

В.А. Гігіберія<sup>1</sup>, Л.А. Булавін<sup>2</sup>, О.С. Литвин<sup>3</sup>, М.І. Лебовка<sup>1</sup>

## СУШКА КРАПЛІН ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК В ПРИСУТНОСТІ КАТІОННОЇ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНОЇ РЕЧОВИНИ ЦТАБ

<sup>1</sup> Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України  
Просп. Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, E-mail: lebovka@gmail.com

<sup>2</sup> Кафедра молекулярної фізики, Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ, 03022, Україна

<sup>3</sup> Київський університет імені Бориса Грінченка  
вул. Бульварно-Кудрявська, 18/2, Київ, 04053, Україна

Досліджено вплив цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) на сушку краплін водних суспензій багатошарових вуглецевих нанотрубок (НТ) з їх концентрацією в інтервалі  $C_n = 0.005\text{--}0.1\%$ . В залежності від концентрації НТ і ЦТАБ, в процесі сушки спостерігалось утворення структур різних морфологічних типів. Для різних концентрацій НТ спостерігались подібні кореляції в поведінці загальної непрозорості структур сушки і товщини «кавового кільця». Дані мікроскопічних досліджень, отримані за допомогою атомного силового мікроскопа, свідчать про можливість формування в зоні «кавового кільця» досить товстих джгутів, які об'єднують окремі нанотрубки.

**Ключові слова:** сушка, водні суспензії, нанотрубки, ЦТАБ

### ВСТУП

Останнім часом велику увагу привертають дослідження явищ самоорганізації частинок при сушці крапель колоїдних суспензій (нанорідин), що містять вуглецеві нанотрубки (НТ) [1–4]. Самоорганізація у нанорідинах на основі НТ може відбуватись внаслідок сильної анізотропії форми наночастинок, що наповнюють нанорідини [5–7]. Такі нанорідини можуть слугувати основою спеціальних «чорнил» у струменевих пристроях друку, а також використовуватись у процесах виготовлення провідних покриттів із мікрровимірною структурою для виробництва сенсорів [8], електропровідних покриттів і наповнювачів в електроніці [9, 10].

Для стабілізації водних нанорідин на основі НТ широко використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР) [11, 12]. На даний час механізми стабілізації НТ за допомогою цетилтриметиламоній броміду (ЦТАБ) вивчені досить детально в широкому інтервалі концентрацій, включаючи критичну концентрацію міцелоутворення (ККМ ( $C_s^{CMC} \approx 1\text{ мМ}$  або  $0.0364\text{ мас. \%}$  (надалі  $\%$ ))

[13–17]. Характер адсорбції ЦТАБ на поверхні НТ залежить від концентрації ПАР, а в околі ККМ можлива навіть мультишарова адсорбція [15]. Для концентрації НТ,  $C_n = 0.01\%$ , рівень насичення абсорбції спостерігався при  $C_s \approx 0.9\text{ мМ}$  ( $x = C_s/C_n \approx 3.3$ ) і ця концентрація була названа оптимальною для стабілізації НТ. Доведено, що адсорбція ЦТАБ може перезаряджати НТ і при збільшенні  $C_s$  зета потенціал змінює свій знак з негативного на позитивний  $C_s$  [15, 16]. При  $C_n = 0.175\%$  ізоелектрична точка при рН 6.3 спостерігалась при  $C_s \approx 1\text{ мМ}$  ( $x = 0.21$ ) і насичення зета потенціалу спостерігалось при  $C_s \geq 2\text{ мМ}$  ( $x \geq 0.42$ ) [16]. Рівень стабілізації НТ контролюється величинами  $C_n$  і  $C_s$  [14]. Наприклад, для досить малої концентрації НТ,  $C_n = 10^{-3}\%$ , ефективна стабілізація спостерігалась як при  $C_s = 0.27\text{ мМ}$  ( $x = 9.8$ ), так і при  $C_s = 2.7\text{ мМ}$  ( $x = 98$ ) (тобто нижче і вище точки ККМ). Разом з тим, при більших концентраціях НТ,  $C_n = 2.5 \cdot 10^{-2}\%$ , стабілізація була більш ефективною при  $C_s = 0.27\text{ мМ}$  ( $x = 0.39$ ) в порівнянні з  $C_s = 2.7\text{ мМ}$  ( $x = 3.9$ ). Ці ефекти були пояснені різною адсорбцією індивідуальних молекул ЦТАБ та їх міцел на поверхні НТ.

Зазвичай при сушці краплин високодисперсних колоїдних суспензій може відбуватися фіксація контактної лінії («пінінг») і спостерігається формування кільцевих осадів – «кавових кілець» [18–20]. Детальний огляд проблеми випаровування краплини чистого розчинника на горизонтальній гладкій поверхні представлено в [21]. При випаровуванні спостерігається поступове зменшення висоти та радіуса краплин у «режимі постійного контактного кута» [22, 23]. Проблема випаровування і конденсації на міжфазній поверхні пар-рідина досить детально проаналізована в літературі [24]. Процеси сушки колоїдних суспензій контролюються виникненням градієнтів температур, поверхневого натягу та густини, і наявністю тороїдальних циркуляційних потоків [25]. Структура «кавових кілець» може залежати від особливостей міжчастинкових взаємодій і схильності колоїдних частинок до агрегації. Так, наприклад, сушка крапель суспензій гідрофобних частинок полістиролу видовженої форми призводить до утворення достатньо рівномірних осадів з неконтрастними «кавовими кільцями» вздовж лінії пінінгу [26]. Проте, додавання ПАР (додецилсульфату натрію) до таких суспензій зменшує вплив міжчастинкових взаємодій і призводить до усунення частини осадів з центрів крапель та утворення «кавових кілець» з добре вираженою структурою. Проведені експериментальні дослідження та комп'ютерне моделювання впливу ПАР на сушку крапель оксиду алюмінію свідчать, що головним фактором впливу є зміна характеру міжчастинкових взаємодій [27]. Зокрема, їх послаблення при наявності ПАР призводить до підсиленню ефекту «кавового кільця». Додатки ЦТАБ до водних суспензій графіту також призводять до підсилення ефекту «кавових кілець», що є наслідком дезагрегації часток графіту [28, 29]. Цікаво, що при сушці водних розчинів ЦТАБ при досить високих концентраціях також спостерігається формування структур типу «кавового кільця» [30].

Зазначимо, що завдяки дії потоків речовини та поверхневих сил, у «кавових кільцях» відбувається формування впорядкованих колоїдних структур. Найпростішим прикладом такого впорядкування є сортування частинок за розміром

(сегрегація), при якому більш дрібні частинки відкладаються ближче до зовнішніх країв «кавових кілець» [31]. Спостерігалось також формування кристалоподібних періодичних структур. Такі структури спостерігалися при сушці водних суспензій, наповнених мікроскопічними сферичними частинками полістиролу і діоксиду кремнію [32, 33]. При сушці водних суспензій НТ, які стабілізовані за допомогою ПАР [34, 35] або внаслідок хімічної функціоналізації [36], спостерігалось утворення нематичних рідкокристалічних структур. В таких системах при сушці можуть утворюватися впорядковані масиви осадів, паралельних до контактної лінії [37].

