

Ю.І. Семенцов, М.Т. Картель

ВПЛИВ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В МАТРИЦЯХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: ysementsov@ukr.net*

В роботі наведено результати дослідження міцнісних та структурних характеристик матриць різної природи, а саме: цементного тіста, піщано-цементної суміші, гідроксиапатиту (ГАП), шаруватих зразків склопластику на епоксидному в'язучому (смола марки LR 285, каталізатор полімеризації LH 286), фторопласту 4, в залежності від вмісту армуючої складової – багатошарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ), і фторопласту 4, наповненому аеросилом (А300). Для армування матриць використовували багатошарові ВНТ, синтезовані методом каталітичного CVD-синтезу із застосуванням трикомпонентних оксидних залізовмісних каталізаторів. Механічні випробування композитів щодо розтягу та згину проводились на розривній машині 2167 P-50 з неперервним автоматичним записом діаграми «навантаження – деформація» на ПК. Аналіз розмірів агломератів ВНТ проводили за допомогою фотонної кореляційної спектроскопії (ФКС). Функцію розподілу частинок за розмірами визначали на спектрометрі «ZetaSizer-3» (Malvern Instruments, Великобританія) з корелятором 7032 та гелій-неоновим лазером ЛГ-111 потужністю 25 мВт (довжина хвилі $\lambda = 633$ нм). Розміри областей когерентного розсіювання визначалися методом рентгенівської дифракції (ДРОН-3М, $\lambda_{Co} = 0.179$ нм).

Проаналізовано залежності характеристик міцності систем, наповнених ВНТ, від розміру структурних областей, що утворюються нанорозмірним наповнювачем. Для умовно «рідких» систем (цементне тісто, цементно-піщана суміш, епоксидна смола, в які ВНТ вводяться в стані дисперсії в рідині) – це агломерати ВНТ, розміри яких нелінійно залежать від концентрації ВНТ. Для «твердих»: ГАП – це поруватість, Ф4 – розмір областей когерентного розсіювання рентгенівських променів.

Показано, що за низьких концентрацій нанорозмірних наповнювачів характеристики міцності композиційних матеріалів лінійно збільшуються від зміни розмірів структурних областей, що утворюються нанорозмірним наповнювачем. Одержані експериментальні залежності підтверджують теоретичні розрахунки [40], про визначальну роль нанорозмірних областей матриць, які утворюються при взаємодії з нанорозмірним наповнювачем, тобто відгук матриці пропорційний площі поверхні межі фаз.

Ключові слова: багатошарові вуглецеві нанотрубки (ВНТ), агломерати ВНТ, дисперсії ВНТ, композиційні матеріали, наповнені ВНТ, характеристики міцності

ВСТУП

В даний час необхідність розвитку та впровадження інноваційних технологій створення композиційних матеріалів (КМ) на основі полімерних, еластомерних, керамічних, металевих, вуглецевих і інших матриць [1–5] обумовлена розумінням того, що їх застосування в конструкціях літаків [6–8], автомобілів, кораблів, інших транспортних засобів, елементів техніки в машинобудуванні тощо [9–20] забезпечує: зменшення ваги корпусу літака, автомобіля, корабля...; підвищення паливної ефективності їхніх систем; підвищення ресурсу; зменшення експлуатаційних витрат на технічне

обслуговування через підвищення корозійної стійкості.

Застосування нанорозмірних частинок, як наповнювачів в'язучої речовини, з метою підвищення фізико-механічних характеристик полімерних та інших композитів активно досліджується останнім часом [12–19]. Так, наприклад, в [12] використовували пірогенний кремнезем, в [13] – частинки «нано-графіту», нанопластики графіту та окисненого графену в [14], в [15] – частинки SiO_2 і Al_2O_3 нанометрових та мікронних розмірів. Епоксидна смола армувалась порошком свіжого лому гуми [16], а в [17, 18] досліджували механічні властивості та

довговічність, відповідно, скловолокнистого композиту, фенольна смола якого наповнювалась наноглиною, та багатошарового композиту з пінополістирольною серцевиною. В [19] показано, що додавання 2 мас. % одного з ряду оксидів ZrO_2 , ZnO , SiO_2 або Fe_2O_3 збільшувало твердість і модуль пружності епокси-поліамідної системи на 71 і 26 % відповідно. Проте найпоширенішим і найефективнішим є використання як армуючого елемента вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [1–5, 20]. Механічні та термічні властивості ідеальних одношарових вуглецевих нанотрубок (ВНТ) є унікальними і визначаються кількома факторами [21]: високою міцністю sp^2 зв'язків C–C; надщільною упаковкою атомів в графеновій площині; відсутністю чи малою густиною дефектів структури. Як показують розрахунки, середній модуль пружності багатошарових ВНТ складає понад 1.8 ТПа, а виміряна величина – 1.3 ТПа [22]. Тому, враховуючи особливий фактор форми (η) (відношення довжини до діаметра), який має величину $\sim 10^3$, поріг протікання становить $\sim 1/\eta$, тобто концентрація, при якій формується безперервна об'ємна сітка з ВНТ, за умови їхнього рівномірного розподілу в матриці полімера, може бути ~ 0.1 мас. % [23, 24]. ВНТ широко використовують для одержання нових надміцних композиційних матеріалів як конструкційного, так і функціо-

нального призначення, яким прогнозують широке застосування в техніці [6–13].

Метою даної роботи була експериментальна перевірка впливу малих концентрацій ВНТ на структурні та характеристики міцності матриць різної природи, наповнених ними.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для армування матриць використовували багатошарові ВНТ [25], синтезовані методом каталітичного CVD-синтезу [26–28] із застосуванням трикомпонентних залізовмісних каталізаторів [28]. На рис. 1 представлені ТЕМ-зображення (трансмісійний електронний мікроскоп JEM-100CXII, прискорююча напруга – 100 кВ, роздільна здатність досягає 2.04 Å). Розмір агломератів таких ВНТ складає 20–500 мкм, зовнішній діаметр ВНТ – 10–40 нм, чистота очищених від мінеральних домішок ВНТ [26, 27] складає близько 99 %, питома поверхня становить 200–400 м²/г та насипна густина – 20–40 г/дм³. Аналіз розмірів агломератів ВНТ, проводили за допомогою фотонної кореляційної спектроскопії (ФКС). Функцію розподілу частинок за розмірами визначали на спектрометрі «ZetaSizer-3» (Malvern Instruments, Великобританія) з корелятором 7032 та гелій-неоновим лазером ЛГ-111 потужністю 25 мВт (довжина хвилі $\lambda = 633$ нм).

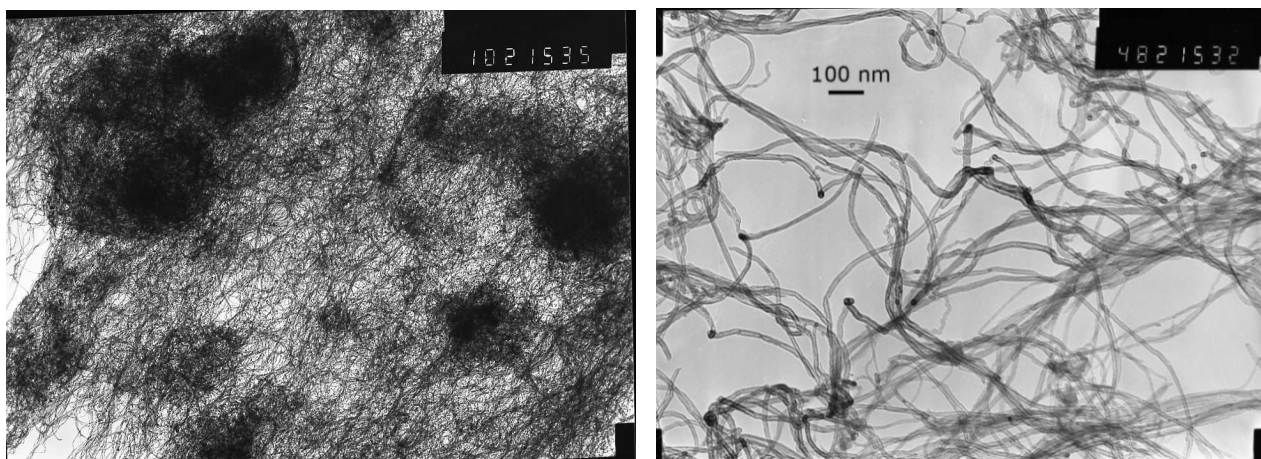


Рис. 1. ТЕМ-зображення агломератів БВНТ, одержаних каталітичним CVD-синтезом

Аналізували п'ять систем, наповнених ВНТ: цементне тісто, піщано-цементну суміш, модельні шаруваті зразки склопластика, гідроксиапатит (ГАП), фторопласт 4, і шосту систему – фторопласт 4, наповнений аеросилом (А300).

