

ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДЛИННОМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

М.А. Хасков, А.Р. Караева, Н.В. Казеннов, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович

Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054)*, Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Никита Владимирович Казеннов (ORCID 0000-0001-5731-6442), Эдуард Борисович Митберг (ORCID 0000-0001-6499-7274), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов НИЦ «Курчатовский институт», ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

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

Рассматривается возможность получения материалов нового поколения, характеризующихся высокой прочностью на разрыв и высокими значениями удельной электропроводности, посредством получения и модификации волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок (УНТ-волокон). Показано, что пропитка исходных УНТ волокон раствором поливинилового спирта (ПВС) в диметилсульфоксиде (ДМСО) позволяет повысить их прочность на разрыв в 2,4 раза, что, однако, сопровождается незначительными понижением их удельной электропроводности. Дополнительная вытяжка пропитанных ПВС УНТ-волокон при температурах, близких к температуре плавления термопластичной полимерной матрицы, т.е. при высокотемпературной зонной вытяжке (ВЗВ-вытяжке), позволяет увеличить их прочность на разрыв на 250% и повысить их удельную электропроводность на 18%. Выдвинуто предположение, что причиной повышений является как увеличение ориентационного и кристаллического эффектов в матрице ПВС с образованием новых ковалентных связей между УНТ и функциональными группами молекул полимера, так и возрастание числа электрических контактов между УНТ за счет уплотнения волокна. Показано, что допирование йодом исходных УНТ-волокон посредством их пропитки в водно-спиртовом растворе йода (5 мас.% I_2) позволяет увеличить их электропроводность в 4 и более раз и получать волокна с удельной электропроводностью порядка 95000 См/м. Дополнительная пропитка ПВС со стадией ВЗВ-вытяжки допированных йодом УНТ-волокон позволяет повышать их прочность более чем на 100% при падении их удельной электропроводности на 35%. На основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния выдвинуто предположение, что наблюдаемое понижение электропроводности обусловлено уменьшением концентрации (I_5) фрагментов в УНТ-матрице, которые обеспечивают увеличение носителей тока в УНТ-волокне. Обработка УНТ-волокон при 2000 °С в течение 20 мин приводит к полному удалению из них остаточного железного катализатора и частичной коалесценции ненанотрубочного углерода, не приводя к существенному изменению электропроводности. Кратковременная (20 мин) обработка УНТ волокон при 2800 °С приводит к существенной коалесценции в них ненанотрубочного углерода с образованием квазисферических частиц размерами в несколько микрометров и уменьшению дефектности, что может быть использовано для их очистки.

Ключевые слова: длинномерные углеродные нанотрубки, волокна, поливиниловый спирт, высокотемпературная зонная вытяжка, допирование, удельная электропроводность, прочность на разрыв, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, термический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния

Для цитирования:

Хасков М.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Получение и модификация непрерывных волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 111–120. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.21y.

For citation:

Khaskov M.A., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Formation and modification of continuous fibers based on ultralong carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 111–120. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.21y.

**FORMATION AND MODIFICATION OF CONTINUOUS FIBERS BASED
ON ULTRALONG CARBON NANOTUBES**

M.A. Khaskov, A.R. Karaeva, N.V. Kazennov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich

Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)*, Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Nikita V. Kazennov (ORCID 0000-0001-5731-6442), Eduard B. Mitberg (ORCID 0000-0001-6499-7274), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

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, kazennov_nikita@mail.ru, MitbergEB@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

The possibility of obtaining new-generation materials characterized by high tensile strength and high values of specific electrical conductivity by obtaining and modifying fibers based on ultralong carbon nanotubes (CNT fibers) is considered. It is shown that impregnation of the initial CNT fibers with a solution of polyvinyl alcohol (PVA) in dimethyl sulfoxide (DMSO) allows increasing their tensile strength by 2.4 times, which, however, is accompanied by an insignificant decrease in their specific electrical conductivity. Additional stretching of PVA-impregnated CNT fibers at temperatures close to the melting point of the thermoplastic polymer matrix, i.e., high-temperature zone stretching (HTZS-stage), allows to increase their tensile strength by 250% and to increase their specific electrical conductivity by 18%. It was suggested that the reason for the increases is both an increase in the orientation and crystalline effects in the PVA matrix with the formation of new covalent bonds between CNTs and functional groups of polymer molecules, and an increase in the number of electrical contacts between CNTs due to fiber densification. It was shown that doping the initial CNT fibers with iodine by impregnating them in aqueous-alcoholic iodine solution (5 wt.% I₂) allows increasing their electrical conductivity by 4 or more times and obtaining fibers with a specific conductivity of about 95000 S/m. Additional impregnation with PVA with the HTZS stage of iodine-doped CNT fibers allows to increase their strength by more than 100% with a drop in their specific conductivity by 35%. Based on Raman spectroscopy data, it was suggested that the observed decrease in electrical conductivity is due to a decrease in the concentration of (I₅)--fragments in the CNT matrix, which provide an increase in current carriers in the CNT fiber. Treatment of CNT fibers at 2000 °C for 20 min leads to complete removal of residual iron catalyst and partial coalescence of non-nanotube carbon, without causing a significant change in electrical conductivity. Short-term (20 min) treatment of CNT fibers at 2800 °C leads to significant coalescence of non-nanotube carbon in them with the formation of quasi-spherical particles several micrometers in size and a reduction in defects, which can be used for their purification.