Разом з тим, механізми утворення «кавових кілець» у водних суспензіях НТ, стабілізованих за допомогою ПАР, в залежності від концентрації компонентів раніше не досліджувалися детально. У даній роботі демонструються способи регуляції мікроструктури осадів за допомогою зміни концентрації ЦТАБ та багаточарових НТ у краплинах суспензій, що висихають.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

У роботі були використані багаточарові вуглецеві нанотрубки, виготовлені методом хімічного осадження з газової фази (CVD) (Спецмаш, Київ) з використанням  $\text{FeAlMo}_{0.07}$  як каталізатора [38]. Для розчинення оксидів металів, залишків каталізатора і видалення домішок, НТ були оброблені розчинами лугу (NaOH) та кислоти (HCl) і ретельно відмиті дистильованою водою. Остаточний вміст мінеральних домішок складав не більше 1%. Питома площа поверхні НТ (по даним адсорбції азоту),  $S_n'$ , становить приблизно  $190 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\pm 10\%$ ). Довжина НТ знаходилася в інтервалі 5–10 мкм, а їх середній діаметр складав  $\approx 20 \text{ нм}$ . На рис. 1 а наведено знімки НТ, одержані за допомогою скануючого електронного мікроскопа (XL30 ESEM-FEG, Philips, США) для порошкоподібних НТ.

Як ПАР було обрано цетилтриметиламоній бромід ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\cdot\text{Br}^-$ ) («Fluka», Німеччина) з критичною концентрацією міцелоутворення,  $C_s = 0.034 \text{ мас. \%}$  ( $\approx 1 \text{ мМ}$ ) [39].

У роботі було досліджено суспензії з масовими концентраціями НТ,  $C_n$ , що становили від 0.005 до 0.100%. Масові

частки добавок ЦТАБ,  $C_s$ , були  $\leq 0.100\%$ . Відношення масової частки ЦТАБ до частки НТ у суспензіях розраховувалось за формулою:

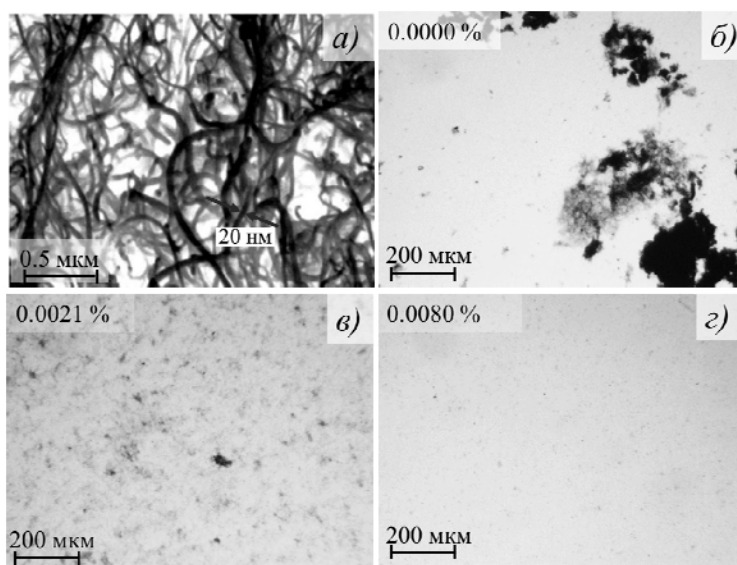
$$x = C_s / C_n \quad (1)$$

Якщо вважати, що всі молекули ПАР у суспензії беруть участь у адсорбції на поверхні НТ, то щільність покриття поверхні НТ молекулами ЦТАБ може бути розрахована за формулою:

$$F_s = \frac{S_s \cdot N_A}{S_n \cdot M_s} \cdot x ; \quad (2)$$

тут  $S_s = 61.6 \text{ \AA}^2$  – розмір ділянки, що займає молекула ЦТАБ на поверхні вуглецю [40],  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ мол}^{-1}$  – число Авогадро,  $S_n \approx 190 \text{ м}^2/\text{г}$  – питома площа поверхні НТ. Підставивши ці дані до (2), одержуємо:

$$F_s \approx 5.36 \cdot x . \quad (3)$$



**Рис. 1.** СЕМ-зображення багат шарових вуглецевих нанотрубок у вихідному порошку (а) [41], та мікроструктура водних суспензій НТ ( $C_n = 0.020\%$ ) в залежності від масової концентрації ЦТАБ (б-д)

Під час приготування водних суспензій НТ виконувалась їх ультразвукова обробка [42, 43], яка проводилась протягом 10 хв з використанням ультразвукового диспергатора УЗДН-2Г (Суми, Україна) з частотою випромінювання 44 кГц. ПАР додавалася до суспензій з метою досягнення найкращого ступеня дисперсії НТ наприкінці обробки [44].

За відсутності ПАР у суспензії ( $x = 0$ ), розміри найбільших агрегатів НТ, що утворюються після завершення ультразвукового опромінювання, можуть сягати сотень мкм (рис. 1 б). Як показали попередні мікроскопічні дослідження, добавки ЦТАБ, при  $x > 0.1$  ( $F_s > 0.5$ ), приводять до поступового зникнення агрегатів (рис. 1 в, г).

Відео- та фотофіксація динаміки сушки крапель здійснювалась за допомогою цифрового мікроскопа САМ-03 (Sigeta,

Китай). Установа знаходилась в повітряному термостаті ТС-80М-2 (ОАО Медлабор-техника, Україна), що дозволяє підтримувати сталу температуру з похибкою до  $0.1^\circ\text{C}$ . Схема установки наведена на рис. 2. За даними психрометричних спостережень, відносна вологість у камері термостата складала  $40 \pm 5\%$ .

Краплі суспензій за допомогою мікродозатора наносились на знежирене предметне скло (ПАО «Склоприбор», Україна). Радіуси крапель склали 3.35 мм. Вага крапель складала 26 мг. Зважування проводилось за допомогою цифрових мікровагів EW120-4NM (Kern & Sohn GmbH, Німеччина). Середня тривалість сушки  $\tau$ , складала  $\sim 10500$  с.

Знімки осадів, що утворюються після висихання крапель, оброблялися при використанні плагіну «Radial Profile Angle

Ext» до програмного пакету ImageJ (<https://imagej.nih.gov/ij/>). За його допомогою будували графіки радіального розподілу локального світлопоглинання. При цьому використовувалась шкала RGB, де нулю відповідали ділянки, що поглинають 100% світла, а 255 пунктів у цій шкалі відповідало повністю прозорим ділянкам. Значення локальної непрозорості для ділянки поверхні осаду розраховувалися за формулою:

$$A = 1 - \frac{I}{I_0}, \quad (4)$$

де  $I$  – виміряна інтенсивність світлового потоку, а  $I_0$  – середня інтенсивність світлового потоку фону. Таким чином, значення  $A$  знаходились у інтервалі від  $A = 0$  (нульова непрозорість) до  $A = 1$  – абсолютна непрозорість.