У технології бетонних та залізобетонних конструкцій [28] використовують пластифікуючі добавки (пластифікатори), які є іонними ПАР. Ґрунтуючись на результатах [29–30], були обрані добавки пластифікуючого принципу дії, що відносять до суперпластифікаторів: лігносульфонатний (LS, Sika-Plast 520), нафталіно-формальдегідний (NF, ПОЛПЛАСТ СП-1) та меламіно-формальдегідний (MF, Muraplast FK 98), з якими були одержані стабільні водні дисперсії «пластифікатор-ВНТ» [31]. Готували системи – вихідні водні дисперсії пластифікаторів концентрацією 4 мас. %, та з ВНТ, в кількості: 0, 0.5, 1.0 та 1.5 мас. %:

– «NF-ВНТ» – розчин нафталін-формальдегідного пластифікатора, відповідно позначення дисперсій наступні: «NF-0», «NF-0.5», «NF-1», «NF-1.5»;

– «MF-ВНТ» – розчин меламін-формальдегідного пластифікатора, відповідно позначення дисперсій наступні: «MF-0», «MF-0.5», «MF-1», «MF-1.5»;

– «LS-ВНТ» – розчин лігносульфонатного пластифікатора, відповідно позначення дисперсій наступні: «LS-0», «LS-0.5», «LS-1», «LS-1.5».

Визначення міцності при стисканні та згині цементного тіста проводили з використанням зразків-кубів $2 \times 2 \times 2$ см та зразків-балочок $1 \times 1 \times 6$ см, які випробували після твердіння у стандартних умовах на гідравлічному пресі та на приладі Міхаеліса відповідно. Характеристики міцності цементів вивчали у суміші зі стандартним піском у співвідношенні 1:3 за масою. Приготування зразків, строки твердіння систем за нормальних умов та випробування, проводили відповідно до вимог ДСТУ Б.В.2.7-185:2009. Випробування зразків-балочок розміром $40 \times 40 \times 160$ мм проводили на 3, 14 та 28 добу нормального твердіння відповідно до вимог ДСТУ Б.В.2.7-214:2009 [32].

В епоксидну смолу марки LR285 ВНТ вводились на трюхвалковому змішувачі, а в каталізатор полімеризації (затверджувач)

LN286 – обробкою ультразвуком в УЗДН 2 [33]. Модельні зразки склопластика складались з двох шарів склотканини густиною 110 г/м^2 із серцевиною з піно ПВХ, з'єднаних в'язучим, наповненим ВНТ або їхніми модифікованими оксигеном або нітрогеном формами [33].

ВНТ в шихту матриці ГАП вводились у вигляді стабільної водної дисперсії з карбоксиметилцелюлозою (КМЦ) як ПАР [34].

Композити фторопласт 4 (Ф-4)–ВНТ, Ф4–А 300 одержували шляхом осадження фторопластової емульсії на ВНТ і аеросил, обробкою в кульовому млині та подальшим гарячим пресуванням [35–36].

Механічні випробування полімерних та шаруватих композитів щодо розтягу та згину проводили на розривній машині 2167 Р-50 з неперервним автоматичним записом діаграми «навантаження – деформація» на ПК. Похибка вимірювання зусилля складала $\pm 5 \text{ Н}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Портландцементне тісто та цементно-піщана суміш. В [32] докладно описано дослідження фізико-хімічних процесів структуроутворення будівельних сумішей, армованих нановуглецевими матеріалами, з механо- та хімічно активованими компонентами. Одержано дослідні зразки, на яких виявлено зростання експлуатаційних характеристик будівельних сумішей. Для наочності, на рис. 2, 3 наведені результати дослідження впливу концентрації ВНТ в розчині нафталінформальдегідного пластифікатора СП-1 на зміну міцності на стиснення та згин зразків портландцементу (цементного тіста) і цементно-піщаних сумішей.

На рисунках 2 і 3 спостерігається немонотонна зміна міцності зразків як портландцементного тіста, так і цементно-піщаних сумішей від концентрації ВНТ. Для більшої наочності на рис. 4 наведено залежності межі міцності на стиснення для портландцементного тіста та цементно-піщаної суміші, модифікованих дисперсіями нафталінформальдегідного пластифікатора (поліпласт СП-1), на 28 добу твердіння від концентрації ВНТ.

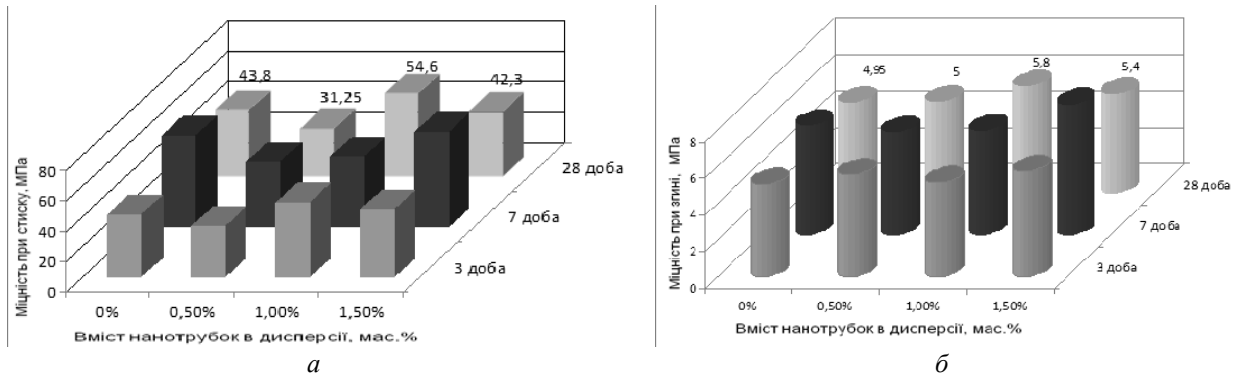


Рис. 2. Кінетика зміни міцності при стисненні (а) і при згині (б) зразків портландцементного тіста, модифікованого дисперсією нафталін-формальдегідного пластифікатора СП-1 з різним вмістом вуглецевих нанотрубок

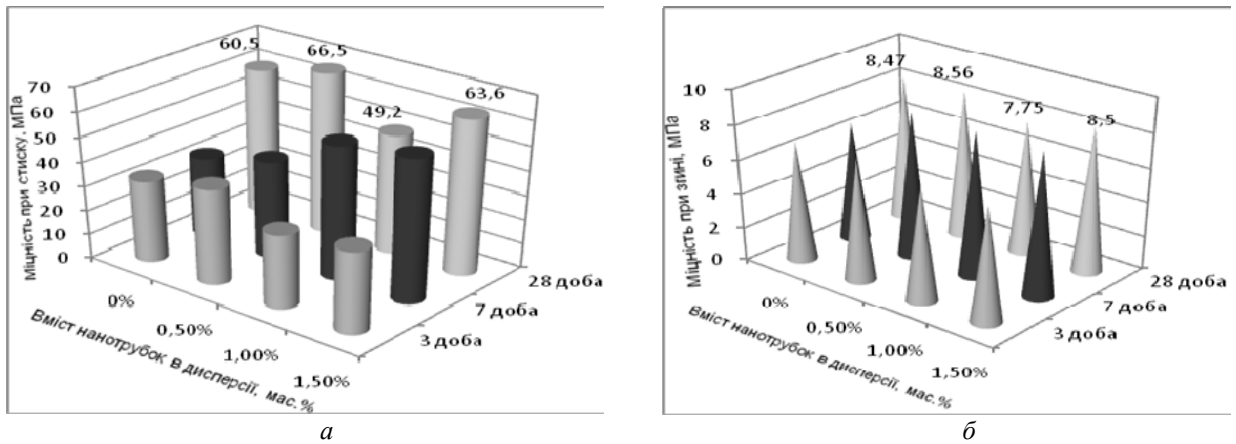


Рис. 3. Кінетика набору міцності при стисненні (а) і при вигині (б) цементно-піщаних зразків, модифікованих дисперсіями нафталін-формальдегідного пластифікатора СП-1 з різним вмістом вуглецевих нанотрубок

