

УДК 669.056.9:620.3

О ПРАКТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

ВАГАНОВ В. Е., к. т. н., доц.

Кафедра материаловедения и обработки материалов, ГБУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, г. Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-39-56, e-mail: vaganovv@bossmail.ru, ORCID ID: 0000-0002-4123-4036

Аннотация. Постановка проблемы. Постоянно растущий спрос на высококачественные упаковочные материалы для пищевой и фармацевтической промышленности привел к созданию многотоннажных производств полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и, соответственно, обусловил необходимость их последующей утилизации или переработки. Одним из перспективных путей утилизации является получение из вторичного полимера волокна и последующего изготовления из него нетканого материала, имеющего колоссальные перспективы применения в строительстве, машиностроении и пр. Основная проблема его применения, особенно в строительстве, обусловлена пожарной опасностью. В разработке полимерных негорючих материалов существуют три основных направления: синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация и применение замедлителей горения (антипиренов). Поэтому для снижения горючести ПЭТФ необходимо создать условия, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя. Практическая значимость работы определяется значительной востребованностью различных отраслей промышленности в материалах со значительно более высоким ресурсом физико-механических и эксплуатационных свойств. Это относится как к металлам, так и к материалам на основе полимеров цементных вяжущих и др. **Цель работы** – создание условий для снижения горючести ПЭТФ, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя. **Материалы и методики исследований.** Исследование структуры углеродсодержащих композитов было проведено с применением современных методов структурного анализа: просвечивающей электронной микроскопии, (ПЭМ) – JEM-2010; сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): Quanta 200 3D, FEI Inc., Голландия; JSM-7600F. **Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Анализ существующих технологических схем производства волокна ПЭТФ позволяет предположить наиболее оптимальные варианты введения УНС в структуру полимера: внесение совместно с вторичным пластиком в зону плавления. Установлено, что введение УНТ, функционализированных карбоксильными группами, в состав тяжелого бетона приводит к значительному повышению ранней прочности. На 28-й день прирост прочности по сравнению с эталонным образцом составил 70...90 %. **Вывод.** В условиях реального технологического процесса определены и опробованы возможные варианты введения углеродных наноматериалов в полимерное волокно. Предложен оригинальный способ введения углеродных наноструктур в состав полимерного волокна. На представительных опытных партиях волокна и иглопробивных матов установлено снижение горючести углеродсодержащего полимерного нанокompозита. На основании проведенных исследований разработан технологический регламент производства полимерного волокна пониженной горючести, который передан предприятию ООО «Владполитекс» (РФ).

Ключевые слова: полимеры, нанокompозиты, полиэтилентерефталат, углеродные наноструктуры, бетон

ПРО ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ВУГЛЕЦЬ

ВАГАНОВ В. Є., к. т. н., доц.

Кафедра металознавства та обробки матеріалів, ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, м. Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (0562) 47-39-56, e-mail: vaganovv@bossmail.ru, ORCID ID: 0000-0002-4123-4036

Анотація. Постановка проблеми. Постійно зростаючий попит на високоякісні пакувальні матеріали для харчової і фармацевтичної промисловості зумовив створення багатотоннажних виробництв поліетилентерефталату (ПЕТФ) та, відповідно, необхідність їх подальшої утилізації або переробки. Одним із перспективних шляхів утилізації є отримання із вторинного полімеру волокна і подальшого виготовлення з нього нетканого матеріалу, що має колосальні перспективи застосування в будівництві, машинобудуванні тощо. Основна проблема його застосування, особливо в будівництві, зумовлена пожежною небезпекою. У розробленні полімерних негорючих матеріалів існують три основні напрямки: синтез малогорючих базових полімерів, хімічна та фізична модифікація і застосування сповільнювачів горіння (антипиренів). Тому для зниження горючості ПЕТФ необхідно створити умови, які б сприяли уповільненню процесу піролізу і утворенню захисного карбонізованого шару. Практична значимість роботи визначається великою затребуваністю різних галузей промисловості в матеріалах зі значно більш високим ресурсом фізико-механічних і експлуатаційних властивостей. Це стосується як металів, так і матеріалів на основі полімерів цементних вяжучих та ін. **Мета роботи** – створення умов для зниження горючості ПЕТФ, які б сприяли уповільненню процесу піролізу й утворенню

захисного карбонізованого шару. **Матеріали та методики досліджень.** Дослідження структури вуглецевмісних композитів проведено із застосуванням сучасних методів структурного аналізу: просвічувальної електронної мікроскопії, (ПЕМ) – JEM-2010; скануючої електронної мікроскопії (СЕМ): Quanta 200 3D, FEi Inc., Голландія; JSM-7600F. **Експериментальні результати та їх обговорення.** Аналіз існуючих технологічних схем виробництва волокна ПЕТФ дозволяє припустити найбільш оптимальні варіанти введення УНС у структуру полімеру: внесення разом із вторинним пластиком у зону плавлення. Встановлено, що введення УНТ, функціоналізованих карбоксильними групами, до складу важкого бетону викликає значне підвищення ранньої міцності. На 28-й день приріст міцності порівняно з еталонним зразком склав 70...90 %. **Висновок.** В умовах реального технологічного процесу визначено і випробувано можливі варіанти введення вуглецевих наноматеріалів у полімерне волокно. Запропоновано оригінальний спосіб уведення вуглецевих наноструктур до складу полімерного волокна. На представницьких дослідних партіях волокна і голкопробивних матів, встановлено зниження горючості полімерного нанокомпозиту, що містить вуглець. На підставі проведених досліджень розроблено технологічний регламент виробництва полімерного волокна зниженої горючості, який передано підприємству ТОВ «Владполітекс» (РФ).