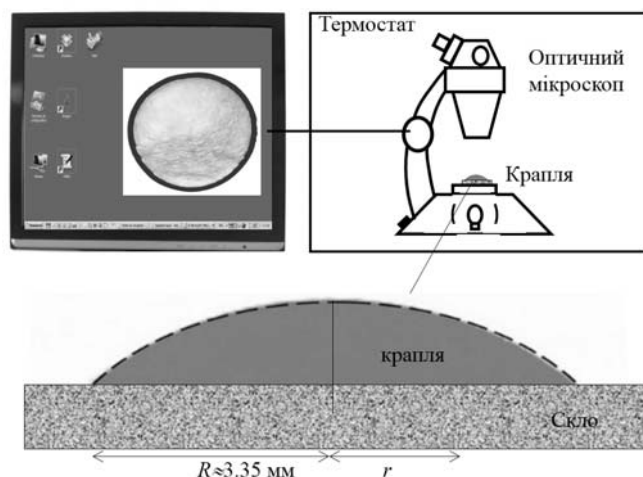


Рис. 2. Схема установки для сушки крапель

В роботі були досліджені профілі відносної непрозорості крапель,  $A/A_t(r^*)$ . Тут  $r^*$  – це відношення відстані до центру краплі до радіусу краплі,  $r^* = r/R$ , а  $A_t$  – величина загальної непрозорості краплі, яку було розраховано за формулою:

$$A_t = \sum_{r=0}^R A(r) / N, \quad (5)$$

де  $N$  – кількість кроків  $r^*$  у профілі поглинання  $A/A_t(r^*)$ . У даній роботі величини  $A/A_t(r^*)$  вимірювались з рівними інтервалами з  $N = 100$ .

Кавовому кільцю на підкладці відповідають максимуми  $A(r)$  при  $r \approx R$ . Ширина кавового кільця,  $\delta$  визначалася з напівширини крайових піків непрозорості  $A(r)$ .

Рельєф поверхні висушених плівок було досліджено за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, Bruker, США).

Кожен експеримент було відтворено щонайменше тричі. Для аналізу даних було

застосовано метод однофакторного статистичного аналізу, що здійснювався за допомогою програмного пакету Statgraphics plus (версія 5.1, США). Рівень статистичної значущості складав 5 % для кожного аналізу. Інтервали помилок, що наведені на рисунках, відповідають стандартним відхиленням.

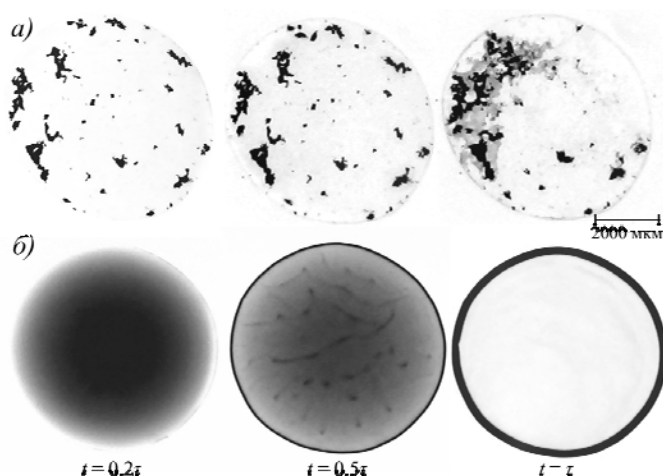
## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3 показана динаміка сушки краплин при відсутності ( $a, C_s = 0\%$ ) і наявності добавок ЦТАБ ( $\delta, C_s = 0.036\%$ ) і сталій концентрації НТ ( $C_n = 0.02\%$ ).

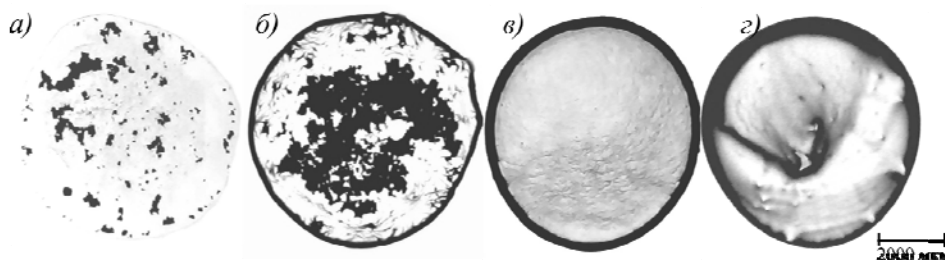
В результаті сушки крапель, на поверхні підкладки поступово утворюються структури, такі як агрегати НТ (рис. 3 а) та «кавові кільця» (рис. 3 б). За відсутності ЦТАБ, протягом сушки спостерігалось незначне збільшення розміру агрегатів НТ, що вже існували на момент закінчення ультразвукової обробки. Однак, при наявності ЦТАБ (рис. 3 б) утворювались явно виражені «кавові кільця». Ефект підсилення формування «кавових кілець» при наявності ЦТАБ також спостерігався при сушці

краплин графітових суспензій [28]. Цей ефект був пояснений послабленням міжчастинко-

вих взаємодій при наявності поверхнево-активної речовини.



**Рис. 3.** Динаміка сушки краплини з масовою концентрацією НТ:  $C_n = 0.02\%$ . Концентрації добавок ЦТАБ:  $a - C_s = 0\%$ ;  $b - C_s = 0.036\%$  (ККМ) ( $x = 1.8$ ,  $F_s = 9.6$ )



**Рис. 4.** Фотографії структур, що утворюються при сушці краплин водних суспензій НТ в присутності ЦТАБ. Концентрація НТ була сталою і складала  $C_n = 0.06\%$ . Концентрації добавок ЦТАБ:  $a - C_s = 0\%$  ( $x = 0$ ,  $F_s = 0$ );  $б - C_s = 0.009\%$  ( $x = 0.15$ ,  $F_s = 0.8$ );  $в - C_s = 0.036\%$  ( $x = 0.6$ ,  $F_s = 3.2$ );  $г - C_s = 0.100\%$  ( $x = 1.67$ ,  $F_s = 8.9$ )

Зазначимо, що в процесі сушки збільшуються концентрації компонентів в суспензії і це може впливати на стабілізуючий ефект ПАР. Так, перед початком сушки концентрація ЦТАБ  $C_s = 0.036\%$  приблизно дорівнює ККМ і ступінь покриття поверхні складає  $F_s \approx 9.5$ , що відповідає режиму високої стабілізації. На початку сушки у вихідних суспензіях не спостерігалось утворення агрегатів. Однак, в процесі сушки для цих систем утворювались квазілінійні агрегати (згущення шириною до 100 мкм), витягнуті в напрямку лінії трифазного контакту (рис. 3 б, при  $t = 0.5\tau$ ). Ці агрегати були нестабільними, вони деформувалися потоками рідини і розпадались на кінцевих етапах сушки.

