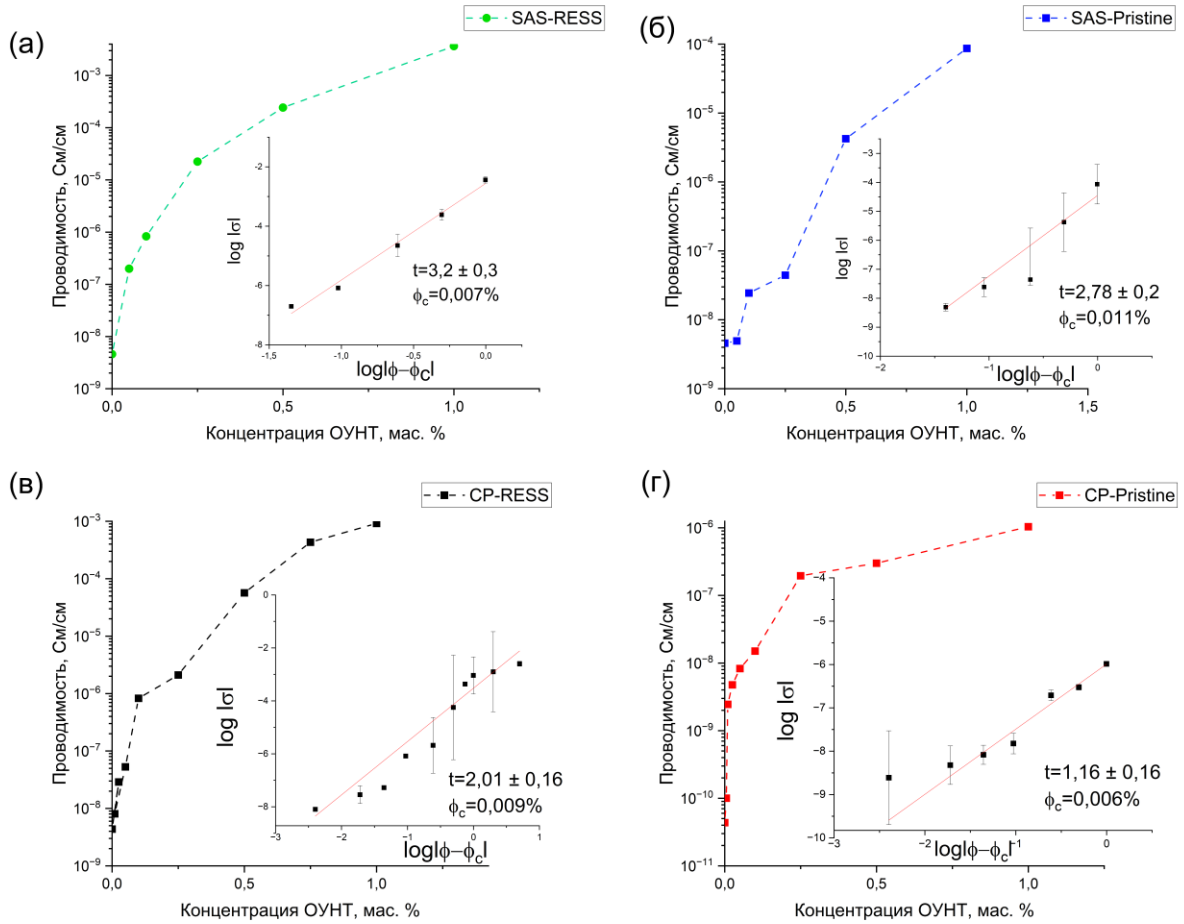


Рисунок 25. Зависимости проводимости постоянного тока от концентрации ОУНТ в композитах: (а) зависимость проводимости постоянного тока от концентрации ОУНТ в композите в серии SAS-RESS; (б) зависимость для серии SAS-Pristine; (в) зависимость для серии CP-RESS; (г) зависимость для серии CP-Pristine; врезка в рисунках (а-б): та же зависимость, построенная в логарифмических координатах с аппроксимацией зависимости функцией первого порядка.

Для определения перколяционных зависимостей использовалась действительная часть импеданса ($Z_{\text{действ}}$) на самой низкой частоте 1 Гц. Электропроводность образцов рассчитывали в соответствии с уравнением:

$$\sigma_{DC} = \frac{w}{Z_{\text{действ}} \cdot A} = \frac{w}{Z_{\text{действ}} \cdot \frac{\pi d^2}{4}}, \quad (6)$$

где w – толщина диска, A – площадь контакта диска, d – диаметр диска.

На рисунке 25 а-г видны различия в зависимости проводимости от содержания нанотрубок между композитами, приготовленными разными методами. Проводимость

композитов, синтезированных в рамках серии SAS-RESS, оказалась на несколько порядков выше (в среднем интервале концентраций), чем у других композитов. Кроме того, стремительный рост проводимости для композитов SAS-RESS начинается сразу, в то время как для SAS-Pristine композитов проводимость меняется слабо вплоть до концентрации 0,1% масс. Для более точной характеристики проводимости композитов CP-RESS были синтезированы композиты с концентрацией 0,025 - 5% масс, для CP-Pristine 0,005–1% (рисунок 25 в-г). Для определения порога перколяции данные были построены в логарифмических координатах, поскольку, согласно классической теории перколяции, проводимость имеет степенную зависимость от концентрации:

$$\sigma \sim (\varphi - \varphi_c)^t \quad (7)$$

где σ - проводимость композита на самой низкой применяемой частоте (рассматриваемая как проводимость постоянного тока, таким образом, $\sigma \equiv \sigma_{DC}$), φ - концентрация ОУНТ, φ_c - порог перколяции, и t - эмпирический параметр.

Были выбраны оптимальные значения φ_c , чтобы обеспечить наилучшее линейное соответствие зависимости (вставки на рисунке 25). Анализ спектров электропроводности переменного тока показал, что порог перколяции находится в диапазоне 0,005 – 0,010 мас.%. Для композитов серии CP-Pristine наиболее оптимальное значение составляет 0,006 мас.%, а для композитов серии CP-RESS составляет 0,009 мас.%. Для композитов серии SAS-pristine значение составляет 0,011%. Наименьшую погрешность для композитов серии SAS-RESS значение составляет $\varphi_c = 0,007\%$. Эти значения в 5-10 раз ниже, чем сообщалось в литературе для нанокомпозитов на основе УНТ/ТПУ, полученных методом гидрокоагуляции [176], и сопоставимы с низкими значениями для термореактивных нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, в которых использовались методы высокоинтенсивные сдвиговые смешения [177, 178]. Это значение на порядок ниже, чем 0,06 мас. %, достигаемое для разветвленных углеродных наноструктур, и является самым низким для эластичных нанокомпозитов на основе термопластичного полиуретана [179]. Такой низкий порог перколяции указывает на высокую степень диспергирования ОУНТ в полимере и является результатом оптимального сочетания методов диспергирования и способа получения нанокомпозита.

В рамках данного исследования предполагается, что нанотрубки средней длины (около 5 мкм) легче диспергировать с использованием применённых методов. Учитывая, что такие нанонаполнители склонны образовывать проводящую сетку даже при низкой концентрации (0,005-0,01%), можно сделать вывод, что процессы диспергирования и изготовления, использованные в этом исследовании, обеспечивают равномерное пространственное

распределение нанотрубок в матрице ТПУ. Более того, экспериментально установленный порог перколяции (0,005-0,01 мас.%) оказался значительно ниже теоретически предсказанного значения для данного соотношения сторон, которое составляет $\sim 3 \cdot 10^3$ (согласно [176]): $\sim 0,035$ мас.% при условии, что плотность нанотрубок равна $1,9 \text{ г/см}^3$). Такое низкое значение для композитов серии CP может быть связано не со статистическим порогом перколяции, а с так называемым кинетическим порогом перколяции, то есть со случаем флокуляции наполнителя внутри полимера. Предполагается, что подобное разделение способствует улучшению контакта между трубками на местном уровне и образованию проводящей сети при значительно более низкой концентрации. Подобные наблюдения были представлены в отчетах [178, 180] и подробно рассмотрены в других источниках [177].

В классической теории перколяции наклон аппроксимированной прямой линии позволяет определить размерность проводящей сети нанонаполнителей. Для трёхмерных сетей этот показатель составляет 2,0. [177]. В ряде исследований были зафиксированы более низкие значения параметра t , что может быть обусловлено неоднородностью дисперсии углеродных нанотрубок, значительным вкладом туннельной проводимости, уменьшением размеров (особенно в случае тонких композитных плёнок) или совокупностью этих факторов. Например, для серии образцов, полученных методом гидрокоагуляции CP-Pristine, значение параметра наклона линии t составляет $1,16 \pm 0,16$, что заметно ниже значения 2. Предполагается, что при таком значении трубки преимущественно распределены вдоль оси одного направления, либо неравномерно в двух направлениях с образованием агломератов. Однако учитывая низкий порог перколяции, снижение значения t может быть также связано с преобладанием электропроводности за счет туннелирования из-за высокого сродства ТПУ и ОУНТ, которое приводит к изоляции трубок. Что приводит к значительному снижению электропроводности композита. Для композитов серии CP-RESS порог перколяции вырос до 0,009% из-за формирования сети из нанотрубок, однако, нанотрубки распределились равномернее ($t=2,01 \pm 0,16$), что привело к повышению электропроводности композита. Это вероятно связано с предварительной обработкой нанотрубок. Для композитов серии SAS-Pristine порог перколяции вырос значительно, в то же время параметр t заметно увеличился до $2,78 \pm 0,29$, а электропроводность с увеличением содержания нанотрубок растет быстрее, чем в композитах, полученных методом гидрокоагуляции без обработки нанотрубок. Такая зависимость может быть связана с тем, что метод SAS позволяет равномерно распределить нанотрубки по композиту, но из-за высокого содержания агрегатов нанотрубок в композите требуется большее их количество.