Ключові слова: полімери, нанокомпозити, поліетилентерефталат, вуглецеві наноструктури, бетон

ON THE PRACTICAL APPLICATION OF CARBON-CONTAINING NANOCOMPOSITES

VAGANOV V. E., *Cand. Sc. (Tech.), Ass. of Prof.*

Department of Materials Science, State Higher Education Establishment "Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture", 24-a, Chernishevskogo str., Dnipropetrovsk 49600, Ukraine, tel. +38 (0562) 47-39-56, e-mail: vaganovv@bossmail.ru, ORCID ID: 0000-0002-4123-4036

Abstract. Raising of problem. The ever increasing demand for low-quality packaging materials for the food and pharmaceutical industries has led to the creation of mnogotonazhnyh production of polyethylene terephthalate (PETF) and thus necessitated their subsequent disposal or recycling. One promising avenue is to provide utilization of recycled polymer fibers and the subsequent production of a nonwoven fabric having a tremendous prospects for use in construction, engineering and so on. The main problem of its application, especially in construction, due to fire hazard. In the development of polymeric non-combustible materials, there are three main areas: malogoryuchih synthesis of base polymers, chemical and physical modification and the use of flame retardants (fire retardants). Therefore, to reduce the flammability of PETF need to create conditions that would have contributed to slowing down the process of pyrolysis and the formation of a protective layer of carbonized. The practical significance of the work is determined by the demand for a large variety of industries in materials with significantly higher resource mechanical and performance properties. This applies to both metal and polymer materials based on cement and other binders. **Purpose** – to create conditions for reducing the flammability of PETF that would help slow down the process of pyrolysis and the formation of a protective layer of carbonized. **Materials and methods of research.** Studies of the structure carbonaceous composites were conducted using modern methods of structural analysis: Transmission electron microscopy (TEM) – JEM-2010; scanning electron microscopy (SEM): Quanta 200 3D, FEi Inc., The Netherlands; JSM-7600F. **Experimental results and discussion.** Analysis of the existing technological schemes of production of PET fibers suggests the best options for the introduction of the ONS in the polymer structure: introduction, together with recycled plastic in the melting zone. The introduction of CNT funkionalizirovannyh carboxyl groups of the heavy concrete leads to a significant increase in the early strength. On the 28th day of gains strength as compared to the reference sample was 70...90 %. **Conclusion.** In terms of the real process are identified and tested options for the introduction of carbon nanomaterials in the polymer fiber. An original way of introducing carbon nanostructures in the polymer fiber. In an experimental batch of representative fibers, and needle-punched mats, set low flammability carbonaceous polymer nanocomposite. Based on studies developed production schedules of production of polymer fibers low flammability. transferred enterprise LLC "Vladpoliteks" (Russian Federation).

Keywords: polymers, nanocomposites, polyethylene terephthalate, PET, carbon nanostructures, concrete

Постановка проблеми

Постоянно растущий спрос на высококачественные упаковочные материалы для пищевой и фармацевтической промышленности привел к созданию многотоннажных производств полиетилентерефталата (ПЭТФ) и соответственно обусловил необходимость их последующей утилизации или переработки [1; 2]. Одним из перспективных путей утилизации является получение из вторичного полимера волокна и последующего изготовления из него нетканого

материала, имеющего колоссальные перспективы применения в строительстве, машиностроении и прочее. Основная проблема его применения, особенно в строительстве, обусловлена пожарной опасностью. Поэтому для снижения горючести ПЭТФ необходимо создать условия, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя. Практическая значимость работы определяется значительной востребованностью различных отраслей промышленности в материалах со значительно более высоким ресурсом физико-механических и эксплуатационных свойств

[3; 4; 6–15]. Это относится как к металлам, так и к материалам на основе полимеров цементных вяжущих и др.

Цель работы – создание условий для снижения горючести ПЭТФ, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя.

Материалы и методики исследований

Исследования структуры углеродсодержащих композитов было проведено с применением современных методов структурного анализа: просвечивающей электронной микроскопии, (ПЭМ) - JEM-2010; сканирующей электронной микроскопии (СЭМ): Quanta 200 3D, FEi Inc., Голландия; JSM-7600F.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В разработке полимерных негорючих материалов существуют три основных направления: синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация и применение замедлителей горения (антипиренов). Антипирены – это вещества, которые влияют на химию процессов в конденсированной или газовой фазе или на поверхности раздела фаз. Действие антипиренов проявляется в следующих характеристиках: изменение состава летучих продуктов пиролиза полимеров; изменение выхода нелетучего остатка (кокса); способность выделяться из полимерного субстрата в процессе его горения и др. В качестве антипиренов применяются различные вещества, механизм действия которых сильно отличается. При этом каждый из них не свободен от недостатков.

Наиболее распространенные галогенсодержащие выделяют при горении полимера ядовитые газы. Фосфорсодержащие добавки, а также оксиды и гидроксиды металлов оказывают эффективное влияние только при значительных концентрациях, достигающих 40...60 % по отношению к массе полимера, что естественным образом ухудшает комплекс механических свойств и стоимость волокна.