Формування таких агрегатів може відображати дестабілізуючий флокулятивний ефект, що спостерігається при підвищенні концентрації ЦТАБ і пов'язаний з адсорбцією міцел на поверхні НТ [45]. Після повного висихання спостерігалось формування однорідного «кавового кільця» на лінії трифазного контакту (рис. 3 б, при  $t = \tau$ ).

В залежності від відносної частки ЦТАБ у суспензії формувалися структури чотирьох морфологічних типів. На рис. 4 наведено приклади таких структур для  $C_n = 0.06\%$ . Для структур першого типу, в повністю дестабілізованих суспензіях спостерігаються компактні агрегати НТ, хаотично розташовані на поверхні, і ледь помітне «кавово кільце» (рис. 4 а). В частково стабілізованих

суспензіях (рис. 4 б) значна частина поверхні НТ є покритою гідрофільною «шубою», утвореною з адсорбованих молекул ЦТАБ. Це призводило до формування пористих агрегатів НТ з значно більшим розміром і утворення більш істотного «кавового кільця». Структури третього типу, з широким кавовим кільцем та напівпрозорою, досить однорідною плівкою всередині кільця, утворювалися для добре стабілізованих систем при  $F_s > 1$  (рис. 4 в). При  $F_s \gg 1$  (і  $C_s \gg C_{KKM}$ ) утворювалися структури четвертого типу з неоднорідною структурою «кавового кільця» і великою непрозорістю у центрі (рис. 4 з).

Зауважимо, що при великих концентраціях ЦТАБ, вище ККМ ( $C_{sKKK} = 0.034\%$ ), наприкінці сушки починали спостерігатися процеси істотного депінінгу. При використаній досить високій концентрації НТ ( $C_n = 0.06\%$ ) рівень стабілізації може бути більш ефективним при менших концентраціях ЦТАБ, що пояснюється впливом флокулюючого ефекту ПАР при абсорбції міцел на поверхні НТ [14]. Крім того, в сильно стабілізованих системах істотними могли бути конкурентні процеси формування «кавових кілець» за рахунок НТ і міцелярних агрегатів ЦТАБ [30].

На рис. 5 наведено приклади профілів непрозорості осадів,  $A/A_t$ , при  $C_n = 0.060\%$ , та двох концентраціях ЦТАБ, що відповідають  $x = 0.2$  ( $F_s = 1.1$ ) і  $x = 0.6$  ( $F_s = 3.2$ ). Для

структур другого типу з невеликою концентрацією ЦТАБ ( $x = 0.2$ ,  $F_s = 1.1$ ) в профілі домінує світлопоглинання поблизу центру краплі, тоді як для структур третього типу ( $x = 0.6$ ,  $F_s = 3.2$ ) домінує світлопоглинання, пов'язане з «кавовим кільцем».

На рис. 6 наведено графіки залежності загальної непрозорості  $A_t$  структур сушки від вмісту ЦТАБ,  $x$  або  $F_s$ , для різних концентрацій НТ. З'ясувалося, що всі залежності проходять через максимум при певному ступені покриття поверхні НТ молекулами ЦТАБ  $F_s \approx 0.5$  ( $x \approx 0.1$ ). Максимальне поглинання світла відповідає утворенню структур другого типу, які виникають для частково стабілізованих суспензій (рис. 4 б). Разом з тим, збільшення ступеня стабілізації НТ при збільшенні концентрації ПАР призводить до падіння непрозорості осадів і утворення структур третього і четвертого типу з розвинутим кавовим кільцем і прозорою центральною частиною.

На рис. 7 представлені залежності відносної ширини «кавового кільця»,  $\delta/R$ , від вмісту ЦТАБ,  $x$  або  $F_s$ , для трьох різних концентрацій НТ. При початковому збільшенні концентрації ЦТАБ спостерігався досить інтенсивний ріст величини  $\delta/R$ , однак при  $F_s > 0.5$  ( $x > 0.1$ ) спостерігалися або насичення росту  $\delta/R$  для  $C_n = 0.02\%$ , або лінійне зростання  $\delta/R$  для більших  $C_n$ .

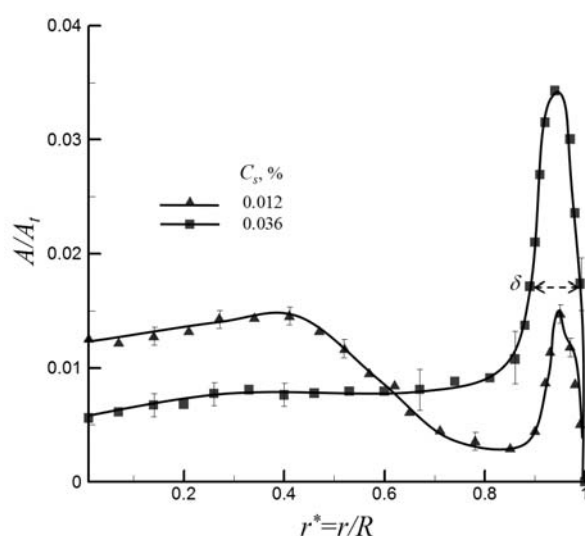
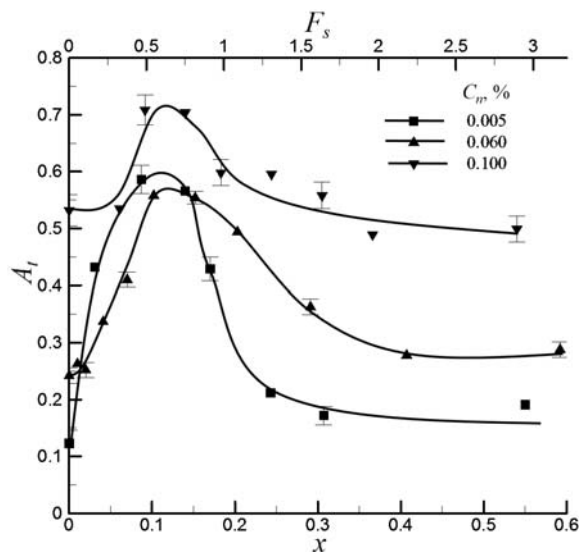
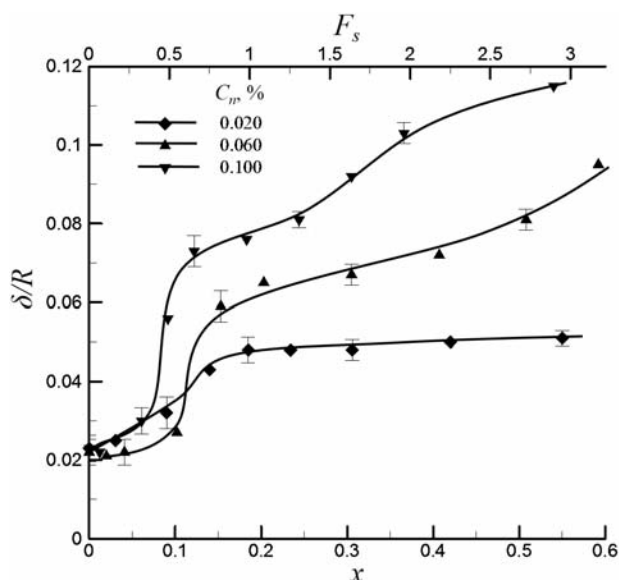