Наименьшую погрешность для композитов серии SAS-RESS показали параметры $\varphi_c = 0,007 \%$; $t = 3,2 \pm 0,3$. Показатель степенной зависимости, равный 3,2 находится в хорошей

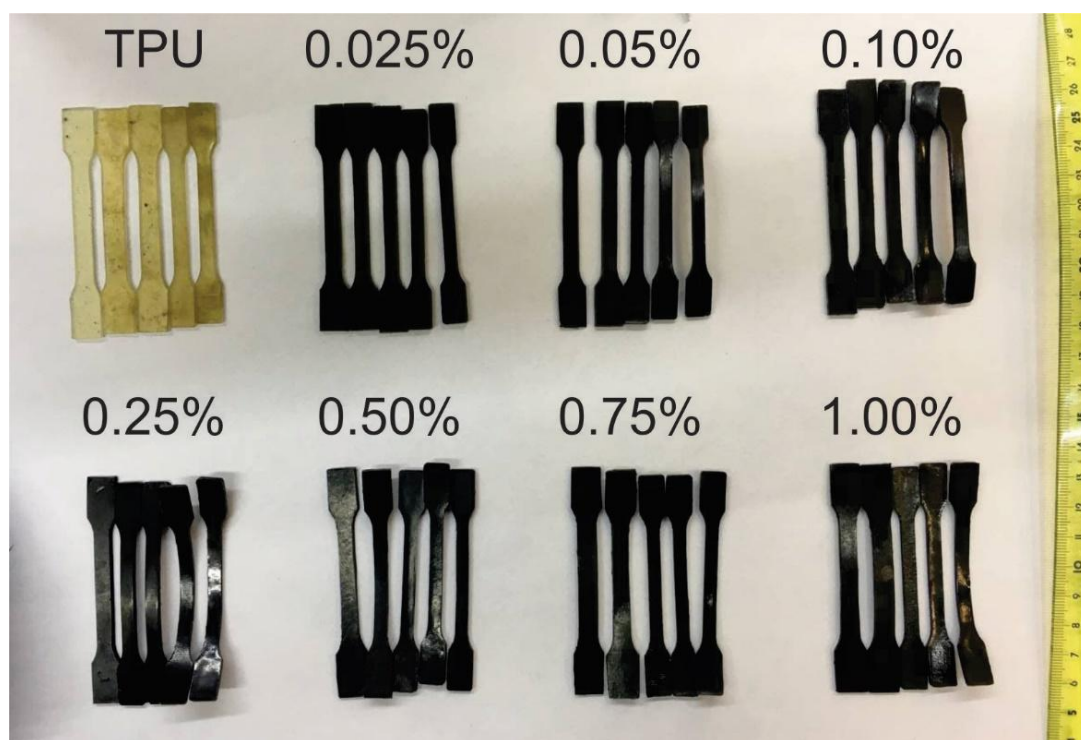
корреляции с литературными данными по полимер/ОУНТ композитам [177,180]. Электропроводность композита растет с увеличением содержания нанотрубок быстрее, чем композиты, полученные другими методами, что достигается предварительным процессом деагломерации нанотрубок и их равномерным распределением в композите с помощью процесса SAS. Таким образом, порог перколяции в ТПУ/ОУНТ композитах серии SAS-RESS находится на значении около 0,007%, что в 50 раз меньше, чем для многих композитов, полученных традиционным способом [177,180]. Такая особенность композитов, созданных методом антисольвентного осаждения с RESS-обработанными ОУНТ указывает на значительно более высокую степень однородности распределения ОУНТ в матрице ТПУ, достигаемую методом RESS (по сравнению с CP-pristine), и эти данные коррелируют с наблюдениями СЭМ.

Таким образом, использование метода быстрого расширения сверхкритических суспензий приводит к значительному улучшению свойств проводимости композитов ТПУ/ОУНТ, что вызвано эффективным распределением ОУНТ в матрице полимера.

5.4 Механические характеристики композиционных материалов

Механические свойства композитов являются одним из ключевых факторов, влияющих на их практическое и промышленное применение.

Для сравнения механических характеристик композитов, полученных разными способами, были получены «лопатки» горячим прессованием, внешний вид которых представлен на рисунке 26.



А



Б

Рисунок 26. Фотографии «лопаток», приготовленных из композитов с обработанными ОУНТ методом RESS, TPU- полиуретан (А) и с не обработанными (Б) при разных концентрациях нанотрубок.

Результаты измерений представлены на рисунке 27.

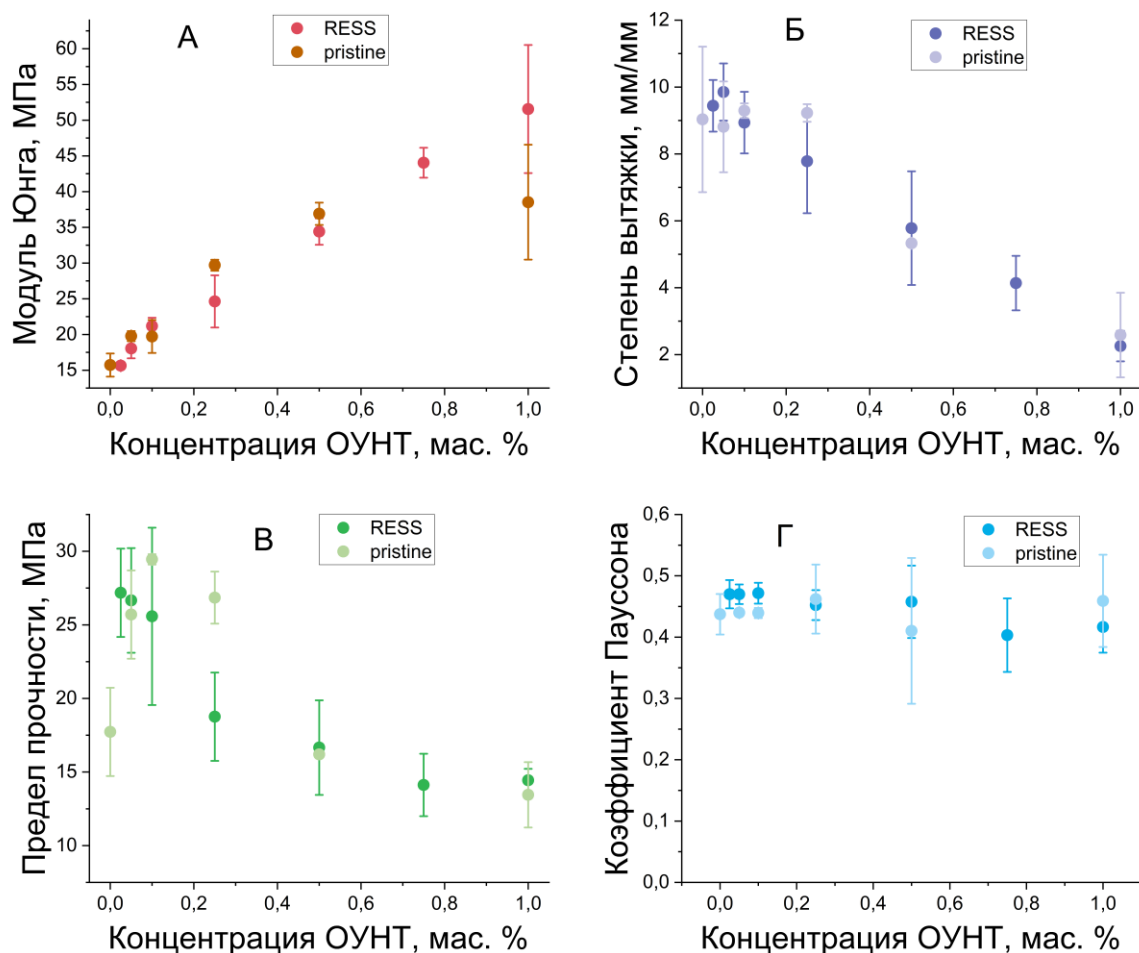


Рисунок 27. Механические свойства композитов, полученных методом гидрокоагуляции. RESS- обработанные УНТ, pristine- не обработанные УНТ.

Как видно из рисунка 27 А, добавление УНТ в ТПУ приводит к увеличению модуля Юнга. Важно отметить, что механические свойства чистого полиуретана после проведения обработки практически не изменяются по сравнению с исходным гранулированным полиуретаном. Таким образом, увеличение механических характеристик связано исключительно с введением в полимерную матрицу УНТ. Эластичность композитов уменьшается с увеличением содержания УНТ, но предел прочности и коэффициент Пуассона сохраняются на том же уровне, что и у исходного полимера. Коэффициент Пуассона для полученных композитов имеет значения характерные для каучуков. На рисунке 28 четко прослеживаются два режима: упругое поведение в области низких напряжений и пластическая деформация в области высоких.

