# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОКРОГО ФОРМОВАНИЯ И ПОСТОБРАБОТКИ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДЛИННОМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

# М.А. Хасков, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054)\*, Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: khaskov@tisnum.ru\*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Волокна и пленки на основе нетоксичного, биосовместимого и биоразлагаемого поливинилового спирта (ПВС) и углеродных нанотрубок (УНТ) находят широкое применение для изготовления различных миниатюрных устройств, таких как химические сенсоры, датчики движения, функциональные элементы одежды и др., при этом транспортные свойства полимерного композиционного материала, лежащие в основе работы данных устройств, существенно зависят от аспектного отношения углеродного наполнителя. В работе изучено влияние условий мокрого формования и постобработки методом высокотемпературной зонной вытяжки (ВЗВ) и термопластификационной вытяжки на свойства волокон на основе ПВС и длинномерных УНТ, характеризующихся многомиллионным аспектным отношением. Установлено, что для получения непрерывного и равномерного гель-волокна на основе ПВС углеродные нанотрубки должны быть предварительно функционализированы кислородсодержащими группами, например, с использованием окисления в паровоздушной атмосфере при умеренных температурах. Показано, что и условия формования гель-волокна, и стадия ВЗВ влияют на удельную электропроводность получаемого волокна. При этом как с увеличением скорости приема гель-волокна, так и с использованием высокотемпературной зонной вытяжки, электропроводность волокна может повышаться более, чем на два порядка. Увеличение удельной электропроводности может быть связано как с образованием дополнительных контактов УНТ в процессе уменьшения диаметров гель- и ВЗВ-волокон, так и с понижением содержания в них воды. Показано, что сушка при комнатной температуре приводит к незначительному повышению прочности на разрыв гель-волокна на основе ПВС и УНТ, тогда как ВЗВ при температурах, близких к температуре плавления полимерной матрицы, позволяет повысить прочность на разрыв волокна более, чем на 2 порядка. При этом ВЗВ приводит не просто к уменьшению диаметра волокна, но и к его структурному упрочнению, которое может быть связано с ориентационным эффектом молекул ПВС с одновременным упорядочением УНТ вдоль волокна и образованием новых связей, как ковалентных и водородных, так и дисперсионных. Дополнительная стадия ВЗВ с использованием пластификатора позволяет получать водонерастворимые волокна на основе ПВС и длинномерных УНТ с прочностью на разрыв, превышающей 1600 МПа.

Ключевые слова: длинномерные углеродные нанотрубки, поливиниловый спирт, полимерные композиционные материалы, волокна, мокрое формование, высокотемпературная зонная вытяжка, термопластификационная вытяжка, пластификатор, термический анализ, удельная электропроводность, прочность на разрыв, электронная микроскопия

#### Для цитирования:

Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Влияние условий мокрого формования и постобработки волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок и поливинилового спирта на свойства получаемых продуктов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 9. С. 115–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.13y.

### For citation:

Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Influence of wet-spinning conditions and post-treatments of fibers based on ultralong carbon nanotubes and polyvinyl alcohol on the properties of products obtained. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2025. V. 68. N 9. P. 115–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.13y.

# INFLUENCE OF WET-SPINNING CONDITIONS AND POST-TREATMENTS OF FIBERS BASED ON ULTRALONG CARBON NANOTUBES AND POLYVINYL ALCOHOL ON THE PROPERTIES OF PRODUCTS OBTAINED

## M.A. Khaskov, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)\*, Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Federal State Budgetary Institution "Technological Institute for Superhard And Novel Carbon Materials of National Research Centre "Kurchatov Institute", Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia E-mail: khaskov@tisnum.ru\*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

The fibers and films based on non-toxic, biocompatible and biodegradable polyvinyl alcohol (PVA) and carbon nanotubes (CNT) are widely used for fabrication of different miniature devices like chemical sensors, human motion detectors, functional elements of clothes and so on. On the other side, transport properties of polymer composite material, which underlie the functionality of such devices, depend on aspect ratio of carbon filler. The influence of wet-spinning conditions and post-treatments by high temperature zone stretching (HTZS) and thermo-stretching with plasticizer (TSP) on properties of fibers based on PVA and CNT with multimillion aspect ratio was studied. It was shown that in order to obtain continuous and uniform gel-fibers based on PVA, carbon nanotubes must be pre-functionalized with oxygen-containing groups, for example, using oxidation in a steam-air atmosphere at moderate temperatures. It was shown that both the conditions of gel-fiber formation as well as the HTZS stage affect the specific electrical conductivity of the resulting fiber. Both operations as an increase in the rate of gel fiber reception at the same feed rate of the spinning solution and the use of the high temperature zone stretching stage can result in increasing in the electrical conductivity of the fiber by more than two orders. The increase in specific electrical conductivity may be associated with the formation of additional CNT contacts during the decreasing in the diameters of gel- and HTZS-fibers, as well as with a decrease in the water content in them. It was shown that drying at room temperature leads to a slight increase in the tensile strength of gel-fibers based on PVA and CNTs, whereas HTZS at temperatures close to the melting point of the polymer matrix allows increasing the tensile strength of the fiber by more than 2 orders of magnitude. In this case, HTZS leads not only to a decrease in the fiber diameter, but also to its structural strengthening, which may be associated with an orientation effect of the supramolecular structure of PVA, with the ordering of CNTs along the fiber and the formation of new bonds, both covalent and hydrogen, as well as dispersive. Additional HTZS with using of plasticizer allows to obtain water-insoluble fibers based on PVA and CNT with tensile strength, exceeding 1600 MPa.

**Keywords:** ultralong carbon nanotubes, polyvinyl alcohol, polymer composite materials, fibers, wetspinning, high temperature zone stretching, thermo-stretching with plasticizer, thermal analysis, specific electrical conductivity, tensile strength, electron microscopy