Рис. 5. Профілі відносної непрозорості осадів для двох концентрацій ЦТАБ,  $C_s$ . Концентрація НТ складала  $C_n = 0.060\%$ .  $\delta$  відповідає напівширині «кавового кільця»



**Рис. 6.** Залежності загальної непрозорості  $A_t$  структур, що утворились після висихання краплин суспензій, від вмісту ЦТАБ,  $x$  або  $F_s$  для трьох різних концентрацій НТ. Тут  $x$  – відношення масової частки ЦТАБ до частки НТ у суспензіях (рівняння (1)), а  $F_s$  – щільність покриття поверхні НТ молекулами ЦТАБ (рівняння (2))



**Рис. 7.** Залежність відносної ширини «кавового кільця»  $\delta R/R$ , від вмісту ЦТАБ,  $x$  або  $F_s$ , для трьох різних концентрацій НТ. Визначення ширини показано на рис. 5. Тут  $x$  – відношення масової частки ЦТАБ до частки НТ у суспензіях (рівняння (1)), а  $F_s$  – щільність покриття поверхні НТ молекулами ЦТАБ (рівняння (2))

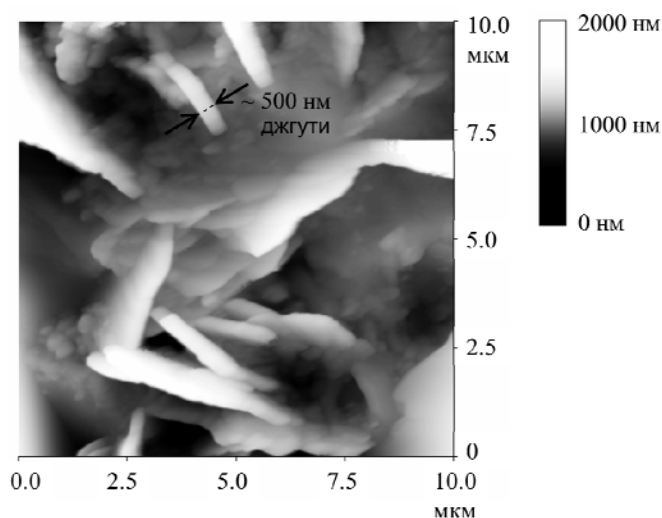
Зауважимо наявність кореляції між поведінкою пікових значень непрозорості на рис. 5 і перегинами  $\delta R/R$  на рис. 7. Насичення росту  $\delta R/R$  для малих концентрацій НТ,  $C_n = 0.02\%$ , при великих вмістах ЦТАБ може відповідати досить ефективному перенесенню практично всіх НТ до лінії трифазного контакту. Лінійне зростання  $\delta R/R$  при більш високих концентраціях НТ може відображати

підсилення конвективних потоків Марангоні при більш високих концентраціях ЦТАБ, а також впливом молекул та міцел ЦТАБ на структуру «кавового кільця».

На рис. 8 показано знімок наноструктури «кавового кільця», який було отримано за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) для досить малих концентрацій НТ ( $C_n = 0.005\%$ ) і сильно стабілізованих

суспензій  $C_s = 0.012\%$  ( $x = 2.4$ ,  $F_s = 12.6$ ). Даний випадок відповідає режиму насичення росту  $\delta R$  і дуже ефективному перенесенню НТ до лінії трифазного контакту. В зоні «кавового кільця» спостерігалася суцільна структура з невираженим рельєфом, що являла собою, напевно, невпорядковане нагромадження цілих і фрагментованих нанотрубок. Поряд з цим зафіксовано також існування видовжених структур (джгутів) з довжиною порядку довжини НТ (5–10 мкм) і

діаметром порядку 500 нм, що набагато перевищує середній діаметр НТ. Не виключено, що ці джгути складаються з флокульованих НТ, що формуються на заключних етапах сушки, коли концентрація ЦТАБ може перевищувати ККМ ( $C_s = 0.036\%$ ). В даних джгутах НТ упаковані паралельно завдяки взаємодії шарів адсорбованих молекул ЦТАБ. Такий процес було описано у роботі [45].



**Рис. 8.** АСМ-зображення поверхні структур в зоні «кавового кільця», які отримані за допомогою атомного силового мікроскопа. Концентрації компонентів в суспензії склали:  $C_n = 0.005\%$ ,  $C_s = 0.012\%$

## ВИСНОВКИ

Досліджено вплив ЦТАБ на сушку краплин суспензій з концентрацією НТ в широкому інтервалі  $C_n$ : від 0.005 до 0.1 %. В процесі сушки краплин збільшувалася концентрація НТ і ЦТАБ в суспензіях при збереженні відношення цих компонентів. Ефективна стабілізація суспензій при певній масовій долі ЦТАБ призводила до суттєвих змін в структурі картин висихання. В залежності від концентрації НТ і ЦТАБ, у вихідних системах спостерігалася утворення структур різних морфологічних типів. Зокрема, при  $C_n = 0.06\%$  в частково стабілізованих суспензіях (при  $x \approx 0.15\%$ ,  $F_s \approx 0.8$ ) при сушці формувалися пористі агрегати НТ і утворювалося помітне «кавові кільця». Для добре стабілізованих суспензій при  $F_s > 1$  ( $x > 0.2$ ) утворювалися структури з широким «кавовим кільцем» та напівпрозорою, досить однорідною плівкою

всередині кільця. Однак, при концентраціях ЦТАБ вище ККМ спостерігалася формування неоднорідних структур «кавового кільця» з великою непрозорістю у центрі, що, на нашу думку, відображає певну дестабілізацію НТ, яка відбувається внаслідок флокулюючого ефекту ПАР. Показано, що при певному ступені покриття поверхні НТ молекулами ЦТАБ  $F_s \approx 0.5$  ( $x \approx 0.1$ ) для різних концентрацій НТ спостерігалися кореляції в поведінці загальної непрозорості структур сушки і товщини «кавового кільця». Дані мікроскопічних досліджень, отримані за допомогою атомного силового мікроскопа, свідчать про можливість формування в зоні «кавового кільця» досить товстих джгутів, які об'єднують окремі нанотрубки.