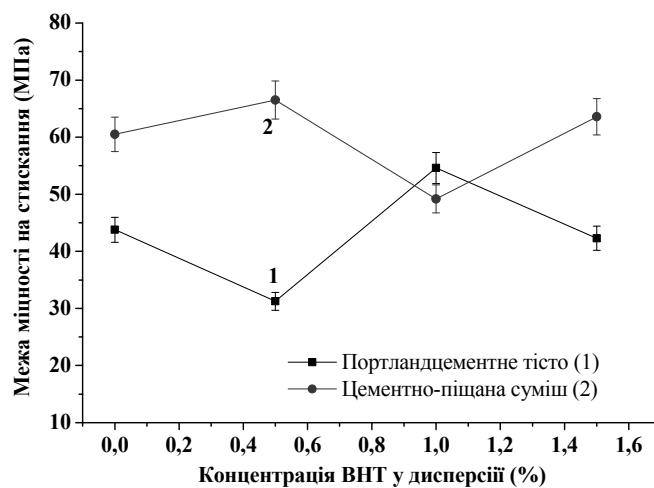


Рис. 4. Залежності межі міцності на стиснення для портландцементного тіста (1) та цементно-піщаної суміші (2), модифікованих водними дисперсіями нафталінформальдегідного пластифікатора (поліпласт СП-1), на 28 добу твердіння від концентрації ВНТ

Треба відзначити, що в низько-наповнених полімерах [36–39] також спостерігається немонотонна зміна структурних і фізико-хімічних характеристик від концентрації ВНТ.

Як правило, додавання будь-якого нанорозмірного наповнювача, в тому числі ВНТ, у в'язуче композиційної системи підвищує її фізико-механічні характеристики. Теоретичні аналізи, проведені в різних моделях, наприклад [40–41], показують, що така зміна властивостей обумовлена характеристиками різних фаз, що утворюються на межі поділу нанонаповнювача та об'ємного полімера. Моделювання методами молекулярної динаміки [40] демонструє формування упорядкованого шару полімерної матриці, навколо ВНТ. Цей шар, відомий як міжфазний, відіграє центральну роль у загальному механічному відгуку композиту. Через погану передачу навантаження від матриці до ВНТ ефект посилення, приписуваний ВНТ, незначний; отже, міжфаза розглядається як єдина причина посилення характеристик у композиті. Якщо такий підхід вірний, то можна експериментально визначити деякий структурний параметр системи, який би характеризував міжфазу та показував монотонну зміну міцнісних характеристик композиту від такого параметра.

Вплив складу водної дисперсії ВНТ-ПАР, тобто типу пластифікатора (іонної поверхнево-активної речовини) і концентрації ВНТ на характеристики міцності цементного тіста можна проаналізувати наступним чином. Якщо уявити, що цементне тісто є водним «розчином» високої в'язкості, то введення нанорозмірного наповнювача - агломератів ВНТ створює межу поділу твердої (ВНТ) і «рідкої» (цементне тісто) фаз, причому нанорозмірні осередки пористої структури агломерату ВНТ стають зародком нанорозмірних областей цементного тіста. Незважаючи на те, що безперервна сітка ВНТ ще не утворилася, цей ефект повинен призводити до суттєвих змін структурного стану і механічних властивостей композитів. В такому випадку, чим більша поверхня взаємодії твердої і рідкої фаз, тим

ефективніше повинні змінюватися властивості.

Залежність середнього розміру частинок, деяких інших характеристик дисперсій «пластифікатор/ВНТ», межі міцності на стискання і згин від концентрації дисперсної фази та характерних розмірів агломератів для всіх розглянутих систем наведені в таблиці 1. З таблиці 1 видно, що всі три системи (ПАР-ВНТ) мають по два типи частинок (ст. 3), з певним інтервалом розмірів (ст. 4) та найбільш вірогідним розміром (ст. 5) і співвідношенням мас або об'ємів (за умови постійної густини) (ст. 7). Можна знайти найімовірніший розмір ансамблю частинок, який буде пропорційний площі міжфазної взаємодії, як суму найімовірніших розмірів часток із їхніми ваговими (об'ємними) коефіцієнтами (ст. 8 табл. 1). Порівняння показників ст. 8 та 10 і 12 (міцність на стиснення та згин для цементного тіста наповненого ВНТ) показує очевидну їхню кореляцію (рис. 5). Отже, збільшенню або зменшенню найбільш імовірного розміру ансамблю частинок (в наближенні сферичної форми частинок агломератів ВНТ) відповідає зміна такого ж знаку величини міцності на стискання та згин. Це цілком співпадає з уявленнями поліструктурної будови будівельних композиційних матеріалів, згідно яких міцність композиту при оптимальному наповненні може значно перевищувати міцність ненаповненого затверділого в'язучого матеріалу. Це відбувається в результаті самоорганізації наповненої системи, яка прагне до зменшення поверхневої енергії за рахунок укрупнення формування нових кластерів та їх об'єднання в жорсткий ґратчастий каркас. Таке зміцнення системи з пониженою ентропією забезпечує різке зміцнення композиційного матеріалу. Інша ситуація спостерігається в цементно-піщаних композиціях. В них ми вже зразу маємо двофазну систему – «рідина–тверде тіло», тобто, цементне тісто – пісок. До того ж, з оптимальним співвідношенням цих компонентів, яке має забезпечувати структурну організацію системи та зростання міцності композиції. Теоретично розподіл розмірів частинок піску лежить в інтервалі 0–100 мкм. Хоча відсоток нанорозмірних частинок піску очевидно невеликий, все ж таки він займає деяку частину нанорозмірної

компоненти в поліструктурі композиту та майже оптимально структурує мікророзмірну область. Тому більш ефективними структуроутворюючими в цьому випадку мають бути агломерати ВНТ-ПАР меншого розміру, аніж у випадку ненаповненого цементного тіста.

Таким чином, для будівельних сумішей, наповнених ВНТ за їхніх малих концентрацій (до порогу протікання), цілком підтверджується ідея [40] про утворення нанорозмірної інтерфази з підвищеними характеристиками міцності, що, очевидно, обумовлено зростанням поверхневої енергії.