В последнее время все больше внимания уделяется созданию полимерных нанокомпозитов, использующих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, углеродные нановолокна и нанотрубки. В ранее выполненных исследованиях показано, что уже при 0,5 % масс. УНТ достигается значительный эффект термостабилизации композита. Процесс термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата (ПЭТФ) имеет свои характерные особенности. ПЭТФ, содержащий в своей структуре ароматические циклы, может быть отнесен к условно карбонизирующимся полимерам.

В условиях пиролитического процесса в макромолекулах образуются участки с сопряженными кратными связями, происходит переход от линейной структуры к пространственно-сетчатой. Это приводит к формированию нелетучего карбонизированного остатка. Поэтому для снижения горючести ПЭТФ необходимо создать условия, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя.

Таким образом, можно сформулировать следующие выводы:

1. Очевидна перспективность применения наночастиц, в том числе УНС, для решения проблемы горючести полимеров.

2. Добавление незначительного количества (менее 0,1 мас. %) УНТ приводит к существенному изменению кристаллической структуры ПЭТФ и соответственно к изменению термоокислительных свойств нанокомпозита.

В связи с этим представляются важными теоретические и экспериментальные исследования процессов термической деструкции, которые могли бы углубить понимание процессов горения и сформулировать научно обоснованные рекомендации для создания высокоэффективных антипиренов, в том числе на основе углеродных наноструктур (УНС).

Выбор технологических решений производства нанокомпозитов на основе ПЭТФ и УНС. Анализ существующих технологических схем производства волокна ПЭТФ позволяет предположить наиболее оптимальные варианты введения УНС в структуру полимера:

– внесение совместно с вторичным пластиком в зону плавления;

– в процессе «крейзинга» волокна;

– механическое введение в расплав через смешение в процессе сушки.

В рамках данного исследования был выбран первый вариант. Проведен цикл исследований различных вариантов химической функционализации УНТ (углеродных нанотрубок) с целью получения их стабильной водной дисперсии. По результатам проведенных исследований была получена опытная партия карбоксилированных УНТ, из которых была приготовлена водная суспензия. Внесение суспензии в частицы полимера осуществлялось в процессе переработки отходов полимерного волокна в механическом атриторе при температурах 200...210 °С. В результате резкого вскипания воды образуются пористые гранулы с равномерным распределением в них неагломерированных УНТ (рис. 1).

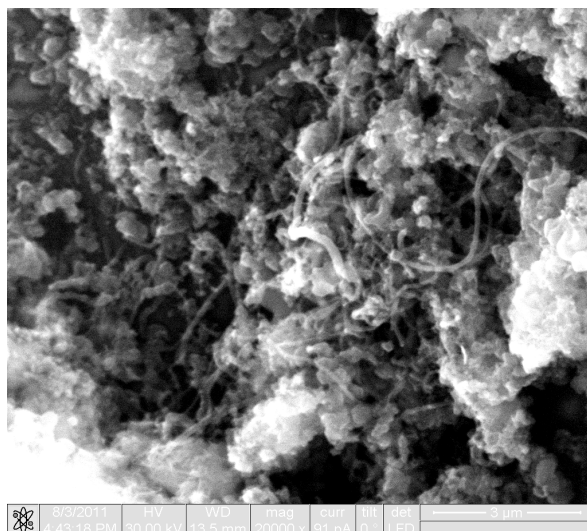


Рис. 1. УНТ в пористых гранулах ПЭТФ / Fig. 1. CNT porous PETF granules

Предложенный способ введения УНТ, основанный на вскипании водной суспензии в нагретом полимере, является уникально эффективным для предотвращения их агломерации и равномерного распределения последних в объеме композита. Добавлением полученных вспененных

гранул полимера с УНТ при перемешивании в процессе сушки и последующим формованием волокна из расплава были получены волокна с содержанием УНТ 0,1...0,5 мас. %, характеризующиеся равномерным распределением углеродных наноструктур в объеме пластика (рис. 2).

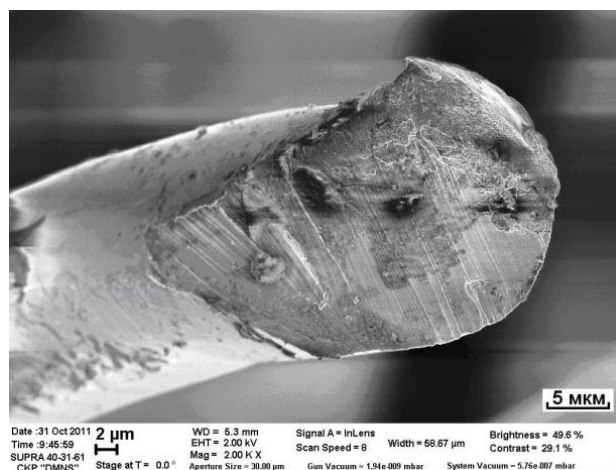
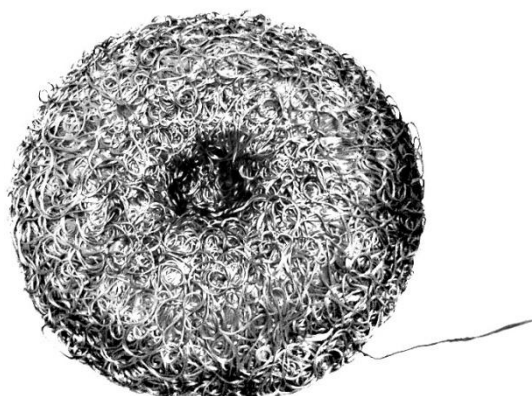


Рис.2. Волокно, сформованное из композита ПЭТФ – 0,5 % УНТ /
Fig. 2. A fiber spun from PETF composite – 0.5 % CNTs

Характерной особенностью полученного композитного волокна является его электропроводность, в отличие от исходного, что также подтверждает достижение поставленной задачи и открывает дополнительные функциональные области применения данного материала. Методами термического анализа (ТГА, ДСК, Кон-калориметрия и др.) были изучены термические свойства материала, результаты исследований подтвердили повышение термической стабильности. Наиболее существенное влияние введение УНТ оказало на воспламеняемость волокна и нетканого утеплительного материала,

изготовленного из него. По сути, по данному параметру был достигнут максимально возможный уровень безопасности, что подтвердилось при проведении испытаний в условиях сертифицированной лаборатории по пожарным испытаниям.