*Ця робота була частково профінансована за рахунок НАН України в рамках проектів №2.16.1.4 і №43/17-Н.*



## Сушка капель водных суспензий многослойных углеродных нанотрубок в присутствии катионного поверхностно-активного вещества ЦТАБ

В.А. Гигиберия, Л.А. Булавин, О.С. Литвин, Н.И. Лебовка

*Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко Национальной академии наук Украины  
Просп. Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина, lebovka@gmail.com  
Кафедра молекулярной физики, Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка  
Просп. Академика Глушкова, 2, Киев, 03022, Украина  
Киевский университет имени Бориса Гринченко  
ул. Бульварно-Кудрявская, 18/2, Киев, 04053, Украина*

*Исследовано влияние цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на сушку капель водных суспензий многослойных углеродных нанотрубок (НТ) с концентрациями в интервале  $C_n=0.005-0.1\%$ . В зависимости от концентраций НТ и ЦТАБ наблюдалось формирование структур сушки разных морфологических типов. Для разных концентраций НТ наблюдались подобные корреляции в поведении общей непрозрачности структур сушки и толщины «кофейного кольца». Данные микроскопических исследований, полученные с помощью атомного силового микроскопа, свидетельствуют о возможности формирования в зоне «кофейного кольца» достаточно толстых жгутов, которые объединяют отдельные нанотрубки.*

**Ключевые слова:** сушка, водные суспензии, нанотрубки, ЦТАБ

## Drying of droplets of aqueous suspensions of multiwalled carbon nanotubes in the presence of cationic surfactant CTAB

V.A. Gigiberiya, L.A. Bulavin, O.S. Lytvyn, M.I. Lebovka

*F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
42 Vernadsky Av., Kyiv, 03142, Ukraine, lebovka@gmail.com  
Taras Shevchenko National University of Kyiv  
2 Prosp. Glushkov, Kyiv, 03022, Ukraine  
Borys Grinchenko Kyiv University  
18/2 Bulvarno-Kudriavska Str., Kyiv, 04053, Ukraine*

*The effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on drying patterns of aqueous suspension of multiwalled carbon nanotubes (NTs) has been studied. The sessile droplets were dried on glass substrates in an air bath chamber ( $295\pm 0.1$  K) with fixation of changes in transparency using an optical microscope CAM-03 (Sigeta, China). The relative humidity in the chamber was of  $40\pm 5\%$ . The concentrations of NTs and CTAB were changed in the ranges of  $C_n = 0.005-0.1\%$  and  $C_s = 0.0-0.1\%$ , respectively. The final drying patterns were tested using analysis of radial distribution of optical transparency, and the topographies of patterns were investigated using an atomic force microscope (AFM) NanoScope IIIa Dimension 3000 (Digital Instruments, Bruker, USA). In bulk aqueous suspensions addition of CTAB improved dispersion of NTs and at  $x=C_s/C_n \geq 0.1$  the size of NT aggregates progressively decreased. The formation of drying patterns with four different morphological types was observed as dependent on the concentrations of NTs and CTAB. The increase of CTAB concentration resulted in increase of the thickness of a "coffee ring". For different concentrations of NTs the similar correlations in the behaviour of total transparency of drying pattern and thickness of the "coffee ring" layer were observed. The data obtained using the AFM technique indicated the possibility of formation of quite thick bundles of NTs located inside the "coffee ring" layer.*

**Keywords:** drying, aqueous suspensions, nanotubes, CTAB

ЛІТЕРАТУРА

1. Zeng H., Kristiansen K., Wang P. et al. Surface-Induced Patterns from Evaporating Droplets of Aqueous Carbon Nanotube Dispersions // *Langmuir*. – 2011. – V. 27, N 11. – P. 7163–7167.
2. Kuzmenko A.P., Thet P.N., Myo M.T. et al. Self-assembly and Self-organization Processes of Carbon Nanotubes in the Colloidal Systems // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2015. – V. 7, N 4. – P. 4011–4014.
3. Zhong X., Crivoi A., Duan F. Sessile nanofluid droplet drying // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 217. – P. 13–30.
4. Yildirim Erbil H. Control of stain geometry by drop evaporation of surfactant containing dispersions // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 222. – P. 275–290.
5. Dugyala V.R., Basavaraj M.G. Evaporation of Sessile Drops Containing Colloidal Rods: Coffee-Ring and Order-Disorder Transition // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – V. 119, N 9. – P. 3860–3867.
6. Lebovka N.I., Vygoritskii N.V., Gigiberiya V.A., Tarasevich Yu.I. Monte Carlo simulation of evaporation-driven self-assembly in suspensions of colloidal rods // *Phys. Rev. E.* – 2016. – V. 94, N 6. – P. 62803–62813.
7. Lebovka N.I., Tarasevich Yu.I., Gigiberiya V.A., Vygoritskii N.V. Diffusion-driven self-assembly of rod-like particles: Monte Carlo simulation on a square lattice // *Phys. Rev. E.* – 2017. – V. 95, N 5. – P. 52130–52141.
8. Bandothkar A.J., Jeeran I., You J.-M. et al. Highly Stretchable Fully-Printed CNT-Based Electrochemical Sensors and Biofuel Cells: Combining Intrinsic and Design-Induced Stretchability // *Nano Lett.* – 2015. – V. 16, N 1. – P. 721–727.
9. Tai Y.-L., Yang Z.-G. Flexible, Transparent, Thickness-Controllable SWCNT/PEDOT: PSS Hybrid Films Based on Coffee-Ring Lithography for Functional Noncontact Sensing Device // *Langmuir*. – 2015. – V. 31, N 48. – P. 13257–13264.
10. Omidi M., Haghirsadat F., Oroojalian F., Azhdari M. Fabrication of paper-based load sensor by using the multi-walled carbon nanotubes ink // 10th IEEE International Conference on Networking, Sensing and Control (Apr. 10, 2013, Evry, France). – P. 221–225.
11. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 128–130. – P. 37–46.
12. Shin J.-Y., Premkumar T., Geckeler K.E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes by Using Surfactants: Are the Type and Concentration Important? // *Chem. Eur. J.* – 2008. – V. 14, N 20. – P. 6044–6048.
13. Zhang Sh., Lan Q., Liu Q. et al. Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB // *Colloids Surf. A.* – 2008. – V. 317, N 1–3. – P. 406–413.
14. Devre R.D., Budhlall B.M., Barry C.F. Enhancing the Colloidal Stability and Electrical Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed in Water // *Macromol. Chem. Phys.* – 2016. – V. 217, N 5. – P. 683–700.
15. Xiao Q., Wang P.-H., Ji L.-L. Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solution with cationic surfactant CTAB // *J. Inorg. Mater.* – 2007. – V. 22, N 6. – P. 1122–1126.
16. de la Cruz E.F., Zheng Y., Torres E. et al. Zeta potential of modified multi-walled carbon nanotubes in presence of poly (vinyl alcohol) hydrogel // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – V. 7. – P. 3577–3590.
17. Manilo M.V., Lebovka N., Barany S. Combined effect of cetyltrimethylammonium bromide and laponite platelets on colloidal stability of carbon nanotubes in aqueous suspensions // *J. Mol. Liq.* – 2017. – V. 235. – P. 104–110.
18. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. et al. Contact line deposits in an evaporating drop // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62, N 1. – P. 756–765.
19. Deegan R. Pattern formation in drying drops // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 61, N 1. – P. 475–485.
20. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // *Nature*. – 1997. – V. 389, N 6653. – P. 827–829.
21. Erbil H.Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2012. – V. 170, N 1–2. – P. 67–86.
22. Kim J.-H., Park S.-B., Kim J.H., Zin W.-Ch. Polymer Transports Inside Evaporating Water Droplets at Various Substrate Temperatures // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, N 31. – P. 15375–15383.
23. Erbil H.Y., McHale G., Newton M.I. Drop evaporation on solid surfaces: Constant contact angle mode // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, N 7. – P. 2636–2641.
24. Fujikawa S., Yano T., Watanabe M. Vapor-liquid interfaces, bubbles and droplets: Fundamentals and applications. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.
25. Bardakov R.N., Chashechkin Y.D., Shabalin V.V. Hydrodynamics of a drying multicomponent liquid droplet // *Fluid Dynamics*. – 2010. – V. 45, N 5. – P. 803–816.
26. Yunker P.J., Still T., Lohr M.A., Yodh A.G. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions // *Nature*. – 2011. – V. 476, N 7360. – P. 308–311.