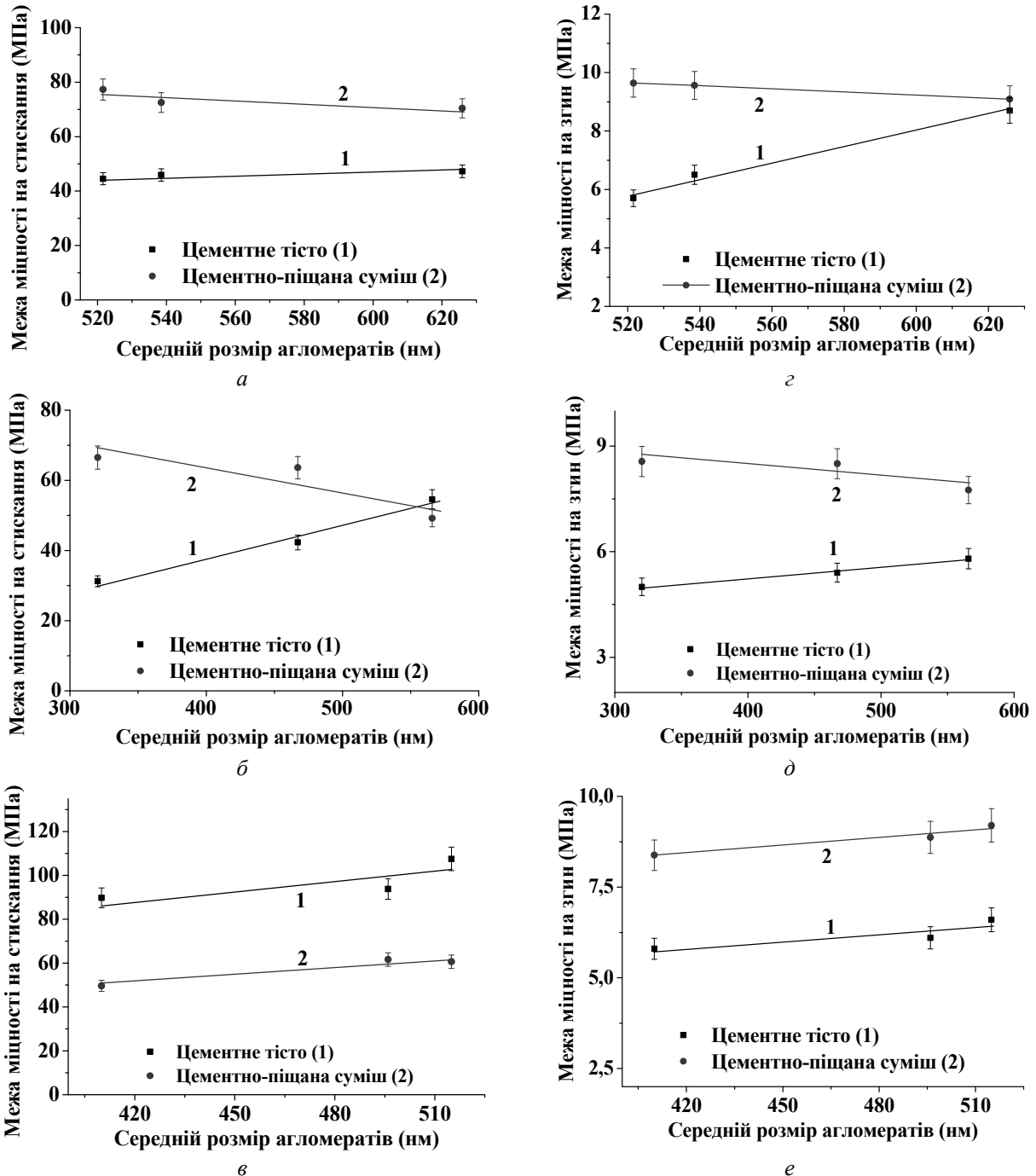


Рис. 5. Залежність межі міцності на стискання (а-в) та на згин (з-е) від середнього розміру агломератів: 1 – цементне тісто; 2 – цементно-піщана суміш; для пластифікаторів: а, з – меламін формальдегідний, б, д – нафталін формальдегідний, в, е – лінгосульфатний

Таблиця 1. Характеристики дисперсій ВНГ- водні розчини пластифікаторів та міцнісні композиції композитів, одержаних з їх використанням

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Меламінформальдегідний пластифікатор (Mugarplast FK 98)												
MF-0	870	2	20-200 300-5·10 ⁴	64 18·10 ³	99.9 0.1	0.1 99.9	18·10 ³	нестабільна	66.25	65.0	8.5	9.50
MF-0.5	360	2	30-250 250-3·10 ³	99 553	92.5 7.5	6.9 93.1	521.6	умовно стабільна	44.5	77.3	5.7	9.64
MF-1	257	2	20-300 300-2.5·10 ³	93 683	99.9 0.1	26.6 73.4	538.5	стабільна	45.9	72.5	6.5	9.56
MF-1.5	325	2	14-200 200-3·10 ³	65 911	99.9 0.1	33.7 66.3	625.9	умовно стабільна	47.25	70.4	8.7	9.09
Нафталінформальдегідний пластифікатор (поліпласт СП-1)												
NF-0	870	2	4-150 150-5·10 ³	19 1038	99.9 0.1	91.8 8.2	102.5	нестабільна	43.8	60.5	4.95	8.47
NF-0.5	291	2	10-150 150-4·10 ³	43 805	99.9 0.1	63.6 36.4	320.3	Практично стабільна	31.25	66.5	5.0	8.56
NF-1	296	2	14-200 200-3·10 ³	59 799	99.9 0.1	31.5 68.5	565.8	Практично стабільна	54.6	49.2	5.8	7.75
NF-1.5	270	2	16-200 200-2.3·10 ³	86 694	99.9 0.1	37.3 62.7	467.2	децю нестабільна	42.3	63.6	5.4	8.5
Лігносульфонатний пластифікатор полікарбоксилатні (Sika-Plast 520)												
LS-0	538	1	140-2·10 ³	470	100		470	практично стабільна	68.75	52.8	5.4	8.13
LS-0.5	69	2	10-150 150-4·10 ³	55 624	99.9 0.1	37.5 62.5	410	децю нестабільна	89.75	49.6	5.8	8.38
LS-1	330	2	27-200 200-2.5·10 ³	88 614	98.8 1.2	18.8 81.2	515	децю нестабільна	107.5	60.6	6.6	9.2
LS-1.5	297	2	40-200 200-2.3·10 ³	129 497	99.9 0.1	0.1 99.9	496	децю нестабільна	93.8	61.6	6.1	8.87

Композит з епоксидною смолою. На рис. 6 наведено залежності межі міцності щодо згину модельних шаруватих зразків від концентрації ВНТ та їхніх модифікованих форм. Межа міцності взагалі монотонно зростає із збільшенням концентрації ВНТ, проте в області 0.4 мас. % спостерігається мінімум для практично всіх форм ВНТ.

Зведені результати ЛКС вимірів сильно розведених в етанолі дисперсій ВНТ в епоксидній смолі та в затверджувачі представлені в таблицях 2 і 3.

Аналіз отриманих результатів свідчить, перш за все, про те, що розміри агломератів ВНТ залежать від їхньої концентрації. Так,

при концентрації 0.1 мас. % ВНТ у смолі частинки за розміром рівномірні у межах від 250 до 1200 нм із максимумом 790–800 нм. У випадках вмісту ВНТ 0.2 та 0.8 мас. % до 40 % і більше складають нанорозмірні частинки в межах 30–120 нм із піками 70–80 та 90–120 нм відповідно. Зразок смоли із вмістом ВНТ 0.4 мас. % характеризується наявністю великих частинок до 3 мкм і, як у випадку зразка із вмістом 0.1 мас. %, ці частинки одного розміру і саме їх кількість переважає у смолі. При вмісті ВНТ 1.6 мас. % частинки розподілені за розміром на три групи 500 нм – 26.5 %, 3 мкм – 48.1 % та 17 мкм – 25.4 %.

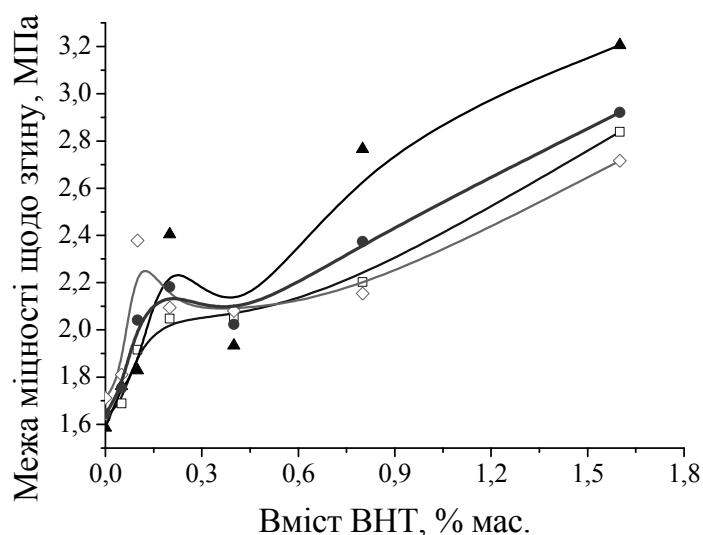


Рис. 6. Залежності межі міцності щодо згину зразків склопластика, наповненого ВНТ різного походження

Таблиця 2. Розміри та кількість частинок в розчині смоли залежно від вмісту ВНТ

Розподіл частинок за	Вміст ВНТ (мас. %)				
	0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
об'ємом	1 пік 864 нм	1 пік 94 нм 2 пік 408 нм	1 пік 3.3 мкм	1 пік 13.3 мкм	1 пік 21 мкм
кількістю	761 нм – 100 %	75.3 нм – 100 %	2.8 мкм – 100 %	62.5 нм – 99 %	532 нм – 26.5 %, 3 мкм – 46.4 %, 17.7 мкм – 25.1 %

Таблиця 3. Розміри та кількість частинок в розчині каталізатора полімеризації в залежності від вмісту ВНТ

Розподіл частинок за	Вміст ВНТ (мас. %)		
	0.5	1.0	2.0
об'ємом	1 пік 14.7 мкм	1 пік 16.5 мкм	1 пік – 40.9 нм, 2 пік – 716 нм, 3 пік – 6.1 мкм
кількістю	75 нм – 99.6 %	230 нм – 89.5 %, 6.1 мкм – 10.5 %	29.7 нм – 100 %

Порівнюючи дані за розмірами частинок та міцнісні характеристики склопластика, видно, що зменшення розміру агломератів ВНТ веде до збільшення міцності композиту (концентрації ВНТ 0.1 і 0.2 мас. %). З невідомої причини за концентрації 0.4 мас. % розмір частинок збільшується майже в 40 разів, що викликає падіння міцності, а потім знову, зі зменшенням розміру агломератів ВНТ міцність зростає.