### введение

Длинномерные углеродные нанотрубки (УНТ) [1] вследствие высокого аспектного отношения могут являться уникальными армирующими наполнителями различных композиционных материалов, улучшая целый набор их физико-химических свойств, таких как теплопроводность, электропроводность, трещиностойкость, устойчивость к климатическому старению [2] и др. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе матрицы из поливинилового спирта (ПВС) привлекают в последнее время все большее внимание, т.к. ПВС является термопластичным биосовместимым, биоразлагаемым [3] и нетоксичным высокомолекулярным соединением [4] с относительно высокой температурой плавления (> 200 °C), которое при армировании углеродными нанотрубками может характеризоваться высокими значениями теплофизических [5], электрофизических и физико-механических свойств и при этом обладать эффектом памяти [6], что позволяет использовать ПКМ на основе ПВС и УНТ в различных областях науки и техники. Например, материалы на основе системы ПВС-УНТ используют в качестве электродов емкостной деионизации воды [7], причем рабочие электроды характеризуются большей сорбционной емкостью, большей скоростью электросорбции и меньшим энергопотреблением при электросорбции в сравнении с часто используемым для данного процесса активированным углеродом [8] и при изготовлении химических сенсоров, например, для высокочувствительного определения паров этанола [9] или влажности [10]. На основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок получают метаматериалы с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью на радиоволновых частотах электромагнитного излучения [11], электротермальные материалы с низкими временами стабилизации по температуре с возможностью применения в качестве компонентов обогреваемой одежды, обогреваемых полов, портативных антиобледенителей [12], различные функциональные мембраны [13] и т.д. ПВС, армированный УНТ, может быть использован при изготовлении различных гибких электромеханических устройств, например, датчиков движения тела человека [14], актуаторов [15], термоэлектрических гибких устройств для преобразования теплоты человеческого тела в электричество с величиной термоЭДС, достигающей 44 мкВ/К [16], а также в качестве добавки для улучшения физикомеханических свойств строительных материалов, например, для существенного повышения абразивной устойчивости и трещиностойкости бетонов [17].

Стоит отметить, что для миниатюризации устройств на основе системы ПВС-УНТ используют пленки или волокна, при этом большинство исследований посвящено композиционным материалам на основе УНТ с низким аспектным отношением, тогда как повышение аспектного отношения (отношения длины нанотрубки к ее диаметру) приводит к улучшению многих физико-химических свойств ПКМ [18, 19]. В этой связи исследование условий получения волокон на основе ПВС и длинномерных УНТ является важной, актуальной и перспективной задачей.

В настоящее время используют несколько подходов для получения непрерывных волокон на основе ПВС, которые можно разделить на методы сухого [20], мокрого [21] и электроформования [22]. ПВС образует много внутримолекулярных водородных связей, поэтому его температура плавления близка к температуре разложения [20], и для сухого формования необходимо использовать большое количество пластификатора [13]. Метод электроформования волокон из ПВС позволяет получать материалы на основе нановолокон из поливинилового спирта, однако они характеризуются невысокими по сравнению с методами сухого формования физико-механическими свойствами [21]. В случае мокрого формования могут использовать растворы ПВС в различных растворителях, например, в воде, диметилсульфоксиде [23], тогда как в качестве осадительного раствора могут использоваться этанол [22], метанол [24], водные растворы различных неорганических соединений [25], однако в последнем случае требуется дополнительная очистка волокна от соосаждаемых неорганических соединений. Если использовать наименее токсичный водный раствор ПВС для получения волокон мокрым формованием, то наиболее подходящим реагентом для осадительной ванны, возможно, является ацетон, поскольку вода неограниченно растворяется в ацетоне. В то же время раствор ПВС в ацетоне характеризуется относительно высоким параметром взаимодействия Флори-Хаггинса [26], что указывает на их низкую взаимную растворимость, необходимую при мокром формовании волокон.

Таким образом, целью работы было изучение влияния условий мокрого формования волокон на основе водной суспензии поливинилового спирта и длинномерных углеродных нанотрубок с использованием в качестве осадительного раствора ацетона на свойства получаемого композиционного полимерного волокна.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовали длинномерные углеродные нанотрубки, полученные пиролитическим газовым разложением этилового спирта в водородной атмосфере в присутствии ферроцена и тиофена, как катализатора и активатора синтеза соответственно [1]. Для приготовления прядильного раствора использовали додецилсульфат натрия (ДСН) квалификации «ЧДА», дистиллированную воду и поливиниловый спирт марки «16/1». В качестве компонента осадительной ванны использовали ацетон квалификации «ХЧ».

Углеродные нанотрубки и додецилсульфат натрия добавляли в дистиллированную воду в массовом отношении Х:Х:200, где Х варьировали от 1 до 6. В качестве углеродных нанотрубок использовали либо продукты синтеза, полученные непосредственно из реактора синтеза (УНТ-ИСХ), либо после мягкого окисления при температуре 400 °C в паро-воздушной смеси, содержащей 46 об.% паров воды, в течение 6 ч (УНТ-МО) [27]. Полученную суспензию УНТ и ДСН при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки обрабатывали ультразвуковым зондом с сообщением суммарной энергии равной ~ 25 Дж на 1 мг УНТ. Далее к полученной суспензии добавляли поливиниловый спирт в расчете получения 10 мас.% раствора ПВС в воде. Полученную суспензию УНТ, ДСН и ПВС в воде выдерживали при постоянном перемешивании при 85-95 °С в течении 4 ч для полного растворения ПВС. Полученную суспензию повторно обрабатывали ультразвуком с сообщением энергии равной ~ 25 Дж на 1 мг УНТ с получением прядильного раствора. Полученный прядильный раствор фильтровали, дегазировали при атмосферном давлении и заполняли им рабочий шприц.

Прядильный раствор с помощью шприцевого насоса через систему трубок и фильеру (1) из нержавеющей стали диаметром 0,8 мм подавали в осадительную ванну (2), наполненную ацетоном. Получаемое в осадительной ванне гель-волокно (6) наматывали на катушку, находящуюся на воздухе. Отношение скоростей подачи прядильного раствора и приема гель-волокна (DR<sub>MФ</sub> =  $R_2 \cdot \omega_2/V_1$ , где R - радиус катушки,  $\omega$  - угловая скорость вращения катушки, V - линейная скорость волокна, поступающего на катушку) варьировали от 2,9 до 11,7.



Рис. 1. Схема лабораторной установки для получения волокон на основе ПВС и УНТ методом мокрого формования с последующей постобработкой: А – блок мокрого формования, Б – блок высокотемпературной зонной вытяжки (ВЗВ),
В – блок термопластификационной вытяжки (ТПВ). 1 – фильера, 2 – осадительная ванна с ацетоном, 3, 5 – резистивная печь ВЗВ, 4 – ванна с пластификатором (дистиллированной водой), 6 – гель-волокно, 7 – ВЗВ-волокно, 8 – ТПВ волокно Fig. 1. Scheme of laboratory setup for wet-spinning of PVA and CNT based fibers with subsequent post-treatment: A – wet-spinning block, Б – high temperature zone stretching (HTZS) block, B – thermo-stretching with plasticizer (TSP) block. 1 – spinneret, 2 – coagulation bath with acetone, 3,5 – furnaces, 4 – bath with plasticizer (distilled water), 6 – gel-fiber, 7 – HTZS-fiber,

8 – TSP-fiber

Гель-волокно равномерно подавали в блок высокотемпературной зонной вытяжки (печь резистивного нагрева (3), нагретую до температуры 185 ± ± 1 °C, с возможностью создания структурных напряжений вдоль направления волокна), и в атмосфере воздуха вытягивали на катушку получаемое ВЗВ-волокно (7). Отношение скоростей подачи гельволокна и приема ВЗВ-волокна (DR<sub>B3B</sub> =  $\omega_4/\omega_3$ ) варьировали от 1,1 до 5.