27. Crivoi A., Duan F. Effect of Surfactant on the Drying Patterns of Graphite Nanofluid Droplets. // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117, N 19. – P. 1–7.
28. Crivoi A., Duan F. Amplifying and attenuating the coffee-ring effect in drying sessile nanofluid droplets // *Phys. Rev. E.* – 2013. – V. 87, N 4. – P. 42303.
29. Zhong X., Duan F. Surfactant-Adsorption-Induced Initial Depinning Behavior in Evaporating Water and Nanofluid Sessile Droplets // *Langmuir.* – 2015. – V. 31, N 19. – P. 5291–5298.
30. Soboleva O.A., Summ B.D. The kinetics of dewetting of hydrophobic surfaces during the evaporation of surfactant solution drops // *Colloid J.* – 2003. – V. 65, N 1. – P. 89–93.
31. Monteux C., Lequeux F. Packing and sorting colloids at the contact line of a drying drop // *Langmuir.* – 2011. – V. 27, N 6. – P. 2917–2922.
32. Velikov K.P., Christova C.G., Dullens R.P.A., van Blaaderen A. Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals // *Science.* – 2002. – V. 296, N 5565. – P. 106–109.
33. Park J., Moon J. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing // *Langmuir.* – 2006. – V. 22, N 8. – P. 3506–3513.
34. Zhang Sh., Li Q., Kinloch I.A., Windle A.H. Ordering in a droplet of an aqueous suspension of single-wall carbon nanotubes on a solid substrate // *Langmuir.* – 2010. – V. 26, N 3. – P. 2107–2112.
35. Huang L., Cui X., Dukovic G., O'Brien S.P. Self-organizing high-density single-walled carbon nanotube arrays from surfactant suspensions // *Nanotechnology.* – 2004. – V. 15, N 11. – P. 1450–1454.
36. Li Q., Zhu Yu.T., Kinloch I.A., Windle A.H. Self-organization of carbon nanotubes in evaporating droplets // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, N 28. – P. 13926–13930.
37. Beyer S.T., Walus K. Controlled orientation and alignment in films of single-walled carbon nanotubes using inkjet printing // *Langmuir.* – 2012. – V. 28, N 23. – P. 8753–8759.
38. Yanchenko A.V., Melezhyk Y.I., Sementsov V.V. Synthesis of carbon nanotubes codeposited at metal licoxide catalysts // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2005. – V. 78, N 6. – P. 924–943.
39. Tyrode E., Rutland M.W., Bain C.D. Adsorption of CTAB on hydrophilic silica studied by linear and nonlinear optical spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130, N 51. – P. 17434–17445.
40. Janzen J., Kraus G. Specific surface area measurements on carbon black // *Rubber Chem. Technol.* – 1971. – V. 44, N 5. – P. 1287–1296.
41. Goncharuk A.I., Lebovka N.I., Lisetski L.N., Minenko S.S. Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes // *J. Phys. D.* – 2009. – V. 42, N 16. – P. 165411.
42. Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids // *J. Dispersion. Sci. Technol.* – 2007. – V. 24, N 1. – P. 1–41.
43. Hennrich F., Krupke R., Arnold K. et al. The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, N 8. – P. 1932–1937.
44. Strano M.S.I., Moore V.C., Miller M.K. et al. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2015. – V. 3, N 1–2. – P. 81–86.
45. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K., Sharma A.L., Kaur I., Bharadwaj L.M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 328, N 2. – P. 421–428.

## REFERENCES

1. Zeng H., Kristiansen K., Wang P., Bergli J., Israelachvili J. Surface-Induced Patterns from Evaporating Droplets of Aqueous Carbon Nanotube Dispersions. *Langmuir.* 2011. **27**(11): 7163.
2. Kuzmenko A.P., Thet P.N., Myo M.T., Chan N.A., Dobromysilov M.B. Self-assembly and Self-organization Processes of Carbon Nanotubes in the Colloidal Systems. *J. Nano-Electron Phys.* 2015. **7**(4): 4011.
3. Zhong X, Crivoi A, Duan F. Sessile nanofluid droplet drying. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. **217**: 13.
4. Yildirim Erbil H. Control of stain geometry by drop evaporation of surfactant containing dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2014. **222**: 275.
5. Dugyala V.R., Basavaraj M.G. Evaporation of Sessile Drops Containing Colloidal Rods: Coffee-Ring and Order-Disorder Transition. *J. Phys. Chem. B.* 2015. **119**(9): 3860.
6. Lebovka N.I., Vygoritskii N.V., Gigiberiya V.A., Tarasevich Y.Y. Monte Carlo simulation of evaporation-driven self-assembly in suspensions of colloidal rods. *Phys. Rev. E.* 2016. **94**(6): 62803.
7. Lebovka N.I., Tarasevich Y.I., Gigiberiya V.A., Vygoritskii N.V. Diffusion-driven self-assembly of rodlike particles: Monte Carlo simulation on a square lattice. *Phys. Rev. E.* 2017. **95**(5): 52130.