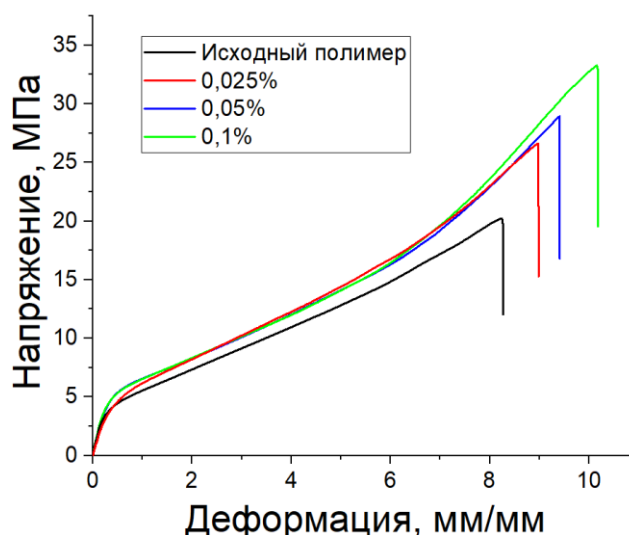


Рисунок 28. Кривая зависимости напряжения от деформации для композитов серии SAS-RESS с различным содержанием ОУНТ.

Таким образом, механические свойства композита сохраняются примерно на том же уровне, что и у ТПУ, при не высоких концентрациях УНТ.

Использование обработанных УНТ методом RESS или не обработанных УНТ не существенно влияет на конечные механические свойства композита, полученных методом гидрокоагуляции.

5.5 Терагерцовая спектроскопия

Ещё одна важная область применения проводящих эластичных нанокомпозитов — это защита от электромагнитных помех в гибких электронных устройствах. В частности, защита от электромагнитных волн в терагерцовом диапазоне необходима для медицинской диагностики, визуализации, беспроводной связи, транзисторных технологий, определения характеристик материалов и многих других целей [181-185].

Углеродные наноматериалы представляют особый интерес из-за их лёгкости и более низкой стоимости производства по сравнению с традиционными квазиоптическими устройствами [185]. Хотя исследования в области ТГц-спектроскопии нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок и полимеров пока ещё не так многочисленны, в доступных публикациях утверждается, что такие нанокомпозиты демонстрируют высокую эффективность в защите от электромагнитных помех в этом диапазоне [186–188].

Для оценки возможности использования полученных композитов в качестве материала, экранирующего электромагнитное излучение была проведены исследования с использованием терагерцовой спектроскопии. Результаты представлены на рисунке 29.

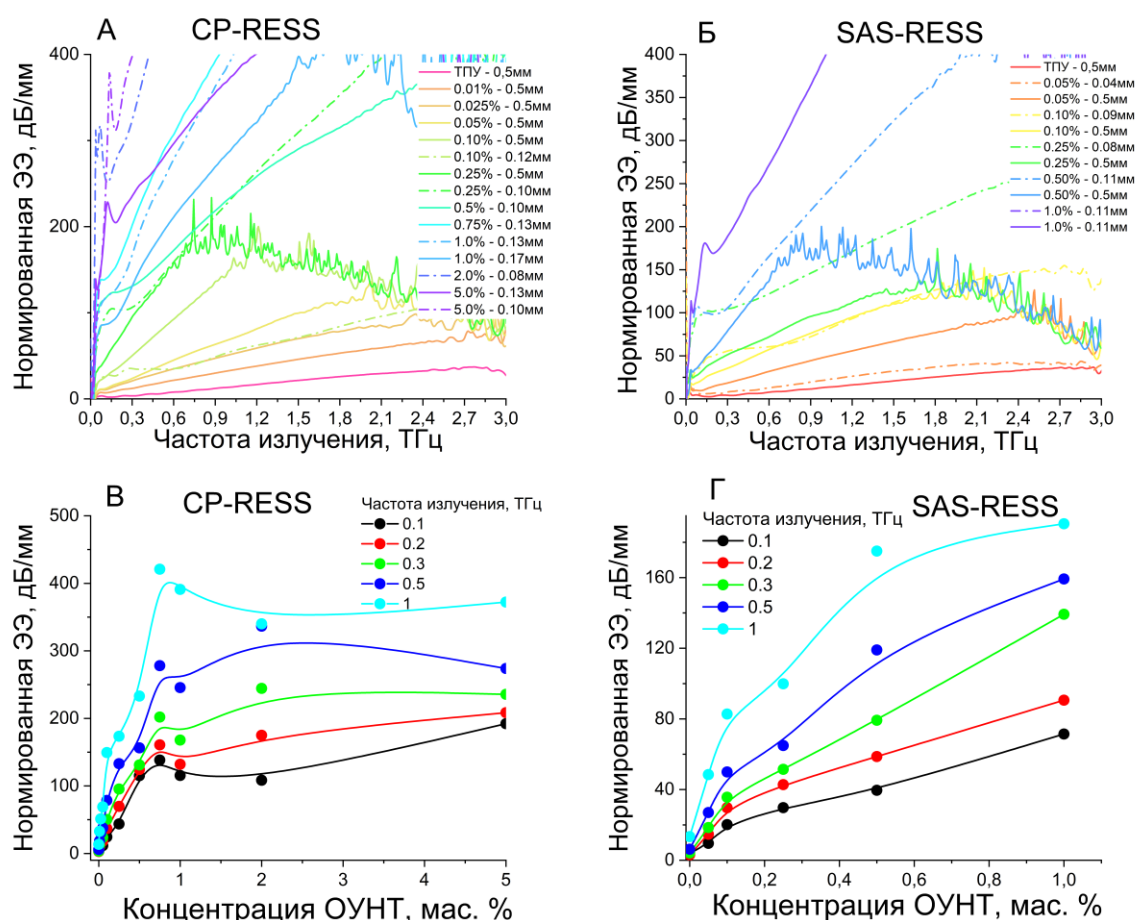


Рисунок 29. Зависимости эффективности экранирования от концентрации ОУНТ в составе композитов, полученных методом SAS и CP.

Эффективность экранирования (ЭЭ) измеряется по формуле (8):

$$\text{ЭЭ} = -10 \log T = 10A \quad (8)$$

где T – пропускание при определенной частоте, A – оптическая плотность.

Поскольку образцы композитов, полученные прессованием, имели разную толщину, то ЭЭ была нормирована по толщине по формуле (9):

$$\text{нЭЭ} = \frac{-10 \log T}{d} \quad (9)$$

где d – толщина образца после горячего прессования.

Наблюдается резкий рост поглощения электромагнитного излучения с увеличением концентрации нанотрубок.

В работах [189, 190] была успешно использована модель проводимости Друде, которая обычно применяется для описания металлов. Эта модель позволила объяснить, как сеть из ОУНТ реагирует на воздействие электромагнитных волн в диапазоне терагерцовых частот, что было установлено с помощью инфракрасной спектроскопии.

Согласно этой модели, проводимость сети ОУНТ в матрице из ТПУ аналогична проводимости металлов, что может быть причиной низкого коэффициента пропускания композитов. Из-за ограничений по пропусканию были созданы образцы меньшей толщины.

Эффективность экранирования рассматривается как суммарный результат трех эффектов: отражения от образца, поглощения внутри образца и многократного отражения между плоскостями образца (эффект Фабри-Перо). Многократное отражение характерно для материалов с низким уровнем поглощения, поэтому его влияние на нанокompозиты на основе УНТ незначительно. Таким образом, экранирование определяется поглощением и отражением.

Необходимо отметить, что зависимость ЭЭ от концентрации УНТ в композите (рисунок 29 А-Г) определяется вкладами параметров поглощения и отражения.

Эффективность экранирования растет с содержанием УНТ и прикладываемой частотой. Наиболее эффективное экранирование для всех композитов начинается от ~ 1 ТГц (рисунок 29 В и Г). Из рис. 29 А и Б видно, что наблюдается точка перегиба и постепенное падение ЭЭ для низких концентраций (до 0,25-0,5 мас. % УНТ). Это связано с тем, что с увеличением частоты происходит уменьшение вклада поглощения. Для композитов с высокими концентрациями УНТ точка перегиба находится в области более высоких частот. Полученные значения ЭЭ для полученных композитов в 3 раза выше, в сравнении с литературными данными [186-188, 191-194]

Для устройств, работающих в ТГц-диапазоне (диапазон частот от 0,1 до 10 ТГц), требуется эффективность поглощения 20 дБ при частоте 1 ТГц. Даже при очень низкой концентрации, составляющей всего 0,01 мас. %, можно достичь этой эффективности, если использовать композитную пленку толщиной 0,5 мм. Это возможно благодаря тому, что в отличие от чистых пленок ОУНТ, взаимодействие нанокompозита с падающими электромагнитными полями зависит не только от проводимости ОУНТ, но и от качества их дисперсии. Это, в свою очередь, влияет на проводимость всего нанокompозита. Наиболее резкий рост поглощения наблюдается при низком содержании трубок, а с увеличением концентрации нанотрубок рост заметно замедляется. Эта тенденция хорошо согласуется с природой перколяции. Когда количество проводящих путей значительно превышает предел перколяции, проводимость и, следовательно, ЭЭ уже не увеличиваются значительно и имеет другие зависимости. Однако, чуть выше порога перколяции, вклад проводящих путей становится определяющим как для проводимости, так и для связанных с ней процессов.