Keywords: ultralong carbon nanotubes, fibers, polyvinyl alcohol, high temperature zone stretching, doping, specific electrical conductivity, tensile strength, electron microscopy, infrared spectroscopy, thermal analysis, Raman spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки являются уникальными наноразмерными объектами с высоким аспектным отношением, которые обладая целым набором ценнейших морфологических, механических, электрофизических, теплофизических и

магнитных свойств [1], интересны исследователям как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Например, они могут использоваться не только в качестве наполнителя в композиционных материалах различной природы, но и сами собой являться индивидуальными конструкционными и функциональными материалами. Например, идею

о космическом лифте, т.е. безракетной доставки грузов в космическое пространство, предложенную русским ученым К.Э. Циолковским еще в 1895 г. [2], теоретически можно реализовать с использованием материалов на основе УНТ, удельная прочность которых превышает 100 ГПа [3]. Для таких материалов соотношение прочности на разрыв к массе составляет порядка 77000 кН·м/кг, что превышает, например, аналогичное соотношение для волокна из Кевлара более чем в 30 раз [4]. Уникальные прочностные свойства при высокой удельной электропроводности, которая в зависимости от строения УНТ может составлять более 100 МСм/м [5], что больше удельной проводимости меди равной ~59 МСм/м, позволяет рассматривать волокна из УНТ как высокоперспективный компонент материалов нового поколения. Например, армируя полимерные композиционные материалы (ПКМ) волокнами из УНТ, можно обеспечивать молниезащиту авиационной техники, что при современной тенденции замены металлических компонентов воздушных судов на ПКМ является важной и актуальной задачей [6]. Среди других применений прочных и электропроводящих УНТ-волокон может быть разработка гибкой носимой или встроенной электроники [7], биомедицина [8], высокоэффективные антенны [9], устройства хранения энергии, такие как суперконденсаторы [10] или литий-ионные батареи [11] и т.д.

Стоит подчеркнуть, что в настоящее время в научной литературе не имеется публикаций, описывающих получение непрерывных волокон на основе УНТ со свойствами, близкими к прочности на разрыв выше 100 ГПа и электропроводностью выше 100 МСм/м, однако известно, что транспортные свойства, такие как электропроводность и теплопроводность, материалов на основе УНТ зависят от их аспектного отношения, т.е. отношения длины к диаметру, и симбатно увеличиваются [12]. В этой связи получение непрерывных волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок с заданным набором физико-механических и электрофизических свойств является важной и актуальной задачей.

В настоящее время известно несколько методов получения углеродных нанотрубок [13], такие как электродуговой метод, метод лазерной абляции графитовой мишени, метод каталитического газофазного разложения, синтез в пламени, солевой метод синтеза на электропроводящей подложке, метод инжекторного впрыска, электрохимический метод синтеза [14] и т.д. [15]. Стоит отметить, что длинномерные УНТ получают в основном методом

каталитического газофазного разложения как с использованием подложки [16], так и с использованием метода плавающего катализатора [17], причем для получения непрерывных волокон на основе УНТ с использованием синтеза на подложке, или так называемого «леса» из УНТ, используют относительные короткие углеродные нанотрубки в несколько микрометров [18].

Целью настоящей работы являлся синтез непрерывных волокон на основе длинномерных УНТ и модифицирование их методами допирования, упрочнения высокомолекулярным соединением и высокотемпературной термомеханической обработкой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза длинномерных УНТ в качестве углеродного прекурсора, катализатора и активатора роста [19] использовали этиловый спирт, ферроцен и тиофен, соответственно. Для получения непрерывных УНТ-волокон первоначально при температуре 1150 °С в токе водорода производился синтез длинномерных нанотрубок, которые наматывались на бобину в виде войлока, а затем бобина на воздухе подвергалась раскрутке с получением волокон прямоугольного сечения.

Для пропитки УНТ-волокна поливиниловым спиртом (ПВС) использовали раствор ПВС в диметилсульфоксиде (ДМСО), который обладает существенно лучшей смачиваемостью УНТ-волокон по сравнению с водным раствором ПВС [20]. Пропитка волокна ПВС осуществлялась в непрерывном режиме при комнатной температуре с помощью вспомогательного наматывающего устройства и ванны с 5 мас.% ПВС раствором в ДМСО со средней скоростью пропитки равной 2,8 см/мин.

Пропитанное ПВС УНТ-волокно равномерно подавали в блок высокотемпературной зонной вытяжки (ВЗВ) (печь резистивного нагрева, нагретую до температуры 185 ± 1 °С, с возможностью создания структурных напряжений вдоль направления волокна [21]), и в атмосфере воздуха вытягивали на катушку получаемое ВЗВ-УНТ-волокно.

Для допирования йодом использовали 5% раствор йода в этиловом спирте (5 г I₂, 2 г KI, 100 мл ~47,5 мас.% этилового спирта в воде). Допирование УНТ-волокна йодом осуществлялось в непрерывном режиме при комнатной температуре с помощью вспомогательного наматывающего устройства и ванны с допирующим раствором со средней скоростью пропитки равной 0,7 см/мин.

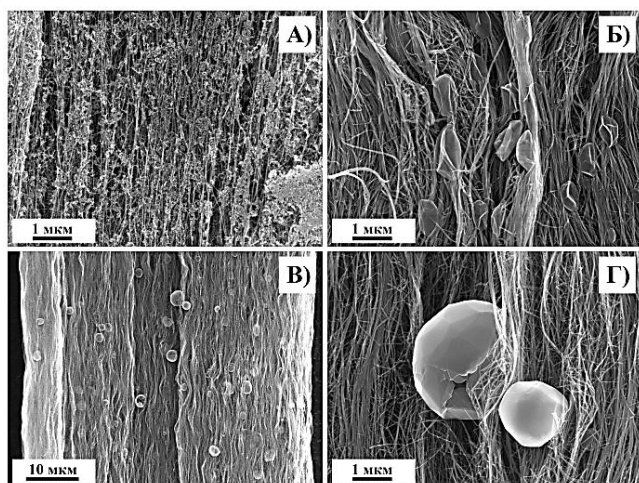


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии исходных УНТ-волокон (А) и после их обработки при 2000 °С (Б) и 2800 °С (Б,Г) в течение 20 мин

Fig. 1. SEM-images of initial CNT-fibers (A) and after their treatment at 2000 °C (B) and 2800 °C (B,Г) during 20 min

Высокотемпературную обработку УНТ-волокон проводили с использованием лабораторной печи графитации “CXinduction” (модель CX-GF20/30VT, производство КНР) в атмосфере высококачественного аргона.