Применение углеродных наноматериалов в цементных бетонах. Бетон является одним из наиболее распространенных в мире материалов, его ежегодное применение составляет более 6 млрд т в год. Одним из важнейших направлений в строительстве является повышение качества бетона. При применении модифицированных добавок,

обладающих активационным воздействием на твердеющие цементные смеси, повышается прочность бетона или существенно сокращается расход цемента при сохранении заданной прочности. Механическая прочность бетона с нанодобавками на 30...40 % выше прочности обычного, морозостойкость выше на 50 %, снижение расхода цемента – 20...25 %, а вероятность появления трещин – в три раза ниже.

Применение углеродных наноструктур, особенно в сочетании с высокоэффективными пластификаторами, обладающих аномально высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным взаимодействием, открывает новые возможности для создания широкого спектра наномодифицированных строительных композитов, в том числе бетонов, с улучшенными механическими и служебными свойствами [5].

Основной проблемой при применении УНТ в качестве наполнителя в композиционных материалах

является их химическая инертность и склонность к агломерации. Решение этих проблем возможно за счет химической подготовки поверхности углеродных наноструктур. Установлено, что введение УНТ функционализированных карбоксильными группами в состав тяжелого бетона приводит к значительному повышению ранней прочности. На 28-й день прирост прочности по сравнению с эталонным образцом составил 70...90 % (рис. 3).

Анализ микроструктуры цементного композита модифицированного карбоксилированными УНТ демонстрирует, что УНТ способствуют образованию микро- и нанокристаллов в микропорах и микропустотах цементного камня. По данным рентгенофазового исследования установлено, что бетон с добавкой УНТ имеет более высокий показатель основности (Ca/Si) по сравнению с немодифицированным.

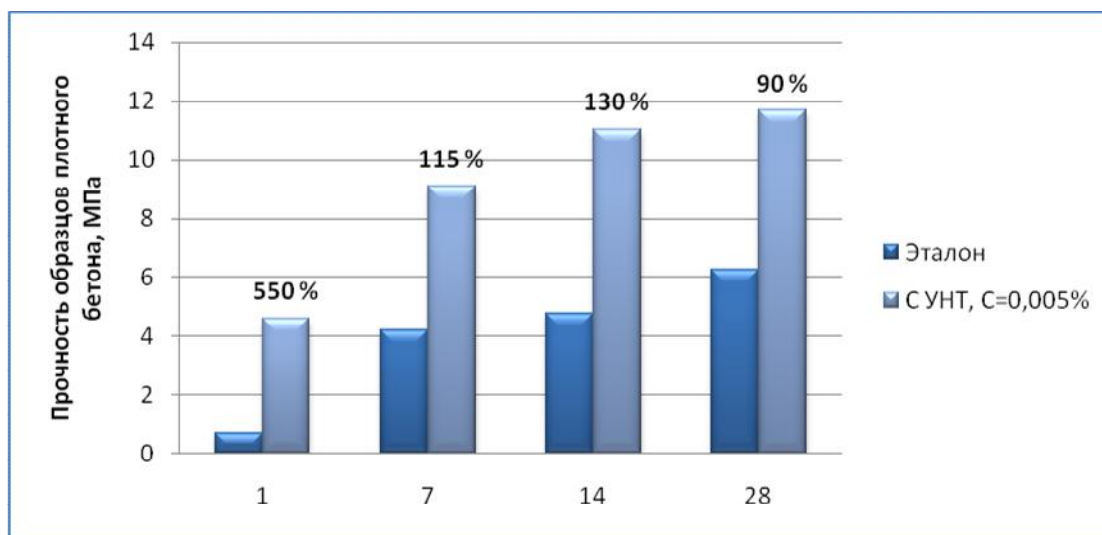


Рис. 3. Кинетика набора прочности бетона с добавкой УНТ (в % указан прирост прочности к эталонному образцу) /
Fig. 3. Kinetics of curing concrete with the addition of the CNT (specified in % increase in strength to a reference sample)

По мере повышения основности изменяется структура цементного камня, повышается его плотность, морозостойкость, коррозионная стойкость. Представленные исследования в данной работе носят демонстрационный характер и преследуют цель подтвердить перспективность направления создания новых строительных материалов с применением углеродных наноматериалов в качестве модифицирующих добавок. Таким образом, можно целенаправленно управлять фазовым составом и структурой бетонов. Например, на основе обычных по составу бетонов создавать высокопрочные, применять рядовые пластификаторы вместо дорогих суперпластификаторов, получая бетонные смеси с повышенными технологическими параметрами и

затвердевший бетон с высокими эксплуатационными свойствами.