При проведении термопластификационной вытяжки (ТПВ) [27] ВЗВ-волокно насыщали водой и равномерно подавали в печь резистивного нагрева (5), нагретую до температуры  $185 \pm 1$  °C, откуда вытягивали на катушку в атмосфере воздуха ТПВ-волокно (8). Отношение скоростей подачи пластифицированного ВЗВ-волокна и приема ТПВ-волокна (DR<sub>TПB</sub> = V<sub>8</sub>/R<sub>7</sub>· $\omega_7$ ) составляло 1,4.

Диаметр получаемых волокон определяли с помощью исследовательского стереомикроскопа Nikon SMZ25 при 252-кратном увеличении. Физико-механические свойства получаемых волокон определяли с помощью электромеханической испытательной машины Instron 5982 на образце с рабочей длиной 30 мм. Перед измерением прочности на разрыв толщину волокна измеряли по всей длине образца и для расчетов использовали наименьший диаметр. Растровую электронную микроскопию проводили на приборе JSM-7600 (JEOL), оснащенном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) – INCA Energy на основе безазотной системы энергодисперсионного микроанализа, включающей детектор (X-Max, Oxford instruments). Удельную электропроводность измеряли четырехзондовым методом с использованием источника постоянного тока Keithley 6220, пикоамперметра Keithley 6485 и нановольтметра Keithley 2182 А. Измерения проводились на образце волокна длиной около 30 мм, на который серебряной пастой наносились два контакта для создания электрического тока внутри образца и между ними два контакта для измерения возникающего электрического потенциала. Для расчета удельного сопротивления использовали наименьший диаметр образца между контактами для измерения потенциала. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 449 F1 в динамической атмосфере азота (70 мл/мин) со скоростью нагревания 5 К/мин в корундовых тиглях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства прядильного раствора являются ключевыми для получения волокон с необходимым набором физико-химических свойств после всех стадий постобработки. Было отмечено, что приготовление прядильного раствора с использованием исходных УНТ приводит к образованию неравномерного прядильного раствора на основе ПВС даже при длительном ультразвуковом воздействии и использовании многократного избытка поверхностно-активного вещества (додецилсульфат натрия). Однако обработка продуктов синтеза в паровоздушной смеси при температурах ниже интенсивного окисления углерода, т.е. в результате мягкого окисления, используемого для интенсификации процессов очистки продуктов синтеза углеродных нанотрубок от частиц катализатора [1], позволило получить устойчивые и равномерные прядильные растворы.

Некоторые свойства волокон, полученных как с использованием исходных продуктов синтеза длинномерных УНТ, так и после их мягкого окисления, представлены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 представлены также результаты для волокон из чистого ПВС с добавлением такого же количества ПАВ (додецилсульфата натрия), как и используемого для приготовления прядильных растворов на основе УНТ. Все волокна, свойства которых представлены в табл. 1, проходили постобработку в виде высокотемпературной зонной вытяжки.

#### Таблииа 1

Свойства волокон, полученные с использованием чистого ПВС, а также композиционных волокон на основе ПВС и продуктов синтеза УНТ до и после мягкого окисления

*Table 1.* Properties of fibers, obtained from pure PVA, and fibers, obtained from PVA and CNT before and after mild oxidation

Основа волокна	Массовое содержание УНТ в волокне, мас.%	Прочность на разрыв, МПа	Мольное отношение С/О в УНТ <sup>1)</sup>
ПВС	_	$85 \pm 8$	_
ПВС+УНТ	7,9	$22 \pm 1$	88
ПВС+УНТ <sub>MO</sub> <sup>1)</sup>	7,7	$436 \pm 10$	13

Примечание:  $^{\rm 1)}$  получено с помощью метода ЭДС Note:  $^{\rm 1)}$  obtained using the EMX method

Как видно из результатов табл. 1, прочность на разрыв при одинаковом наполнении УНТ в 20 раз ниже для волокна на основе необработанных УНТ (волокно ПВС+УНТ) по сравнению с УНТ после мягкого окисления (волокно ПВС+УНТ<sub>МО</sub>). Более того, прочность на разрыв волокна с необработанными нанотрубками ниже, чем волокна из чистого ПВС, полученного при идентичных экспериментальных условиях. Полученные результаты позволяют предположить, что необработанные УНТ при выбранной концентрации неравномерно диспергируются в матрице ПВС, агломерируются и создают дополнительные структурные дефекты, существенно понижающие прочность на разрыв [28], тогда как предварительное мягкое окисление продуктов синтеза УНТ приводит к более гомогенному диспергированию и позволяет существенно повысить прочность на разрыв композиционного волокна. Стоит отметить, что после мягкого окисления продуктов синтеза УНТ в структуре более чем в шесть раз повышается содержание кислорода, указывающее на образование значительного количества кислородсодержащих групп [1], тогда как в поливиниловом спирте на каждую структурную единицу (на каждый мономер) высокомолекулярного соединения приходится одна гидроксильная группа. Можно предположить, что гидрофилизация поверхности УНТ вследствие образования кислородсодержащих функциональных групп способствует существенному понижению параметров взаимодействия Флори-Хаггинса и получению гомогенной дисперсии на основе УНТ, ПВС и воды. Более того, дополнительное упрочнение волокна может быть обусловлено не только образованием водородных связей между гидроксильными группами ПВС и кислородом функциональных групп, более прочных по сравнению с полимером углеродных нанотрубок, но и образованием ковалентных эфирных и сложноэфирных связей между ПВС и УНТ в процессе высокотемпературной зонной вытяжки, которую проводили при 185 ± 1 °C.

Необходимо подчеркнуть, что в процессе мокрого формования и последующих стадий постобработки наблюдается упорядочение УНТ вдоль направления волокна, что можно заметить на результатах растровой электронной микроскопии исходных образцов длинномерных УНТ и образцов пиролизованных волокон на основе ПВС и УНТ, представленных на рис. 2.

Упорядочение УНТ вдоль композиционного волокна также может приводить к увеличению его физико-механических свойств [28].

Углеродные нанотрубки являются перспективным наполнителем для повышения транспортных свойств полимерной матрицы, в частности электропроводности, в связи с чем было изучено влияние условий мокрого формования и постобработки на электропроводность получаемых гель-волокон. Полученные результаты представлены в табл. 2.