Условный 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 условный диаметр. Растровую электронную микроскопию проводили на приборе JSM-7600 (JEOL), оснащенный 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 напряжения. Для расчета удельной электрической проводимости использовали наименьший условный диаметр образца между контактами для измерения потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получаемое после размотки бобины с войлоком непрерывное УНТ-волокно (рис. 1А) представляет собой частично упорядоченный массив длинномерных углеродных нанотрубок с равномерно распределенными в них частицами ненанотрубчатого углерода (non-CNT частицами) и остаточным катализатором, который находится в образце в виде металлического железа, различных карбидов и оксидов железа [22].

В табл. 1 представлены физико-механические и электрофизические свойства исходного непрерывного УНТ-волокна.

Таблица 1

Результаты измерений прочности на разрыв и удельной электропроводности УНТ-волокон до и после различных стадий постобработки

Table 1. Results of tensile strength and specific electrical conductivity measurements of CNT-fibers before and after different stages of post treatments

УНТ-Волокно	σ_{pp}^5 , МПа	χ^6 , См/м
Исходное	35±3	22400±2000
+ ПВС ¹	84±6	21300±2000
+ (ПВС, ВЗВ) ²	122±6	26400±2000
+ I ₂ ³	44±4	94900±4000
+ (I ₂ , ПВС, ВЗВ) ⁴	93±5	61800±3000

Примечания: ¹Пропитанное ПВС, ²Пропитанное ПВС с последующей стадией ВЗВ, ³Модифицированное йодом, ⁴Модифицированное йодом с последующей пропиткой ПВС и стадией ВЗВ, ⁵Прочность на разрыв по ГОСТ 11262-2017, ⁶Удельная электропроводность

Notes: ¹Impregnated with PVA, ²Impregnated with PVA followed by a VZV stage, ³Modified with iodine, ⁴Modified with iodine followed by impregnation with PVA and a VZV stage, ⁵Tensile strength according to GOST 11262-2017, ⁶Specific electrical conductivity

Как видно из табл. 1, исходное УНТ-волокно, получаемое непосредственно из бобины, характеризуется прочностью на разрыв и электропроводностью, равными 35±3 МПа и 22400±2000 См/м, соответственно, причем полученные значения существенно ниже значений для индивидуальных УНТ в 100 ГПа и 100 МСм/м. Стоит отметить, что в индивидуальных УНТ высокая прочность обусловлена ковалентными π- и σ-связями между атомами углерода в структуре нанотрубки, тогда как в получаемом УНТ-волокне с длиной выше, чем длина индивидуальной нанотрубки, она определяется уже дисперсионным взаимодействием между ними. В этой связи для повышения прочности получаемого УНТ-волокна можно либо увеличить число дисперсионных взаимодействий между УНТ, например, за счет очистки продукта синтеза от

остаточного катализатора и non-CNT частиц с последующим уплотнением, либо за счет создания новых дисперсионных или ковалентных связей между УНТ. Например, в работе [20] предложено пропитывать УНТ-волокна раствором линейного высокомолекулярного соединения, в частности, раствором ПВС, что приводит к увеличению прочности на разрыв УНТ-волокон на основе коротких УНТ в 2 раза.

В этой связи, для повышения прочности получаемых в данном исследовании УНТ-волокон на основе длинномерных УНТ, они также пропитывались раствором ПВС в ДМСО. Как видно из табл. 1, пропитка УНТ-волокон ПВС приводит к повышению прочности на разрыв более, чем в 2 раза, однако при этом наблюдается незначительное уменьшение удельной электрической проводимости. Стоит отметить, что вытяжка при мокром формовании гель-волокна может приводить к повышению электропроводности волокон на основе УНТ и ПВС более, чем в два раза, тогда как вытяжка таких волокон при температурах, близких к температуре плавления ПВС, может способствовать повышению прочности на разрыв в 5 и более раз [21], что, как предположено в работе [21], может быть обусловлено не только увеличением ориентационного и кристаллического эффектов в полимере, но и за счет образования новых ковалентных эфирных и сложноэфирных связей между гидроксильными группами ПВС и поверхностными кислородсодержащими группами УНТ. В этой связи, пропитанные ПВС УНТ-волокна подвергались ВЗВ-вытяжке, т.е. вытяжке при температуре 185 ± 1 °С, при которой время релаксации полимерной матрицы [23] уже достаточно низкое, чтобы обеспечить необходимую вязкость для вытягивания матриц на основе ПВС [24].

Как видно из табл. 1, ВЗВ-вытяжка не только приводит к дополнительному повышению прочности на разрыв УНТ-волокон на 45%, но и способствует увеличению их электропроводности на 24%. Стоит отметить, что наблюдаемое повышение электропроводности обусловлено не только уменьшением условного диаметра волокна при вытягивании, но и понижением его линейного электросопротивления на 10%, что, возможно, вызвано увеличением плотности электрических контактов в УНТ-волокне при ВЗВ-вытяжке. С другой стороны, повышение прочности ВЗВ-УНТ-волокон может быть обусловлено как уплотнением волокна за счет уменьшения его условного диаметра, так и за счет образования новых ковалентных связей между молекулами ПВС и УНТ [21].

Можно отметить, что ВЗВ-вытяжка приводит к увеличению прочности на разрыв в 3,5 раза, тогда как электропроводность повышается только на 18%, поэтому для понижения электросопротивления УНТ-волокон необходимо использовать другие методы.