Для получения композиционных углеродсодержащих покрытий на поверхности металлических образцов применялись стандартные электролиты никелирования. В качестве образца сравнения использовали стандартное никелевое покрытие. Концентрация УНМ в составе электролита изменялась в соотношениях: 1, 10, 20, 40 г/л исходного электролита. Полученные экспериментальные образцы покрытий маркируются X-Y, где X – номер исходного электролита, а Y – количество добавленного УНМ. Время электролиза соответствовало получению толщины покрытия около 20 мкм. Для обеспечения равномерного распределения УНТ в растворе электролиз проводился при механическом

перемешивании на магнитной мешалке. На рисунке 4 представлены микрофотографии стандартных и

композиционных никелевых покрытий.

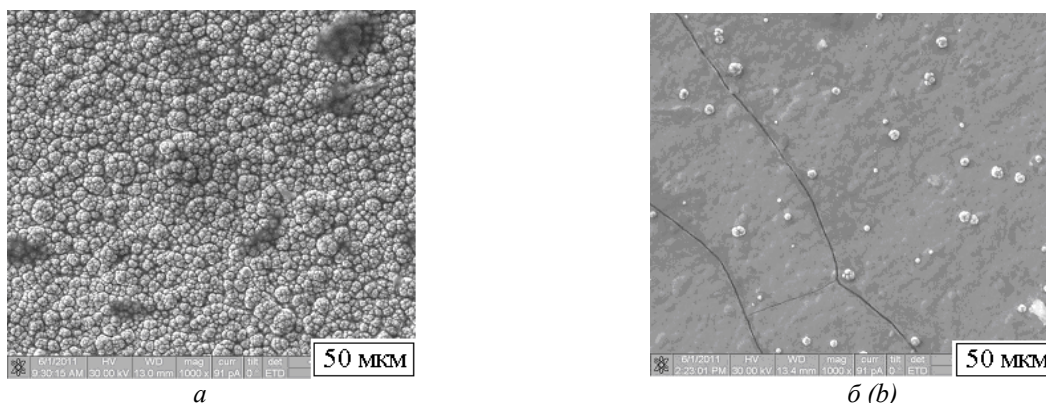


Рис. 4. Изображение поверхности электролитического слоя никеля и КЭП, образцы 1-0 (а) и 1-1 (б) /
Fig. 4. The image of the surface of electrolytic nickel layer and the CEP, samples 1-0 (a) and 1-1 (b)

Измерение микротвердости контрольных и композиционных покрытий показало, что введение УНТ в количестве 1 г/л приводит к увеличению значения микротвердости до 3,8...4,0 ГПа в сравнении со стандартным значением, не превышающим 3,0 ГПа. Образцы КЭП также показали улучшение фрикционных свойств поверхности: наблюдалось снижение силы трения на 14...40 % в зависимости от концентрации УНМ в электролите.

Дальнейшие измерения количественной оценки износостойкости проводились с применением метода скретч-тестирования. Показано, что нарушение сплошности осажденного слоя без УНТ происходит при силе 6,89 Н. По мере возрастания концентрации УНТ в КЭП наблюдалось увеличение нагрузки, при которой происходит разрушение. Так, покрытие на образце КЭП с содержанием УНМ 40 г/л не разрушалось даже при силе нагрузки 11,66 Н (рис. 5 б).

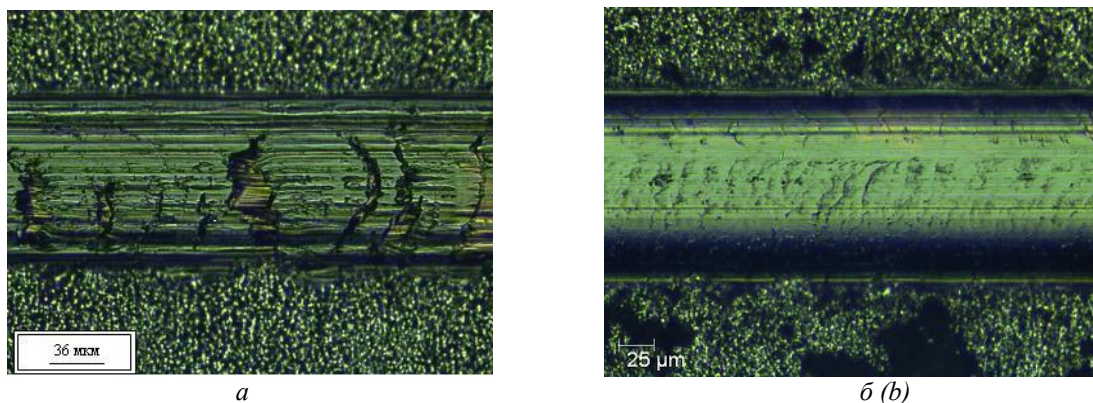


Рис. 5. Микрофотографии участков испытаний на скретч-тестирование: а – покрытие без УНТ; б – покрытие с УНТ / Fig. 5. Photomicrographs plots test scratch test: a – free coating CNT; b – coating CNT

Количественная оценка износостойкости образца, проведенная по фактору износа W ($\text{мм}^3/(\text{Н м})$) и представленная в таблице, свидетельствует, что стойкость композиционного покрытия выше стандартной.

Увеличение содержания в электролите УНМ в области исследованных концентраций приводит к повышению стойкости покрытий.

Характер взаимодействия УНС с материалом матрицы в композите во многом определяется структурными особенностями наполнителя.