З даних табл. 3 також впливає, що розмір агломератів ВНТ, якщо їх вводити в каталізатор полімеризації, також залежить від концентрації. Провести порівняння розміру агломератів з характеристиками міцності на цьому етапі дослідження ми не маємо можливості, хоча, очевидна, кореляція результатів із попереднім аналізом.

Гідроксиапатит. Введення ВНТ як наповнювача до матриці гідроксиапатиту (ГАП) [34] призвело до зміни пористості структури (рис. 7, табл. 4), питомої поверхні,

механічної міцності, які немонотонно залежать від їхньої концентрації. Найменшу міцність на стиснення ГАП – ВНТ спостерігали при 0.42 мас. % ВНТ, а найбільшу – при 0.08 мас. % ВНТ. Слід підкреслити, що зазначена концентрація ВНТ в ГАП відповідає їхній концентрації у вихідній суміші. У процесі спікання при 600 °С впродовж 30–60 хв формується пориста структура ГАП (рис. 7) з питомою поверхнею відповідно до табл. 4. ВНТ вигорають, проте сформована в їхній присутності структура зберігається, що призводить до помітної зміни характеристик керамічного матеріалу.

Треба також відзначити, що мінімум міцності для системи ГАП-ВНТ спостерігається в області концентрацій ВНТ 0.4 мас. % і нагадує концентраційну залежність міцності для системи з епоксидною смолою.

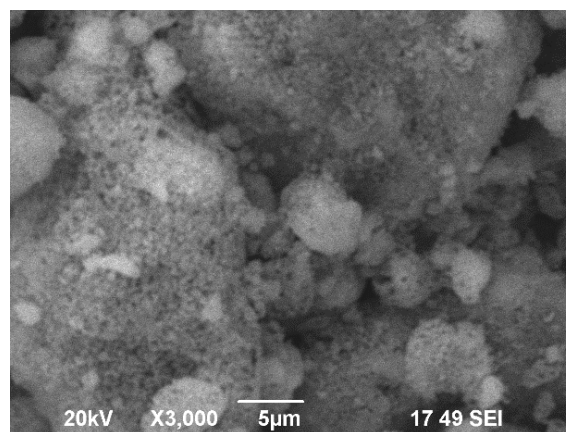
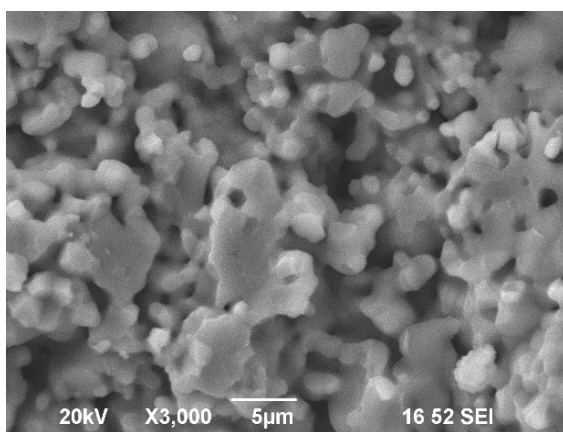


Рис. 7. Картини скануючої електронної мікроскопії: а – система ГАП – ВНТ; б – ГАП

Таблиця 4. Питома поверхня зразків ГАП і композицій ГАП + ВНТ

Зразок	ВНТ, мас. %	Питома поверхня, м ² /г
Вихідний ГАП	–	7.5
ГАП+ ВНТ + SiO ₂	0.33 + 0.08 % SiO ₂	14.3
ГАП+ ВНТ	0.42	19.6
ГАП+ ВНТ	0.12	15.3
ГАП+ ВНТ	0.08	22.3

Фторопласт 4 (Ф4). Для полімерних матеріалів параметром, який відображає вплив ВНТ на структурну ієрархію матриці, може бути, наприклад, розмір блоку

когерентного розсіяння (БКР) рентгєнівського випромінювання або ступінь кристалічності [35, 38, 41]. Середній розмір кристалітів розраховується за Шерером [42].

Звичайно, що запропонований підхід має працювати в області малих концентрацій, тобто до порогу протікання. Проведені нами раніше дослідження залежності електропровідності від концентрації ВНТ для системи Ф4 – ВНТ [43, 44] дозволили оцінити значення концентрації створення неперервної сітки з ВНТ в полімерній матриці. Для системи Ф4 – ВНТ воно становить 2.0–2.5 мас. % В [45] були визначені залежності міцнісних характеристик від розмірів БКР систем Ф4 – ВНТ та Ф4 – А300. На рис. 8 представлено залежності модуля пружності Ф 4, наповненого ВНТ.

Для обох наповнювачів залежності від розміру БКР розділяються на дві області, межею між якими є, очевидно, поріг протікання. Для системи Ф4 – ВНТ в області малих концентрацій (більші розміри БКР) величина модуля пружності слабо зростає зі зміною розміру БКР і сильніше в області малих значень БКР, а для системи Ф4 – А300 – навпаки. Тобто і для системи Ф4 з нанорозмірними наповнювачами в області малих концентрацій ВНТ, тобто великих значень БКР, спостерігається монотонна майже лінійна залежність характеристики міцності від розміру структурної неоднорідності, створеної наповнювачем в області їхніх малих значень.

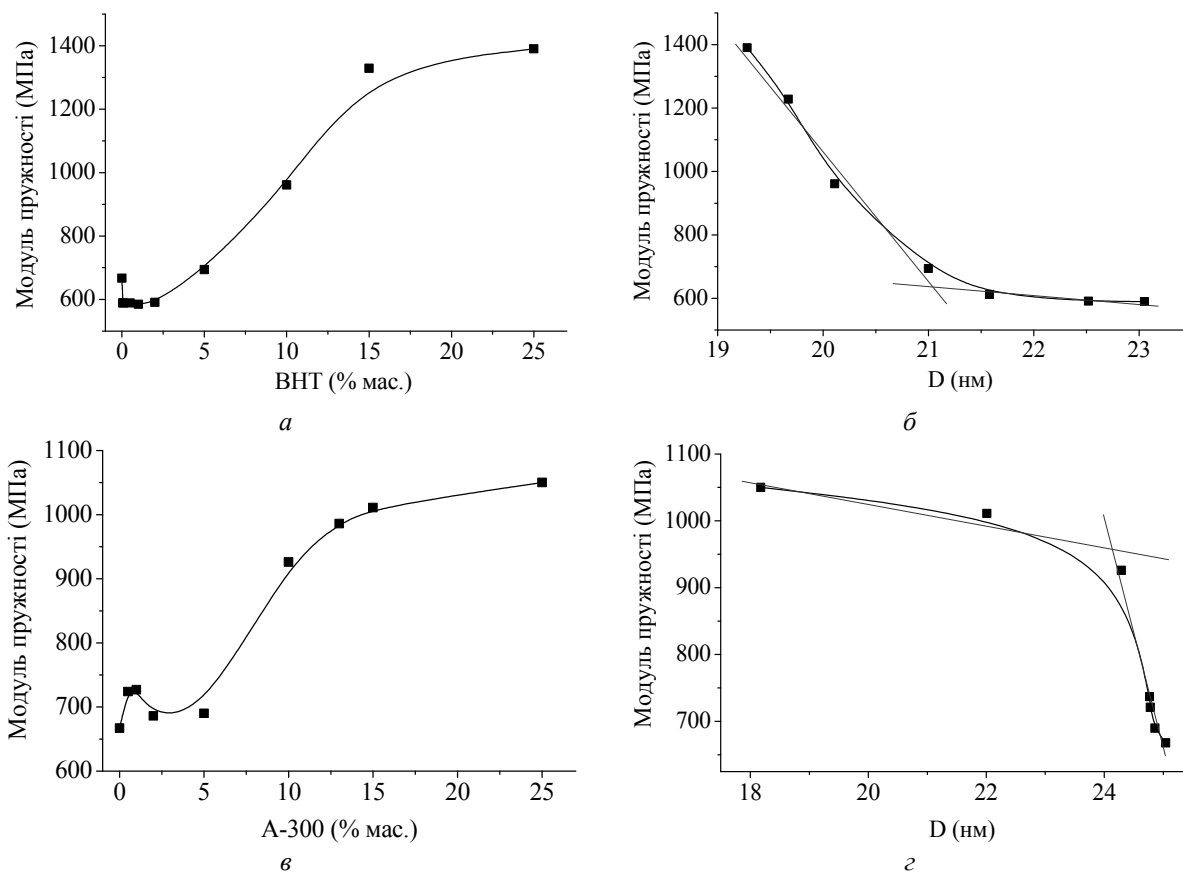


Рис. 8. Залежності модуля пружності наповненого Ф4: від концентрації наповнювача (а) – ВНТ, (в) – аеросил А300; від розміру БКР (б) – ВНТ, (з) – аеросил А300 (а, б), і Ф 4, наповненого А 300 (в, з), від концентрації наповнювача (а, в) та розміру БКР (б, з)