8. Bandothkar A.J., Jeerapan I., You J.-M., Nuñez-Flores R., Wang J. Highly Stretchable Fully-Printed CNT-Based Electrochemical Sensors and Biofuel Cells: Combining Intrinsic and Design-Induced Stretchability. *Nano Lett.* 2015. **16**(1): 721.
9. Tai Y.-L., Yang Z.-G. Flexible, Transparent, Thickness-Controllable SWCNT/PEDOT: PSS Hybrid Films Based on Coffee-Ring Lithography for Functional Noncontact Sensing Device. *Langmuir.* 2015. **31**(48): 13257.
10. Omidi M., Haghirsadat F., Oroojalian F., Azhdari M. Fabrication of paper-based load sensor by using the multi-walled carbon nanotubes ink. In: *10th IEEE International Conference on Networking, Sensing and Control* (Apr. 10, 2013, Evry, France). P. 221.
11. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. **128–130**: 37.
12. Shin J.-Y., Premkumar T., Geckeler K.E. Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes by Using Surfactants: Are the Type and Concentration Important? *Chem. Eur. J.* 2008. **14**(20): 6044.
13. Zhang S., Lan Q., Liu Q., Xu J., Sun D. Aqueous foams stabilized by Laponite and CTAB. *Colloids Surf. A.* 2008. **317**: 406.
14. Devre R.D., Budhlall B.M., Barry C.F. Enhancing the Colloidal Stability and Electrical Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed in Water. *Macromol. Chem. Phys.* 2016. **217**(5): 683.
15. Xiao Q., Wang P.-H., Ji L.-L. Dispersion of carbon nanotubes in aqueous solution with cationic surfactant CTAB. *J. Inorg. Mater.* 2007. **22**(6): 1122.
16. de la Cruz E.F., Zheng Y., Torres E., Li W., Song W., Burugapalli K. Zeta potential of modified multi-walled carbon nanotubes in presence of poly (vinyl alcohol) hydrogel. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. **7**: 3577.
17. Manilo M.V., Lebovka N., Barany S. Combined effect of cetyltrimethylammonium bromide and laponite platelets on colloidal stability of carbon nanotubes in aqueous suspensions. *J. Mol. Liq.* 2017. **235**: 104.
18. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E.* 2000. **62**(1): 756.
19. Deegan R. Pattern formation in drying drops. *Phys Rev E.* 2000. **61**(1): 475.
20. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature.* 1997. **389**(6653): 827.
21. Erbil H.Y. Evaporation of pure liquid sessile and spherical suspended drops: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. **170**(1–2): 67.
22. Kim J.-H., Park S.-B., Kim J.H., Zin W.-C. Polymer Transports Inside Evaporating Water Droplets at Various Substrate Temperatures. *J. Phys. Chem. C.* 2011. **115**(11): 15375.
23. Erbil H.Y., Mc Hale G., Newton M.I. Drop evaporation on solid surfaces: Constant contact angle mode. *Langmuir.* 2002. **18**(7): 2636.
24. Fujikawa S., Yano T., Watanabe M. *Vapor-liquid interfaces, bubbles and droplets: fundamentals and applications.* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011).
25. Bardakov R.N., Chashechkin Y.D., Shabalin V.V. Hydrodynamics of a drying multicomponent liquid droplet. *Fluid Dynamics.* 2010. **45**(5): 803.
26. Yunker P.J., Still T., Lohr M.A., Yodh A.G. Suppression of the coffee-ring effect by shape-dependent capillary interactions. *Nature.* 2011. **476**(7360): 308.
27. Crivoi A., Duan F. Amplifying and attenuating the coffee-ring effect in drying sessile nanofluid droplets. *Phys. Rev. E.* 2013. **87**(4): 42303.
28. Crivoi A., Duan F. Effect of Surfactant on the Drying Patterns of Graphite Nanofluid Droplets. *J. Phys. Chem. B.* 2013. **117**(19): 1.
29. Zhong X., Duan F. Surfactant-Adsorption-Induced Initial Depinning Behavior in Evaporating Water and Nanofluid Sessile Droplets. *Langmuir.* 2015. **31**(19): 5291.
30. Soboleva O.A., Summ B.D. The kinetics of dewetting of hydrophobic surfaces during the evaporation of surfactant solution drops. *Colloid J.* 2003. **65**(1): 89–93.
31. Monteux C., Lequeux F. Packing and sorting colloids at the contact line of a drying drop. *Langmuir.* 2011. **27**(6): 2917.
32. Velikov K.P., Christova C.G., Dullens R.P.A., van Blaaderen A. Layer-by-Layer Growth of Binary Colloidal Crystals. *Science.* 2002. **296**(5565): 106.
33. Park J., Moon J. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing. *Langmuir.* 2006. **22**(8): 3506.
34. Zhang S., Li Q., Kinloch I.A., Windle A.H. Ordering in a droplet of an aqueous suspension of single-wall carbon nanotubes on a solid substrate. *Langmuir.* 2010. **26**(3): 2107.
35. Huang L., Cui X., Dukovic G., O'Brien S.P. Self-organizing high-density single-walled carbon nanotube arrays from surfactant suspensions. *Nanotechnology.* 2004. **15**(11): 1450.

36. Li Q., Zhu Y.T., Kinloch I.A., Windle A.H. Self-organization of carbon nanotubes in evaporating droplets. *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**(28): 13926.
37. Beyer S.T., Walus K. Controlled orientation and alignment in films of single-walled carbon nanotubes using inkjet printing. *Langmuir*. 2012. **28**(23): 8753.
38. Yanchenko A.V., Melezhyk Y.I., Sementsov V.V. Synthesis of fine carbon nanotubes codeposited at metal licoxide catalysts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. **78**(6): 924.
39. Tyrode E., Rutland M.W., Bain C.D. Adsorption of CTAB on hydrophilic silica studied by linear and nonlinear optical spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2008. **130**(51): 17434.
40. Janzen J., Kraus G. Specific surface area measurements on carbon black. *Rubber. Chem. Technol.* 1971. **44**(5): 1287.
41. Goncharuk A.I., Lebovka N.I., Lisetski L.N., Minenko S.S. Aggregation, percolation and phase transitions in nematic liquid crystal EBBA doped with carbon nanotubes. *J. Phys. D*. 2009. **42**(16): 165411.
42. Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F. Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids. *J. Dispersion. Sci. Technol.* 2007. **24**(1): 1.
43. Hennrich F., Krupke R., Arnold K., Stütz J.A.R., Lebedkin S., Koch T., Schimmel T., Kappes M.M. The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem.* 2007. **111**(8): 1932.
44. Strano M.S., Moore V.C., Miller M.K., Allen M.J., Haroz E.H., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. **3**(1–2): 81.
45. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K., Sharma A.L., Kaur I., Bharadwaj LM. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 2008. **328**(2): 421.

Надійшла 08.06.2017, прийнята 20.06.2017