Рис. 2. РЭМ изображения исходных УНТ (А) и пиролизованных волокон на основе УНТ и ПВС после мокрого формования и высокотемпературной зонной вытяжки (Б) Fig. 2. SEM images of initial CNT (A) and pyrolized fibers based

on CNT and PVA after wet-spinning anf high temperature zone stretching (Б)

Как видно из табл. 2, увеличение содержания УНТ в волокне повышает его удельную электропроводность, однако его прочность при этом существенно уменьшается, что не позволяет при высоком наполнении полимерной матрицы углеродными нанотрубками использовать высокие значения отношений скоростей подачи прекурсоров и приема продуктов (DR<sub>MФ</sub> и DR<sub>ВЗВ</sub>) для получения непрерывного волокна. При этом можно отметить, что увеличение отношения скоростей подачи прядильного раствора и приема гель-волокна при мокром формовании (повышение отношения DR<sub>MФ</sub>) приводит как к уменьшению толщины волокна, так и к увеличению его электропроводности. Наблюдаемое явление может быть связано с увеличением числа контактов углеродных нанотрубок, являющихся электропроводящей добавкой в полимерном композиционном материале, по мере его вытягивания вдоль направления оси волокна. Также наблюдаемое явление может быть связано с уменьшением количества воды в гель-волокие с увеличением отношения DR<sub>МФ</sub>, поскольку, согласно работе [29], электропроводность системы УНТ-ПВС может изменяться на пять порядков в зависимости от содержания воды в композиционной матрице.

Стадия высокотемпературной зонной вытяжки также приводит к увеличению электропроводности, возможно, как за счет увеличения контактов УНТ, так и за счет практически полного удаления физически связанной воды не только с поверхности волокна, но и из самой матрицы УНТ-ПВС. На рис. 3 представлены ТГ и ДТГ-кривые гель-волокна и волокна после ВЗВ. На ДТГ-кривой гель-волокна фиксируется два пика в температурном диапазоне от 45 °C до температуры высокотемпературной зонной вытяжки (185 °C). Потеря массы в процессе ВЗВ составляет около 6,4% исходной массы.

Таблица 2

Электропроводность гель-волокон, полученных при различных условиях мокрого формования и постобра-								
ботки								
Table 2. Electrical conductivity of gel-fibers, obtained under different conditions of wet-forming and post-treatment								

Содержание УНТ в волокне, мас.%	Средний диаметр волокна, мкм	Степень вытяжки стадии формования DR <sub>MФ</sub> <sup>1)</sup>	Степень вытяжки стадии ВЗВ R <sub>ВЗВ</sub> <sup>2)</sup>	Электропроводность, См/м
12,0	$152 \pm 10$	2,9	_	0,01±0,001
12,0	$103 \pm 10$	5,7	_	$2,4 \pm 0,2$
12,0	$100 \pm 10$	5,7	1,1	$7,1 \pm 0,7$
15,9	$173 \pm 10$	1,4	_	$0,6 \pm 0,06$
15,9	$79 \pm 10$	1,4	1,25	$400 \pm 40$

Примечание: <sup>1)</sup> Отношение скоростей подачи прядильного раствора и приема гель-волокна, <sup>2)</sup> Отношение скоростей подачи гель-волокна и приёма ВЗВ-волокна,

Note: <sup>1)</sup> Ratio of the feed speed of the spinning solution and the reception of the gel fiber, <sup>2)</sup> Ratio of the feed speed of the gel fiber and the reception of the HTZS-fiber





Можно предположить, что пик с максимумом при 72 °С соответствует максимальной скорости удаления физически связанной воды с поверхности волокна, тогда как максимум при 135 °C соответствует максимальной скорости удаления воды из самой композиционной полимерной матрицы, которое протекает после расстекловывания полимерной матрицы (температура стеклования используемой марки ПВС составляет ~ 85 °С). Это связано с тем, что после расстекловывания матрицы высокомолекулярного соединения подвижность полимерных цепей существенно повышается, что сопровождается увеличением коэффициента диффузии молекул воды в структуре полимера [2].

Стоит подчеркнуть, что насыщение водой ВЗВ-волокон в течение нескольких минут приводит к падению электропроводности, которое обратимо повышается при температурной выдержке при 110 °C, что позволяет использовать в перспективе получаемые ВЗВ-волокна в датчиках влажности.

Для реализации в различных устройствах функциональных свойств волокон на основе УНТ и ПВС, таких, например, как чувствительность удельного сопротивления к влажности, их физикомеханические свойства должны быть оптимизированы. В этой связи было изучено влияние условий постобработки гель-волокна на его физико-механические свойства. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица З

Физико-механические свойства гель-волокна до и после постобработки *Table 3.* Mechanical properties of gel-fiber before and

after post-treatments									
Волокно	DR <sup>4)</sup>	d <sup>5)</sup> , мкм	σ <sub>РР</sub> <sup>6)</sup> , МПа	F <sub>PP</sub> <sup>7)</sup> , H	ε <sub>PP</sub> <sup>8)</sup> , %				
Гель	11,7	133	13±2	0,18	н/д				
Гель <sub>48</sub> 1)	_	90	43±7	0,30	75				
B3B	5,0	43	425±20	0,63	13				
$B3B+H_2O^{2)}$	_	53	149±10	0,33	54				
ТПВ	1,4	23	1600±80	0,67	10				
$T\Pi B + H_2 O^{3)}$	_	27	990±50	0,56	38				

Примечания: <sup>1)</sup>Гель-волокно после сушки при комнатной температуре в течение 2 сут., <sup>2)</sup>ВЗВ-волокно после выдержки в воде в течение 2 ч, <sup>3)</sup>ТПВ-волокно после выдержки в воде в течение 2 ч, <sup>4)</sup>Отношение скоростей подачи прекурсора (прядильного раствора, гель-волокна или ВЗВ-волокна) и приема продукта (гель-волокна, ВЗВ-волокна или ТПВ-волокна), <sup>5)</sup>Средний диаметр волокна, <sup>6)</sup>Прочность на разрыв по ГОСТ 11262-2017, <sup>7)</sup>Растягивающая нагрузка, при которой образец разрушился по ГОСТ 11262-2017, <sup>8)</sup>Относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 11262-2017

Notes: <sup>1)</sup> Gel fiber after drying at room temperature for 2 days, <sup>2)</sup> VZV fiber after keeping in water for 2 h, <sup>3)</sup> TSP-fiber after keeping in water for 2 h, <sup>4)</sup> Ratio of precursor feed rates (spinning solution, gel fiber or HTZS-fiber) and product reception rates (gel fiber, VZV fiber or TSP-fiber), <sup>5)</sup> Average fiber diameter, <sup>6)</sup> Tensile strength according to GOST 11262-2017,