ВИСНОВКИ

Проаналізовано залежності міцнісних характеристик систем, наповнених ВНТ: цементного тіста, піщано-цементної суміші, шаруватих зразків склопластика на

епоксидному в'язучому, гідроксиапатиту (ГАП), фторопласту 4 і фторопласту 4, наповненому аеросилом (А300), від розміру структурних областей, що утворюються нанорозмірним наповнювачем. Для «рідких» систем (цементне тісто, цементно-піщана

суміш, епоксидна смола) – це агломерати ВНТ, розміри яких нелінійно залежать від концентрації ВНТ. Для «твердих»: ГАП – це поруватість, Φ_4 – розмір областей когерентного розсіяння рентгенівських променів.

Показано, що за низьких концентрацій нанорозмірних наповнювачів міцнісні характеристики композиційних матеріалів лінійно збільшуються від зміни розмірів

структурних областей, що утворюються нанорозмірним наповнювачем. Одержані експериментальні залежності підтверджують теоретичні розрахунки [40] щодо визначальної ролі нанорозмірних областей матриць, які утворюються при взаємодії з нанорозмірним наповнювачем, тобто пропорційно площі поверхні нанорозмірних утворень.

The Influence of small concentrations of carbon nanotubes on the structuralization in matrices of different nature

Yu.I. Sementsov, N.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, ysementsov@ukr.net*

The results of the study on the strength and structural characteristics of matrices of various nature are presented, namely: cement paste, sand-cement mixture, hydroxyapatite (GAP), lamellar samples of fiberglass on an epoxy binder (resin of the brand LR 285, polymerization catalyst LH 286), fluoroplastic (PTFE), dependent on the content of the reinforcing component - multilayer carbon nanotubes (CNT), and PTFE, filled with aerosil (A300). For reinforcement of matrices, multilayer CNTs, synthesized by the method of catalytic CVD synthesis using three-component oxide iron-containing catalysts, were used. Mechanical tests of tensile and flexure composites were performed on a 2167 P 50 burst machine with a continuous automatic recording of the "load-deformation" diagram on a PC. The analysis of the sizes of CNT agglomerates was carried out using photon correlation spectroscopy (FCS). The particle size distribution function was determined on a ZetaSizer-3 (Malvern Instruments, UK) spectrometer with a correlator 7032 and a 25 MW (length wavelength $\lambda = 633$ nm) helium-neon laser LH-111. The dimensions of the coherent scattering regions were determined by the method of X-ray diffraction (DRON-3M, $\lambda_{Co} = 0.179$ nm).

The dependences of the strong characteristics of the systems filled with CNT: the cement paste, the sand-cement mixture, the layered samples of fiberglass on the epoxy binder, the hydroxyapatite (GAP), the PTFE, and the PTFE filled with A300 on the size of the structural regions formed by nanoscale filler. For "liquid" systems (cement paste, cement-sand mixture, epoxy resin), these are agglomerates of CNT, the sizes of which are nonlinearly dependent on the concentration of CNT. For "solid": GAP - is porosity, PTFE - the size of the regions of coherent scattering of X-rays.

It is shown that for low concentrations of nanosized fillers, the strength characteristics of composite materials are linearly increased from the resizing of the structural regions of nanosized fillers. The experimental dependences obtained are confirmed by theoretical calculations [40] on the determining role of nanosized regions of matrices, which are formed in interaction with nanosized filler, that is, the response of the matrix is proportional to the surface area of the interphase boundary.

Keywords: *multilayer carbon nanotubes (CNT), agglomerates of CNT, dispersions of CNT, composite materials filled with CNT, strength characteristics*

Влияние малых концентраций углеродных нанотрубок на структурообразование в матрицах различной природы

Ю.И. Семенцов, М.Т. Картель

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, ysementsov@ukr.net

В работе приведены результаты исследования прочностных и структурных характеристик матриц различной природы, а именно: цементного теста, песчано-цементной смеси, гидроксипатита (ГАП), слоистых образцов стеклопластика на эпоксидном вяжущем (смола марки LR 285, катализатор полимеризации LH 286), фторопласта 4, в зависимости от содержания армирующей составляющей - многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), и фторопласта 4, наполненного аэросилом (A300). Для армирования матриц использовали многослойные УНТ, синтезированные методом каталитического CVD-синтеза с применением трехкомпонентных оксидных железосодержащих катализаторов. Механические испытания композитов на растяжение и изгиб проводились на разрывной машине 2167 P 50 с непрерывным автоматической записью диаграммы «нагрузка - деформация» на ПК. Анализ размеров агломератов УНТ проводили с помощью фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Функцию распределения частиц по размерам определяли на спектрометре «ZetaSizer-3» (Malvern Instruments, Великобритания) с коррелятором 7032 и гелий-неоновым лазером ЛГ-111 мощностью 25 мВт (длина волны $\lambda = 633$ нм). Размеры областей когерентного рассеяния определялись методом рентгеновской дифракции (ДРОН-3М, $\lambda_{Co} = 0.179$ нм).

Проанализированы зависимости прочностных характеристик систем, наполненных УНТ: цементного теста, песчано-цементной смеси, слоистых образцов стеклопластика на эпоксидном связующем, гидроксипатита, фторопласта 4, и фторопласта 4, наполненного аэросилом, от размера структурных областей, которые образуются наноразмерным наполнителем. Для «жидких» систем (цементное тесто, цементно-песчаная смесь, эпоксидная смола) - это агломераты УНТ, размеры которых нелинейно зависят от концентрации УНТ. Для «твердых»: ГАП - это пористость, Ф4 - размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

Показано, что при низких концентрациях наноразмерных наполнителей прочностные характеристики композиционных материалов линейно увеличиваются при изменении размеров структурных областей, образующихся наноразмерным наполнителем. Полученные экспериментальные зависимости подтверждают теоретические расчеты [40] об определяющей роли наноразмерных областей матрицы, которые образуются при взаимодействии с наноразмерными наполнителем, то есть отклик матрицы пропорционален площади поверхности межфазной границы.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), агломераты УНТ, дисперсии УНТ, композиционные материалы, наполненные УНТ, прочностные характеристики

ЛІТЕРАТУРА

1. Kaseem M., Hamad K., Gun Ko Y. Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: a review // Eur. Polym. J. – 2016. – V. 79. – P. 36–62.
2. Yang X., Zou T., Shi Ch. et al. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of *in-situ* synthesis CNT reinforced Al composites // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – V. 660. – P. 11–18.
3. Banks-Sills L., Shiber D.G., Fourman V. et al. Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs // Composites Part B: Engineering. – 2016. – V. 95. – P. 335–345.
4. Feng W., Zhang L., Liu Y. et al. The improvement in the mechanical and thermal properties of SiC/SiC composites by introducing CNTs into the PyC interface // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – V. 637. – P. 123–129.
5. Nam T.H., Goto K., Yamaguchi Yu. et al. Effects of CNT diameter on mechanical properties of aligned CNT sheets and composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2015. – V. 76. – P. 289–298.
6. Калгин А.В., Калинин Ю.Е., Кудрин А.М. и др. Перспективы развития производства авиационных деталей из композиционных материалов // Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2011. – № 112. – С. 147–149.