В процессе МА создаются благоприятные условия для активного взаимодействия углеродных атомов на поверхности УНС с атомами и молекулами металлов и, как следствие, формирования прочных металлоуглеродных комплексов. Механизм образования таких комплексов может быть весьма разнообразным, как напрямую (например, при взаимодействии с фуллереном), так и через образование промежуточных структур (в случае нанотрубок или наноалмазов и др.).

Для проверки возможности образования таких комплексов было проведено квантово-химическое

моделирование взаимодействия атомов материала

матрицы с различными УНС и их фрагментами.

Таблиця

Параметры износостойкости образцов / Options durability samples

| Номер образца | Толщина слоя, мм | Объем, мм ³ | Износ, W мм ³ /(Нм) |
|---------------|------------------|------------------------|----------------------------------|
| № 2-0 | 0.018 | 1.15 | 0.036 |
| № 2-1 | 0.018 | 0.96 | 0.024 |
| № 2-10 | 0.018 | 1.03 | 0.0206 |
| № 2-20 | 0.018 | 1.05 | 0.021 |

Важно также подчеркнуть, что решение такого рода задачи может иметь принципиальное значение и при рассмотрении процессов термической деструкции в полимерах, наполненных структурированным углеродом, а также при формировании структуры цементного камня, модифицированного углеродными наноструктурами. Из-за ресурсоемкости задачи расчет взаимодействия атомов металлов с углеродными наночастицами из первых принципов может быть выполнен лишь с использованием упрощающих допущений:

- углеродная нанотрубка моделировалась фрагментом диаметром 1 нм. Длина фрагмента была выбрана таким образом, чтобы от атомов, на которые адсорбируется алюминий, до границы оставалось не менее 2 гексагонов. Для снижения влияния граничных эффектов оборванные связи были замкнуты атомами водорода;
- оптимизация геометрии металлоуглеродных комплексов выполнялась с использованием полуэмпирического метода PM3;
- расчет энергетических комплексов

был выполнен методом функционала плотности с использованием базиса 6-31 G и обменно-корреляционного функционала O3LYP.

Результаты расчетов, представленные в настоящей работе, были получены с использованием некоммерческого программного пакета PC GAMESS (firefly).

Результаты расчета энергии связи атома алюминия с молекулой фуллерена C_{60} показали, что атом алюминия образует связи с атомами углерода, расположенными в вершинах двух соседних гексагонов. Строение такого металлоуглеродного комплекса обусловлено образованием общей электронной пары между атомом алюминия и атомами углерода. Другими словами, связь Al- C_{60} имеет химическую природу. Длина каждой связи составляет около 2,5 ангстрем, а энергия около 11 ккал/моль, или 0,5 эв. Связи образуются в результате перекрывания 3p орбитали атома алюминия с 2p орбиталями двух атомов углерода (рис. 6).

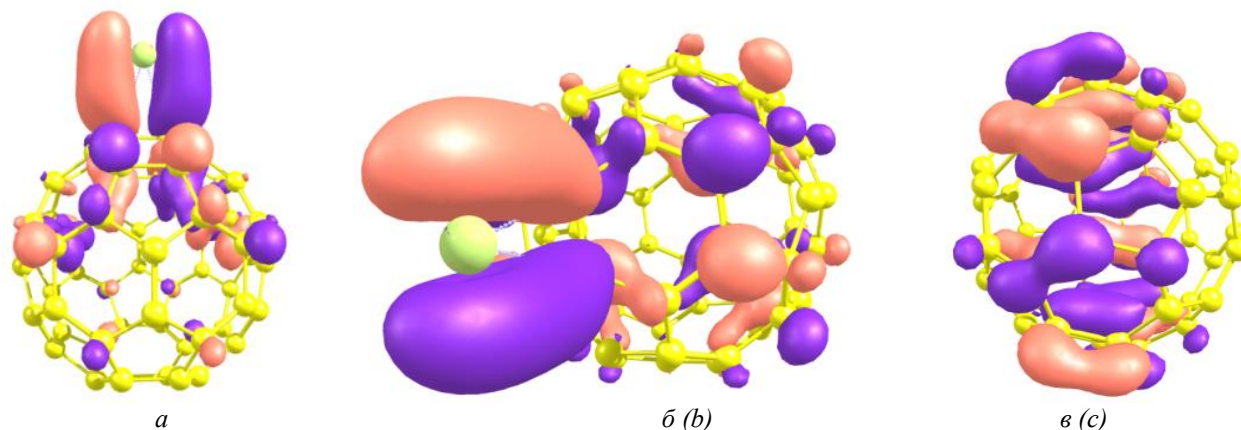


Рис. 6. Распределение электронной плотности: а, б – в металлоуглеродном комплексе, созданном атомарным алюминием и фуллереном C_{60} ; в – в фуллерене C_{60} / Fig. 6. The electron density distribution: a, b – in metal-complex created atomic aluminum and fullerene C_{60} ; c – in fullerene C_{60}

В результате перераспределения электронной плотности и образования связей Al–C энергия связей C–C в фуллерене уменьшается. Расчеты показали, что присутствие атома алюминия наиболее существенно влияет на углерод-углеродную связь между атомами, с которыми взаимодействует алюминий. По значениям порядков связей было определено, что энергия этой связи уменьшается примерно на 25 %. Энергия связи C–C этих атомов с остальными ближайшими атомами меняется менее чем на 8 %, а энергия C–C связей между атомами первого и второго координационного окружения – не более чем на 1 %.