<sup>7)</sup> Tensile load at which the sample failed according to GOST 11262-2017, <sup>8)</sup> Relative elongation at break according to GOST 11262-2017

Как видно из табл. 3, гель-волокно на основе исследуемой композиции УНТ-ПВС после формования имеет невысокие значения прочности

на разрыв, которая не превышает 15 МПа. Сушка такого волокна приводит к повышению прочности на разрыв, которая достигает значения 43 МПа с удлинением при разрыве порядка 75%. Однако, если гель-волокно подвергнуть дополнительной постобработке, заключающейся в вытягивании волокна при температурах, близких к температуре плавления ПВС (экстраполированная температура начала плавления по ГОСТ Р 57931-2017 используемой марки ПВС составляет ~ 215 °С), прочность на разрыв повышается на порядок и уже составляет порядка 425 МПа. Стоит подчеркнуть, что данная стадия высокотемпературной зонной вытяжки при пятикратном вытягивании способствует не только увеличению прочности за счет двукратного уменьшения диаметра, но и за счет формирования более прочной структуры всей матрицы, на что указывает двукратное увеличение растягивающей нагрузки при разрыве с 0,3 до 0,63 Н. Наблюдаемое явление может быть связано как с ориентационным и кристаллизационным эффектами структуры высокомолекулярного соединения [30], так с образованием новых химических связей между гидроксильными группами ПВС и кислородсодержащими группами продуктов синтеза УНТ [31]. Например, согласно работе [32], при высокотемпературной зонной вытяжке волокна из чистого ПВС с увеличением отношения скоростей подачи сырья и вытягивания волокна повышается степень кристалличности и ориентация кристаллических доменов, что и приводит к многократному возрастанию прочности на разрыв волокна.

Стоит отметить, что стадия ВЗВ приводит к существенному уменьшению эластичности образца и его удлинение при разрыве уменьшается более чем в пять раз по сравнению с исходным гель-волокном (см. табл. 3). Интересно отметить, что получаемое гель-волокно достаточно хорошо растворяется в воде, тогда как волокно после ВЗВ уже нерастворимо, что делает метод ВЗВ достаточно удобным для получения водоустойчивых композитов на основе ПВС, которые получают либо дополнительной химической сшивкой, например, лимонной кислотой [9], воздействием ионизирующего излучения [33], либо последовательными стадиями заморозки и оттаивания [34]. Обработка водой не приводит к растворению ВЗВ-волокна, однако оно немного набухает с увеличением эластичности и уменьшением прочности на разрыв. Можно отметить, что нерастворимость ВЗВ-волокна и его свойство набухать в воде могут быть использованы при разработке водонабухающих ингредиентов различных материалов [35].

Нерастворимость ВЗВ-волокна в воде и увеличение его эластичности после насыщения пластификатором (водой) можно использовать для его повторной обработки в зоне высокотемпературной зонной вытяжки, продукт которой в данной работе назван как ТПВ-волокно. Как видно из табл. 3, повторная вытяжка с пластификатором позволяет в два раза уменьшить диаметр волокна и получить прочность на разрыв материала, превышающую 1600 МПа с удлинением при разрыве не более 10%. Повторная обработка ТПВ-волокна водой также приводит к набуханию волокна с уменьшением его прочности и увеличением его эластичности.

Визуально изменение прочностных и вязкоэластичных свойств волокна после различных стадий постобработки можно проследить из рис. 4.



Рис. 4. Типичные кривые деформирования гель-волокна (1), ВЗВ-волокна (2), ТПВ-волокна (3) и насыщенного водой ТПВ-волокна (4)

Fig. 4. Typical stress-strain curves of gel-fiber (1), HTZS-fiber (2), TSP-fiber (3) and water saturated TSP-fiber (4)

Возможная причина наблюдаемых изменений вязко-эластичных свойств волокна на основе ПВС и длинномерных УНТ после насыщения пластификатором может быть объяснена образованием водородных связей между молекулами воды и гидроксильными группами в структуре поливинилового спирта. Так, согласно работе [32], наличие молекул воды в структуре поливинилового спирта способствует, в свою очередь, снижению внутренних водородных связей между самими молекулами ПВС, что приводит к повышению мобильности цепей полимера и увеличению удлинения при разрыве.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено влияние условий мокрого формования и постобработки методом высокотемпературной зонной вытяжки и вытяжки с пластификатором на свойства волокон на основе поливинилового спирта и длинномерных углеродных нанотрубок. Показано, что для получения непрерывного и равномерного гель-волокна на основе поливинилового спирта углеродные нанотрубки должны быть предварительно частично гидрофилизированы, например, с использованием мягкого окисления. Установлено, что и условия формования гель-волокна, и стадия ВЗВ влияют на электропроводность получаемого волокна, при этом при одинаковом наполнении полимера электропроводящим компонентом (УНТ), с увеличением скорости приема гель-волокна при одинаковой скорости подачи прядильного раствора (увеличение DR<sub>МФ</sub>-отношения), электропроводность волокна может повышаться более, чем на 2 порядка. Увеличение электропроводности может быть связано как с образованием дополнительных контактов УНТ в процессе уменьшения диаметров гель- и ВЗВ-волокон, так и с понижением содержания в них воды. Показано, что сушка при комнатной температуре приводит к незначительному повышению прочности на разрыв гель-волокна на основе ПВС и УНТ, тогда как высокотемпературная зонная вытяжка (ВЗВ) при температурах, близких к температуре плавления полимерной матрицы, позволяет повысить прочность на разрыв волокна в 120 и более раз. При этом ВЗВ приводит не просто к уменьшению диаметра волокна, но и к его структурному упрочнению, которое может быть связано с повышением степени кристалличности и ориентации кристаллических доменов, с упорядочением УНТ вдоль оси вытяжки волокна и образованием новых связей, как ковалентных и водородных, так и дисперсионных. Термопластификационная вытяжка, т.е. дополнительная стадия ВЗВ с предварительным насыщением ВЗВ-волокна пластификатором (вода) позволяет получать водо-нерастворимые волокна с прочностью на разрыв, превышающей 1600 МПа.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы выражают благодарность за оказание подготовительных работ для проведения экспериментов следующим коллегам: Наумовой В.А., Казеннову Н.В., Урванову С.А., Батовой Н.И., Приходько Д.Д., Иллич-Свитычу И.П., Евдокимову И.А., Дроздовой Т.Е.