В общем случае электропроводность материала пропорциональна числу носителей тока, величине заряда носителей тока и их подвижности. Можно предположить, что подвижность носителей тока будет увеличиваться с уменьшением количества дефектов в УНТ и увеличением плотности электропроводящей сетки, при этом величину заряда носителей тока изменить в электронной или электронно-дырочной проводимости углеродных нанотрубок представляется крайне маловероятным. Повысить количество носителей тока можно, например, допированием. Так, в работе [25] утверждается, что допирование йодом восстановленного графена приводит к увеличению в нем концентрации носителей тока при их неизменной подвижности. Согласно [26], допирование йодом УНТ-волокон приводит к увеличению количества дырок в зонной структуре углеродных нанотрубок [26], что приводит к увеличению их электропроводности, тогда как в работе [27] основным механизмом понижения электросопротивления при допировании УНТ I_2 является увеличение количества «проводящих каналов». В этой связи исходные УНТ-волокна допировали I_2 посредством протягивания их через раствор йода в этиловом спирте. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, обработка йодом приводит к четырехкратному увеличению электропроводности исходного волокна с незначительным увеличением прочности на разрыв. Интересно отметить, что одновременное увеличение прочности на разрыв и электропроводности также наблюдается в работе [26]. Стоит подчеркнуть, что допирование йодом УНТ обычно проводят при 200 °С в течение нескольких часов [26, 27], тогда как в данной работе предложен технологически простой метод, проводимый при комнатной температуре, с использованием раствора йода в этиловом спирте, который помимо 5 мас.% йода содержит и 2 мас.% йодида калия. Считается, что повышение электропроводности УНТ при их допировании йодом связано с сорбцией на поверхности нанотрубок частиц (I_3^-) и (I_5^-) [26], которые достаточно легко образуются в водно-спиртовых растворах [28], поэтому, как можно предположить, наличие в водно-спиртовом растворе йода около 60% от эквимольного по

отношению к молекулам йода йодида калия позволяет проводить допирование при комнатной температуре достаточно простым способом с увеличением электропроводности в 4 раза. Наличие йодид ионов после допирования УНТ-волокон в растворе йода отчетливо видно из данных спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2, кривая 2), где появляются соответствующие колебания в области $(I_5)^-$ -фрагмента при 177 см^{-1} [29].

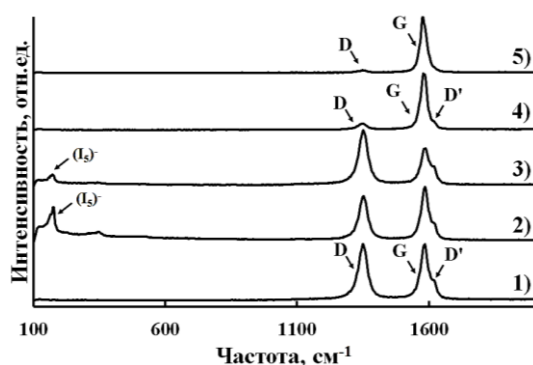


Рис. 2. КР-спектры исходных УНТ-волокон (1), после их допирования йодом (2), после пропитки ПВС с последующей ВЗВ-стадией допированных I_2 УНТ волокон (3), после обработки исходных УНТ-волокон при 2000 °C (4) и 2800 °C (5) в течение 20 мин

Fig. 2. Raman spectra of initial CNT-fibers (1), after their doping with iodine (2), after impregnation of iodine doped CNT-fibers with PVA and HTZS-stage (3), after treatment of initial CNT-fibers at 2000 °C (4) and 2800 °C (5) during 20 min

Для повышения прочности допированных йодом УНТ-волокон их пропитывали в растворе ПВС в ДМСО. Результаты измерений их физико-механических и электрофизических свойств представлены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что пропитка допированных I_2 УНТ-волокон раствором ПВС приводит к увеличению прочности, но при этом, однако уменьшается электропроводность, хотя она и остается в два раза выше, чем у исходных УНТ-волокон. Было отмечено, что в процессе пропитки остается характерный красно-коричневый след йода, что говорит о частичном вымывании галогена из УНТ-волокон. Более того, последующая стадия ВЗВ, проводимая при $185\pm 1\text{ °C}$, также может способствовать уменьшению электропроводности, т.к. согласно [27] нагревание допированных йодом УНТ-волокон выше 110 °C приводит к резкому уменьшению их электропроводности за счет десорбции йода. Интересно отметить, что на КР-спектрах допированных йодом УНТ-волокон после их дополнительной пропитки ПВС и ВЗВ-стадией (рис. 2, кривая 3) уменьшается нормированная интенсивность $(I_5)^-$ -фрагментов, что может указывать на уменьшение их концентраций в образце [30],

т.к. при высокой температуре ВЗВ-стадии йод может диффундировать в матрицу ПВС, с которой он образует устойчивые комплексы, однако, комплексы ПВС с $(I_5)^-$ -фрагментами разрушаются с увеличением температуры обработки ПВС [31]. Можно выдвинуть предположение, что защитная пленка из ПВС, образуемая при пропитке УНТ-волокон раствором полимера в ДМСО, частично ограничивает высокотемпературную десорбцию йода, но полностью ее не предотвращает.

Таким образом, методы пропитки УНТ-волокон поливиниловым спиртом и их допирование йодом приводит к многократному увеличению прочности на разрыв и электропроводности, однако получаемые значения еще очень далеки от значений, характерных для индивидуальных УНТ. Следующим шагом была высокотемпературная обработка УНТ-волокон с целью уменьшения содержания в них катализатора и частиц non-CNT, которые могут быть причиной уменьшения дисперсионных взаимодействий и повышенного контактного электросопротивления между УНТ.

На рис. 1(Б) представлены РЭМ-микрофотографии образца УНТ-волокна после его обработки при 2000 °C в течение 20 мин. Как видно из рис. 1(Б) в образце начинает фиксироваться коалесценция ненанотрубочного углерода с образованием частиц неправильной формы от нескольких сотен нанометров до микрометра, при этом морфология УНТ остается практически неизменной. Интересно отметить, что согласно работе [32] одностенные углеродные нанотрубки с одинаковым хиральным строением могут коалесцировать при 1000 °C в отсутствие кислорода, тогда в присутствии следов кислорода их коалесценция может протекать при 600 °C . Необходимо подчеркнуть, что кратковременная (20 мин) термообработка УНТ-волокон при 2000 °C приводит к полному удалению из образца остаточного железного катализатора.

На рис. 3 и в табл. 2 представлены результаты определения содержания железа в образцах УНТ-волокон до и после термообработки при 2000 °C в течение 20 мин с использованием энергодисперсионного микроанализа.