Вывод

В условиях реального технологического процесса определены и опробованы возможные варианты введения углеродных наноматериалов в полимерное волокно. Предложен оригинальный способ введения углеродных наноструктур в состав полимерного волокна. На представительных опытных партиях волокна и иглопробивных матов установлено снижение горючести углеродсодержащего полимерного нанокомпозиата. На основании проведенных исследований разработан технологический регламент производства полимерного волокна пониженной горючести, который передан предприятию ООО «Владполитекс» (РФ).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. Ваганов В. Е. Исследование влияния углеродных нанотрубок на горючесть композитов на основе полиэтилентерефталата / В. Е. Ваганов, С. М. Ломакин, Е. В. Нефедова [и др.] // Известия вузов. Серия «Химия и химические технологии». – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 94–98.

Vaganov V. E., Lomakin S. M., Nefedova E. V. [et al.]. *Issledovaniye vliyaniya uglerodnykh nanotrubok na goryuchest' kompozitov na osnove polietilentereftalata* [Investigation of the effect of carbon nanotubes on the flammability of composites based on polyethylene terephthalate]. Proceedings of the universities. A series of "Chemistry and chemical technology". 2013. Vol. 56. № 7. Pp. 94–98. (in Russian).

<http://ctj.isuct.ru/?q=node/2420>

2. Ваганов В. Е. Химическая модификация углеродных нанотрубок / Д. А. Шибаяев В. Ю. Орлов, Д. А. Базлов, В. Е. Ваганов // Известия вузов. Серия «Химия и химические технологии». – 2011. – Т. 54. – № 7. – С. 38–41.

Shibaev D. A., Orlov V. Yu., Bazlov D. A., Vaganov V. E. *Khimicheskaya modifikatsiya uglerodnykh nanotrubok* [Chemical modification of carbon nanotubes]. Proceedings of the universities. A series of "Chemistry and chemical technology". 2011. Vol. 54. № 7. Pp. 38–41. (in Russian).

[http://irbis.bti.secna.ru/cgi-bin/irbis64r_12/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=S&I21DBN=MARS&P21DBN=MARS&S21FMT=infow_wh&S21ALL=\(%3C.%3EK%3D%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F%20%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%84%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F%3C.%3E\)&Z21ID=&S21SRW=A_VHEAD&S21SRD=&S21STN=1&S21REF=10&S21CNR=30](http://irbis.bti.secna.ru/cgi-bin/irbis64r_12/cgiirbis_64.exe?LNG=&C21COM=S&I21DBN=MARS&P21DBN=MARS&S21FMT=infow_wh&S21ALL=(%3C.%3EK%3D%D1%85%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F%20%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D1%84%D0%B8%D0%BA%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F%3C.%3E)&Z21ID=&S21SRW=A_VHEAD&S21SRD=&S21STN=1&S21REF=10&S21CNR=30)

3. Ваганов В. Е. Основные тенденции создания наноструктурированных материалов / В. А. Кечин, В. Е. Ваганов // Металлургия и машиностроение. – 2010. – № 2. – С. 27–30.

Kechin V. A., Vaganov V. E. *Osnovnyye tendentsii sozdaniya nanostrukturirovannykh materialov* [Main tendencies of creating nanostructured materials]. Metallurgy and mechanical engineering. 2010. № 2. Pp. 27–30. (in Russian).

[http://library.gpntb.ru/cgi/irbis64r_simple/cgiirbis_64.exe?C21COM=S&I21DBN=NANOK&P21DBN=NANOK&S21FMT=fullwebr&S21ALL=\(%3C.%3EA%3D%D0%92%D0%90%D0%93%D0%90%D0%9D%D0%9E%D0%92%20%D0%92.%D0%95.%3C.%3E\)&Z21ID=&S21SRW=TIPVI D&S21SRD=&S21STN=1&S21REF=&S21CNR=20](http://library.gpntb.ru/cgi/irbis64r_simple/cgiirbis_64.exe?C21COM=S&I21DBN=NANOK&P21DBN=NANOK&S21FMT=fullwebr&S21ALL=(%3C.%3EA%3D%D0%92%D0%90%D0%93%D0%90%D0%9D%D0%9E%D0%92%20%D0%92.%D0%95.%3C.%3E)&Z21ID=&S21SRW=TIPVI D&S21SRD=&S21STN=1&S21REF=&S21CNR=20)

http://www.rlib.yar.ru:8088/cgi-bin/irbis64r_01/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=MARS_PRINT&P21DBN=MARS&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=fullw_print&C21COM=S&S21CNR=&S21P01=0&S21P02=0&S21LOG=1&S21P03=K=&S21STR=%D1%81%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0%20%D0%B1%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%B2

4. Ваганов В. Е. Влияние углеродсодержащих наноструктур на оптические и физические свойства материалов, включая жидкие кристаллы / Н. В. Каманина, В. Е. Ваганов // Жидкие кристаллы. – 2010. – № 2. – С. 5–24.

Kamanina N. V., Vaganov V. E. *Vliyaniye uglerod-soderzhashchikh nanostruktur na opticheskiye i fizicheskiye svoystva materialov vklyuchaya zhidkiye kristally* [Influence of carbon-containing nanostructures in the optical and physical properties of materials including liquid crystals] Liquid Crystals. 2010. № 2. Pp. 5–24. (in Russian).

http://nano.ivanovo.ac.ru/journal/ru/articles/article.php?year=2010&issue=2&first_page=5

5. Ваганов В. Е. Структура и свойства ячеистого бетона, модифицированного углеродными наноструктурами / В. Е. Ваганов, В. Д. Захаров, Л. В. Закревская [и др.] // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 59–62.