Часть работы выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» ФГБНУ ТИСНУМ. Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт" – ТИСНУМ. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors would like to thank the following colleagues for providing preparatory work for the experiments: V.A. Naumova, N.V. Kazennov, S.A. Urvanov, N.I. Batova, D.D. Prikhodko, I.P. Illich-Svitych, I.A. Evdokimov, Drozdova T.E.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З. Физико-химические свойства волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 76–79.
- Хасков М.А. Сорбция воды нанокомпозитами на основе эпоксидной смолы и углеродных нанотрубок выше и ниже температуры стеклования полимерной матрицы. *Тр. ВИАМ.* 2016. Т. 6. N 42. С. 57-67. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-7-7.
- Овсянникова В.С., Фуфаева М.С., Ким Е., Алтунина Л.К. Биоразложение в почве материалов на основе криогелей поливинилового спирта и крахмала. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 126-134. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.6t.
- Maity D., Rajavel K., Kumar R.T.R. Polyvinyl alcohol wrapped multiwall carbon nanotube (MWCNTs) network on fabrics for wearable room temperature ethanol sensor. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2018. V. 261. P. 297-306. DOI: 10.1016/j.snb.2018.01.152.
- Wu Y., Chen A., Jiang W., Tan Z., Fu T., Xie T., Zhu, G., Zhu Y. Highly Thermally Conductive Triple-Level Ordered CNT/PVA Nanofibrous Films. *Polymers*. 2024. V. 16. P. 734. DOI: 10.3390/polym16060734.
- Pirahmadi P., Kokabi M., Alamdarnejad G. Polyvinyl alcohol/chitosan/carbon nanotubes electroactive shape memory nanocomposite hydrogels. J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 38. N 11. P. e49995. DOI: 10.1002/app.49995.
- 7. Вольфкович Ю.М. Емкостная деионизация воды (обзор). Электрохимия. 2020. Т. 56. № 1. С. 20-55. DOI: 10.31857/S0424857020010090.
- Hou C.-H., Liu N.-L., Hsu H.-L., Den W. Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization. *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 130. P. 7-14. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.004.
- Liu B., Zhang J., Guo H. Research Progress of Polyvinyl Alcohol Water-Resistant Film Materials. *Membranes*. 2022. V. 12. N 347. P.1-13. DOI: 10.3390/membranes12030347.
- Zhou G., Byun J.-H., Oh Y., Jung B.-M., Cha H.-J., Seong D.-G., Um M.-K., Hyun S., Chou T.-W. Highly Sensitive Wearable Textile-Based Humidity Sensor Made of High-Strength, Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Filaments. ACS Appl. Mater. Inter. 2017. V. 9. N 5. P. 4788-4797. DOI: 10.1021/acsami.6b12448.
- Tian J., Fan R., Zhang Z., Li Y., Wu H., Yang P., Xie P., Duan W., Lee C.-S. Flexible and biocompatible poly (vinyl alcohol)/multi-walled carbon nanotubes hydrogels with epsilon-near-zero properties. *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 131. P. 91-99. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.05.019.
- 12. Liu X.-L., Li M., Geng W.-H., Cao W., Tian Y.-H., Li T.-Y., Bin P.-S., Qian P.-F., Geng H.-Z. Modified car-

The part of work was carried out using the equipment of FSBI TISNCM SUEC "Structural Measurements in the Laboratory of the Department of Structural Research". This work carried out in accordance with State Assignment of NRC "Kurchatov Institute" – TISNCM.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### REFERENCES

- Khaskov M.A., Karaeva A.R., Denisov V.N., Kulnitskiy B.A., Mordkovich V.Z. Physical and chemical properties of carbon nanotube-based fibrous deposit. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2013. V. 56. N 7. P. 76–79 (in Russian).
- Khaskov M.A. Water sorbtion by epoxy-based nanocomposites with carbon nanotubes in glassy and rubber states of polymer matrix. *VIAM Proc.* 2016. V. 6. N 42. P. 57-67 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-7-7.
- Ovsyannikova V.S., Fufaeva M.S., Kim Y., Altunina L.K. Biodegradation in soil of polymeric materials based on polyvinyl alcohol and starch cryogels. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2023. V. 66. N 11. P. 126-134 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.6t.
- 4. **Maity D., Rajavel K., Kumar R.T.R.** Polyvinyl alcohol wrapped multiwall carbon nanotube (MWCNTs) network on fabrics for wearable room temperature ethanol sensor. *Sensor. Actuat. B-Chem.* 2018. V. 261. P. 297-306. DOI: 10.1016/j.snb.2018.01.152.
- Wu Y., Chen A., Jiang W., Tan Z., Fu T., Xie T., Zhu, G., Zhu Y. Highly Thermally Conductive Triple-Level Ordered CNT/PVA Nanofibrous Films. *Polymers*. 2024. V. 16. P. 734. DOI: 10.3390/polym16060734.
- Pirahmadi P., Kokabi M., Alamdarnejad G. Polyvinyl alcohol/chitosan/carbon nanotubes electroactive shape memory nanocomposite hydrogels. J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 38. N 11. P. e49995. DOI: 10.1002/app.49995.
- Volfkovich Yu.M. Capacitive Deionization of Water (A Review). *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. P. 18-51. DOI: 10.1134/S1023193520010097.
- Hou C.-H., Liu N.-L., Hsu H.-L., Den W. Development of multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as electrode for capacitive deionization. *Sep. Purif. Technol.* 2014. V. 130. P. 7-14. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.04.004.
- Liu B., Zhang J., Guo H. Research Progress of Polyvinyl Alcohol Water-Resistant Film Materials. *Membranes*. 2022. V. 12. N 347. P. 1-13. DOI: 10.3390/membranes12030347.
- Zhou G., Byun J.-H., Oh Y., Jung B.-M., Cha H.-J., Seong D.-G., Um M.-K., Hyun S., Chou T.-W. Highly Sensitive Wearable Textile-Based Humidity Sensor Made of High-Strength, Single-Walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Filaments. ACS Appl. Mater. Inter. 2017. V. 9. N 5. P. 4788-4797. DOI: 10.1021/acsami.6b12448.
- Tian J., Fan R., Zhang Z., Li Y., Wu H., Yang P., Xie P., Duan W., Lee C.-S. Flexible and biocompatible poly (vinyl alcohol)/multi-walled carbon nanotubes hydrogels with epsilon-near-zero properties. *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 131. P. 91-99. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.05.019.
- Liu X.-L., Li M., Geng W.-H., Cao W., Tian Y.-H., Li T.-Y., Bin P.-S., Qian P.-F., Geng H.-Z. Modified carbon nanotubes/polyvinyl alcohol composite electrothermal films. *Surf. Interfaces.* 2023. V. 36. N 6. P. 102540. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102540.

bon nanotubes/polyvinyl alcohol composite electrothermal films. *Surf. Interfaces.* 2023. V. 36. N 6. P. 102540. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102540.