Следует отметить, что при термообработке войлока на основе длинномерных нанотрубок, который выступает сырьем для получения УНТ-волокон, при тех же условиях (2000 °C , 20 мин) железо удаляется, но не полностью. Так, на рис. 4 представлены кривые термогравиметрического анализа войлока на основе длинномерных УНТ в окислительной атмосфере [33], из которых можно отметить как существенное уменьшение зольного остатка, в

качестве которого выступает оксид железа, так и повышение термоокислительной устойчивости углеродного материала, т.к. соединения железа являются катализаторами окисления углерода кислородом [22].

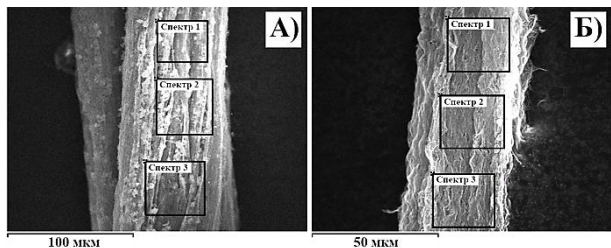


Рис. 3. Микрофотографии РЭМ для энергодисперсионного анализа содержания железа в УНТ-волокнах: исходных (А) и после обработки при 2000 °С в течение 20 мин (Б)
Fig. 3. SEM-images for energy-dispersive X-ray analysis of iron content in CNT-fibers: initial (A) and after their treatment at 2000 °C during 20 min (B)

Таблица 2

Результаты энергодисперсионного микроанализа УНТ-волокон до и после их обработки при 2000 °С в течение 2 ч на содержание атомов железа
Table 2. Results of energy-dispersive X-ray analysis for iron atoms of CNT-fibers before and after their treatment at 2000 °C during 20 min

Исходные УНТ-волокна			После обработки при 2000 °С		
Содержание железа, мас. %					
C1	C2	C3	C1	C2	C3
12,3	14,4	17,5	0	0	0

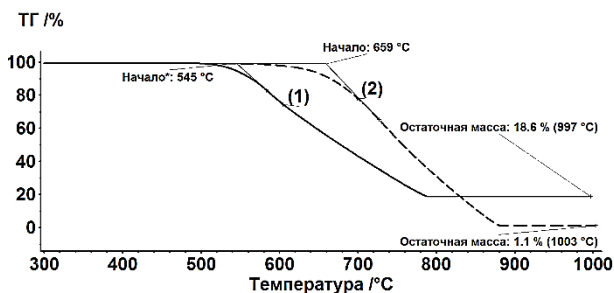


Рис. 4. Термогравиметрические кривые нагревания в окислительной атмосфере войлока на основе длинномерных УНТ до (1) и после их обработки при 2000 °С в течение 20 мин в атмосфере аргона

Fig. 4. Thermogravimetric curves of heating at oxidative atmosphere of the felt based on ultralong CNT before (1) and after its treatment at 2000 °C during 20 min under argon atmosphere

Полученные результаты термогравиметрии в окислительной атмосфере указывают на существенное (~ 94%) удаление железа из войлока на основе длинномерных УНТ при кратковременной (20 мин) его обработке при 2000 °С в инертной атмосфере. Различие в скорости удаления железа из

УНТ-волокон и войлока, из которого они получены, указывают на возможные диффузионные ограничения миграции железа из макроматериала по сравнению с УНТ-волокнами толщиной в несколько десятков микрон. Интересно отметить, что для макрообразца многостенных углеродных нанотрубок, его обработка при 2000 °С в течение даже 180 мин приводит к удалению менее 50% железа [34], что может быть связано с высокой плотностью образца и ярко выраженными диффузионными ограничениями.

Стоит отметить, что согласно данным КР-спектроскопии (рис. 2, кривая 4) высокотемпературная обработка при 2000 °С приводит к существенному уменьшению соотношения D- и G-пииков, что говорит об уменьшении дефектности образца [35].

Стоит отметить, что удельная электропроводность термообработанных при 2000 °С УНТ-волокон практически не изменилась, поэтому температура обработки была повышена до 2800 °С.

Данные РЭМ исходных УНТ-волокон после кратковременной (20 мин) их обработки при 2800 °С в инертной атмосфере представлены на рис. 1(Г). Как видно из данных электронной микроскопии, высокотемпературная обработка УНТ-волокна при 2800 °С приводит к еще более интенсивной коалесценции частиц поп-CNT в агломераты квазисферической формы с размерами, превышающими несколько микрон, которые, возможно, могут быть легко удалены последующей термоокислительной обработкой [36] с целью получения УНТ-волокон без остаточного катализатора и поп-CNT частиц. Стоит отметить, что согласно данным КР-спектроскопии (рис. 2, кривая 5) высокотемпературная обработка при 2800 °С приводит к еще более существенному уменьшению соотношения D- и G-пииков с практически полным исчезновением D'-пики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена возможность получения и модификации непрерывных волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок с целью получения высокопрочных и электропроводящих материалов. В работе проведена модификация УНТ-волокон пропиткой высокомолекулярным соединением с последующей вытяжкой при температуре, близкой к температуре плавления термопластичной полимерной матрицы, т.е. при высокотемпературной зонной вытяжке (ВЗВ-вытяжке). Показано, что пропитка УНТ-волокон 5 мас.% раство-

ром ПВС в ДМСО приводит к увеличению их прочности на разрыв волокна на 140% с незначительным уменьшением их удельной электропроводности. Добавление в стадию постобработки ВЗВ-вытяжки позволяет повышать прочность на разрыв в 3,5 раза по сравнению с исходными УНТ-волокнами с увеличением их удельной электропроводности на 18%. Допирование исходных УНТ-волокон йодом, посредством пропитки водно-спиртовым раствором, содержащим 5 мас.% I₂, позволяет увеличивать их электропроводность в 4 с лишним раза при незначительном повышении исходной прочности на разрыв. При последующей пропитке раствором ПВС допированных йодом УНТ-волокон со стадией ВЗВ удастся повысить их прочность на разрыв более чем в два раза, но с уменьшением их удельной электропроводности на 35%. Кратковременная (20 мин) обработка исходных УНТ-волокон при 2000 °С приводит полному удалению из них железного катализатора и уменьшению дефектности углеродного материала, о чем свидетельствует уменьшение соотношения D- и G-пигов на спектрах комбинационного рассеяния (КР-спектрах). Обработка при тех же условиях УНТ-войлока, из которого получены УНТ-волокна, приводит к удалению только 94% железа, что может быть обусловлено диффузионным ограничением миграции железа. Кратковременная (20 мин) обработка исходных УНТ-волокон при 2800 °С приводит к коалесценции частиц нанотрубчатого углерода (поп-

CNT частиц) и практическому исчезновению D'-пика на КР-спектрах образцов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

Часть работы выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвёрдых 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.I. Batova, D.D. Prikhodko, I.P. Illich-Svitych, I.A. Evdokimov, Drozdova T.E.