Таким образом, композиты, полученные с помощью процесса RESS, могут найти применение для поглощения электромагнитного излучения, поскольку высокая ЭЭ достигается при низких концентрациях нанотрубок.

Заключение

1. Разработаны физико-химические основы процессов получения композиционных материалов на основе полиуретана и одностенных углеродных нанотрубок. Для достижения равномерного распределения нанотрубок по объему композита использованы последовательно две сверхкритические флюидные технологии: RESS и SAS.
2. Получены зависимости условий диспергирования методом RESS и свойствами полученных ОУНТ. Показано, что по абсолютным значениям расширения диспергирование более эффективно из среды СК -N₂ при 150 бар и 40 °С, чем из СК-CO₂ при 200 бар и 100 °С.
3. Методом КР-спектроскопии установлено, что последовательные циклы обработки методом RESS позволяют эффективно улучшить степень деагломерации УНТ.
4. Предложены СКФ процессы, которые позволяют получать композиты с электропроводящими свойствами. По сравнению с композитами, полученными другими методами, порог перколяции в них значительно снижается. Кроме того, полученные композиты обладают экранирующими свойствами, при этом сохраняя механические свойства исходного полимера.
5. Установлено, что увеличение концентрации нанотрубок в полимере с равномерным их распределением, благодаря использованию СКФ процессов, усиливает не только электропроводящие свойств композита, но и свойства экранирования электромагнитного излучения.

Список сокращений и условных обозначений

GAS	осаждение в газофазном анти-растворителе
RESS	резкое расширение сверхкритических суспензий
SAS	сверхкритическое антисольвентное осаждение
t	эмпирический параметр
w_{RBM}	положение низкочастотного вклада моды RBM
$Z_{\text{действ}}$	действительное сопротивление
σ	проводимость
φ	концентрация нанотрубок
φ_c	порог перколяции
A	оптическая плотность
АСМ	атомно-силовой микроскоп
ДМСО	диметилсульфоксид
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
КР	комбинационное рассеяние
НМП	н- метилпирролидон
ОУНТ	одностенные углеродные нанотрубки
ПАВ	поверхностно-активные вещества
ПБС	полибутиленсукцината
ПК	поликарбонат
ПММА	полиметилметакрилат
ПП	полипропилен
ПТФЭ	политетрафторэтилена
ПЭМ	просвечивающий электронный микроскоп
РФА	рентгенофазовый анализ
СК	сверхкритический
СКФ	сверхкритический флюид
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
T	пропускание при определенной частоте
ТГА	термогравиметрический анализ

ТГФ	тетрагидрофуран
ТГц	терагерцовая спектроскопия
ТПУ	термостойкий полиуретан
УЗ	ультразвук
УНТ	углеродные нанотрубки
ЭЭ	эффективность экранирования

Список используемой литературы

1. Costa P. Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene–butadiene–styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensor applications / P. Costa, A. Ferreira, V. Sencadas [et al.] // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2013. – Vol. 201. – P. 458-467.
2. Cho W. B. 6 - Carbon-nanotube-based bulk solid-state lasers / W. B. Cho, F. Rotermund // *Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications: Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* / edit. S. Yamashita. – Woodhead Publishing, 2013. – P. 144-170.
3. Noked M. Thick vertically aligned carbon nanotube/carbon composite electrodes for electrical double-layer capacitors / M. Noked, S. Okashy, T. Zimrin, D. Aurbach // *Carbon*. – 2013. – Vol. 58. – P. 134-138.
4. Sayago I. New sensitive layers for surface acoustic wave gas sensors based on polymer and carbon nanotube composites / I. Sayago, M. J. Fernández, J. L. Fontecha [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – Vol. 175. – P. 67-72.
5. Qing C. Carbon nanotube transistors scaled to a 40-nanometer footprint / C. Qing, T. Jerry, B. Damon // *Science*. – 2017. – Vol. 356, № 6345. – P. 1369-1372.
6. De Volder M. F. L. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications / M.F.L. De Volder [et al.] // *Science*. – 2013. – Vol. 339, № 6119. – P. 535-539.
7. Popov V. N. Carbon nanotubes: properties and application / V. N. Popov // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2004. – Vol. 43, № 3. – P. 61-102.
8. Harutyunyan A. R. Preferential Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Metallic Conductivity / A. R. Harutyunyan [et al.] // *Science*. – 2009. – Vol. 326, № 5949. – P. 116-120.
9. Yang F. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts / F. Yang [et al.] // *Nature*. – 2014. – Vol. 510, № 7506. – P. 522-524.
10. Kataura H. Diameter control of single-walled carbon nanotubes: Fullerenes '99 / H. Kataura [et al.] // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38, № 11. – P. 1691-1697.
11. Somu C. Synthesis of various forms of carbon nanotubes by arc discharge methods—Comprehensive review / C. Somu // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 4, № 1. – P. 344-354.

12. Maruyama T. Current status of single-walled carbon nanotube synthesis from metal catalysts by chemical vapor deposition / T. Maruyama // *Materials Express*. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 1-20.
13. Kang D. Low-Temperature Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition / D. Kang // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, № 17. – P. 4201-4204.
14. 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, P. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – Vol. 105, № 35. – P. 8297-8301.
15. Voggu R. Selective synthesis of metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes / R. Voggu, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // *Indian Journal of Chemistry - Section A: Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 51, № 1-2. – P. 32-46.
16. Chen J. Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites / J. Chen, L. Wang, X. Gui, Z. Lin, X. Ke, F. Hao, Y. Li, Y. Jiang, Y. Wu, X. Shi, L. Chen // *Carbon*. – 2017. – Vol. 114. – P. 1-7.
17. Liang X. Carbon Nanotube Thin Film Transistors for Flat Panel Display Application / X. Liang, J. Xia, G. Dong, B. Tian, L. Peng // *Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation, Properties and Applications*. – 2016. – P. 225-256.
18. Yu L. Heterojunction Solar Cells Based on Silicon and Composite Films of Polyaniline and Carbon Nanotubes / L. Yu, D. Tune, C. Shearer, T. Grace, J. Shapter // *IEEE Journal of Photovoltaics*. – 2016. – Vol. 6, № 3. – P. 688-695.
19. Shawky H. A. Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment / H. A. Shawky, S.-R. Chae, S. Lin, M. R. Wiesner // *Desalination*. – 2011. – Vol. 272, № 1-3. – P. 46–50.
20. Zhang Q. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage / Q. Zhang, J. Huang, W. Qian, Y. Zhang, F. Wei // *Small*. – 2013. – Vol. 9, № 8. – P. 1237–1265.
21. Noguchi T. Carbon Nanotube/Aluminium Composites with Uniform Dispersion / T. Noguchi, A. Magario, S. Fukazawa, S. Shimizu, J. Beppu, M. Seki // *Materials Transactions*. – 2004. – Vol. 45, № 2. – P. 602–604.
22. Vaisman L. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes / L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 128-130. – P. 37–46.

23. Blanch A. J. Optimizing Surfactant Concentrations for Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solution / A. J. Blanch, A. J. Lenehan, C. E. Quinton // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114, № 30. – P. 9805–9811.
24. Rausch J. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media / J. Rausch, R. Zhuang, E. Mäder // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2010. – Vol. 41, № 9. – P. 1038–1046.
25. Javadian S. Dispersion stability of multi-walled carbon nanotubes in cationic surfactant mixtures / S. Javadian, A. Motaee, M. Sharifi, H. Aghdastinat, F. Taghavi // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 531. – P. 141–149.
26. Dyshin A. A. Dissolution of single-walled carbon nanotubes in alkanol-cholic acid mixtures / A. A. Dyshin, O. V. Eliseeva, G. V. Bondarenko, M. G. Kiselev // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 89, № 9. – P. 1628–1632.
27. Park S. J. Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization / S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, M. S. Jhon // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2003. – Vol. 24, № 18. – P. 1070–1073.
28. 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.
29. Isfahani F. T. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites / F. T. Isfahani, W. Li, E. Redaelli // *Cement and Concrete Composites*. – 2016. – Vol. 74. – P. 154–163.
30. Inam F. Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic–carbon nanotube (CNT) nanocomposites / F. Inam, A. Heaton, P. Brown, T. Peijs, M. J. Reece // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, № 1, Part A. – P. 511–516.
31. Liao J. A simple approach to prepare Al/CNT composite: Spread–Dispersion (SD) method / J. Liao, M.-J. Tan // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65, № 17-18. – P. 2742–2744.
32. Krause B. A method for determination of length distributions of multiwalled carbon nanotubes before and after melt processing / B. Krause, R. Boldt, P. Pötschke // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49, № 4. – P. 1243–1247.
33. Yu J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution / J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, J. Loos // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45, № 3. – P. 618–623.
34. Al-Saleh M. H. CNT/ABS nanocomposites by solution processing: Proper dispersion and selective localization for low percolation threshold / M. H. Al-Saleh, H. K. Al-Anid, Y. A. Hussain // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2013. – Vol. 46. – P. 53–59.