- Yang Z., Xu D., Liu J., Liu J., Li L., Zhang L., Lv J. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube melt-spinning composites fiber. *Prog. Nat. Sci.-Mater.* 2015. V. 25. N 5. P. 437-444. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.09.014.
- Huang K., Wu Y., Liu J., Chang G., Pan X., Weng X., Wang Y., Lei M. A Double-layer Carbon Nanotubes/Polyvinyl Alcohol Hydrogel with High Stretchability and Compressibility for Human Motion Detection. *Eng. Sci.* 2022. V. 17. P. 319–327. DOI: 10.30919/es8d625.
- Sun Y., Hou K., Zhang D., Chang S., Ye L., Cao A., Shang Y. High performance carbon nanotube/polymer composite fibers and water-driven actuators. *Compos. Sci. Technol.* 2021. V. 206. P. 108676. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108676.
- Zhang C., Zhang Q., Zhang D., Wang M., Bo Y., Fan X., Li F., Liang J., Huang Y., Ma R., Chen Y. Highly Stretchable Carbon Nanotubes/Polymer Thermoelectric Fibers. *Nano Lett.* 2021. V. 21. N 2. P. 1047-1055. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c04252
- Wang J., Fu R., Dong H. Carbon nanofibers and PVA fiber hybrid concrete: Abrasion and impact resistance. *J. Build. Eng.* 2023. V. 80. P. 107894. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.107894.
- Inam F., Vo T., Jones J.P., Lee X. Effect of carbon nanotube lengths on the mechanical properties of epoxy resin: An experimental study. *J. Compos. Mater.* 2013. V. 47. P. 2321–2330. DOI: 10.1177/0021998312457198.
- Kar K., Wong H., Zinke-Allmang M., Hutter J.L., Hrapovic S., Luong J.H.T., Wan W. The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers. *Carbon.* 2009. V. 47. N 11. P. 2571-2578. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.05.006.
- Qin Q., Zhou T., Wang M., Li L., Chen N. Structure evolution and performance of poly (vinyl alcohol) fibers with controllable cross-section fabricated using a combination of melt-spinning and stretching. *Polym. Test.* 2023. V. 117. P. 107867. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107867.
- Yao J., Bastiaansen C.W.M., Peijs T. High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers. *Fibers*. 2014. V. 2. P. 158-186. DOI: 10.3390/fib2020158.
- Afzal A., Jalalah M., Noor A., Khaliq Z., Qadir M.B., Masood R., Nazir A., Ahmad S., Ahmad F., Irfan M., Afzal M., Faisal M., Alsareii S.A., Harraz F.A. Development and Characterization of Drug Loaded PVA/PCL Fibres for Wound Dressing Applications. *Polymers*. 2023. V. 15. N 6. P. 1355. DOI: 10.3390/polym15061355
- Hong X., Zou1 L., Zhao J., Li C., Cong L. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 439. P. 042011. DOI: 10.1088/1757-899X/439/4/042011.
- Lai D., Wei Y., Zou L., Xu Y., Lu H. Wet spinning of PVA composite fibers with a large fraction of multi-walled carbon nanotubes. *Prog. Nat. Sci.-Mater.* 2015. V. 25. N 5. P. 445-452. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.10.003.
- Fujiwara H., Shibayama M., Chen J.H., Nomura S. Preparation of high-strength poly(vinyl alcohol) fibers by cross-linking wet spinning. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. N 5. P. 1403-1414. DOI: 10.1002/app.1989.070370522.
- Chen S., Yang H., Huang K., Ge X., Yao H., Tang J., Ren J., Ren S., Ma Y. Quantitative Study on Solubility Parameters and Related Thermodynamic Parameters of PVA with Different Alcoholysis Degrees. *Polymers*. 2021. V. 13. N 21. P. 3778. DOI: 10.3390/polym13213778.

- Yang Z., Xu D., Liu J., Liu J., Li L., Zhang L., Lv J. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/carbon nanotube melt-spinning composites fiber. *Prog. Nat. Sci.-Mater.* 2015. V. 25. N 5. P. 437-444. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.09.014.
- Huang K., Wu Y., Liu J., Chang G., Pan X., Weng X., Wang Y., Lei M. A Double-layer Carbon Nanotubes/Polyvinyl Alcohol Hydrogel with High Stretchability and Compressibility for Human Motion Detection. *Eng. Sci.* 2022. V. 17. P. 319–327. DOI: 10.30919/es8d625.
- Sun Y., Hou K., Zhang D., Chang S., Ye L., Cao A., Shang Y. High performance carbon nanotube/polymer composite fibers and water-driven actuators. *Compos. Sci. Technol.* 2021. V. 206. P. 108676. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108676.
- Zhang C., Zhang Q., Zhang D., Wang M., Bo Y., Fan X., Li F., Liang J., Huang Y., Ma R., Chen Y. Highly Stretchable Carbon Nanotubes/Polymer Thermoelectric Fibers. *Nano Lett.* 2021. V. 21. N 2. P. 1047-1055. DOI: 10.1021/acs.nanolett.0c04252.
- Wang J., Fu R., Dong H. Carbon nanofibers and PVA fiber hybrid concrete: Abrasion and impact resistance. *J. Build. Eng.* 2023. V. 80. P. 107894. DOI: 10.1016/j.jobe.2023.107894.
- Inam F., Vo T., Jones J.P., Lee X. Effect of carbon nanotube lengths on the mechanical properties of epoxy resin: An experimental study. *J. Compos. Mater.* 2013. V. 47. P. 2321–2330. DOI: 10.1177/0021998312457198.
- Kar K., Wong H., Zinke-Allmang M., Hutter J.L., Hrapovic S., Luong J.H.T., Wan W. The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers. *Carbon*. 2009. V. 47. N 11. P. 2571-2578. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.05.006.
- Qin Q., Zhou T., Wang M., Li L., Chen N. Structure evolution and performance of poly (vinyl alcohol) fibers with controllable cross-section fabricated using a combination of melt-spinning and stretching. *Polym. Test.* 2023. V. 117. P. 107867. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107867.
- Yao J., Bastiaansen C.W.M., Peijs T. High Strength and High Modulus Electrospun Nanofibers. *Fibers*. 2014. V. 2. P. 158-186. DOI: 10.3390/fib2020158.
- Afzal A., Jalalah M., Noor A., Khaliq Z., Qadir M.B., Masood R., Nazir A., Ahmad S., Ahmad F., Irfan M., Afzal M., Faisal M., Alsareii S.A., Harraz F.A. Development and Characterization of Drug Loaded PVA/PCL Fibres for Wound Dressing Applications. *Polymers*. 2023. V. 15. N 6. P. 1355. DOI: 10.3390/polym15061355.
- Hong X., Zou1 L., Zhao J., Li C., Cong L. Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 439. P. 042011. DOI: 10.1088/1757-899X/439/4/042011.
- Lai D., Wei Y., Zou L., Xu Y., Lu H. Wet spinning of PVA composite fibers with a large fraction of multi-walled carbon nanotubes. *Prog. Nat. Sci.-Mater.* 2015. V. 25. N 5. P. 445-452. DOI: 10.1016/j.pnsc.2015.10.003.
- Fujiwara H., Shibayama M., Chen J.H., Nomura S. Preparation of high-strength poly(vinyl alcohol) fibers by cross-linking wet spinning. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. N 5. P. 1403-1414. DOI: 10.1002/app.1989.070370522.
- Chen S., Yang H., Huang K., Ge X., Yao H., Tang J., Ren J., Ren S., Ma Y. Quantitative Study on Solubility Parameters and Related Thermodynamic Parameters of PVA with Different Alcoholysis Degrees. *Polymers*. 2021. V. 13. N 21. P. 3778. DOI: 10.3390/polym13213778.
- Vol'f L.A., Kirilenko Yu.K., Urban Z.A., Danilova E.Ya., Bukalov O.V. Imparting heat resistance to polyvinyl alcohol-based fibres. *Fibre Chem.* 1969. N 3. P. 15-17 (in Russian).