The part of present work was carried out on NRC «Kurchatov Institute» - TISNCM Shared-Use Equipment Center «Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials» equipment.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Yahyazadeh A., Nanda S., Dalai A.K.** Carbon Nanotubes: A Review of Synthesis Methods and Applications. *Reactions*. 2024. V. 5. N 3. P. 429-451. DOI: 10.3390/reactions5030022.
2. **Edwards B.C., Wrestling E.A.** The Space Elevator, San Francisco. CA: Spageo Inc. 2002. 280 p.
3. **Khandoker N., Hawkins S.C., Ibrahim R., Huynh C.P., Deng F.** Tensile Strength of Spinnable Multiwall Carbon Nanotubes. *Procedia Eng.* 2011. V. 10. P. 2572-2578. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.04.424.
4. **Takakura A., Beppu K., Nishihara T., Fukui A., Kozeki T., Namazu T., Miyauchi Y., Itami K.** Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3040. DOI: 10.1038/s41467-019-10959-7.
5. **Sivasubramaniyam V., Ramasamy S., Venkatraman M., Gatto G., Kumar A.** Carbon Nanotubes as an Alternative to Copper Wires in Electrical Machines: A Review. *Energies*. 2023. V. 16. N 9. P. 3665. DOI: 10.3390/en16093665.
6. **Мишкин С.И., Клименко О.Н., Гуняева А.Г.** Материалы для молниезащиты авиационной техники. *Тр. ВИАМ*. 2023. Т. 7. Вып. 125. С. 84-92. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92.
7. **Tang D., Qu R., Xiang H., HeE., Hu H., Ma Z., Liu G., Wei Y., Ji J.** Highly Stretchable Composite Conductive Fibers (SCCFs) and Their Applications. *Polymers*. 2024. V. 16. P. 2710. DOI: 10.3390/polym16192710.

REFERENCES

1. **Yahyazadeh A., Nanda S., Dalai A.K.** Carbon Nanotubes: A Review of Synthesis Methods and Applications. *Reactions*. 2024. V. 5. N 3. P. 429-451. DOI: 10.3390/reactions5030022.
2. **Edwards B.C., Wrestling E.A.** The Space Elevator, San Francisco. CA: Spageo Inc. 2002. 280 p.
3. **Khandoker N., Hawkins S.C., Ibrahim R., Huynh C.P., Deng F.** Tensile Strength of Spinnable Multiwall Carbon Nanotubes. *Procedia Eng.* 2011. V. 10. P. 2572-2578. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.04.424.
4. **Takakura A., Beppu K., Nishihara T., Fukui A., Kozeki T., Namazu T., Miyauchi Y., Itami K.** Strength of carbon nanotubes depends on their chemical structures. *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 3040. DOI: 10.1038/s41467-019-10959-7.
5. **Sivasubramaniyam V., Ramasamy S., Venkatraman M., Gatto G., Kumar A.** Carbon Nanotubes as an Alternative to Copper Wires in Electrical Machines: A Review. *Energies*. 2023. V. 16. N 9. P. 3665. DOI: 10.3390/en16093665.
6. **Mishkin S.I., Klimenko O.N., Gunyaeva A.G.** Materials for the lightnings protection of aviation engineering. *Tr. VIAM*. 2023. V. 7. N 125. P. 84-92 (in Russian). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92.
7. **Tang D., Qu R., Xiang H., HeE., Hu H., Ma Z., Liu G., Wei Y., Ji J.** Highly Stretchable Composite Conductive Fibers (SCCFs) and Their Applications. *Polymers*. 2024. V. 16. P. 2710. DOI: 10.3390/polym16192710.