7. *Савин С.П.* Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолётов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, № 4(2). – С. 686–693.
8. *Cowan T., Acar E., Francolin C.* Analysis of causes and statistics of commercial jet plane accidents between 1983 and 2003 // Mechanical and Aerospace Engineering Department University of Florida. – 2006. – ST1. – P. 1–15.
9. *Зазимко В.* Применение композитных материалов как драйвер отраслей ВПК // Новый оборонный заказ. Стратегии. – 2017. – № 2(44). – С. 56–58.
10. *Raunikar Sh., Kumar S.* Effect of CNT waviness on the effective mechanical properties of long and short CNT reinforced composites // Computational Materials Science. – 2014. – V. 95. – P. 21–28.
11. *Макунин А.В., Чеченин Н.Г.* Полимер-нанолуглеродные материалы для космических технологий. Часть I. Синтез и свойства нанолуглеродных структур: Учебное пособие. – Москва: Университетская книга, 2011. – 150 с.
12. *Tian Y., Zhang H., Zhang Z.* Influence of nanoparticles on the interfacial properties of fiber-reinforced-epoxy composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2017. – V. 98. – P. 1–8.
13. *Scarselli G., Corcione C., Nicassio F., Maffezzoli A.* Adhesive joints with improved mechanical properties for aerospace applications // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2017. – V. 75. – P. 178–180.
14. *Lin S., Anwer M.A.S., Zhou Y. et al.* Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites // Composites Part B: Engineering. – 2018. – V. 132. – P. 61–68.
15. *Liang M., Wong K.L.* Study of mechanical and thermal performances of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles // Energy Procedia. – 2017. – V. 110. – P. 156–161.
16. *Irez A.B., Bayraktar E., Miskioglu I.* Design and mechanical-physical properties of epoxy-rubber based composites reinforced with nanoparticles // Procedia Engineering. – 2017. – V. 184. – P. 486–496.
17. *Eesaee M., Shojaei A.* Effect of nanoclays on the mechanical properties and durability of novolac phenolic resin/woven glass fiber composite at various chemical environments // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2014. – V. 63. – P. 149–158.
18. *Anbusagar N.R.R., Palanikumar K., Giridharan P.K.* Study of sandwich effect on nanoclay modified polyester resin GFR face sheet laminates // Composite Structures. – 2015. – V. 125. – P. 336–342.
19. *Boutaza M., Khan R., Zahrani S.* An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating // Thin Solid Films. – 2016. – V. 620. – P. 160–164.
20. *Banks-Sills L., Guy Shiber D., Fourman V. et al.* Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs // Composites Part B: Engineering. – 2016. – V. 95. – P. 335–345.
21. *Раков Э.Г.* Нанотрубки и фуллерены: Учебное пособие. – Москва: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
22. *Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M.* Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. – 1996. – V. 381. – P. 678–680.
23. *Bauhofer W., Kovacs J.Z.* A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Composites Science and Technology. – 2009. – V. 69, N 10. – P. 1486–1498.
24. *Vokobza L.* Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review // Polymer. – 2007. – V. 48. – P. 4907–4920.
25. ТУ У 24.1-03291669-009:2009 (вуглецеві нанотрубки).
26. *Семенцов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П.* Синтез, структура, физико-химические свойства нанолуглеродных материалов. В кн. Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. – Киев: Наукова думка, 2007. – Т. 2. – С. 116–158.
27. *Патент № 17387 Україна, С01В11/00 D01F9/12.* Спосіб одержання каталізаторів хімічного осадження вуглецевих нанотрубок з газової фази / Янченко В.В., Коваленко О.О., Семенцов Ю.І., Мележик О.В. – Опубл. 2006.
28. *Wuruch G.* Hand book of Plasticizers. – Toronto, New York: Chem. Tec. Publishing., 2004. – 687 p.
29. *Ваучский М.Н.* Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих // Вестник гражданских инженеров. – 2005. – № 2. – С. 44–47.
30. *Юдович М.Е., Пономарев А.Н.* Наномодификация пластификаторов. Регулирование их свойств и прочностных характеристик литых бетонов // Стройпрофиль. – 2007. – № 6. – С. 49–51.
31. *Семенцов Ю.І., Ковальська Є.О., Картель М.Т., Чуніхін О.Ю.* Деагломерація вуглецевих нанотрубок у водних розчинах мелаїноформальдегідного, нафталіноформальдегідного, лігносульфонатного пластифікаторів // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2016. – Т. 7, № 2. – С. 202–213.

32. Звіт по науково-технічній роботі за державним замовленням «Розроблення технологічних основ виробництва механоактивованого бетону, армованого нановуглецевими матеріалами», № державної реєстрації 0113U007588, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 2013. – 232 с.
33. Cherniuk O., Dovbeshko G., Zhuravskiy S. et al. Study of glass-reinforced plastic filled by surface modified multiwall carbon nanotubes // Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications». (15–17 May 2019, Ukraine). P. 46.
34. Sementsov Yu., Prikhod'ko G., Kartel N. et al. Carbon nanotubes filled composite materials. In: Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. – Springer Science + Business Media, 2011. – P. 183–195.
35. Семенцов Ю.І., Приходько Г.П., Картель М.Т. та ін. Композити поліпропілен – вуглецеві нанотрубки: структурні особливості, фізико-хімічні властивості // Поверхність. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 203–212.
36. Sementsov Yu., Prikhod'ko G., Kartel N. et al. Polypropylene fibers with carbon nanotubes: mechanical properties and biocompatibility // Him. Fiz. Tehnol. Poverhni. – 2013. – V. 4, N 2. – P. 191–195.
37. Пат. UA 81928. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену / Янченко В.В., Семенцов Ю.І., Пятковський М.Л., Мележик О.В. – Опубл. 2008.
38. Семенцов Ю.І., Пятковський М.Л., Гаврилюк Н.А. та ін. Нанокompозити фторопласт 4 – вуглецеві нанотрубки. Одержання, структура та механічні властивості // Хімічна промисловість України. – 2009. – Вып. 5. – С. 59–64.
39. Kartel M., Sementsov Yu., Mahno S. et al. Polymer composites filled with multiwall carbon nanotubes // Universal Journal of Materials Science. – 2016. – V. 4, N 2. – P. 23–31.
40. Malagù M., Goudarzi M., Lyulin A. et al. Diameter-dependent elastic properties of carbon nanotube-polymer composites: Emergence of size effects from atomistic-scale simulations // Composites Part B: Engineering. – 2017. – V. 131. – P. 260–281.
41. Cen-Puca M., Oliva-Avilés A.I., Avilés F. Thermoresistive mechanisms of carbon nanotube/polymer composites // Physica E. – 2018. – V. 95. – P. 41–50.
42. Danilchenko S.N., Kukhareenko O.G., Moseke C. et al. Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening // Cryst. Res. Technol. – 2002. – V. 37, N 11. – P. 1234–1240.
43. Гаркуша О.М., Махно С.М., Приходько Г.П. та ін. Електро- та теплофізичні властивості системи поліпропілен - вуглецеві нанотрубки // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2009. – Вып. 15. – С. 328–335.
44. Семенцов Ю.І., Приходько Г.П., Картель М.Т. та ін. Композити поліпропілен – вуглецеві нанотрубки: структурні особливості, фізико-хімічні властивості // Поверхність. – 2012. – Вып. 4(19). – С. 203–212.
45. Гаркуша О.М., Махно С.Н., Приходько Г.П., Семенцов Ю.І. Кинетические свойства композитов политетрафторэтилен – углеродные нанотрубки // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 140–146.
46. Звіт по науково-дослідній роботі цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» проект: «Створення композиційних матеріалів і покриттів «полімер – sp^2 – вуглецеві наночастинки» для екранування електромагнітних полів», № державної реєстрації 0115U001420, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 2017. – 30 с.

REFERENCES

1. Kaseem M., Hamad K., Gun Ko Y. Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: a review. *Eur. Polym. J.* 2016. **79**: 36.
2. Yang X., Zou T., Shi Ch., Liu E., He Ch., Zhao N. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites. *Materials Science and Engineering: A.* 2016. **660**: 11.
3. Banks-Sills L., Shiber D.G., Fourman V., Eliasi R., Shlayer A. Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs. *Composites Part B: Engineering.* 2016. **95**: 335.
4. Feng W., Zhang L., Liu Y., Li X., Cheng L., Zhou Sh., Bai H. The improvement in the mechanical and thermal properties of SiC/SiC composites by introducing CNTs into the PyC interface. *Materials Science and Engineering: A.* 2015. **637**: 123.
5. Nam T.H., Goto K., Yamaguchi Yu., Premalal E.V.A., Shimamura Y., Inoue Y., Naito K., Ogihara Sh. Effects of CNT diameter on mechanical properties of aligned CNT sheets and composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 2015. **76**: 289.