- 27. Вольф Л.А., Кириленко Ю.К., Урбан З.А., Данилова Е.Я., Букалов О.В., Кудрядцев Г.И. Придание термостойкости волокнам на основе поливинилового спирта. *Хим.волокна.* 1969. № 3. С. 15-17.
- Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. The Importance of Water for Purification of Longer Carbon Nanotubes for Nanocomposite Applications. *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. N 2. N 79. P. 1-10. DOI: 10.3390/jcs7020079.
- Rafiee R., Zehtabzadeh H. Predicting the strength of carbon nanotube reinforced polymers using stochastic bottom-up modeling. *Appl. Phys. A.* 2020. V. 126. P. 595. DOI: 10.1007/s00339-020-03784-z.
- Santos A.R., Viana J.C. The Development of a Flexible Humidity Sensor Using MWCNT/PVA Thin Films. *Nanomaterials*. 2024. V. 14. N 20. 1653. DOI: 10.3390/nano14201653.
- Heikens D., Bleijenberg A.C.A.M., Hoppenbrouwers J.J.M., Barentsen W.M. The influence of stretching on tensile strength and solubility of poly(vinyl alcohol) fibres. *Polymer.* 1971. V. 12. N 12. P. 797-801. DOI: 10.1016/0032-3861(71)90027-9.
- 32. Jose J., De S.K., AlMa'adeed M.A.-A., Bhadra J., Sreekumar P.A., Sougrat R., Al-Harthi M.A. Compatibilizing role of carbon nanotubes in poly(vinyl alcohol)/starch blend. *Starch Starke*. 2015. V. 67. N 1-2. P. 147-153. DOI: 10.1002/star.201400074.
- Zhou T., Wang M., Chen N. Study on Preparation of Triangular Melt-Spinning Poly (Vinyl Alcohol) Fibers and Its Fabric Strengthening and Toughening Epoxy. *Polymers*. 2021. V. 13. N 13. P. 2204. DOI: 10.3390/polym13132204.
- Mohamed T.M., Attia M.S., El-Sayyad G.S., Fathy R.M., El-Batal A.I. Gamma radiation crosslinking of PVA/myrrh resin thin film for improving the post-harvest time of lemon fruits. *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 5619-5628. DOI: 10.1039/d1ra09360f.
- 35. Фуфаева М.С., Алтунина Л.К. Криогели для увеличения срока эксплуатации зимника. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 29-35. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.13t.
- Черезова Е.Н., Карасева Ю.С. Водонабухающие резины, наполненные модифицированным порошком хлопка. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 71-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6537.

- Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. The Importance of Water for Purification of Longer Carbon Nanotubes for Nanocomposite Applications. *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. N 2. N 79. P. 1-10. DOI: 10.3390/jcs7020079.
- Rafiee R., Zehtabzadeh H. Predicting the strength of carbon nanotube reinforced polymers using stochastic bottom-up modeling. *Appl. Phys. A*. 2020. V. 126. P. 595. DOI: 10.1007/s00339-020-03784-z.
- Santos A.R., Viana J.C. The Development of a Flexible Humidity Sensor Using MWCNT/PVA Thin Films. *Nanomaterials*. 2024. V. 14. N 20. 1653. DOI: 10.3390/nano14201653.
- Heikens D., Bleijenberg A.C.A.M., Hoppenbrouwers J.J.M., Barentsen W.M. The influence of stretching on tensile strength and solubility of poly(vinyl alcohol) fibres. *Polymer.* 1971. V. 12. N 12. P. 797-801. DOI: 10.1016/0032-3861(71)90027-9.
- Jose J., De S.K., AlMa'adeed M.A.-A., Bhadra J., Sreekumar P.A., Sougrat R., Al-Harthi M.A. Compatibilizing role of carbon nanotubes in poly(vinyl alcohol)/starch blend. *Starch Starke*. 2015. V. 67. N 1-2. P. 147-153. DOI: 10.1002/star.201400074.
- Zhou T., Wang M., Chen N. Study on Preparation of Triangular Melt-Spinning Poly (Vinyl Alcohol) Fibers and Its Fabric Strengthening and Toughening Epoxy. *Polymers*. 2021. V. 13. N 13. P. 2204. DOI: 10.3390/polym13132204.
- 34. Mohamed T.M., Attia M.S., El-Sayyad G.S., Fathy R.M., El-Batal A.I. Gamma radiation crosslinking of PVA/myrrh resin thin film for improving the post-harvest time of lemon fruits. *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 5619-5628. DOI: 10.1039/d1ra09360f.
- Fufaeva M. S., Altunina L.K. Cryogels to increase the service life of winter roads. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2024. V. 67. N 8. P. 29-35 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.13t.
- Cherezova E.N., Karaseva Y.S. Water-swelling rubbers filled with modified cotton powder. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2022. V. 65. N 4. P. 71-78. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6537.

Поступила в редакцию 09.01.2025 Принята к опубликованию 28.02.2025

Received 09.01.2025 Accepted 28.02.2025