35. Spinks G. M. Mechanical properties of chitosan/CNT microfibers obtained with improved dispersion / G. M. Spinks, S. R. Shin, G. G. Wallace, P. G. Whitten, S. I. Kim, S. J. Kim // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – Vol. 115, № 2. – P. 678–684.
36. Babita, Sharma S. K., Gupta S. M. Synergic effect of SDBS and GA to prepare stable dispersion of CNT in water for industrial heat transfer applications / Babita, S. K. Sharma, S. M. Gupta // *Materials Research Express*. – 2018. – Vol. 5, № 5. – P. 154-170.
37. Kharissova O. V. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents / O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, E. G. de Casas Ortiz // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3, № 47. – P. 24812–24852.
38. Siljander S. Effect of Surfactant Type and Sonication Energy on the Electrical Conductivity Properties of Nanocellulose-CNT Nanocomposite Films / S. Siljander, P. Keinänen, A. Rätty, K. Ramakrishnan, S. Tuukkanen, V. Kunnari, M. Kanerva // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2018. – Vol. 19, № 6. – P. 1819.
39. Fadil F. Identification of surfactants aggregates on graphitic surface of carbon nanotubes / F. Fadil, N. D. N. Affandi, M. I. Misnon // *Journal of Experimental Nanoscience*. – 2019. – Vol. 14, № 1. – P. 23–32.
40. Kitano H. Functionalization Of SWNT By The Covalent Modification With Polymer Chain / H. Kitano, K. Tachimoto, Y. J. Anraku // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 306, № 1. – P. 28–33.
41. Shen J. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites / J. Shen, W. Huang, L. Wu, Y. Hu, M. Ye // *Composites Science and Technology*. – 2007. – Vol. 67, № 15-16. – P. 3041–3050.
42. Osorio A. G. H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media / A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 255, № 5. – P. 2485–2489.
43. Jiang C. Carbon nanotubides: an alternative for dispersion, functionalization and composites fabrication / C. Jiang, A. Saha, A. A. Martí // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7, № 37. – P. 15037–15045.
44. Punetha V. D. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene / V. D. Punetha, S. Rana, H. J. Yoo, A. Chaurasia, J. T. McLeskey, M. S. Ramasamy, J. W. Cho // *Progress in Polymer Science*. – 2017. – Vol. 67. – P. 1–47.
45. De Menezes B. R. C. Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites / B. R. C. De

Menezes, F. V. Ferreira, B. C. Silva, E. A. N. Simonetti, T. M. Bastos, L. S. Cividanes, G. P. Thim // *Journal of Materials Science*. – 2018. – Vol. 53, № 20. – P. 14311–14327.

46. Ferreira F. V. Influence of carbon nanotube concentration and sonication temperature on mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites / F. V. Ferreira, B. R. C. Menezes, W. Franceschi, E. V. Ferreira, K. Lozano, L. S. Cividanes, G. P. Thim // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2017. – Vol. 25, № 9. – P. 531–539.

47. Roy S. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites / S. Roy, R. S. Petrova, S. Mitra // *Nanotechnology Reviews*. – 2018. – Vol. 7, № 6. – P. 475–485.

48. Simmons T. J. Noncovalent Functionalization as an Alternative to Oxidative Acid Treatment of Single Wall Carbon Nanotubes with Applications for Polymer Composites / T. J. Simmons, J. Bult, D. P. Hashim, R. J. Linhardt, P. M. Ajayan // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3, № 4. – P. 865–870.

49. Meng L. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes / L. Meng, C. Fu, Q. Lu // *Progress in Natural Science*. – 2009. – Vol. 19, № 7. – P. 801–810.

50. Ma P. C. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites / P. C. Ma, S.-Y. Mo, B. Z. Tang, J. K. Kim // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48, № 6. – P. 1824–1834.

51. Ajayan P. M. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin—Nanotube Composite / P. M. Ajayan // *Science*. – 1994. – Vol. 265, № 5176. – P. 1212–1214.

52. Manchado M. A. L. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing / M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43, № 7. – P. 1499–1505.

53. Амиров Р. Р. Диспергирование углеродного наноматериала в водных растворах ПАВ и полимеров / Р. Р. Амиров // *Нанохимия*. – 2011. – Т. 28, № 19. – С. 28–34.

54. Vaisman L. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes / L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 128–130. – P. 37–46.

55. Kang Y. Micelle-Encapsulated Carbon Nanotubes: A Route to Nanotube Composites / Y. Kang, T. A. Taton // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125, № 19. – P. 5650–5651.

56. Shaffer M. S. P. Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/ Poly(vinyl alcohol) Composites / M. S. P. Shaffer, A. H. Windle // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11, № 11. – P. 937–941.

57. Geng H. Z. Fabrication and Properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and Functionalized Carbon Nanotubes / H.Z. Geng, R. Rosen, B. Zheng, H. Shimoda, L. Fleming, J. Liu, O. Zhou // *Advanced Materials*. – 2002. – Vol. 14, № 19. – P. 1387–1390.
58. Jin L. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching / L. Jin, C. Bower, O. Zhou // *Applied Physics Letters*. – 1998. – Vol. 73, № 9. – P. 1197–1199.
59. Shaffer M. S. P. Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites / M. S. P. Shaffer, A. H. Windle // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11, № 11. – P. 937–941.
60. Du F. Coagulation method for preparing single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites and their modulus, electrical conductivity, and thermal stability / F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2003. – Vol. 41, № 24. – P. 3333–3338.
61. Roy S. Facile fabrication of superior nanofiltration membranes from interfacially polymerized CNT-polymer composites / S. Roy, S. A. Ntim, S. Mitra, K. K. Sirkar // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 375, № 1-2. – P. 81–87.
62. Li C. Y. Nanohybrid Shish-Kebabs: Periodically Functionalized Carbon Nanotubes / C. Y. Li // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17, № 9. – P. 1198–1202.
63. Haggenueller R. Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Nucleating and Templating Polyethylene Crystallites / R. Haggenueller, J. E. Fischer, K. I. Winey // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39, № 8. – P. 2964–2971.
64. Kim J. Y. Wet-spinning and post-treatment of CNT/PEDOT:PSS composites for use in organic fiber-based thermoelectric generators / J. Y. Kim, W. Lee, Y. H. Kang, S. Y. Cho, K. S. Jang // *Carbon*. – 2018. – Vol. 133. – P. 293–299.
65. Cooper C. A. Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix / C. A. Cooper // *Composites Science and Technology*. – 2002. – Vol. 62, № 7-8. – P. 1105–1112.
66. Siochi E. J. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers / E. J. Siochi, D. C. Working, C. Park, P. T. Lillehei, J. H. Rouse, C. C. Topping, A. R. Bhattacharyya, S. Kumar // *Composites Part B: Engineering*. – 2004. – Vol. 35, № 5. – P. 439–446.
67. Kearns J. C. Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes / J. C. Kearns, R. L. Shambaugh // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 86, № 8. – P. 2079–2084.
68. Fornes T. D. Morphology and properties of melt-spun polycarbonate fibers containing single- and multi-wall carbon nanotubes / T. D. Fornes, J. W. Baur, Y. Sabba, E. L. Thomas // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47, № 5. – P. 1704–1714.

69. Pötschke P. Melt-Mixed PP/MWCNT Composites: Influence of CNT Incorporation Strategy and Matrix Viscosity on Filler Dispersion and Electrical Resistivity / P. Pötschke, F. Mothes, B. Krause, B. Voit // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, № 2. – P. 189.
70. Alig I. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts / I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, T. Villmow // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53, № 1. – P. 4–28.
71. Pötschke P. Melt mixed PCL/MWCNT composites prepared at different rotation speeds: Characterization of rheological, thermal, and electrical properties, molecular weight, MWCNT macrodispersion, and MWCNT length distribution / P. Pötschke, T. Villmow, B. Krause // *Polymer*. – 2013. – Vol. 54, № 12. – P. 3071–3078.
72. Singh S. Long-range, entangled carbon nanotube networks in polycarbonate / S. Singh, Y. Pei, R. Miller, P. R. Sundararajan // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – Vol. 13, № 11. – P. 868–872.
73. Haggemueller R. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods / R Haggemueller, HH Gommans, AG Rinzler // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 330, № 3-4. – P. 219–225.
74. Jin Z. Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites / Z Jin, KP Pramoda, G Xu, SH Goh // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 337, № 1-3. – P. 43–47.
75. Chakraborty S. Influence of different carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of melt mixed poly(ether sulfone)-multi walled carbon nanotube composites / S. Chakraborty [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2012. – Vol. 72, № 15. – P. 1933–1940.
76. Pegel S. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts / S Pegel, P Pötschke, G Petzold, I Alig, SM Dudkin, D Lellinger // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, № 4. – P. 974–984.
77. Xia H. Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process / H Xia, Q Wang, K Li, GH Hu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 93, № 1. – P. 378–386.
78. Noh Y. J. Enhanced dispersion for electrical percolation behavior of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites using simple powder mixing and in situ polymerization with surface treatment of the fillers / Y.J. Noh, S.Y. Pak, S.H. Hwang, J.Y. Hwang, S.Y. Kim, J.R. Youn // *Composites Science and Technology*. – 2013. – Vol. 89. – P. 29–37.
79. Shi Y. D. Ultralow Percolation Threshold in Poly(l-lactide)/Poly(ϵ -caprolactone)/Multiwall Carbon Nanotubes Composites with a Segregated Electrically Conductive

Network / Y. D. Shi, M. Lei, Y. F. Chen, K. Zhang, J. B. Zeng, M. Wang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, № 5. – P. 3087–3098.