8. Wei L., Wang S., Shan M., Li Y., Wang Y., Wang F., Wang L., Mao J. Conductive fibers for biomedical applications. *Bioact. Mater.* 2022. V. 22. P. 343-364. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.10.014.
9. Krifa M. Electrically Conductive Textile Materials—Application in Flexible Sensors and Antennas. *Textiles*. 2021. V. 1. P. 239-257. DOI: 10.3390/textiles1020012.
10. Joseph K.M., Kasparian H.J., Shanov V. Carbon Nanotube Fiber-Based Wearable Supercapacitors—A Review on Recent Advances. *Energies*. 2022. V. 15. P. 6506. DOI: 10.3390/en15186506.
11. Zhang T., Han S., Guo W., Hou F., Liu J., Yan X., Chen S., Liang J. Continuous carbon nanotube composite fibers for flexible aqueous lithium-ion batteries. *Sustain. MaterTechnol.* 2019. V. 20. P. e00096. DOI: 10.1016/j.susmat.2019.e00096.
12. Lee D.-K., Yoo J., Kim H., Kang B.-H., Park S.-H. Electrical and Thermal Properties of Carbon Nanotube Polymer Composites with Various Aspect Ratios. *Materials*. 2022. V. 15. P. 1356. DOI: 10.3390/ma15041356.
13. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Mater. Sci. Eng. B*. 2021. V. 268. P. 115095. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115095.
14. Suzuki Y., Takeda T., Goto T. Direct electrochemical formation of carbonaceous material from CO₂ in LiCl-KCl melt. *Electrochim. Acta*. 2023. V. 456. P. 142464. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142464.
15. Rahman G., Najaf Z., Mehmood A., Bilal S., Shah A.u.H.A., Mian S.A., Ali G. An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes. *J. Carbon Res.* 2019. V. 5. P. 3. DOI: 10.3390/c5010003.
16. Sugime H., Sato T., Nakagawa R., Hayashi T., Inoue Y., Noda S. Ultra-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources. *Carbon*. 2021. V. 172. P. 772-780. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.066.
17. 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.
18. Ryu S.W., Hwang J.W., Hong S.H. Synthesis and Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest for Solid State Fiber Spinning. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. P. 5653-5657. DOI: 10.1166/jnn.2012.6339.
19. Хасков М.А., Караева А.Р., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Влияние серы на выход и морфологию длинных углеродных нанотрубок. *ЖТФ*. 2025. Т. 95. № 2. С. 344-350. DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59730.352-24.
20. Liu K., Sun Y., Lin X., Zhou R., Wang J., Fan S., Jiang K. Scratch-Resistant, Highly Conductive, and High-Strength Carbon Nanotube-Based Composite Yarns. *ACS Nano*. 2010. V. 4. N 10. P. 5827-5834. DOI: 10.1021/nn1017318.
21. 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.
22. 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(2). N 79. P. 1-10. DOI: 10.3390/jcs7020079.
23. Хасков М.А. Сравнительное определение температур стеклования полимерных композиционных материалов
8. Wei L., Wang S., Shan M., Li Y., Wang Y., Wang F., Wang L., Mao J. Conductive fibers for biomedical applications. *Bioact. Mater.* 2022. V. 22. P. 343-364. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.10.014.
9. Krifa M. Electrically Conductive Textile Materials—Application in Flexible Sensors and Antennas. *Textiles*. 2021. V. 1. P. 239-257. DOI: 10.3390/textiles1020012.
10. Joseph K.M., Kasparian H.J., Shanov V. Carbon Nanotube Fiber-Based Wearable Supercapacitors—A Review on Recent Advances. *Energies*. 2022. V. 15. P. 6506. DOI: 10.3390/en15186506.
11. Zhang T., Han S., Guo W., Hou F., Liu J., Yan X., Chen S., Liang J. Continuous carbon nanotube composite fibers for flexible aqueous lithium-ion batteries. *Sustain. MaterTechnol.* 2019. V. 20. P. e00096. DOI: 10.1016/j.susmat.2019.e00096.
12. Lee D.-K., Yoo J., Kim H., Kang B.-H., Park S.-H. Electrical and Thermal Properties of Carbon Nanotube Polymer Composites with Various Aspect Ratios. *Materials*. 2022. V. 15. P. 1356. DOI: 10.3390/ma15041356.
13. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Mater. Sci. Eng. B*. 2021. V. 268. P. 115095. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115095.
14. Suzuki Y., Takeda T., Goto T. Direct electrochemical formation of carbonaceous material from CO₂ in LiCl-KCl melt. *Electrochim. Acta*. 2023. V. 456. P. 142464. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142464.
15. Rahman G., Najaf Z., Mehmood A., Bilal S., Shah A.u.H.A., Mian S.A., Ali G. An Overview of the Recent Progress in the Synthesis and Applications of Carbon Nanotubes. *J. Carbon Res.* C. 2019. V. 5. P. 3. DOI: 10.3390/c5010003.
16. Sugime H., Sato T., Nakagawa R., Hayashi T., Inoue Y., Noda S. Ultra-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources. *Carbon*. 2021. V. 172. P. 772-780. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.10.066.
17. 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.]*. 2013. V. 56. N 7. P. 76-79 (in Russian).
18. Ryu S.W., Hwang J.W., Hong S.H. Synthesis and Characterization of Vertically Aligned Carbon Nanotube Forest for Solid State Fiber Spinning. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. V. 12. P. 5653-5657. DOI: 10.1166/jnn.2012.6339.
19. Khaskov M.A., Karaeva A.R., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Influence of Sulphur on yield and morphology of ultralong carbon nanotubes. *Zhurn. Tekhn. Fiziki*. 2025. V. 95. N 2. P. 344-350 (in Russian). DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59730.352-24.
20. Liu K., Sun Y., Lin X., Zhou R., Wang J., Fan S., Jiang K. Scratch-Resistant, Highly Conductive, and High-Strength Carbon Nanotube-Based Composite Yarns. *ACS Nano*. 2010. V. 4. N 10. P. 5827-5834. DOI: 10.1021/nn1017318.
21. 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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256809.13y.
22. 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(2). N 79. P. 1-10. DOI: 10.3390/jcs7020079.
23. Khaskov M.A. The comparative measurements of the glass transition temperature of the polymer composite materials by