Vaganov V. E., Zakharov V. D., Zakrevskaya L. V. [et al.]. *Struktura i svoystva yacheistogo betona modifitsirovannogo uglerodnymi nanostrukturami* [Structure and properties of cellular concrete modified carbon nanostructures]. The Building Materials. 2010. № 9. Pp. 59–62. (in Russian).

http://www.rlib.yar.ru:8088/cgi-bin/irbis64r_01/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=MARS_PRINT&P21DBN=MARS&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=fullw_print&C21COM=S&S21CNR=&S21P01=0&S21P02=0&S21LOG=1&S21P03=K=&S21STR=%D1%81%D0%B2%D0%BE%D0%B9%D1%81%D1%82%D0%B2%D0%B0%20%D0%B1%D0%B5%D1%82%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%B2

6. Baird T., Fryer J., Grant B. Carbon Formation on Iron and Nickel Foils by Hydrocarbon Pyrolysis–Reactions at 700 °C. Carbon. 1974. Vol. 12. № 5. Pp. 591–602. (in English).

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622374900608>

7. Charlier J. C., DeVita A., Blasé X. etc. Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes. Science. 1997. Vol. 275. Pp. 646–649. (in English).

<https://books.google.com.ua/books?id=VI32ZsSJyIC&pg=PA164&dq=Charlier+J.+C.+Microscopic+growth+mechanism+s+for+carbon+nanotubes&hl=ru&sa=X&ved=0CDAQ6AEw>

[AWoVChMIqpi-8pKiyAIVjAssCh163wMU#v=onpage&q=Charlier%20J.%20C.%20Microscopic%20growth%20mechanisms%20for%20carbon%20nanotubes&f=false](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398000256)

8. Dai H., Wong E. W., Lieber C. M. Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*. 1996. Vol. 272. Pp. 523–526. (in English).

<https://books.google.com.ua/books?id=UfBXDPdrAjUC&pg=PA153&dq=Dai+H.+Probing+electrical+transport+in+nano+materials:+Conductivity+of+individual+carbon+nanotubes&hl=ru&sa=X&ved=0CCgQ6AEwAGoVChMIkqr2wZOiyAIVAo0sCh2AHAED#v=onpage&q=Dai%20H.%20Probing%20electrical%20transport%20in%20nanomaterials%3A%20Conductivity%20of%20individual%20carbon%20nanotubes&f=false>

9. Endo M., Kroto H. Formation of carbon nanofibers. *J. Phys. Chem.* 1992. Vol. 96. Pp. 6941–6944. (in English).

<https://books.google.com.ua/books?id=IXbsCAAAQBAJ&pg=PA169&dq=Endo+M.+Formation+of+carbon+nanofibers&hl=ru&sa=X&ved=0CCgQ6AEwAGoVChMIjvv6-ZGiyAIVSAssCh1dtgmm#v=onpage&q=Endo%20M.%20Formation%20of%20carbon%20nanofibers&f=false>

10. Koyama T. Formation of Carbon Fibers from Benzene. *Carbon*. 1972. Vol. 10. № 6. Pp. 757–758. (in English).

<http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086223>

11. Laplaze D., Bernier P., Maser W. etc. Carbon nanotubes: the solar approach. *Carbon*. 1998. Vol. 36. № 5–6. Pp. 685–688. (in English).

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398000256>

12. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. of Crystal Growth*. 1976. Vol. 32. P. 335–349. (in English).

<http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/member/papers.pdf>

13. Rodriguez N. M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *J. Mater. Res.* 1993. Vol. 8. № 12. Pp. 3233–3250. (in English).

<http://journals.cambridge.org/action/displayAbstract?fromPage=online&aid=8169328&fileId=S0884291400072551>

14. Tibbets G. G. Carbon fibers produced by pyrolysis of natural gas in stainless steel tubes. *Appl. Phys. Lett.* 1983. Vol. 42. Pp. 666–667. (in English).

<https://books.google.com.ua/books?id=MgHxCAAQBAJ&pg=PA92&dq=Tibbets+G.+G.+Carbon+fibers+produced+by+pyrolysis+of+natural+gas+in+stainless+steel+tubes+Appl.+Phys.+Lett.+1983&hl=ru&sa=X&ved=0CC4Q6AEwAGoVChMIltTHmpCiyAIVSI8sCh1SrAOF#v=onpage&q=Tibbets%20G.%20G.%20Carbon%20fibers%20produced%20by%20pyrolysis%20of%20natural%20gas%20in%20stainless%20steel%20tubes%20Appl.%20Phys.%20Lett.%201983&f=false>

15. Tibbets G. G. Why Are Carbon Filaments Tubular. *Appl. Phys. Lett.* 1984. Vol. 66. – Pp. 632. (in English).

<https://books.google.com.ua/books?id=ammoVEI-H2gC&pg=PA190&dq=G.G.Tibbets,+Why+Are+Carbon+Filaments+Tubular&hl=ru&sa=X&ved=0CBoQ6AEwAGoVChMI1paQpZGiyAIVihIsCh1WMO5I#v=onpage&q=G.G.Tibbets%20C%20Why%20Are%20Carbon%20Filaments%20Tubular&f=false>

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, проф. Ю. И. Дубровым (Украина); д-ром техн. наук, проф. В. Н. Деревянко (Украина)

Поступила в редколлегию 12.11.2015

Принята к печати 14.11.2015