80. Tang X. H. Interfacial metallization in segregated poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotubes composites for enhancing electromagnetic interference shielding / X. H. Tang // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 139. – P. 106116

81. Ogasawara T. Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites / T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, R. Yokota // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2004. – Vol. 35, № 1. – P. 67–74.

82. Yu A. Incorporation of highly dispersed single-walled carbon nanotubes in a polyimide matrix / A. Yu, H. Hu, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. Gao, B. Zhao, R. C. Haddon // Composites Science and Technology. – 2006. – Vol. 66, № 9. – P. 1190–1197.

83. Jia Z. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites / Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Vol. 271, № 1-2. – P. 395–400.

84. Velasco-Santos C. Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization / C. Velasco-Santos, A.L. Martínez-Hernández, FT Fisher, R Ruoff, VM Castano // Chemistry of Materials. – 2003. – Vol. 15, № 23. – P. 4470–4475.

85. Gojny F. H. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content / FH Gojny, MHG Wichmann, U Köpke, B Fiedler, K Schulte // Composites Science and Technology. – 2004. – Vol. 64, № 15. – P. 2363–2371.

86. Spitalsky Z. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties / Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35, № 3. – P. 357–401.

87. Choi E. S. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing / E.S. Choi, J.S. Brooks, D.L. Eaton, M.S. Al-Haik // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, № 9. – P. 6034–6039.

88. Martin C. A. Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites / C. A. Martin, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, M.K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, M.S.P. Shaffer // Polymer. – 2005. – Vol. 46, № 3. – P. 877–886.

89. Nguyen D. A. Properties of Thermoplastic Polyurethane/Functionalised Graphene Sheet Nanocomposites Prepared by the insitu Polymerisation Method / D. A. Nguyen, A.V. Raghu, J.T. Choi, H.M. Jeong // Polymers & Polymer Composites. – 2010. – Vol. 18, № 7. – P. 457–464.

90. Madhan Kumar A. In situ electrochemical synthesis of polyaniline/f-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution / A. Madhan Kumar, Z. M. Gasem // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 78. – P. 387–394.
91. Zhang X. Cationic surfactant directed polyaniline/CNT nanocables: synthesis, characterization, and enhanced electrical properties / X. Zhang, J. Zhang, R. Wang, Z. Liu // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, № 7. – P. 1455–1461.
92. Moniruzzaman M. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes / M. Moniruzzaman, K. I. Winey // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39, № 16. – P. 5194–5205.
93. Grossiord N. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites / N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C. E. Koning // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, № 5. – P. 1089–1099.
94. Du J. H. The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites / J. H. Du, J. Bai, H. M. Cheng // *Express Polymer Letters*. – 2007. – Vol. 1, № 5. – P. 253–273.
95. Залепугин Д. Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д. Ю. Залепугин [и др.] // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 4-15.
96. Гумеров Ф. М. Сверхкритические флюиды и СКФ-технологии / Ф. М. Гумеров, Р. Яруллин // *The Chemical Journal*. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 26-30.
97. Brunner G. Gas Extraction. An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes / G. Brunner. – Darmstadt: Steinkopff; New York: Springer, 2009. – 387 p.
98. Brunner G. Trennverfahren mit überkritischen Fluiden. Grundlagen, Thermodynamik, Trenntechnik / G. Brunner // *Fluid-Verfahrenstechnik, Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis* / ред. R. Goedecke. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – P. 993–1074.
99. Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds / edit. J. L. Martinez. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. – 402 p.
100. Pilz S. Überkritische Extraktion aus der Sicht der Industrie / S. Pilz, E. Lack, H. Seidlitz, V. Steinhagen, K. Stork // *Fluid-Verfahrenstechnik, Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis* / edit. R. Goedecke. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 1074–1130.
101. Oparin R. D. Polymorphism of micronized forms of ibuprofen obtained by rapid expansion of a supercritical solution / R. D. Oparin, A. M. Vorobei, M. G. Kiselev // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2019. – Vol. 13, № 7. – P. 1139–1146.

102. Petersen R. C. Rapid precipitation of low vapor pressure solids from supercritical fluid solutions: the formation of thin films and powders / R. C. Petersen, D. W. Matson, R. D. Smith // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – Vol. 108, № 8. – P. 2100–2102.
103. Matson D. W. Rapid expansion of supercritical fluid solutions: solute formation of powders, thin films, and fibers / D. W. Matson, J. L. Fulton, R. C. Petersen, R. D. Smith // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1987. – Vol. 26, № 11. – P. 2298–2306.
104. Kalachikova P. M. Direct injection of SWCNTs into liquid after supercritical nitrogen treatment / P. M. Kalachikova, A. E. Goldt, E. M. Khabushev, T. V. Eremin, K. B. Ustinovich, A. Grebenko, O. O. Parenago, T. S. Zatsepin, O. I. Pokrovskiy, E. D. Obraztsova, A. G. Nasibulin // *Carbon*. – 2019. – Vol. 152. – P. 66–69.
105. He L. Modification of Carbon Nanotubes Using Poly(vinylidene fluoride) with Assistance of Supercritical Carbon Dioxide: The Impact of Solvent / L. He, X. Zheng, Q. Xu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114, № 16. – P. 5257–5262.
106. Ustinovich K. B. Study of Dispersions of Carbon Nanotubes Modified by the Method of Rapid Expansion of Supercritical Suspensions / K. B. Ustinovich, V. V. Ivanov, Y. M. Tokunov, A. A. Loshkarev, N. I. Sapronova, A. M. Vorobei, O. O. Parenago, M. G. Kiselev // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, № 18. – P. 4061.
107. Dave R. Deagglomeration and Mixing of Nanoparticles / R. Dave // *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*. – 2006. – P. 4470–4475.
108. Quigley J. P. Benign reduction of carbon nanotube agglomerates using a supercritical carbon dioxide process / J. P. Quigley, K. Herrington, M. Bortner, D. G. Baird // *Applied Physics A*. – 2014. – Vol. 117, № 3. – P. 1003–1017.
109. Jung W. R. Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment / W. R. Jung, J. H. Choi, N. Lee, K. Shin, J. H. Moon, Y. S. Seo // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50, № 2. – P. 633–636.
110. Chen C. Using supercritical carbon dioxide in preparing carbon nanotube nanocomposite: Improved dispersion and mechanical properties / C. Chen, M. Bortner, J. P. Quigley, D. G. Baird // *Polymer Composites*. – 2012. – Vol. 33, № 6. – P. 1033–1043.
111. Zhao J. Dispersion of carbon nanotubes in a polymer by the rapid expansion of a supercritical suspension / J. Zhao, Z. Liu, W. Hu // *Carbon*. – 2015. – Vol. 82. – P. 609–611.
112. Cheng Q. Ultrasound-assisted SWNTs dispersion: effects of sonication parameters and solvent properties / Q. Cheng, S. Debnath, E. Grogan, H. J. Byrne // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, № 19. – P. 8821–8827.

113. Ma P. C. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review / P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim // *Composites Part B: Engineering*. – 2010. – Vol. 41, № 2. – P. 1345–1367.
114. Tomasko D. L. Supercritical fluid applications in polymer nanocomposites / D. L. Tomasko, X. Han, D. Liu, W. Gao // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2003. – Vol. 7, № 4-5. – P. 407–412.
115. Zhang B. Morphology and properties of polyimide/multi-walled carbon nanotubes composite aerogels / B. Zhang, P. Wu, H. Zou, P. Liu // *High Performance Polymers*. – 2017. – Vol. 30, № 3. – P. 292–302.
116. An H. Facile preparation of Poly(butylene succinate)/Carbon nanotubes/polytetrafluoroethylene ternary nanocomposite foams with superior electrical conductivity by synergistic effect of “ball milling” and supercritical fluid-Assisted processing / H. An, J. Lin, S. Chen, H. Fang, H. Wang, X. Peng // *Composites Science and Technology*. – 2021. – Vol. 201. – P. 108515.
117. Tang W. Carbon nanotube-reinforced silicone rubber nanocomposites and the foaming behavior in supercritical carbon dioxide / W. Tang, J. Bai, X. Liao, W. Xiao, Y. Luo, Q. Yang, G. Li // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 141. – P. 78–87.
118. Monnereau L. Gradient foaming of polycarbonate/carbon nanotube based nanocomposites with supercritical carbon dioxide and their EMI shielding performances / L. Monnereau, L. Urbanczyk, J. M. Thomassin, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur // *Polymer*. – 2018. – Vol. 142. – P. 117–123.
119. Дышин А. А. Армирование полиметилметакрилата различных молекулярных масс диффузионным внедрением одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода / А. А. Дышин, О.В. Елисеева, Г.В. Бондаренко, М.Г. Киселёв // *Журнал физической химии*. – 2017. – Т. 91, № 10. – С. 1740–1747.
120. Rantakylä M. Particle production by supercritical antisolvent processing techniques / M. Rantakylä // *Dissertation*. – Helsinki: Helsinki University of Technology, 2004. – P. 407–425.
121. Palakodaty S. Phase Behavioral Effects on Particle Formation Processes Using Supercritical Fluids / S. Palakodaty, P. York // *Pharmaceutical Research*. – 1999. – Vol. 16, № 7. – P. 976–985.
122. Reverchon E. Role of phase behavior and atomization in the supercritical antisolvent precipitation / E. Reverchon, G. Caputo, I. De Marco // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42, № 25. – P. 6406–6414.