6. Kalgin A.V., Kalinin Yu.E., Kudrin A.M., Malyuchenkov A.V., Panin Yu.V., Sitnikov A.V. The prospects for the development of the production of aircraft parts made of composite materials. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2011. **112**: 147. [in Russian].
7. Savin S.P. Application of modern polymeric composite materials in the design of MS021 airplane family. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2012. **14**(4/2): 686. [in Russian].
8. Cowan T., Acar E., Francolin C. Analysis of Causes and Statistics of Commercial Jet Plane Accidents between 1983 and 2003. *Mechanical and Aerospace Engineering Department University of Florida*. 2006. **ST1**: 1.
9. Zazimko V. Use of composite materials as the driving force of the branches of the military-industrial complex. *Novyy oboronnyy zakaz. Strategii*. 2017. **2**(44): 56. [in Russian].
10. Paunekar Sh., Kumar S. Effect of CNT waviness on the effective mechanical properties of long and short CNT reinforced composites. *Computational Materials Science*. 2014. **95**: 21.
11. Makunin A.V., Chechenin N.G. Polymer-nanocarbon materials for space technology. Part I. Synthesis and properties of nanocarbon structures: *A study guide*. (Moscow: Universitetskaya kniga, 2011). [in Russian].
12. Tian Y., Zhang H., Zhang Z. Influence of nanoparticles on the interfacial properties of fiber-reinforced-epoxy composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. **98**: 1.
13. Scarselli G., Corcione C., Nicassio F., Maffezzoli A. Adhesive joints with improved mechanical properties for aerospace applications. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2017. **75**: 178.
14. Lin S., Anwer M.A.S., Zhou Y., Sinha A., Carson L., Naguib H. Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites. *Composites Part B: Engineering*. 2018. **132**: 61.
15. Liang M., Wong K.L. Study of mechanical and thermal performances of epoxy resin filled with micro particles and nanoparticles. *Energy Procedia*. 2017. **110**: 156.
16. Irez A.B., Bayraktar E., Miskioglu I. Design and mechanical-physical properties of epoxy-rubber based composites reinforced with nanoparticles. *Procedia Engineering*. 2017. **184**: 486.
17. Eesae M., Shojaei A. Effect of nanoclays on the mechanical properties and durability of novolac phenolic resin/woven glass fiber composite at various chemical environments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. **63**: 149.
18. Anbusagar N.R.R., Palanikumar K., Giridharan P.K. Study of sandwich effect on nanoclay modified polyester resin GFR face sheet laminates. *Composite Structures*. 2015. **125**: 336.
19. Boumaza M., Khan R., Zahrani S. An experimental investigation of the effects of nanoparticles on the mechanical properties of epoxy coating. *Thin Solid Films*. 2016. **620**: 160.
20. Banks-Sills L., Guy Shiber D., Fourman V., Eliasi R., Shlayer A. Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs. *Composites Part B: Engineering*. 2016. **95**: 335.
21. Rakov E.G. *Nanotubes and fullerenes: A study guide*. (Moscow: Universitetskaya kniga, Logos, 2006). [in Russian].
22. Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*. 1996. **381**: 678.
23. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2009. **69**(10): 1486.
24. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer*. 2007. **48**: 4907.
25. Ukrainian Standard: TU U 24.1-03291669-009:2009. Carbon Nanotubes. [in Ukrainian].
26. Sementsov Yu.I., Melezhik A.V., Prikhodko G.P. Synthesis, structure, and physico-chemical properties of nanocarbon materials. In: *Physical Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures*. V. 2. (Kyiv: Naukova Dumka, 2007). P. 116. [in Russian].
27. Patent UA 17387. C01B11 / 00 D01F9 | 12. Yanchenko V.V., Kovalenko O.O., Sementsov Yu.I., Melezhik O.V. Method for obtaining catalysts for chemical vapor deposition of carbon nanotubes. 2006. [in Ukrainian].
28. Wypych G. *Hand book of Plasticizers*. (Toronto, New York: Chem. Tec. Publishing, 2004).
29. Vauchskiy M.N. Directional formation of an ordered supramolecular crystal hydrate structure of hydrated mineral binders. *Vestnik grazhdanskikh inzhenerov*. 2005. **2**(3): 44. [in Russian].
30. Yudovich M.E., Ponomarev A.N. Nanomodification of plasticizers. Regulation of their properties and strength characteristics of cast concrete. *Stroyprofil*. 2007. **6**: 49. [in Russian].
31. Sementsov Yu.I., Kovalska E.O., Kartel N.T., Chunihih O.Yu. Deagglomeration of carbon nanotubes in aqueous solutions of melamineformaldehyde, naphthaleneformaldehyde, lignosulfonate plasticizers. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2016. **7**(2): 202. [in Ukrainian].
32. Report on scientific and technical work under the state order «Development of technological bases for the production of mechanically activated concrete reinforced with nano-carbon materials». (No. of state registration 0113U007588, Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine, 2013). [in Ukrainian].

33. Cherniuk O., Dovbeshko G., Zhuravskiy S. Study of glass-reinforced plastic filled by surface modified multiwall carbon nanotubes. In: *Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, physics and technology of surface» and Workshop «Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications»*. (15–17 May 2019, Ukraine). P. 46.
34. Sementsov Yu., Prikhod'ko G., Kartel N., Tsebrenko M., Aleksyeyeva T., Ulynchych N. Carbon nanotubes filled composite materials. In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*. (Springer Science + Bussines Media, 2011). P. 183.
35. Sementsov Yu.I., Prikhodko G.P., Kartel M.T., Makhno S.M., Grabovsky Yu.E., Alekseev O.M., Pinchuk-Rugal T.M. Composites of polypropylene – carbon nanotubes: structural features, physical and chemical properties. *Surface*. 2012. **4(19)**: 203. [in Ukrainian].
36. Sementsov Yu., Prikhod'ko G., Kartel N., Aleksyeyeva T., Tsebrenko M. Polypropylene fibers with carbon nanotubes: mechanical properties and biocompatibility. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2013. **4(2)**: 191.
37. Patent UA 81928. Yanchenko V.V., Sementsov Yu.I., Piatkovskiy M.L., Melezhyk O.V. Process for the preparation of composite material based on polytetrafluoroethylene. 2008. [in Ukrainian].
38. Sementsov Yu.I., Pyatkovsky M.L., Gavrilyuk N.A., Prikhodko G.P., Kartel M.T., Grabovsky Yu. Nanocomposites of fluoroplastic 4 - carbon nanotubes. Obtaining, structure and mechanical properties. *Khimichna promyslovist' Ukrainy*. 2009. **5**: 59. [in Ukrainian].
39. Kartel M., Sementsov Yu., Mahno S., Trachevskiy V., Wang Bo Polymer composites filled with multiwall carbon nanotubes. *Universal Journal of Materials Science*. 2016. **4(2)**: 23.
40. Malagù M., Goudarzi M., Lyulin A., Benvenuti E., Simone A. Diameter-dependent elastic properties of carbon nanotube-polymer composites: Emergence of size effects from atomistic-scale simulations. *Composites Part B: Engineering*. 2017. **131**: 260.
41. Cen-Puca M., Oliva-Avilés A.I., Avilés F. Thermoresistive mechanisms of carbon nanotube/polymer composites. *Physica E*. 2018. **95**: 41.
42. Danilchenko S.N., Kukharenko O.G., Moseke C., Protsenko I.Yu., Sukhodub L.F., Sulkio Cleff B. Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening. *Cryst. Res. Technol.* 2002. **37(11)**: 1234.
43. Garkusha O.M., Makhno S.M., Prikhodko G.P., Sementsov Yu.I., Kartel M.T. Electro-thermophysical properties of the polypropylene-carbon nanotube system. *Chemistry, Physics and Surface Technology*. 2009. **15**: 328. [in Ukrainian].
44. Sementsov Yu.I., Prikhodko G.P., Kartel M.T., Makhno S.M., Grabovsky Yu.E., Alekseev O.M., Pinchuk-Rugal T.M. Composites polypropylene – carbon nanotubes: structural features, physical and chemical properties. *Surface*. 2012. **4(19)**: 203. [in Ukrainian].
45. Garkusha O.M., Makhno S.N., Prikhodko G.P., Sementsov Yu.I. Kinetic properties of the polytetrafluoroethylene - carbon nanotubes composites. *Chemistry, Physics and Surface Technology*. 2008. **14**: 140. [in Russian].
46. Report on the research work of the target comprehensive program of fundamental research of the National Academy of Sciences of Ukraine «*Fundamental problems of the creation of new nanomaterials and nanotechnologies*», project «*Creation of composite materials and coatings «polymer-sp²-carbon nanoparticles» for the screening of electromagnetic fields*». (State registration number 0115U001420, Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine, 2017).

Надійшла 02.04.2019, прийнята 21.05.2019