- методами ДСК, ТМА и ДМА. *Вопр. материаловед.* 2014. Т. 79. Вып. 3. С. 138–144.
24. Hess F., Kipping T., Weitschies W., Krause J. Understanding the Interaction of Thermal, Rheological, and Mechanical Parameters Critical for the Processability of Polyvinyl Alcohol-Based Systems during Hot Melt Extrusion. *Pharmaceutics*. 2024. V. 16. P. 472. DOI: 10.3390/pharmaceutics16040472.
25. Marinoiu A., Ion-Ebrasu D., Soare A., Raceanu M. Iodine-Doped Graphene Oxide: Fast Single-Stage Synthesis and Application as Electrocatalyst. *Materials*. 2022. V. 15. P. 6174. DOI: 10.3390/ma15176174.
26. Zhao Y., Wei J., Vajtai R., Ajayan P.M., Barrera E.V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Sci Rep.* 2011. V. 1. P. 83. DOI: 10.1038/srep00083.
27. Zubair A., Tristant D., Nie C., Tsentalovich D.E., Headrick R.J., Pasquali M., Kono J., Meunier V., Flahaut E., Monthieux M., Gerber I.C., Puech P. Charged iodide in chains behind the highly efficient iodine doping in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 1. N 6. P. 064002. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.064002.
28. Anghel D., Epuran C., Fringu I., Fratilesco I., Lascu A., Măcsim A.-M., Chiriac V., Gherban M., Vlascici D., Fagadar-Cosma E. Double Type Detection of Triiodide and Iodide Ions Using a Manganese(III) Porphyrin as Sensitive Compound. *Sensors*. 2024. V. 24. P. 5517. DOI: 10.3390/s24175517.
29. Chowdhury B., Zvinchuk A.A., Aysin R.R., Khakina E.A., Cherkasova P.V., Lyubimov S.E. Amine-Iodine Adducts as Simple but Effective Catalysts for the Synthesis of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Catal. Surv. Asia*. 2021. V. 25. P. 419–423. DOI: 10.1007/s10563-021-09341-9.
30. Lynch J.A., Birch Q.T., Ridgway T.H., Birch M.E. Quantification of Carbon Nanotubes by Raman Analysis. *Ann. Work Expos. Health*. 2018. V. 62. N 5. P. 604–612. DOI: 10.1093/annweh/wxy016.
31. Song Y., Zhang S., Kang J., Chen J., Cao Y. Water absorption dependence of the formation of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes for poly(vinyl alcohol) films. *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 28785. DOI: 10.1039/D1RA04867H.
32. Takakura A., Nishihara T., Harano K., Cretu O., Tanaka T., Kataura H., Miyauchi Y. Coalescence of carbon nanotubes while preserving the chiral angles. *Nat. Commun.* 2025. V. 16. P. 1093. DOI: 10.1038/s41467-025-56389-6.
33. Хасков М.А. Термoporометрия и окислительный термический анализ при исследовании углеродных матриц. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 24–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.
34. Guo Z., Zhong S., Cao M., Zhong Z., Xiao Q., Huang J., Chen J. High-Temperature-Annealed Multi-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Conductive Agents for LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Lithium-Ion Batteries. *Metals*. 2023. V. 13. P. 36. DOI: 10.3390/met13010036.
35. Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 59. Вып. 8. С. 34–39. DOI: 10.6060/tcct.20165908.35y.
36. Наумова В.А., Мордкович В.З., Хасков М.А., Де В.В., Кульницкий Б.А., Караева А.Р. Роль воды в процессе деметаллизации продуктов каталитического синтеза длинных углеродных нанотрубок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 66–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.
- DSC, TMA and DMA techniques. *Vopr. Materialoved.* 2014. V. 79. N 3. P. 138–144 (in Russian).
24. Hess F., Kipping T., Weitschies W., Krause J. Understanding the Interaction of Thermal, Rheological, and Mechanical Parameters Critical for the Processability of Polyvinyl Alcohol-Based Systems during Hot Melt Extrusion. *Pharmaceutics*. 2024. V. 16. P. 472. DOI: 10.3390/pharmaceutics16040472.
25. Marinoiu A., Ion-Ebrasu D., Soare A., Raceanu M. Iodine-Doped Graphene Oxide: Fast Single-Stage Synthesis and Application as Electrocatalyst. *Materials*. 2022. V. 15. P. 6174. DOI: 10.3390/ma15176174.
26. Zhao Y., Wei J., Vajtai R., Ajayan P.M., Barrera E.V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Sci Rep.* 2011. V. 1. P. 83. DOI: 10.1038/srep00083.
27. Zubair A., Tristant D., Nie C., Tsentalovich D.E., Headrick R.J., Pasquali M., Kono J., Meunier V., Flahaut E., Monthieux M., Gerber I.C., Puech P. Charged iodide in chains behind the highly efficient iodine doping in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Mater.* 2017. V. 1. N 6. P. 064002. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.064002.
28. Anghel D., Epuran C., Fringu I., Fratilesco I., Lascu A., Măcsim A.-M., Chiriac V., Gherban M., Vlascici D., Fagadar-Cosma E. Double Type Detection of Triiodide and Iodide Ions Using a Manganese(III) Porphyrin as Sensitive Compound. *Sensors*. 2024. V. 24. P. 5517. DOI: 10.3390/s24175517.
29. Chowdhury B., Zvinchuk A.A., Aysin R.R., Khakina E.A., Cherkasova P.V., Lyubimov S.E. Amine-Iodine Adducts as Simple but Effective Catalysts for the Synthesis of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Catal. Surv. Asia*. 2021. V. 25. P. 419–423. DOI: 10.1007/s10563-021-09341-9.
30. Lynch J.A., Birch Q.T., Ridgway T.H., Birch M.E. Quantification of Carbon Nanotubes by Raman Analysis. *Ann. Work Expos. Health*. 2018. V. 62. N 5. P. 604–612. DOI: 10.1093/annweh/wxy016.
31. Song Y., Zhang S., Kang J., Chen J., Cao Y. Water absorption dependence of the formation of poly(vinyl alcohol)-iodine complexes for poly(vinyl alcohol) films. *RSC Adv*. 2021. V. 11. P. 28785. DOI: 10.1039/D1RA04867H.
32. Takakura A., Nishihara T., Harano K., Cretu O., Tanaka T., Kataura H., Miyauchi Y. Coalescence of carbon nanotubes while preserving the chiral angles. *Nat. Commun.* 2025. V. 16. P. 1093. DOI: 10.1038/s41467-025-56389-6.
33. Khaskov M.A. Thermoporometry and oxyreactive thermal analysis for study of carbon matrices. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 24–31 (in Russian). DOI:10.6060/ivkkt.20236610.1y.
34. Guo Z., Zhong S., Cao M., Zhong Z., Xiao Q., Huang J., Chen J. High-Temperature-Annealed Multi-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Conductive Agents for LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Lithium-Ion Batteries. *Metals*. 2023. V. 13. P. 36. DOI: 10.3390/met13010036.
35. Khabibullina I.A., Sitnikov N.N., Kazakov V.A., Sigalaev S.K. Simultaneous thermal analysis and raman spectroscopy as complementary methods of diagnostics of carbon allotropic forms. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. V. 59. N 8. P. 34–39 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165908.35y.
36. Naumova V.A., Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., De V.V., Kulnitskiy B.A., Karaeva A.R. The role of water in the process of demetallization of products of the catalytic synthesis of long carbon nanotubes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 66–74 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.5y.

Поступила в редакцию (Received) 06.05.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 04.06.2025