123. Reverchon E. Supercritical antisolvent micronization of Cefonicid: thermodynamic interpretation of results / E. Reverchon, I. De Marco // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2004. – Vol. 31, № 2. – P. 207–215.
124. Reverchon E. Supercritical antisolvent precipitation of Cephalosporins / E. Reverchon, I. De Marco // *Powder Technology*. – 2006. – Vol. 164, № 3. – P. 139–146.
125. Tochigi K. Measurement and prediction of high-pressure vapor–liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide+n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane / K. Tochigi // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2010. – Vol. 55, № 2. – P. 682–689.
126. Stievano M. High-pressure density and vapor–liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide–ethanol, carbon dioxide–acetone and carbon dioxide–dichloromethane / M. Stievano, N. Elvassore // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2005. – Vol. 33, № 1. – P. 7–14.
127. Dohrn R. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988–1993) / R. Dohrn, G. Brunner // *Fluid Phase Equilibria*. – 1995. – Vol. 106, № 1. – P. 213–282.
128. Dohrn R. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004) / R. Dohrn, S. Peper, J. M. S. Fonseca // *Fluid Phase Equilibria*. – 2010. – Vol. 288, № 1. – P. 1–54.
129. Fonseca J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008) / J. M. S. Fonseca, R. Dohrn, S. Peper // *Fluid Phase Equilibria*. – 2011. – Vol. 300, № 1. – P. 1–69.
130. Peng D. Y. A New Two-Constant Equation of State / D. Y. Peng, D. B. Robinson // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1976. – Vol. 15, № 1. – P. 59–64.
131. Cardoso F. A. R. Effect of precipitation chamber geometry on the production of microparticles by antisolvent process / F. A. R. Cardoso // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2018. – Vol. 133, Part 2. – P. 357–366.
132. Hsieh C. M. Vapor–liquid equilibrium measurements of the binary mixtures CO₂+acetone and CO₂+pentanones / C. M. Hsieh, J. Vrabec // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 100. – P. 160–166.
133. Konynenburg P. H. van Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures / P. H. van Konynenburg, R. L. Scott // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1980. – Vol. 298, № 1442. – P. 495–540.
134. Page S. H. Fluid phase equilibria in supercritical fluid chromatography with CO₂-based mixed mobile phases: A review / S. H. Page, S. R. Sumpter, M. L. Lee // *Journal of Microcolumn Separations*. – 1992. – Vol. 4, № 2. – P. 91–122.

135. Leuenberger H. Spray Freeze-drying – The Process of Choice for Low Water - Soluble Drugs / H. Leuenberger // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2002. – Vol. 4, № 1-2. – P. 111–119.
136. Sarkari M. CO₂ and fluorinated solvent-based technologies for protein microparticle precipitation from aqueous solutions / M. Sarkari, I. Darrat, B. L. Knutson // *Biotechnology Progress*. – 2003. – Vol. 19, № 2. – P. 448–454.
137. Bouchard A. Lysozyme particle formation during supercritical fluid drying: Particle morphology and molecular integrity / A. Bouchard [et al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2007. – Vol. 40, № 2. – P. 293–307.
138. Антон А. В. Микронизация сульфата салбутамола методом сверхкритического антисольвентного осаждения: влияние параметров процесса на размер и морфологию частиц / А. В. Антон, В. В. Лунин, О. О. Паренаго // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 64-76.
139. Franco P. Supercritical Antisolvent Process for Pharmaceutical Applications: A Review / P. Franco, I. De Marco // *Processes*. – 2020. – Vol. 8, № 8. – P. 1-27.
140. Savjani K. T. Drug solubility: Importance and enhancement techniques / K. T. Savjani, A. K. Gajjar, J. K. Savjani // *ISRN Pharmaceutics*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 938-948
141. Montes A. Precipitation of submicron particles of rutin using supercritical antisolvent process / A. Montes, L. Wehner, C. Pereyra, E. M. De La Ossa // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 118. – P. 1–10.
142. Chen Y. M. Recrystallization and micronization of sulfathiazole by applying the supercritical antisolvent technology / Y. M. Chen, M. Tang, Y. P. Chen // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 165, № 2. – P. 358–364.
143. Zhao X. Preparation and physicochemical properties of 10-hydroxycamptothecin (HCPT) nanoparticles by supercritical antisolvent (SAS) process / X. Zhao, Y. Zu, R. Jiang, Y. Wang, Y. Li, Q. Li, D. Zhao, B. Zu, B. Zhang, Z. Sun // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2011. – Vol. 12, № 4. – P. 2678–2691.
144. Sacco O. Photocatalytic activity of a visible light active structured photocatalyst developed for municipal wastewater treatment / O. Sacco, V. Vaiano, L. Rizzo, D. Sannino // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 175. – P. 38–49.
145. Park J. Preparation and pharmaceutical characterization of amorphous cefdinir using spray-drying and SAS-process / J. Park, H. J. Park, W. Cho, K. H. Cha, Y. S. Kang, S. J. Hwang // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2010. – Vol. 396, № 1-2. – P. 239–245.
146. Franco P. Zein/diclofenac sodium coprecipitation at micrometric and nanometric range by supercritical antisolvent processing / P. Franco, E. Reverchon, I. De Marco // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2018. – Vol. 27. – P. 366–373.

147. Franco P. Zinc Oxide Nanoparticles Obtained by Supercritical Antisolvent Precipitation for the Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye / P. Franco, O. Sacco, I. De Marco, V. Vaiano // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 346.
148. Franco P. Photocatalytic Degradation of Eriochrome Black-T Azo Dye Using Eu-Doped ZnO Prepared by Supercritical Antisolvent Precipitation / P. Franco, O. Sacco, I. De Marco, D. Sannino, V. Vaiano // *Catalysts*. – 2020. – Vol. 63. – P. 1193–1205.
149. Rajamanickam D. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide—Solar process / D. Rajamanickam, M. Shanthi // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 9. – P. 1858–1868.
150. Akkari M. ZnO/sepiolite heterostructured materials for solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater / M. Akkari, P. Aranda, C. Belver, J. Bedia, A. Ben Haj Amara, E. Ruiz-Hitzky // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 156. – P. 104–109.
151. Akkari M. Organoclay hybrid materials as precursors of porous ZnO/silica-clay heterostructures for photocatalytic applications / M. Akkari, P. Aranda, A. Ben Haj Amara, E. Ruiz-Hitzky // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 7. – P. 1971–1982.
152. Palakodaty S. Supercritical Fluid Processing of Materials from Aqueous Solutions: The Application of SEDS to Lactose as a Model Substance/ S. Palakodaty, P. York, J. Pritchard // *Pharmaceutical Research*. – 1998. – Vol. 15, № 12. – P. 1835–1840.
153. Leuenberger H. Spray Freeze-drying – The Process of Choice for Low Water Soluble Drugs / H. Leuenberger // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2002. – Vol. 4, № 1-2. – P. 111–119.
154. Лунин В. В. Сверхкритические флюиды в химии / В. В. Лунин, В.А. Даванков, С.Г. Злотин, М.Г. Киселев, А.Е. Коклин, Ю.Н. Кононович, А.Э. Лажко// *Успехи химии*. – 2020. – Т. 89, № 12. – С. 1337-1427.
155. Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds / ed. J. L. Martinez. – Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. – 402 p.
156. Pilz S. Überkritische Extraktion aus der Sicht der Industrie / S. Pilz, E. Lack, H. Seidlitz, V. Steinhagen, K. Stork // *Fluid-Verfahrenstechnik, Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis* / edit. R. Goedecke. – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – P. 1074–1130.
157. Rantakylä M. Particle production by supercritical antisolvent processing techniques: Dissertation / M. Rantakylä. – Helsinki: Helsinki University of Technology, 2004. – 125 p.
158. Vorobei A. M. Preparation of polymer – multi-walled carbon nanotube composites with enhanced mechanical properties using supercritical antisolvent precipitation / A. M. Vorobei, O. I. Pokrovskiy, K. B. Ustinovich, O. O. Parenago, S. V. Savilov, V. V. Lunin, V. M. Novotortsev // *Polymer*. – 2016. – Vol. 95. – P. 77–81.

159. Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, № 12. – P. 2043–2061.
160. Dresselhaus M. S. Single nanotube Raman spectroscopy / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito // *Accounts of Chemical Research*. – 2002. – Vol. 35, № 12. – P. 1070–1078.
161. Дышин А. А. Диспергирование однослойных углеродных нанотрубок в диметилацетамиде и смеси диметилацетамид - холевая кислота / А. А. Дышин, О. В. Елисеева, Г. В. Бондаренко, А. М. Колкер, М. Г. Киселев // *Журнал физической химии*. – 2016. – Т. 90, № 12. – С. 1847–1853.
162. Sokolova M. Comparison between IR absorption and Raman scattering spectra of liquid and supercritical 1-butanol / M. Sokolova, S. J. Barlow, G. V. Bondarenko, Y. E. Gorbaty, M. Poliakoff // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110, № 11. – P. 3882–3885.
163. Dyshin A. A. Order structure of methanol along the 200-bar isobar in the temperature range of 60–320° C according to IR spectroscopy / A. A. Dyshin, R. D. Oparin, M. G. Kiselev // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – Vol. 6, № 8. – P. 868–872.
164. Sauvajol J. L. Phonons in single wall carbon nanotube bundles / J. L. Sauvajol // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40, № 10. – P. 1697–1714.
165. Dresselhaus M. S. Phonons in carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund // *Advances in Physics*. – 2000. – Vol. 49, № 6. – P. 705–814.
166. Dresselhaus M. S. Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes in 1997 and 2007 / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, № 48. – P. 17887–17893.
167. Jung W. R. Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment / W. R. Jung [et al.] // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50, № 2. – P. 633–636.
168. Quigley J. P. Benign reduction of carbon nanotube agglomerates using a supercritical carbon dioxide process / J. P. Quigley // *Applied Physics A*. – 2014. – Vol. 117, № 3. – P. 1003–1017.
169. Зуев Я.И. Получение композитов полиуретан-углеродные нанотрубки методом суспензионного сверхкритического антисольвентного осаждения / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, О. О. Паренаго // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 27–34.

170. Butt H. A. Binder-free, pre-consolidated single-walled carbon nanotubes for manufacturing thermoset nanocomposites / H. A. Butt, I. V. Novikov, D. V. Krasnikov, A. V. Sulimov, A. K. Pal, S. A. Evlashin, A. G. Nasibulin // *Carbon*. – 2023. – Vol. 202. – P. 450–463.
171. Воробей А. М. Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок методом быстрого расширения сверхкритических суспензий / А. М. Воробей, Я. И. Зуев, А. А. Дышин // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 80–91.
172. Chen C. Using supercritical carbon dioxide in preparing carbon nanotube nanocomposite: Improved dispersion and mechanical properties / C. Chen, M. Bortner, J. P. Quigley, D. G. Baird // *Polymer Composites*. – 2012. – Vol. 33, № 6. – P. 1033–1043.
173. Calvignac B. Development of Characterization Techniques of Thermodynamic and Physical Properties Applied to the CO₂-DMSO Mixture / B. Calvignac, E. Rodier, J. J. Letourneau, J. Fages // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2009. – Vol. 7, № 1. – P.1–32.
174. Rajasingam R. Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N-methyl-2-pyrrolidone at elevated pressure / R. Rajasingam, L. Lioe, Q. T. Pham, F. P. Lucien // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2004. – Vol. 31, № 3. – P. 227–234.
175. Kilbride B. E. Experimental Observation of Scaling Laws for Alternating Current and Direct Current Conductivity in Polymer-Carbon Nanotube Composite Thin Films / B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 92, № 7. – P. 4024–4030.
176. Shin B. Flexible Thermoplastic Polyurethane-Carbon Nanotube Composites for Electromagnetic Interference Shielding and Thermal Management / B. Shin, S. Mondal, M. Lee, S. Kim, Y. Il Huh, C. Nah // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 418. – P. 129282.
177. Bauhofer W. A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites / W. Bauhofer, J. Z. Kovacs. // *Composites Science and Technology*. – 2009. – Vol. 69, № 10. – P. 1486–1498.
178. Sandler J. K. W. Ultra-Low Electrical Percolation Threshold in Carbon-Nanotube-Epoxy Composites / J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44, № 19. – P. 5893–5899.
179. Sang Z. Interface Design Strategy for the Fabrication of Highly Stretchable Strain Sensors / Z. Sang, K. Ke, I. Manas-Zloczower // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10, № 42. – P. 36483–36492.
180. Nurazzi N. M. Fabrication, Functionalization, and Application of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composite: An Overview / N. M. Nurazzi [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. 1047.

181. Chan W. L. Imaging with Terahertz Radiation / W. L. Chan, J. Deibel, D. M. Mittleman // Reports on Progress in Physics. – 2007. – Vol. 70, № 8. – P. 1325–1379.
182. Hafez H. A. Intense Terahertz Radiation and Their Applications / H. A. Hafez [et al.] // Journal of Optics. – 2016. – Vol. 18, № 9. – Art. № 093004.
183. Kleine-Ostmann T. A Review on Terahertz Communications Research / T. Kleine-Ostmann, T. Nagatsuma // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. – 2011. – Vol. 32, № 2. – P. 143–171.
184. Son J. H. Potential Clinical Applications of Terahertz Radiation / J. H. Son, S. J. Oh, H. Cheon // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 125, № 19. – P. 190901.
185. Liu L. Terahertz Shielding of Carbon Nanomaterials and Their Composites - A Review and Applications / L. Liu, A. Das, C. M. Megaridis // Carbon. – 2014. – Vol. 69. – P. 1–16.
186. MacUtkevic J. Multi-Walled Carbon Nanotubes/PMMA Composites for THz Applications / J. MacUtkevic [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2012. – Vol. 25. – P. 13–18.
187. Polley D. EMI Shielding and Conductivity of Carbon Nanotube- Polymer Composites at Terahertz Frequency / D. Polley, A. Barman, R. K. Mitra // 2014 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz). – 2014. – P. 1–2.
188. MacUtkevic J. Terahertz Time Domain Spectroscopy of Epoxy Resin Composite with Various Carbon Inclusions / J. MacUtkevic [et al.] // Chemical Physics. – 2012. – Vol. 404. – P. 129–135.
189. Gorshunov B. P. Terahertz Spectroscopy of Charge Transport in Films of Pristine and Doped Single-Wall Carbon Nanotubes / B. P. Gorshunov [et al.] // Carbon. – 2018. – Vol. 126. – P. 544–551.
190. Zhukova E. S. Terahertz-Infrared Electrodynamics of Single-Wall Carbon Nanotube Films / E. S. Zhukova [et al.] // Nanotechnology. – 2017. – Vol. 28, № 44. – P. 445204.
191. Thomassin J.-M. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials / J.-M. Thomassin, C. Jérôme, T. Pardoen, C. Bailly, I. Huynen, C. Detrembleur // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2013. – Vol. 74, № 7. – P. 211–232.
192. Al-Saleh M. H. EMI shielding effectiveness of carbon based nanostructured polymeric materials: A comparative study / M. H. Al-Saleh, W. H. Saadeh, U. Sundararaj // Carbon. – 2013. – Vol. 60. – P. 146–156.
193. Zhang W. Advances in waterborne polymer/carbon material composites for electromagnetic interference shielding / W. Zhang, L. Wei, Z. Ma, Q. Fan, J. Ma // Carbon. – 2021. – Vol. 177. – P. 412–426.

194. Ram R. Electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE) of polymer-carbon composites / R. Ram, M. Rahaman, D. Khastgir // Carbon-containing polymer composites. – 2018. – P. 339–368.

Работы, опубликованные по теме диссертации

1. **Зуев Я. И.** Получение композитов полиуретан-углеродные нанотрубки методом суспензионного сверхкритического антисольвентного осаждения / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, О. О. Паренаго // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 27–34.
2. Воробей А. М. Диспергирование одностенных углеродных нанотрубок методом быстрого расширения сверхкритических суспензий / А. М. Воробей, **Я. И. Зуев**, А. А. Дышин, О. О. Паренаго, М. Г. Киселёв // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2021. – Т. 16, № 2. – С. 80–91.
3. Novikov I. V. Multifunctional elastic nanocomposites with extremely low concentrations of single walled carbon nanotubes / I. V. Novikov, **Ya. I. Zuev** [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14, № 16. – P. 18866–18876.
4. Butt H. A. Binder-free, pre-consolidated single-walled carbon nanotubes for manufacturing thermoset nanocomposites / H. A. Butt, **Ya. I. Zuev** [et al.] // Carbon. – 2023. – Vol. 202. – P. 450–463.
5. Воробей А. М. Диспергирование углеродных нанотрубок методом многократного быстрого расширения сверхкритических суспензий / А. М. Воробей, Я. П. Рубцов, **Я. И. Зуев**, О. О. Паренаго // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2024. – Т. 19, № 2. – С. 16–26.
6. **Зуев Я. И.** Создание полимерных композитов с углеродными нанотрубками методами сверхкритического антисольвентного осаждения и быстрого расширения сверхкритических суспензий / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, К. Б. Устинович, О. О. Паренаго, В. В. Лунин // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых. – Архангельск, 2020. – С. 56–58.

7. **Зуев Я. И.** Создание полимерных композитов с углеродными нанотрубками с помощью сверхкритических флюидных технологий / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, К. Б. Устинович, О. О. Паренаго, В. В. Лунин // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: тезисы докладов конференции. – Москва, 2020. – С. 45.

8. **Зуев Я. И.** Диспергирование углеродных трубок методом RESS / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, Я. П. Рубцов, О. О. Паренаго // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина. – 2022. – С. 55–57.

9. **Зуев Я. И.** Многократное диспергирование углеродных нанотрубок методом RESS / Я. И. Зуев, А. М. Воробей, Я. П. Рубцов, О. О. Паренаго // XV Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем»: сборник тезисов докладов. – Иваново, 2024. – С. 32–33.